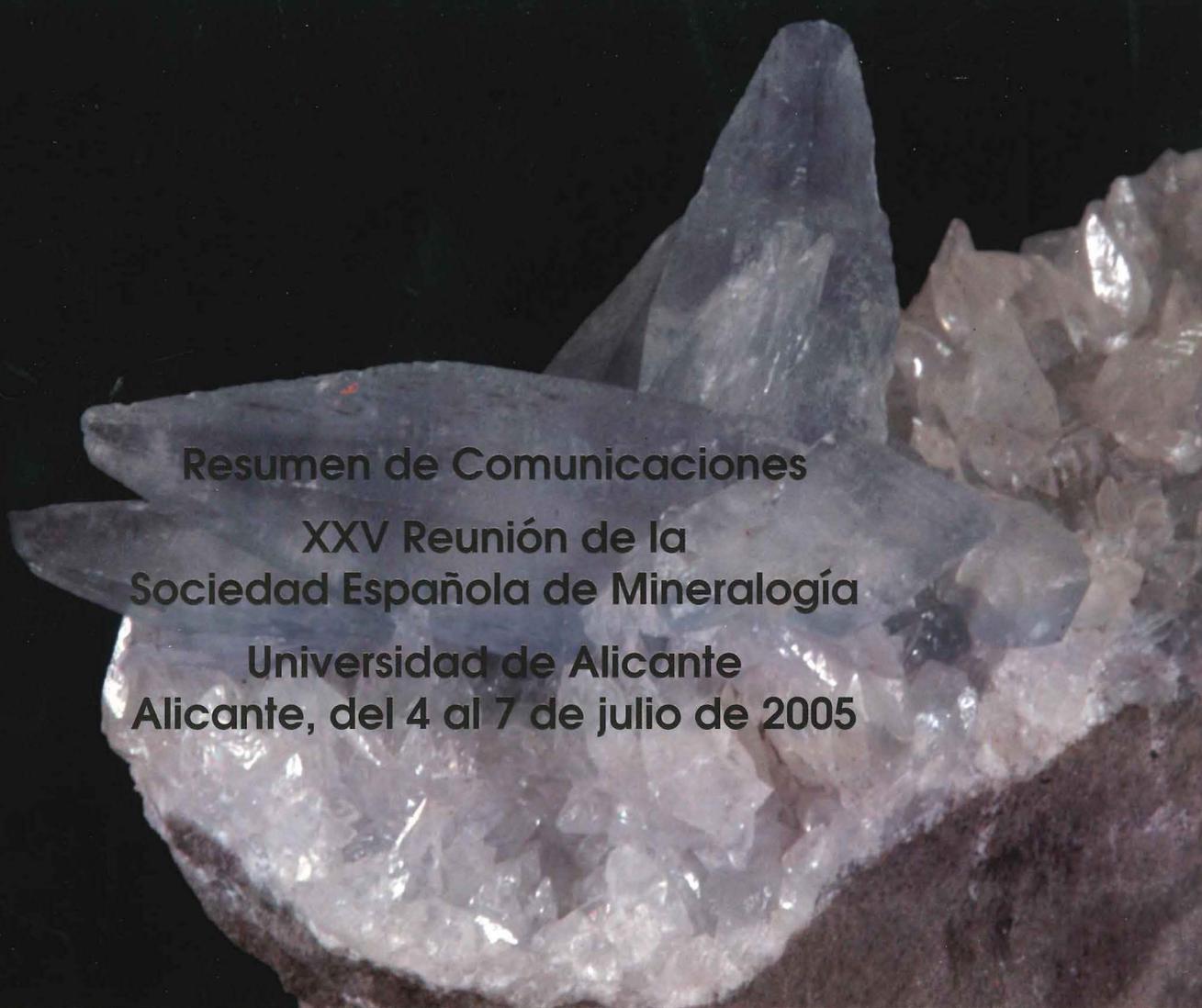


Número 3  
2005



Resumen de Comunicaciones  
XXV Reunión de la  
Sociedad Española de Mineralogía  
Universidad de Alicante  
Alicante, del 4 al 7 de julio de 2005

SEM  
**MACLA**

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA  
DE MINERALOGÍA

**XXV REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA**  
**Alicante, del 4 al 7 de julio de 2005**

**Organizan**

Sociedad Española de Mineralogía  
Universidad de Alicante  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**COMITÉ ORGANIZADOR**

**Presidente:** M<sup>a</sup> Ángeles García del Cura CSIC. Instituto de Geología Económica. Laboratorio de Petrología Aplicada (L.P.A.), Unidad Asociada CSIC - Universidad de Alicante

**Vicepresidente:** Juan Carlos Cañaveras Jiménez Universidad de Alicante. L.P.A.

**Secretaría:** David Benavente García y Ana Bernabéu González Universidad Alicante. L.P.A.

**Vocales**

Rafael Arana Universidad de Murcia  
Antonio Estévez Rubio Universidad de Alicante  
Juan Jiménez Millán Universidad de Jaén  
Javier Martínez Martínez CSIC. IGE. L.P.A. Universidad de Alicante  
M<sup>a</sup> Concepción Muñoz Cervera Universidad de Alicante  
José Antonio Pina Gosalbez Universidad de Alicante  
Miguel Ángel Rodríguez García Universidad de Alicante

**COMITÉ CIENTÍFICO**

**Presidente:**

José López Ruiz. CSIC. Museo Nacional de Ciencias Naturales

**Vocales:**

Carlos Ayora Ibáñez CSIC. Instituto Jaume Almera  
David Benavente Universidad de Alicante. L.P.A.  
Ana Bernabéu Universidad de Alicante. L.P.A.  
Benjamín Calvo Universidad Politécnica de Madrid  
Juan Carlos Cañaveras Universidad de Alicante. L.P.A.  
Emilio Galán Huertos Universidad de Sevilla  
M<sup>a</sup> Ángeles García del Cura CSIC. Instituto de Geología Económica. L.P.A.  
Javier García Guinea CSIC. Museo Nacional de Ciencias Naturales  
Ángel La Iglesia CSIC. Instituto de Geología Económica. L.P.A.  
Rosario Lunar Hernández Universidad Complutense de Madrid  
Salvador Mirete Mayo IES. Jaime Vera de Madrid  
Fernando Nieto García Universidad de Granada. Facultad de Geología  
Fernando Rull Pérez Universidad de Valladolid  
Jesús Soriano Carrillo CEDEX. Ministerio de Fomento

# MACLA

Vol. 3

Resumen de Comunicaciones

XXV Reunión de la  
Sociedad Española de Mineralogía

Universidad de Alicante  
Alicante, del 4 al 7 de julio de 2005

**MACLA**  
Revista de la Sociedad  
Española de Mineralogía

DIRECTOR

Manuel Pozo Rodríguez

SECRETARIO

Javier Luque del Villar

COMITÉ EDITORIAL

Benjamín Calvo Pérez  
Carmelo Colorado  
Carlos de la Fuente Cullel  
Purificación Fenoll Hach-Alí  
Constanza Fernández Nieto  
Emilio Galán Huertos  
Isabel González Díez  
Alberto López Galindo  
José López Ruiz  
Jesús Martínez Frías  
Salvador Mirete Mayo  
Manuel Prieto Rubio  
Magdalena Rodas González  
Francisco Velasco Roldán

DISEÑO DE CUBIERTA

Manuel Pozo Rodríguez

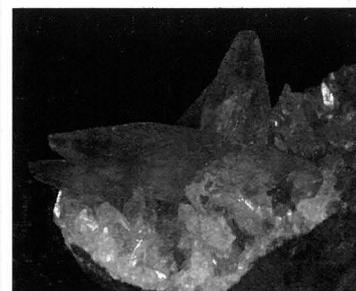
IMPRESIÓN

Compobell, S.L.

Depósito Legal:  
M-38920-2004

ISSN:  
(en trámite)

*Fotografía:* Cristales de celestina y calcita. Rabasa. Alicante.  
Fotografía Raúl Cortés.  
SSTI. Universidad de Alicante.





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



Instituto Geológico  
y Minero de España



CAM

Caja de Ahorros  
del Mediterráneo



GENERALITAT  
VALENCIANA



## CONFERENCIAS PLENARIAS

|  |    |
|--|----|
| Panorama actual de las rocas y minerales industriales en España.....<br><i>J.P. Calvo Sorando</i>  | 9  |
| Nanostructures and thermodynamic properties of clay minerals.....<br><i>J. Olives Baños, H. Gailhanou, M. Amouric, J. Rogez, J.C. Van Miltenburg, G.J.K. Van Den Berg, G. de Weireld, Y. Belmabkhout, R. Perbost, E. Gaucher, P. Blanc</i> | 11 |
| A contemporary documentary on the last eruption (April 1944) of Mt. Vesuvius.....<br><i>A. Pesce</i>   | 13 |

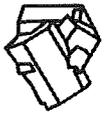
## COMUNICACIONES

|  |    |
|--|----|
| Estudio de la fusión y desvitrificación de un basalto del Campo de Calatrava.....<br><i>A. Acosta, J.M. Rincón, M. Aineto</i>  | 17 |
| Aplicación de residuo de fibrocemento de nueva tecnología en la formulación de pastas cerámicas.....<br><i>M.B. Almendro-Candel, M.M. Jordán, J. Martín-Márquez, M.S. Hernández-Crespo</i>                         | 21 |
| Estudios y ensayos « <i>in situ</i> » para la conservación de las huellas de Titanosáuridos de Fumanya, Pirineo Oriental (España).....<br><i>A. Alvarez, M. Badia, R. Estrada, O. Oms, J.L. Prada, E. Vicens</i>   | 23 |
| Aplicación de la extracción secuencial y difracción de rayos X diferencial a la caracterización mineralógica de suelos ácidos en el yacimiento de San Miguel (Huelva).....<br><i>A. Alvaro, F. Velasco</i>         | 27 |
| Tratamientos térmicos en las arcillas de Valentín (Murcia).....<br><i>R. Arana Castillo, A. Alías Linares, M.S. Milá Otero</i>   | 29 |
| Las colecciones de muestras de yacimientos minerales y mineralizaciones tipo del IGME .....<br><i>A. Arribas, I. Arribas, J. Locutura, E. Boixereu, C. Fernández-Leyva</i>   | 31 |
| Estudio nanoscópico del crecimiento epitaxial de BaCrO <sub>4</sub> sobre la superficie (001) de la barita.....<br><i>J.M. Astilleros, A. Shtukenberg, A. Putnis</i>   | 33 |
| Las «calizas de cemento» de Vallcebre (Pirineo Oriental): estudios para la conservación de las huellas de Titanosáuridos.....<br><i>M. Badia, J.L. Prada, A. Alvarez, O. Oms</i>                                   | 35 |
| Estudio comparativo de pastas cerámicas porosas con diferentes carbonatos .....<br><i>J. Bastida, F. García-Tomás, E. Vela, P. Pardo</i>   | 39 |
| Asociaciones de minerales de la arcilla en las FMS. Escucha y Utrillas (Cubeta de Oliete, Teruel): estudio por DRX, SEM y TEM.<br><i>B. Bauluz, M.J. Mayayo, A. Yuste, C. Fernández-Nieto, J.M. González-López</i> | 41 |
| Fluid inclusions in quartz veins from La Rosario mine, Catamarca, Argentina.....<br><i>L. Bengochea, G. Mas, J.C. Avila, A. Fogliata, N. Rubinstein</i>  | 43 |
| Influencia de la concentración de Mg <sup>2+</sup> en el proceso de ilitización de la caolinita a 200 °C.....<br><i>M. Bentabol, M.D. Ruiz Cruz, F.J. Huertas, J. Linares</i>                                      | 45 |
| Aplicación del análisis de imagen a la caracterización de la Marmatita <i>l.t.</i> (Marmato, Colombia).....<br><i>E. Berzuetta, R. Castroviejo, F. Ortiz, M.J. Domínguez, J.M. Ramos</i>                           | 47 |
| Estudio de los estratos arcillosos del curso bajo del Río Jarama aplicado a la prospección de áridos naturales.....<br><i>I. Blanco García, M. Rodas, C.J. Sánchez, J. Alonso-Azcárate</i>                         | 51 |
| Morteros fabricados con áridos reciclados. Caracterización físico-mecánica .....<br><i>B. Calvo Pérez, J.L. Parra y Alfaro, C.M. Sanabria Zapata</i>   | 53 |
| Caracterización de materiales y procesos de alteración de la Iglesia de San Lorenzo (Úbeda).....<br><i>M.J. Campos, M.J. de la Torre</i>   | 57 |
| Sulphate speleothems in Canelobre Cave (Alicante, SE Spain).....<br><i>J.C. Cañaveras, J.M. Andreu, M.C. Muñoz Cervera, M.A. García del Cura</i>   | 59 |

|  |     |
|--|-----|
| Cristalización de sales en rocas carbonatadas: experimento de alteración acelerada basado en el «efecto mecha».....  | 61  |
| <i>C. Cardell-Fernández, J. Rodríguez-Gordillo</i>   |     |
| El coleccionismo de minerales y el patrimonio geológico.....   | 63  |
| <i>J.M. Casanova</i>   |     |
| Biom mineralizaciones de huntita en espeleotemas de la Cueva de Altamira (Cantabria).....  | 65  |
| <i>S. Cuezva, J.C. Cañaveras, S. Sánchez-Moral</i>   |     |
| Determinación del color en las gemas: necesidad y conveniencia.....  | 67  |
| <i>C. de la Fuente, M. Ovejero</i>   |     |
| Estudio químico y mineralógico de los materiales constructivos de los muros y fachada del Monasterio Cisterciense de Villamayor de los Montes (Burgos) .....                                 | 71  |
| <i>A. del Valle González, J.L. Pérez-San Millán Díaz, M.P. Niño Sacristán, J.A. Molina de la Torre, J. González Recio, L. Fernández Reguera</i>  |     |
| Niveles de concentración de arsénico y metales pesados en los suelos del entorno de las minas abandonadas de la Faja Pirítica Ibérica.....   | 73  |
| <i>J.C. Fernández-Caliani, I. González, P. Aparicio, C. Barba, E. Galán</i>  |     |
| Cristalización de carbonatos Ca-Mn en medios porosos: controles de la concentración de manganeso en aguas marinas intersticiales .....   | 75  |
| <i>Á. Fernández-González, P. Cubillas, M. Prieto</i>   |     |
| Hexahidrita-epsomita en el deterioro de piedra dolomítica del patrimonio arquitectónico .....  | 77  |
| <i>R. Fort, M.J. Varas, E. Pérez-Monserrat, C. Vázquez-Calvo</i>   |     |
| Estudio mediante FTIR de las etapas de deshidroxilación de una antigorita sonicada.....  | 81  |
| <i>F. Franco, L.A. Pérez-Maqueda, V. Ramírez-Valle, J.L. Pérez-Rodríguez</i>   |     |
| El yacimiento de caolín «V9» (Vimianzo, La Coruña). Evidencias sobre su origen.....  | 83  |
| <i>E. Galán, A. Miras, P. Aparicio, M.G. Márquez, I. González, J.C. Fernández Caliani</i>  |     |
| Mineralogía y geoquímica de manifestaciones filonianas post-variscas en el NO de la Península Ibérica (Provincias de Lugo y León) .....  | 85  |
| <i>G. Gallastegui, A. Cuesta</i>   |     |
| Análisis microtextural del cuarzo de diferentes tipos de áridos como prevención de la reacción álcali-sílice en el hormigón .....  | 89  |
| <i>D. García del Amo, B. Calvo Pérez, E. Gavrilenko</i>  |     |
| Aspectos texturales y petrofísicos de diferentes acabados en calizas microcristalinas .....  | 91  |
| <i>M.A. García del Cura, A. Bernabéu, D. Benavente, R. Fort</i>  |     |
| Caracterización y evaluación de vermiculitas en la recuperación de trazas de cromo en agua.....  | 95  |
| <i>M.A. García Fernández, I. Rodríguez Marcos, R. Gómez Espina, M.E. Díaz García, C. Marcos Pascual</i>  |     |
| Aplicación del análisis digital de imagen a la cuantificación de parámetros texturales de los áridos cuarcíticos potencialmente reactivos en el hormigón .....                               | 97  |
| <i>E. García García, D. García del Amo, B. Calvo Pérez</i>   |     |
| Disolución de cuarzo y formación de geles $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ en los hormigones y morteros afectados por la reacción álcali-sílice (RAS) ..... | 101 |
| <i>E. Gavrilenko, D. García del Amo, B. Calvo Pérez, E. García García</i>  |     |
| Evaluación de vermiculitas piroexpandidas para la recuperación de trazas de níquel en medios acuosos .....   | 103 |
| <i>R. Gómez Espina, I. Rodríguez Marcos, M.A. García Fernández, M.E. Díaz-García, C. Marcos Pascual</i>  |     |
| Evolution of amorphous phase and mineral content of air particles collected in an industrial and mediterranean coastal area..  | 105 |
| <i>E.T. Gómez, T. Sanfeliu, J. Rius, M.M. Jordán</i>   |     |
| Estudio preliminar de un yacimiento de travertinos en «El Morro Pan de Azúcar», Chile.....   | 107 |
| <i>I. González, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, M. Quiroz, M. Ovejero, C. de la Fuente</i>   |     |
| Estudio de un afloramiento de calizas metamorfizadas de la Cordillera de los Andes (Región Metropolitana, Chile) .....   | 109 |
| <i>I. González, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, A. Santos-Cubedo, M. Quiroz, M. Ovejero, C. de la Fuente</i>   |     |
| Obtención de vidrios de aluminato sodocálcico a partir de residuos de granito.....   | 111 |
| <i>F. Guiberteau, L. Ortiz, M. Romero, J.M. Rincón</i>   |     |

|  |     |
|--|-----|
| Florescencias salinas en monumentos en clima semiárido: el Caso del Puente Viejo de Elche (Alicante).....<br><i>A. la Iglesia, M. Louis, A. Bernabéu, M.A. García del Cura</i>   | 115 |
| Descubrimiento de Nuevos Minerales.....<br><i>A. la Iglesia, J. González del Tánago</i>  | 117 |
| Parámetros de color de los mármoles «blancos» de Saint Béat, Alto Garona (Francia).....<br><i>M.P. Lapuente, M.J. Gimeno, L.F. Auqué, M.P. Asta</i>  | 121 |
| Identificación del tipo de conglomerante en morteros utilizando tinción selectiva .....<br><i>L. Linares-Fernández, S. Chinchón Yepes</i>  | 123 |
| Estudio comparativo del desarrollo cristalino de la portlandita en función del apagado .....<br><i>A. Luque, M<sup>a</sup> J. de la Torre, E. Sebastián, G. Cultrone</i>   | 125 |
| Influencia de la mineralogía de arcillas en la formación de Pipes.....<br><i>P. Marín Sanleandro, M.A. Romero Díaz, A. Sánchez Soriano</i>   | 127 |
| Cuantificación petrográfica de dolomías brechoides mediante análisis digital de imágenes .....<br><i>J. Martínez-Martínez, D. Benavente, M.A. García del Cura</i>  | 129 |
| Neoformación de monacita, xenotima, florencita y apatito en rocas de bajo grado de la Cuenca de Cameros (Cordillera Ibérica)<br><i>M.P. Mata, L. Barbero</i>   | 133 |
| Biominalizaciones multi-framboidales en chimeneas submarinas metanógenas (Golfo de Cádiz).....<br><i>R. Merinero, R. Lunar, J. Martínez-Frías, L. Somoza, V. Díaz-del-Río</i>  | 135 |
| Possível mistura de fluidos na gênese das esmeraldas de Monte Santo do Tocantins (Amazônia, Brasil).....<br><i>A. Moura</i>  | 139 |
| Procesos y factores de deterioro en fuentes y pilares de La Alhambra (Granada, Spain). Intervenciones de restauración .....<br><i>C. Navarrete-Aguilera, M.J. Domene-Ruiz, C. Cardell-Fernández</i>  | 141 |
| Estudio mineralógico previo al proyecto de regeneración de una playa. Caso de Playa La Nea (Tenerife).....<br><i>M. Ovejero, J.M. Navidad, C. de la Fuente, I. Queralt</i>   | 145 |
| Caracterización microestructural de caolinita y gresificación de cuerpos cerámicos .....<br><i>P. Pardo, C. García-Portillo, J. de la Torre, J.M. Amigo, J. Bastida</i>  | 149 |
| Procesos de atenuación de la oxidación de sulfuros en residuos mineros de la Faja Pirítica Ibérica.....<br><i>R. Pérez-López, J. Cama, J.M. Niéto, C. Ayora, G.R. Almodóvar</i>  | 151 |
| Geocronología y geoquímica del complejo ofiolítico de Morais (Portugal). Origen e implicaciones geodinámicas.....<br><i>C. Pin, J.L. Paquette, B. Ábalos, F.J. Santos, J.I. Gil Ibaruchi</i>   | 153 |
| Fenómenos de reemplazamiento en los sistemas KBr-KI-H <sub>2</sub> O y KBr-KCl-H <sub>2</sub> O .....<br><i>C.M. Pina, L. Fernández-Díaz, L. Anguila</i>   | 155 |
| Geoquímica de elementos calcófilos en el yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz).....<br><i>R. Piña, F. Gervilla, L. Ortega, R. Lunar</i>  | 157 |
| Geología y geoquímica del área geotérmica de Caldes de Malavella (Girona): hidrotermalismo del Neógeno a la actualidad....<br><i>À. Pique, À. Canals, F. Grandia</i>   | 159 |
| Variabilidad geoquímica en las facies sepiolíticas de la Cuenca de Madrid.....<br><i>M. Pozo, M.I. Carretero, E. Galán</i>   | 161 |
| Caracterización de formaciones carbonáticas travertínicas asociadas a facies detríticas del sector Batallones - Malcovadeso<br>(Cuenca de Madrid) .....<br><i>M. Pozo, J.P. Calvo Sorando, J. Casas, J.A. Medina, P.G. Silva, J. Morales</i> | 165 |
| Sorción de arseniato sobre cristales de yeso: cristalización de NaCa <sub>2</sub> H(AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, un nuevo arseniato .....<br><i>J.D. Rodríguez, A. Jiménez, M. Prieto, L. Torre, S. García-Granda</i> | 167 |
| Mineralogía de las partículas atmosféricas (PM10, PM2.5) y su distribución en Oviedo y en Gijón .....<br><i>I. Rodríguez Marcos, P. Cambor, C. Marcos Pascual</i>  | 169 |
| Formación de celestina dentro de un contexto microbiano en ambiente lacustre salino. Mioceno Inferior de la Cuenca de Madrid<br><i>J.P. Rodríguez-Aranda, M.E. Sanz-Montero, F. Ayllón-Quevedo, V. Souza-Egipsy</i>                          | 171 |

|  |     |
|--|-----|
| Recursos de rocas ornamentales en los términos de Jumilla y Yecla (Murcia).....<br><i>M.A. Rodríguez-García, M.A. García del Cura, M.C. Muñoz-Cervera, J.C. Cañaveras</i>  | 173 |
| Las eflorescencias derivadas del drenaje ácido de minas como acumuladoras de elementos tóxicos. El caso de Peña del Hierro (SO de España).....<br><i>A. Romero, I. González, E. Galán</i>  | 177 |
| Th y P en la estimación del potencial mineralizador de los granitos del Jálama, zona Centro Ibérica.....<br><i>C. Ruiz, C. Fernández, J. Locutura</i>  | 179 |
| Na-bearing white micas from the Casares Triassic (Betic Cordillera, Spain) .....<br><i>M.D. Ruiz Cruz, C. Sanz de Galdeano</i>   | 181 |
| Paragénesis de sepiolita en el área de Barajas (Madrid): primeras hipótesis sobre sus mecanismos de formación .....<br><i>D. Ruiz de León, J. Cuevas, R. Vigil de la Villa, L. Sánchez, R. Fernández, S. Leguey</i>                            | 183 |
| Aplicaciones de la Espectroscopia Raman Remota en mineralogía.....<br><i>F. Rull, T. Acosta, A. Sanz, J. Medina, J. Martínez-Frías</i>   | 185 |
| Datos de inclusiones fluidas e isótopos de Sm, Nd y Sr en fluoritas de los depósitos de Asturias Oriental.....<br><i>V. Sánchez, E. Vindel, J.M. Fuenlabrada, M. Corbella, T. Martín Crespo, À. Canals, E. Cardellach</i>                      | 187 |
| Relación entre cinética de crecimiento cristalino a escala molecular y hábito de los cristales de la solución sólida $Ba_xSr_{1-x}SO_4$ ...<br><i>N. Sánchez-Pastor, C.M. Pina, L. Fernández-Díaz</i>  | 189 |
| Recuperación del crecimiento cristalino sobre la superficie (001) de Barita previamente inhibida por incorporación de carbonato<br><i>N. Sánchez-Pastor, C.M. Pina, L. Fernández-Díaz, J.M. Astilleros</i>                                     | 191 |
| Texturas diagenéticas de calcita desarrolladas sobre facies dolomíticas microbianas en el Mioceno de la Cuenca del Duero (Zona de Cuéllar).....<br><i>M.E. Sanz Montero, J.P. Rodríguez Aranda, M.A. García del Cura</i>                       | 193 |
| Type depositional mineral assemblages in an evaporitic Neogene Iberian Basin: the Calatayud Basin.....<br><i>E. Sanz-Rubio, S. Sánchez-Moral, J.C. Cañaveras</i>   | 197 |
| Estudio espectroscópico y termodinámico del equilibrio sulfúrico-sulfato en solución acuosa: aplicación a las soluciones ácidas de Río Tinto (Huelva).....<br><i>P. Sobrón, A. Sanz, F. Rull, F. Sobrón, J. Medina</i>                         | 199 |
| Caracterización química y mineralógica de suelos en el yacimiento magmático Ni-Cu de Aguablanca, Badajoz (España) .....<br><i>S. Suárez, F. Velasco, I. Yusta</i>  | 201 |
| Rocas ornamentales en el patrimonio artístico: El Palacio Real de Madrid .....<br><i>M.L. Tárraga Baldó</i>  | 203 |
| Mineralogical, material technical and geochemical investigations on marbles of Northern, Eastern and South Tyrol, Austria – an interdisciplinary project .....<br><i>M. Unterwurzacher, P.W. Mirwald</i>                                       | 205 |
| Identificación de la contribución antrópica de metales en serrines de corte de granito .....<br><i>A. Vázquez, J. Delgado, R. Juncosa, V. Barrientos</i>   | 209 |
| Procesos progradados y retrógradados de baja temperatura en metapelitas paleozoicas asociadas a zonas de cizalla del Macizo Ibérico (W Portugal).....<br><i>M. Vázquez, I. Abad, J. Jiménez-Millán, F.T. Rocha, P.E. Fonseca, H.I. Chaminé</i> | 213 |
| Espectroscopia de infrarrojo de onda corta (SWIR) portátil en la identificación de suelos ácidos de yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica .....<br><i>F. Velasco, A. Alvaro, S. Suárez, J.M. Herrero, I. Yusta</i>               | 215 |
| Influencia de la litología en el comportamiento mecánico de la reacción álcali-carbonato en áridos para hormigón .....<br><i>P. Verdú, A. López-Buendía, V. Climent</i>  | 219 |
| Aparición de niveles ricos en fosfatos en el registro paleolítico de la Cueva de Antoliña (Gautegiz-Arteaga, Vizcaya).....<br><i>I. Yusta, F. Velasco, M. Aguirre, I. Orue</i>   | 221 |



# Conferencias Plenarias

# Panorama actual de las rocas y minerales industriales en España

J.P. CALVO SORANDO

*Instituto Geológico y Minero de España. IGME, c/ Ríos Rosas 23, 28003 Madrid*

Desde hace varias décadas, la denominada «minería no metálica», en definitiva la explotación y aprovechamiento de rocas y minerales industriales, ha ido experimentando un crecimiento notable en el conjunto de la actividad minera española. En la actualidad, la producción de sustancias minerales en nuestro país representa casi el 1% del PIB (algo más del 4,25% del PIB industrial), cifrándose en unos 5.300 millones de euros el valor del total de las sustancias minerales producidas. La producción de rocas y minerales industriales supuso, en 2002, el 83% de ese valor (Regueiro y Marchán, 2004). La puesta en marcha de nuevos proyectos mineros y la continuación de otros ya operativos en el subsector de la minería metálica (oro,

níquel, cobre, etc) puede hacer variar estas cifras en un futuro, aunque difícilmente se recobrará el carácter de referente mundial de España en la producción de esas sustancias. Por su parte, la producción de minerales energéticos, esencialmente hullas, antracitas y lignitos, es aproximadamente el 15% del valor total de la producción minera, con una marcada tendencia decreciente en función de la reestructuración del sector (Espí, 2004).

El gran dinamismo de la industria de la construcción en España en los últimos años constituye sin duda una de las razones que explican la fuerte demanda de rocas y minerales industriales. El sector de la construcción aportó en 2004 el 18,2% del PIB nacional. La explota-

## Evolución de la producción nacional de rocas y minerales industriales

|                                 | 2000        | 2001        | 2002        | 2003 p      |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Arcillas especiales (t)         | 906 750     | 965 393     | 886 300     | 820 600     |
| Azufre de piritas (t S)         | 94 222      | 89 796      | 0           | 0           |
| Azufre de desulfuración (t S)   | 675 730     | 763 103     | 780 000     | 900 000     |
| Barita (t)                      | 28 796      | 50 640      | 52 844      | 44 660      |
| Caolín (t)                      | 430 000     | 440 000     | 450 000     | 430 000     |
| Celestina (t)                   | 148 352     | 129 794     | 160 158     | 143 500     |
| Diatomita (t)                   | 64 616      | 66 433      | 53 558      | 57 934      |
| Feldespato (t)                  | 4 92 028    | 514 285     | 550 000     | 600 000     |
| Fluorita (t)                    | 135 024     | 128 697     | 141 434     | 139 698     |
| Sulfato sódico (t)              | 834 262     | 855 140     | 946 945     | 907 090     |
| Litio (t lepidolita)            | 6 597       | 6 281       | 6 800       | 6 000       |
| Magnesita cruda (t MgO)         | 221 077     | 233 089     | 268 200     | 218 786     |
| Mica (t)                        | 3 489       | 3 593       | 5 127       | 6 000       |
| Óxidos de hierro (t)            | 87 000      | 126 000     | 153 444     | 179 557     |
| Piedra pómez (t)                | 761 540     | 857 223     | 701 528     | 711 900     |
| Potasa (t K <sub>2</sub> O)     | 521 984     | 470 717     | 406 695     | 505 524     |
| Sal (t)                         | 3 869 000   | 3 655 076   | 3 892 384   | 3 862 832   |
| Sílice industrial (t)           | 6 000 000   | 5 850 000   | 6 000 000   | 6 150 000   |
| Talco (t)                       | 111 979     | 93 238      | 108 312     | 101 739     |
| Turba (t)                       | 44 000      | 46 000      | 55 300      | 56 492      |
| Arcilla común (t)               | 37 000 000  | 45 500 000  | 50 000 000  | 50 500 000  |
| Áridos (t)                      | 355 700 000 | 378 900 000 | 396 000 000 | 419 900 000 |
| Carbonato cálcico (t)           | 2 000 000   | 2 000 000   | 2 100 000   | 2 150 000   |
| Dolomía (t)                     | 1 500 000   | 1 600 000   | 1 898 000   | 2 000 000   |
| Dunita (t)                      | 739 000     | 695 000     | 906 533     | 950 000     |
| Rocas ornamentales. Granito (t) | 1 280 000   | 1 361 000   | 1 412 000   | 1 385 082   |
| Rocas ornamentales. Mármol (t)  | 3 661 000   | 3 941 000   | 5 230 000   | 5 403 074   |
| Pizarras de techar (t)          | 767 000     | 758 000     | 828 000     | 837 200     |
| Otras rocas ornamentales (t)    | 956 000     | 875 000     | 900 000     | 500 000     |
| Mat. Primas para cemento (t)    | 46 639 513  | 48 394 647  | 50 099 486  | 51 222 814  |
| Yeso (t)                        | 9 929 000   | 11 909 000  | 11 218 410  | 11 500 000  |

Fuentes: Estadística Minera de España; Asociaciones Empresariales, estimaciones IGME (p = datos provisionales; t = producción en toneladas)

ción de áridos, de materias primas para cemento, de piedra natural, de arcillas para cerámica, de yeso y de materias primas para la fabricación de vidrio ha experimentado una tendencia al alza en paralelo al incremento de la actividad constructiva, que corresponde en un 76% a edificación y en un 24% a obra civil.

La importante demanda de áridos tiene dos ejemplos notables en el abastecimiento de balasto para el tendido de la red ferroviaria de alta velocidad y en la creación de infraestructuras de la Región de Murcia. Por su lado, la industria cementera mantiene las necesidades de abastecimiento en las 42 fábricas existentes y las incrementará con algunas nuevas instalaciones.

En lo que se refiere al sector de cerámica estructural, la demanda de arcillas comunes es intensa en comarcas tales como La Sagra, en Toledo, Cataluña, Rioja, etc. y está en vías de ampliación en zonas ya tradicionales, como Bailén. La fabricación de baldosas, con fuerte consumo no sólo de arcillas de cocción roja y blanca, sino también de feldspatos, carbonato cálcico y otros minerales, y una adecuación a nuevas tecnologías, mantiene su posición de liderazgo dentro de la Unión Europea, siempre centrada en Castellón y con áreas de abastecimiento de la materia prima arcillosa en esa provincia y en áreas próximas. Los datos de producción correspondientes a estas sustancias se indican en la tabla adjunta.

La producción de piedra natural, tanto en bruto como en producto elaborado, ocupa desde hace años una posición privilegiada en el sector español de rocas y minerales industriales, ofreciendo además un balance comercial positivo de más de 600 M€. España sigue siendo el tercer productor mundial, tras China e Italia, de roca ornamental y el primero en producción de pizarra de techar. Esta situación se mantiene en cuanto a la producción de yeso (primer productor europeo y segundo en el mundo) y de arcillas, con valores que superan la producción de cualquier otro país.

Dentro de la producción de minerales industriales con destinos diferentes a la industria de la construcción, son varias las sustancias reconocidas mundialmente como características de la minería española. Es el caso de algunas arcillas especiales, en particular la sepiolita, con el mayor depósito del mundo localizado en Madrid y sus alrededores, que cuenta con unas reservas de más de 15 Mt. La producción de sulfato sódico (glauberita, thenardita) se aproxima al millón

de toneladas y las reservas estimadas en varias cuencas terciarias superan los 730 Mt. España es el único productor europeo y primer productor mundial de sulfato sódico natural. La celestina, de la que nuestro país es segundo productor mundial, detrás de Méjico, alcanzó una producción valorada en unos 7 M€ en 2003. Otras sustancias, como la dunita, presentan también un incremento notable y suponen una contribución importante al mercado de los materiales refractarios.

El panorama general del sector de rocas y minerales industriales en España es, de acuerdo con lo anterior, muy positivo aunque, no obstante, surgen aspectos de coyuntura económica preocupantes, como son la presión en el mercado internacional de otros productores, en especial China, y el previsible decrecimiento de la actividad en el sector de la construcción. A estos factores se añaden otros de carácter administrativo, que pesan en el normal desarrollo de la actividad extractiva (Regueiro y Marchán, 2004; Fueyo, 2004). Al margen de lo que puede suponer la aplicación del Decreto ley de modificación del Reglamento de explosivos, se ha incrementado la dificultad para el acceso al suelo y obtención de concesiones mineras, sometidas en muchos casos a un gran lentitud en los procedimientos administrativos. Por otra parte, la adecuación de las industrias consumidoras de materias primas minerales (plantas de cemento, azulejeras, ...) a las limitaciones de emisión de CO<sub>2</sub> derivadas del cumplimiento del Protocolo de Kyoto supone también dificultades añadidas al desarrollo de estas industrias.

Al igual que otras actividades extractivas, la minería de rocas y minerales industriales se enfrenta al reto de convencer y asegurar a las diversas administraciones de su actitud respetuosa con respecto al medio ambiente. Ello debe guardar un adecuado balance con la satisfacción de la necesidad social de abastecimiento de un conjunto de sustancias que son absolutamente prioritarias para el desarrollo económico de nuestro país.

## REFERENCIAS

- Espí, J.A. (2004). Canteras y Explotaciones, 447.  
 Fueyo, L. (2004). Rocas y Minerales, Noviembre 2004.  
 Regueiro, M. y Marchán, C. (2004). Rocas y Minerales, Agosto 2004.

# Nanostructures and thermodynamic properties of clay minerals

J. OLIVES BAÑOS (1), H. GAILHANOU (1,\*), M. AMOURIC (1), J. ROGEZ (2), J. C. VAN MILTENBURG (3), G. J. K. VAN DEN BERG (3), G. DE WEIRELD (4), Y. BELMABKHOUT (4), R. PERBOST (1), E. GAUCHER (5), P. BLANC (5)

(1) CRMCN-CNRS, Campus de Luminy, Marseille, France

(2) TECSN, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Marseille, France

(3) Utrecht University, The Netherlands;

(4) Faculté Polytechnique de Mons, Belgique;

(5) BRGM, Orléans-la-Source, France;

(\*) PhD, Collaboration Agreement CNRS-Univ.-BRGM-Andra-ANRT; Andra, Châtenay-Malabry, France

## INTRODUCTION

Clay minerals are studied in many fields of fundamental and applied research. Smectite and mixed-layer illite-smectite are well adapted for natural or engineered barriers in waste confinement. Many of their properties (low permeability, plasticity, swelling, adsorption, ion exchange, ...) have been widely studied, contrary to their thermodynamic ones (rare or not reliable). Nevertheless, these are essential to understand the thermodynamic and geochemical behaviour of clays, at a long time scale. In addition, owing to their nanometer scale heterogeneities, an appropriate description of clay minerals must take into account their nanostructures and nanochemistry.

The aim of this study is to present the nanostructures and the thermodynamic properties of international reference clays: illite IMt-2 (Silver Hill, USA), smectite MX-80 (Wyoming, USA), illite-smectite mixed-layer ISCz-1 (Czech Rep.-Slovakia) and the mixed-layer illite-smectite series from Shinzan (Japan).

## NANOSTRUCTURES

The nanostructures were studied by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) associated to energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX), and the analyses treated with a statistical method.

The nanostructural study of illite IMt-2 was very original, as it revealed the presence of a «trioctahedral illite» (~25 mol %) interlayered with dioctahedral illite. Concerning the smectite MX-80 sample, an important amount of SiO<sub>2</sub> impurities, 20 wt.%, was detected (7.5 wt.% quartz, 7.5 wt.% cristobalite, 5 wt.% amorphous silica). It results that the smectite mineral is not a montmorillonite, as usually referred: in fact, it is a mixing of beidellite and beidellite-montmorillonite. In the interstratified samples, HRTEM revealed typical mixed layering sequences: disordered, isolated smectite layers in illite, or locally ordered sequences ...*isis*... and ...*isisis*... (Fig. 1).

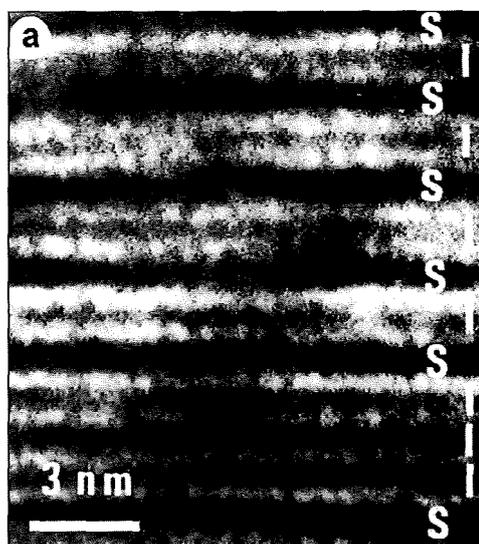


FIGURE 1. Locally ordered ...*isis*... sequence, observed by HRTEM.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES

Our aim is to determine all the thermodynamic functions of the clay minerals: heat capacities, enthalpies of formation, entropies, Gibbs free energies of formation, for hydrated and dehydrated clays, at any temperature.

Dissolution calorimetry is used to determine enthalpies of formation of the samples. They are obtained by dissolution in a HF-HNO<sub>3</sub> solution at 25°C of (1) the clay sample and (2) the mechanical mixture of the corresponding oxide or hydroxide constituents.

Specific heat capacities of the dehydrated samples were obtained by adiabatic calorimetry, from 5 K to 380 K, and by differential scanning calorimetry, from 300 K to 500 K. These measured values were corrected by subtracting the contribution of impurities (Fig. 2). From heat capacities, we calculated thermodynamic functions such as entropies and enthalpies of heating of the different minerals.

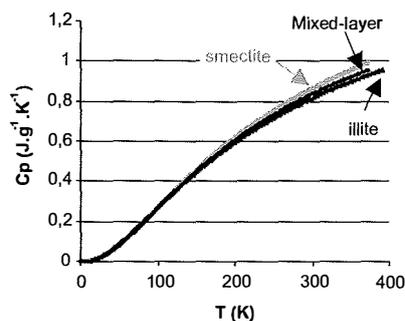


FIGURE 2. Heat capacity ( $C_p$ ) values for three dehydrated clays (illite IMt-2, smectite MX-80 and mixed-layer illite-smectite ISCz-1), obtained by adiabatic calorimetry. These values were corrected by subtracting the contribution of impurities.

A further study of the hydration of smectite MX-80 and mixed-layer illite-smectite ISCz-1 was carried out, to control the behaviour of the hydrated minerals during heat capacity measurements. Water vapor adsorption isotherms were obtained at various temperatures, from 25°C to 105°C, and fitted with a modified BET (Brunauer, Emmett and Teller) model. Heats of adsorption can be determined.

The enthalpies of mixing of illite and smectite layers were obtained by dissolution calorimetry, on the Shinzan illite-smectite series. The samples were dissolved in a HF-HNO<sub>3</sub> solution at 25°C, and their enthalpies of dissolution were measured. These values (with opposite sign) were fitted by a second-degree polynomial surface (of two relevant chemical parameters), which presented an upward concavity in all directions. The enthalpies of mixing of illite and smectite layers were thus found to be slightly negative: the lowest value,

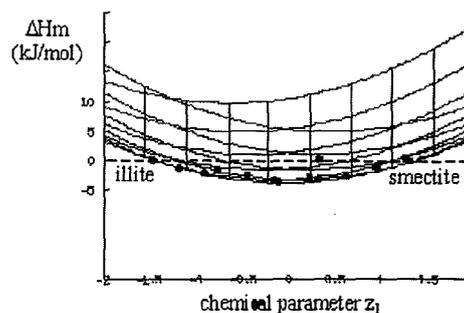


FIGURE 3. Enthalpies of mixing of illite and smectite layers (for one mole of  $O_{10}(OH)_2$ ). They are slightly negative (lowest value at about  $-3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Second chemical parameter axis is normal to the figure.

for the mixed-layer 50% illite-50% smectite, is about  $-3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Fig. 3). Thus, mixed-layer illite-smectite would be slightly more stable than the assemblage of the two end-member phases, illite and smectite.

Energy modelling, based on appropriate interatomic potentials, shows that mixed layering occurs as a stacking of  $O_{1/2}TtO_{1/2}$  units (and not of TOT layers; T, O, I = tetrahedral sheet, octahedral sheet, interlayer, respectively) of illite and smectite, and leads to the value of  $-2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the energy of mixing (mixed-layer 50% illite-50% smectite), in agreement with the preceding experimental value.

## REFERENCES

- Olives, J., Amouric, M. and Perbost, R. (2000). Clays and Clay Miner., 48, 282-289.

# A contemporary documentary on the last eruption (April 1944) of Mt. Vesuvius

A. PESCE

*Colsunting Geology (angelosamak@hotmail.com)*

Mt. Vesuvius is still the only active volcano in continental Europe—but this is by no means the only claim to distinction in its recorded twice-millenary history. Of the great explosive eruptions it produced in the course of time (eight over a period of 25.000 years) the most famous is the one that took place in 79 A.D. and buried the cities of Pompeii and Herculaneum, as well as the luxury resort places of Stabiae and Oplontis, all of them on the shores of the fabled—then and now—Gulf of Naples. Just one more «Plinian», or high-energy, catastrophic eruption occurred between that of 79 A.D. and modern times: the year was 1631, when the volcano wiped out over four thousand people living on its southern slopes.

From then on, its behavioural pattern was typified by an open conduit, with alternating periods of activity and quiescence. The latter were never longer than three years, with a single exception: the seven years of repose after the eruption of 1906. For all we know, the 1944 eruption concluded the cycle that began in 1631, and in the intervening six decades the only activity on record has been the emission of volcanic gases (fumarole)

from the crater walls and a moderate volcanotectonic activity at depth in the immediate surroundings of the vent, which translates into localised structural adjustments in the volcano's body.

The last period of activity quietly began in the early summer of 1913, when a gas-issuing funnel opened at the bottom of the crater left behind by the April 1906 eruption; shortly thereafter, lava reached the surface once more, forming a small pool—proof that a temporary obstruction of the vent had been sidetracked, and the volcano was in business again. An intracrateric lava platform, surmounted by a conelet, started to expand and rise, gradually filling the crater. It was 1929 when Vesuvius disgorged a major lava outpour, which attaining the lowermost part of the crater rim, started to flow in a southeast general direction along the slope of the Great Cone, stopping just short of the town of Terzigno. Smoke emissions (mainly water vapour), occasional lava fountains and minor outflows that mantled between 1935 and 1939 the southeastern outer side of the cone were the main features of the years that preceded 1944, when the approach of a paroxysm



FIGURE 1. Aerial view of the town of San Sebastiano being flooded by lava. Effusive phase, 14 March 1944.



FIGURE 2. *The explosive phase at its climax as seen from Torre del Greco, with the plume expanding to the east-south. Explosive phase, 22 March, 1944.*

was signalled by an increase in seismic activity. In the meanwhile, WW2 was raging on the Italian soil.

On 9 September 1943, having conquered the island of Sicily in 50 days or so, the Anglo-Americans landed, with an unprecedented display of force, along the beaches of the Gulf of Salerno. Heavy Allied air raids, which on the city of Naples had started as early as December 1940, intensified in frequency and violence, reducing entire cities to a mass of rubble. Naples was conquered on the first day of October 1943, and the frontline quickly advanced northwards, only to be stopped cold at the «winter line» set up by the retreating Germans who had established their mayor stronghold at Montecassino, the hilltop Benedictine abbey dominating the access routes to Rome. Thus, when at 16.30 hours on 18 March 1944 Mt. Vesuvius started a full-scale eruption, it was a last straw for the extenuated, hungry, derelict people —this writer was among them— who lived in towns and hamlets in its surroundings. The forlorn utterance bouncing from mouth to mouth was «Vesuvius couldn't have chosen a worse time to erupt!» Naples was spared in the circumstance, but other settlements weren't that lucky.

The «wartime eruption», as it began to be called, underwent two distinct phases, being an effusive one and an explosive one. During the first, the towns of San Sabastiano and Massa di Somma were largely destroyed by a lava stream, initially flowing north from the summit crater and then turning sharply west in the Atrio del Cavallo (part of the horseshoe depression between the Great Cone and the inner wall of the Mt. Somma caldera) before rushing down the steep incline of Fosso della Vetrana and reach the first houses on its path of destruction. In the intervening explosive

phase (22 March), which at first produced a sustained grey-ash plume rising to some 5000 m, the communities that were to suffer from the fallout were those east-by-southeast of the volcano, the direction in which the prevailing northwestwesterly high-altitude winds blew the eruptive cloud and whatever it carried within

Material damages to buildings and crops were widespread, and over 20 people died in the collapse of roofs overburdened by ash and lapilli. An emergency situation developed, and much to the surprise of all concerned, the Allied Military Government of the Occupied Territories (AMGOT) immediately shifted into high gear to provide all sorts of possible assistance to the local populace, mobilizing ground and sea transport to evacuate people at risk, providing emergency food rations and first-aid, overseeing the security of abandoned property, even going as far as giving the peasants of the «dust belt» —as the Americans were quick to nickname the area underlying the eruptive cloud— fodder for their livestock and seeds for the following year's crops. For us, this course of action by the AMGOT bordered on the unbelievable, for we had been their enemies until 8 September 1943, that is barely half a year before the eruption. The silent documentary (commented, as it will unreel, by this writer) which will be shown at the Congress, illustrates it all in some 45 minutes of projection time. Of great interest is the visualization of the volcano status just prior to the event, the evolution of eruption dynamics, the human dignity in suffering, the devastation incurred by farmlands, and how the Allied authorities bravely and humanely coped with an unexpected situation compounding their wartime problems.



# Comunicaciones

# Estudio de la fusión y desvitrificación de un basalto del Campo de Calatrava

A. ACOSTA, J. M. RINCÓN, M. AINETO

Universidad de Castilla La Mancha, Laboratorio de Mineralogía Aplicada. C/Camilo José Cela 10, 13071 Ciudad Real.

## INTRODUCCIÓN

Los materiales vitrocerámicos se sintetizan a partir de un vidrio obtenido por la fusión de materias minerales. Este vidrio de origen es posteriormente sometido a un proceso de desvitrificación, es decir, tratado a temperaturas inferiores a las de fusión, favoreciendo el crecimiento de fases cristalinas en el seno de la matriz vítrea. Las propiedades finales de los materiales así obtenidos dependen tanto de la naturaleza de estas fases cristalinas como de la microestructura generada durante el proceso de desvitrificación.

En la zona volcánica del Campo de Calatrava en la provincia de Ciudad Real existen dos explotaciones de rocas basálticas que se utilizan como balasto o zahorra en la obra pública. El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades térmicas del basalto de Ciudad Real, realizar una prueba de fusión para obtener un vidrio basáltico, caracterizarlo y estudiar su desvitrificación.

## MÉTODOS DE ANÁLISIS

Se ha realizado un análisis químico por fluorescencia de rayos X del basalto procedente de la cantera El Arzollar de Ciudad Real. Las propiedades térmicas se han estudiado por microscopía de calefacción. La prueba de fusión fue llevada a cabo en un horno eléctrico a 1400°C. El fundido fue colado en molde de latón y recocido a 550°C obteniéndose un vidrio, cuyas propiedades se han analizado por análisis térmico diferencial (ATD) y microscopía de calefacción. El proceso de desvitrificación se ha estudiado por ATD a 10°C/min tanto en la rampa ascendente como en el enfriamiento. Se llevaron a cabo tratamientos isotérmicos del vidrio a las temperaturas de los picos de cristalización durante 30 minutos. Las fases cristalinas desarrolladas se identificaron por difracción de rayos X y su microestructura se observó por microscopía electrónica de Barrido (MEB).

Se ha calculado la viscosidad teórica en función de la composición química calculando las constantes A, B y T<sub>0</sub> de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamman (I) según el método de Lakatos y se ha comparado con la curva experimental obtenida con valores de las constantes calculados a partir de tres puntos fijos de viscosidad/temperatura determinados experimentalmente: la temperatura de transición vítrea, el punto de sinterización y el punto de fusión a los que corresponden valores de logaritmo de viscosidad de 13.3, 9.0 y 3.1 respectivamente.

$$\text{Log } \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{I})$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición química del basalto se muestra en la Tabla I. El difractograma del basalto de Ciudad Real (Fig. 6) presenta picos mayoritarios de Augita y minoritarios de Olivino y Analcima. Los análisis por microscopía de calefacción del basalto y del vidrio obtenido tras su fusión (Fig. 2) ponen de manifiesto una temperatura de fusión del basalto y del vidrio en torno a 1190°-1200°C. La temperatura de sinterización es de 816°C, y la evolución desde el reblandecimiento a la fusión se da en un estrecho intervalo de temperaturas entre 1180° y 1205 °C, por lo que se trata de un vidrio «corto».

El gráfico de la figura 3 muestra la curva de viscosidad teórica calculada en función de la composición y la experimental obtenida a partir de tres puntos fijos de temperatura experimentales. Se observa que el vidrio presenta una viscosidad muy similar a la calculada teóricamente. Según esta curva, para obtener un material vítreo es preciso que la fusión y colado del basalto se lleven a cabo a temperaturas por encima de 1300°C.

En la figura 4 se muestra la curva de ATD del vidrio recogiendo las fases de calentamiento y enfriamiento.

TABLA I. Composición química

| % | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | PPC  | Total |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|
|   | 39.62            | 10.58                          | 12.1                           | 0.19 | 9.83 | 13.89 | 3.01              | 0.76             | 3.2              | 1.3                           | 5.52 | 100   |

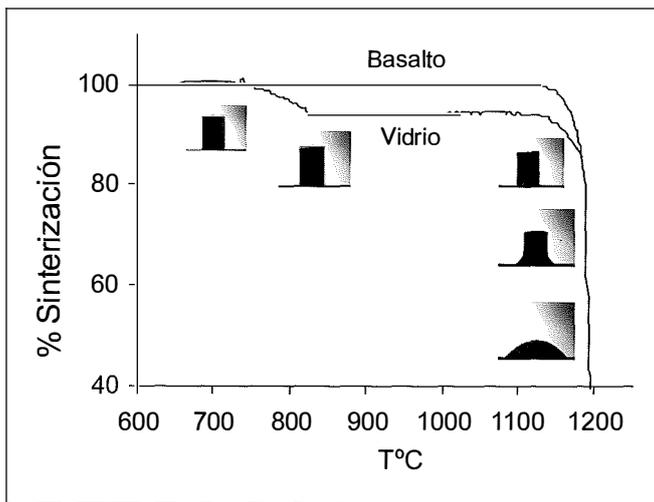


FIGURA 2. Curvas de sinterización del basalto y del vidrio.

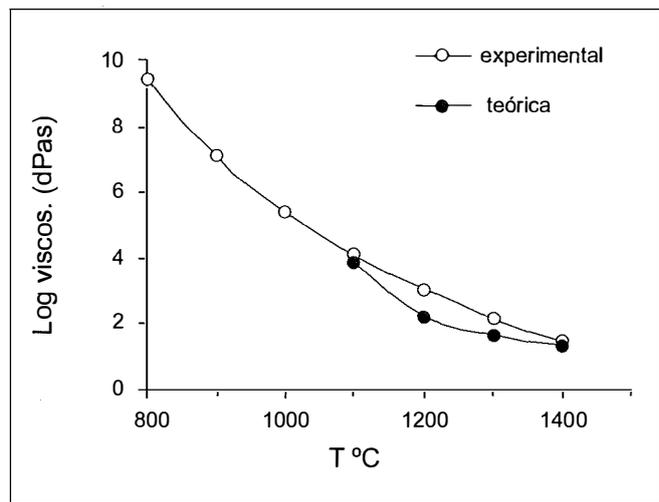


FIGURA 3. Curvas viscosidad/ temperatura del vidrio.

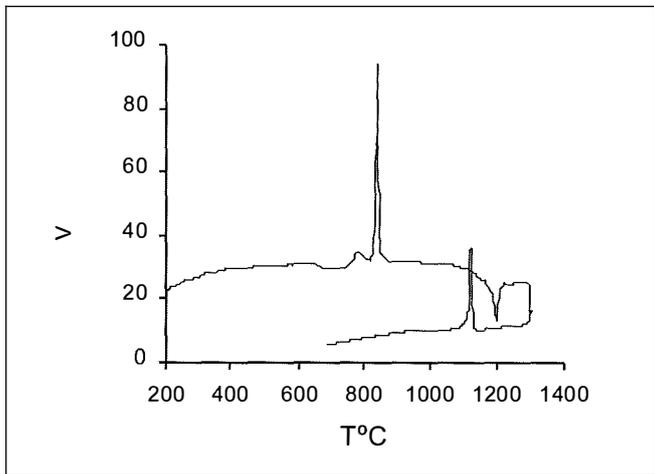


FIGURA 4. Curva de ATD del basalto de Ciudad Real.

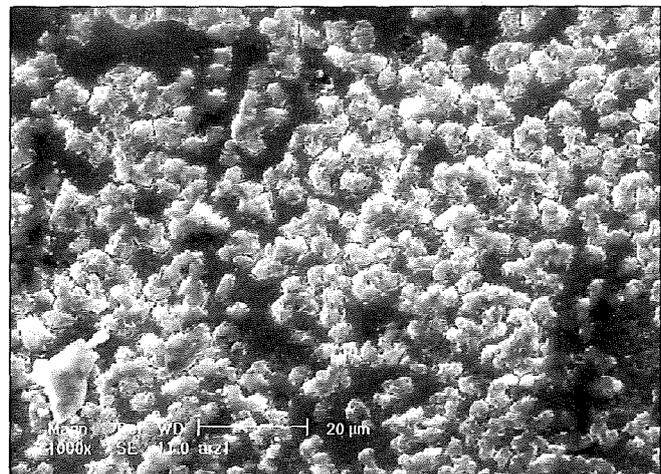


FIGURA 5. Imagen de MEB del material vitrocerámico obtenido a 870°C.

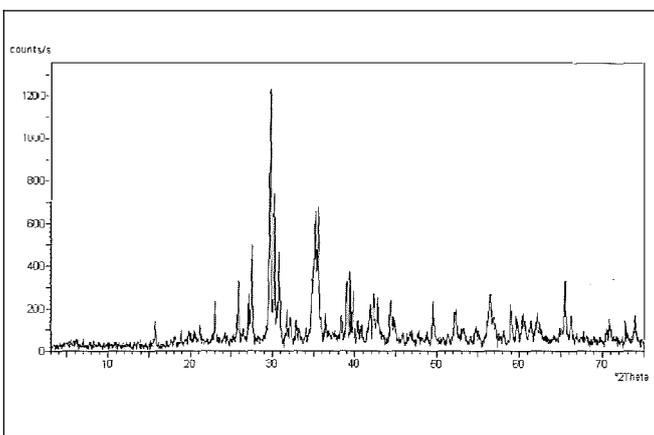


FIGURA 6. Difractograma del basalto original.

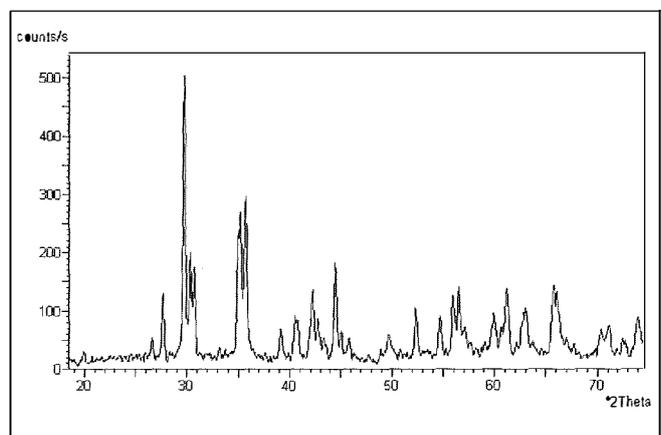


FIGURA 7. Difractograma del vidrio fundido y desvitrificado a 870°C durante 30 min.

to. La temperatura de transición vítrea del vidrio es de 690°C; a 794°C se detecta un pico exotérmico de baja intensidad y otro de mayor intensidad a 837°C. La fusión tiene lugar a 1195°C. Durante el enfriamiento lento a 10°C/min se produce otro pico de cristalización a 1122°C. Se han identificado las fases obtenidas tras efectuar los tratamientos isotermicos a 870° y 1150°C, detectándose picos de fases piroxénicas (dióxido o augita) en los correspondientes difractogramas (Fig. 7). La imagen de microscopía electrónica de la Figura 5 muestra la microestructura del material vitrocerámico obtenido por desvitrificación a 870°C durante 30 minutos.

## CONCLUSIÓN

El basalto de la cantera «El Arzollar» de Ciudad Real, es una materia prima apta para la síntesis de materiales vitrocerámicos piroxénicos. Su temperatura fusión a 1195°C y su comportamiento viscoso determinan que su fusión y colado se lleven a cabo a temperaturas superiores a 1300°C. Este vidrio desvitrifica tanto por enfriamiento lento del fundido (vía petrúrgica) como

por tratamientos isotermos de desvitrificación del vidrio recocido.

## REFERENCIAS

- Ancochea, E.; Ibarrola, E., (1992). En Higuera, P., Sánchez, C. (eds). «XVII Reunión Científica de la SEM. Itinerarios Geológicos» Ed. UCLM, 27-33.
- Fernández Navarro, J.M. (1991). *El Vidrio*, ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, 114-123.
- García Verduch, A.(1981). *Jornadas de Ciencia Básica*, Ed. A. Mata, Universidad de Oviedo, 229-264.
- Lakatos, T.; Johansson, L.G.; Simmingsköld, B. (1972). *Glass Technol*, 13 (3), 88-95.
- Pascual, M. J., Pascual, L., Durán, A. (2001). *Phys. Chem. of Glasses*, 42, (1), 61-66.
- Queralt, I., De la Fuente, C. (1992). «Materiales petrúrgicos» en *Recursos minerales de España*, J. García Guinea y J. Martínez Frías (coord.), ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 701-727.
- Rawlings, R.D. (1997). *Glass-Ceramic Materials, Fundamentals and Applications* Mucchi Editore, Modena, Italia.
- Vicente-Mingarro, I., Callejas, P., Rincón, J.M. (1993). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 32 (3), 157-167.

# Aplicación de residuo de fibrocemento de nueva tecnología en la formulación de pastas cerámicas

M.B. ALMENDRO-CANDEL (1), M.M. JORDÁN (1), J. MARTÍN-MÁRQUEZ (2), M.S. HERNÁNDEZ-CRESPO (2)

(1) GEA-Grupo de Edafología Ambiental. Dpto. Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández. Edif. Torreblanca. Av. de la Universidad s/n. 03202 Elche (Alicante)

(2) Instituto de Ciencias de la Construcción E. Torroja. CSIC. C/ Serrano Galvache nº4, 28033 Madrid

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años diferentes autores han estado investigando sobre la posibilidad de incorporación de diferentes residuos urbanos e industriales en la fabricación de materiales cerámicos (Dondi et al., 1997; Sglavo et al., 2000; Hernández-Crespo et al., 2004; Almendro et al., 2005).

La sustitución de parte de las materias primas arcillosas por residuos (urbanos, como lodos de depuradora, inertes, como los de demolición, o industriales, como los que se generan en la fabricación de fibrocemento) en la formulación de pastas cerámicas, puede suponer un ahorro de coste de materias primas por la utilización de una materia prima secundaria, y puede ayudar al mismo tiempo a resolver el grave problema de almacenamiento de este tipo de residuos. En esta línea se ha realizado un estudio en el que se ha introducido fibrocemento en la formulación de pasta cerámica con el fin de mejorar distintas propiedades del producto cerámico, teniendo en cuenta además las ventajas económicas y medioambientales de la utilización de este residuo como materia prima secundaria.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de la experiencia se ha utilizado una arcilla tipo utilizada en la fabricación de productos cerámicos para construcción y un residuo procedente de la fabricación de fibrocemento (recorte de placas de fibrocemento). A partir de ellos se han obtenido, a escala de laboratorio, piezas cerámicas por el método de prensado, con unos contenidos en residuo del 5 y 10%. También se han preparado piezas sin adición de residuo para evaluar el efecto de éste en las distintas propiedades estudiadas. Dichas piezas se han cocido

a cuatro temperaturas diferentes: 875, 900, 925 y 950°C siguiendo un ciclo de cocción estándar.

### Caracterización mineralógica de una arcilla tipo

Se ha realizado la caracterización mineralógica de la arcilla tipo mediante difracción de rayos X. El análisis mineralógico semicuantitativo de los difractogramas obtenidos (tabla I) se ha realizado mediante el método Matriz-Flushing (Chung, 1974) modificado (ALJOR) por Jordán et al., 2002).

### Caracterización del residuo de fibrocemento (Fb)

El residuo de fibrocemento se ha analizado mediante fluorescencia de rayos X (tabla II). El análisis realizado pone de manifiesto el aporte de sílice, alúmina y calcio a la pasta. Este hecho evidencia la posible formación de fases cristalinas (aluminosilicatos de calcio) que pudieran mejorar la resistencia mecánica del producto sinterizado.

TABLA II. Análisis químico del residuo de fibrocemento

| Óxido                          | %      | Óxido                          | %      |
|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,256  | CaO                            | 32,558 |
| MgO                            | 1,868  | TiO <sub>2</sub>               | 0,245  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,269 | MnO                            | 0,251  |
| SiO <sub>2</sub>               | 48,527 | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,626  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,095  | ZnO                            | 0,031  |
| SO <sub>3</sub>                | 1,309  | SrO                            | 0,036  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,876  | ZrO <sub>2</sub>               | 0,012  |

TABLA I. Análisis mineralógico semicuantitativo de la arcilla tipo

| Cuarzo | Feldespatos | Calcita | Filosilicatos          |                     |
|--------|-------------|---------|------------------------|---------------------|
|        |             |         | Illita+Montmorillonita | Clorita + Caolinita |
| 63     | 6           | 19      | 9                      | 3                   |

TABLA III. Propiedades tecnológicas del producto sinterizado

| T (°C) | C.L.C. (%)               |      |      | C.A.A. (%)               |       |       | R.F. (kg/m <sup>2</sup> ) |       |       |
|--------|--------------------------|------|------|--------------------------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|
|        | Contenido de residuo (%) |      |      | Contenido de residuo (%) |       |       | Contenido de residuo (%)  |       |       |
|        | 0                        | 5    | 10   | 0                        | 5     | 10    | 0                         | 5     | 10    |
| 875    | 1,36                     | 1,15 | 1,21 | 17,47                    | 19,83 | 20,40 | 110,2                     | 103,2 | 104,1 |
| 900    | 1,33                     | 1,14 | 1,26 | 17,48                    | 19,64 | 20,96 | 103,1                     | 112,9 | 99,0  |
| 925    | 1,34                     | 1,19 | 1,29 | 17,24                    | 19,80 | 20,98 | 112,6                     | 124,2 | 110,8 |
| 950    | 1,19                     | 1,09 | 1,15 | 17,52                    | 19,76 | 20,84 | 113,5                     | 121,3 | 103,0 |

### Propiedades tecnológicas del producto obtenido

Las propiedades estudiadas han sido: contracción lineal de cocción (C.L.C.), capacidad de absorción de agua (C.A.A.) y resistencia mecánica a la flexión (R.F.)

### RESULTADOS

La adición de diferentes porcentajes del residuo de fibrocemento no supone variaciones significativas de la contracción lineal de cocción, pudiéndose afirmar que su valor es independiente del porcentaje de residuo añadido a la pasta.

Respecto a la resistencia mecánica a la flexión señalar que ésta aumenta con la temperatura de cocción en las probetas con un 5% de residuo introducido, no observándose mejora de esta propiedad en las probetas elaboradas con un 10% de fibrocemento.

Se observa un incremento del valor de la CAA al aumentar la proporción de residuo introducido. La introducción de un exceso de residuo en la pasta cerámica (10%) ha supuesto un incremento significativo de los valores de capacidad de absorción de agua debido a variaciones granulométricas que alteran la relación entre materiales finos (plásticos) y gruesos (desgrasantes). No obstante, como en el caso de la

CLC, aunque la tendencia observada (tabla III) es bastante evidente.

### CONCLUSIÓN

La adición de un 5% de residuo de fibrocemento de nuevas tecnologías en las pastas cerámicas mejora su resistencia mecánica a la flexión cuando se alcanzan temperaturas máximas de maduración superiores a 900°C.

### REFERENCIAS

- Almendro, M.B.; Jordán, M.M.; Romero, M. y Rincón, J.M. (2005). *Residuos*, 82, 148-151.
- Chung, F.H. (1974). *J. App. Crys.*, 7, 526-531.
- Dondi, M.; Marsigli, M. y Fabbri, B. (1997). *Tile & Brick Int.*, 13 (4), 302-308.
- Hernández-Crespo, M.S.; Jordán, M.M.; Almendro-Candel, M.B.; Martín-Márquez, J.; Romero, M. y Rincón, J.Ma. (2004). *Jornada Científica de la Sociedad Española de Arcillas*, Madrid.
- Jordán, M.M.; Álvarez, C. y Sanfeliu, T. (2002). *Env. Geol.*, 41, 601-607.
- Sglavo, V.M.; Maurina, S.; Conci, A.; Salviat, A.; Carturan, G. y Cocco, G. (2000). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (3), 245-252.

# Estudios y ensayos «*in situ*» para la conservación de las huellas de Titanosáuridos de Fumanya, Pirineo Oriental (España)

A. ALVAREZ (1), M. BADIA (1), R. ESTRADA (1), O. OMS (1), J.L. PRADA (2), E. VICENS (1)

(1) Dep. Geología. Universidad Autónoma de Barcelona. 08193. Bellaterra (Cerdanyola del Vallés)

(2) Escola de Restauració de Bens Culturals de la Generalitat de Catalunya. Barcelona

## INTRODUCCIÓN

Fumanya es un yacimiento de huellas de titanosauroides situado entre los municipios de Fígols y Vallcebre (Pirineo Oriental). Los rastros se encuentran en la pared de una antigua mina a cielo abierto que se extiende más de un kilómetro. Tiene 40 metros de altura y una inclinación de 60°. Esta pared expone más de 3500 huellas, siendo de las más grandes del mundo y la más importante aparecida de este tipo.

La sucesión garumniense se subdivide en cuatro grandes unidades regionales (Rosell et al., 2001). De la más antigua a la más moderna son: el Garumniense gris, el Garumniense rojo inferior, las Calizas de Vallcebre, y el Garumniense rojo superior.

La parte basal del Garumniense gris está formada por 5 m de margo calizas azul blanquecinas y se conoce como «nivel de cementos». Por encima, descansan unas calizas con carbones de unos 15 m seguidos por 100 m de lutitas también con carbones. Las icnitas de dinosaurio quedaron registradas al techo de las margocalizas y corresponden a sauropódos, del grupo de los titanosáuridos que representan el último estadio evolutivo del grupo antes de su extinción a finales del Cretácico (Schulp y Brokx, 1999). Así mismo, existen unas pocas huellas de terópodos (Vila et al, 2004).

## ESTUDIOS Y ENSAYOS «*IN SITU*»

### Presencia de sales solubles

La presencia de sales solubles puede obedecer a la composición mineralógica de la roca, la circulación de aguas freáticas, la absorción del agua de lluvia y la humedad originada por la presencia de organismos. Las más perjudiciales son los sulfatos, nitratos, cloruros y oxalatos. Pueden cristalizar en el interior de la roca (poros) o en la superficie formando eflorescencias. El aumento de volumen experimentado en su cristalización puede producir importantes tensiones de ruptura.

Para detectar estas sales y medir su concentración se utiliza la aplicación directa de apósitos de celulosa sobre la superficie de la roca (Fig. 1 y 2).

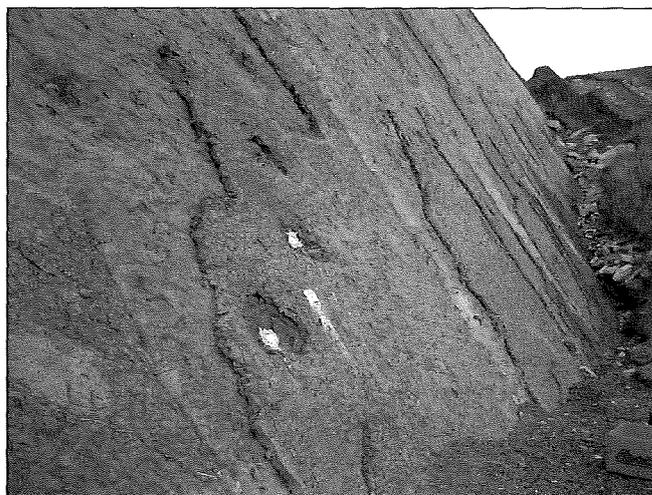


FIGURA 1. Pared de Fumanya sur donde pueden verse algunos de los apósitos aplicados directamente sobre la roca.



FIGURA 2. Apósito colocado en el interior de una icnita.

En las zonas húmedas fue controlado también el valor del pH (Fig. 3).

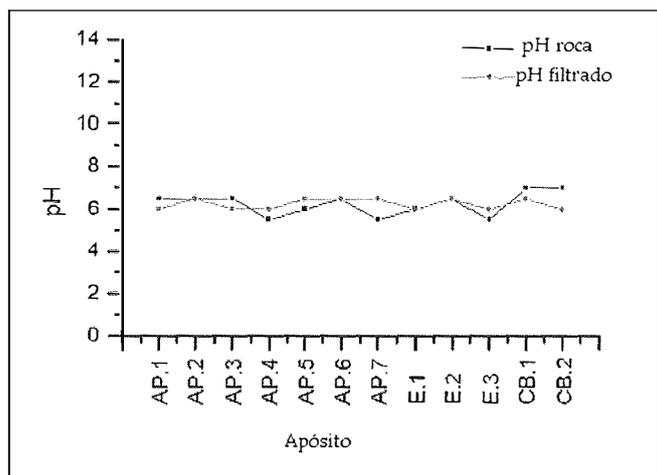


FIGURA 3. Gráfico del pH de la roca y del filtrado.

|    | AP-1  | AP-2  | AP-3  | AP-4  | AP-5  | AP-6  | AP-7  | E-1   | E-2   | AE-3  | CB-1  | CB-2  |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| mS | 171.2 | 145.1 | 136.0 | 220.0 | 352.0 | 260.0 | 194.7 | 249.0 | 186.0 | 235.0 | 230.0 | 240.0 |

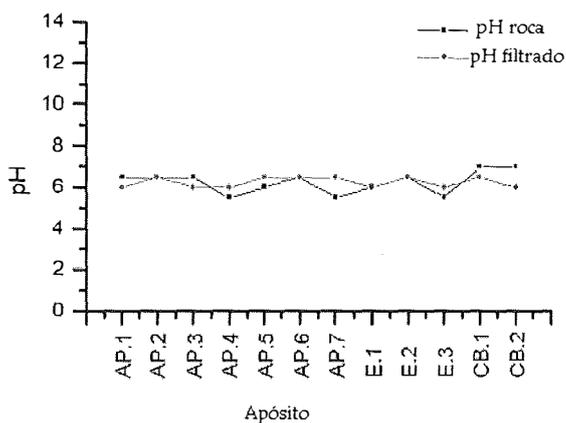


FIGURA 4. Valores de la conductividad eléctrica medida en los apósitos.

La conductividad eléctrica ha sido controlada en el filtrado realizado a partir de los apósitos. Se supone que éste ha absorbido una cantidad de sales solubles. La conductividad eléctrica da idea de la cantidad de sales absorbidas. Un valor superior a 250 mS indica la necesidad de una eliminación de sales previa a toda intervención con productos (Fig. 4).

El análisis de sales solubles de la roca muestra que solamente la presencia de sulfato es significativa.

| Muestra | mg Cl / g muestra | mg NO <sub>2</sub> / g muestra | mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / g muestra | mg NO <sub>3</sub> / g muestra |
|---------|-------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| AP1     | <1                | <1                             | 0.2  | <1                             |
| AP3     | <1                | <1                             | 0.3  | <1                             |
| AP5     | <1                | <1                             | 1.4  | <1                             |

A pesar de que los yacimientos de icnitas se hallan en una zona muy inestable las formas propias de alteración son muy limitadas y están localizadas en las fracturas. La principal causa de alteración es la circulación de agua y la acumulación de sales solubles.

El agua de escorrentía evita la fijación de pátinas biogénicas sobre la superficie de la roca. Ello deja la roca desprotegida frente los agentes externos de alteración.

Las alteraciones de la roca han sido recogidas en los correspondientes mapas (Fig. 5).

### Pruebas de consolidación e hidrofugación

De entre los productos escogidos para ser ensayados en el laboratorio, han sido seleccionados un consolidante y un hidrofugante, los cuales han sido aplicados «in situ» sobre tres icnita, dos de la zona de Tumí y una de Fumanya sur, en la misma icnita en que se había aplicado un apósito para la extracción de sales solubles.. El control de su comportamiento nos permitirá compararlo con los datos obtenidos en el laboratorio (Fig. 6 y 7).

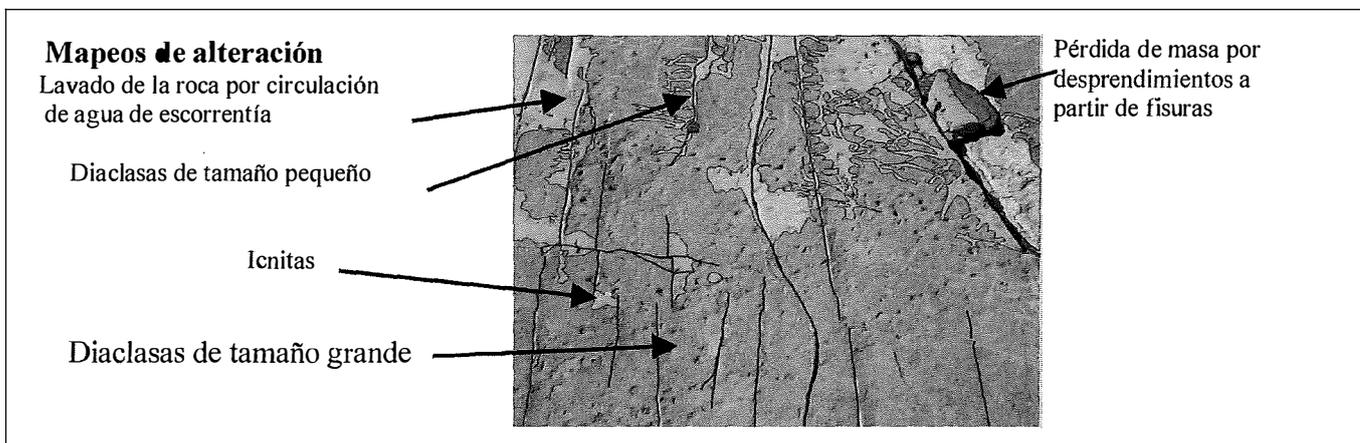


FIGURA 5. Mapa de las principales alteraciones de la roca.

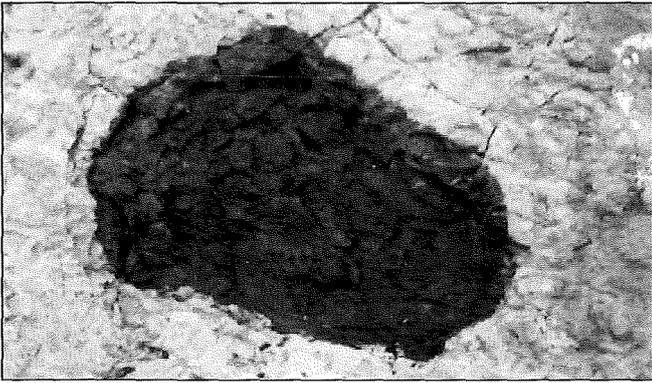


FIGURA 6. Estado de conservación de la icnita en el momento de aplicar, en noviembre de 2003, el consolidante (día 12) y el hidrofugante (día 28).



FIGURA 7. La misma huella en el mes de mayo de 2004.

En la parte superior derecha se ve una pérdida de masa por desprendimiento de la roca. En la parte interior, donde únicamente existen micro fisuras la acción del consolidante y del hidrofugante es más eficaz i se han conservado mejor las características iniciales.

## COMENTARIO

Si las fisuras son relativamente grandes los productos aplicados no detienen la degradación del material. En este caso es necesario sellar estas fisuras con productos más resistentes e, incluso por medios mecánicos (anclajes). En el caso de micro fisuras los resultados han sido más gratificantes.

Con todo, el diagnóstico final se ha realizado teniendo en cuenta todos los datos elaborados («in situ» y en el laboratorio). Nuestros datos muestran la efectividad de los métodos de conservación tradicionales aplicados a huellas de dinosaurio afectadas por procesos severos de degradación.

## REFERENCIAS

- Rosell, J., Linares, R., Llompart, C. (2001). Revista Española de Paleontología 14 (1-2), 47-56.  
 Schulp, A., Brokx, W. (1999). Ichnos 6 (4), 239-250.  
 Vila, B., Oms, O., Galobart, A. (2004). Geotemas 6(5), 75-78.

# Aplicación de la extracción secuencial y difracción de rayos X diferencial a la caracterización mineralógica de suelos ácidos en el yacimiento de San Miguel (Huelva)

A. ALVARO, F. VELASCO

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, 48940 Lejona (Vizcaya)

## INTRODUCCIÓN

A partir de las aguas ácidas generadas por la oxidación de mineralizaciones con piritita se forma una gran variedad de minerales secundarios y eflorescencias ricas en Fe, generalmente compuestas por sulfatos solubles o en forma de precipitados ferruginosos. Estos últimos están constituidos por óxidos, oxihidróxidos e hidroxisulfatos de baja cristalinidad (e.j. schwertmannita, ferrihidrita) difíciles de caracterizar mediante difracción de rayos X convencional. Esta dificultad es aun mayor cuando se encuentran asociados a otros minerales bien cristalizados, tal como la hidronio-jarosita, apareciendo sus picos de difracción confundidos en el ruido de fondo del espectro (Bigham y Nordstrom, 2000). Todo esto hace que la identificación mineralógica requiera la aplicación de técnicas especiales.

## SUELOS ÁCIDOS EN EL ÁREA MINERA DE SAN MIGUEL

El yacimiento de sulfuros masivos de San Miguel se sitúa en la parte NE de la Faja Pirítica Ibérica. La mineralización primaria consiste principalmente en piritita y cantidades subordinadas de calcopiritita, esfalerita y galena. Sobre esta mineralización y el stockwork se sitúa un gossan de unos 12 metros de potencia. En San Miguel, como en la mayoría de las áreas mineras de la Faja Pirítica, la alteración de los sulfuros ha dado lugar a un importante desarrollo de suelos ácidos. Un claro ejemplo se observa en la antigua corta, donde estos suelos se distribuyen en tres zonas diferentes: zona «proximal» respecto a los focos de piritita, con suelos ricos en eflorescencias blancas; zona «intermedia» de colores amarillentos desarrollada en las grietas de los suelos desecados; y una zona «distal» con barros marrones y precipitados ferruginosos ocreos (del tipo «yellowboy»), localizados en charcos desecados. La mineralogía de estas tres zonas se ha determinado utilizando métodos tradicionales (XRD y SEM-EDS) junto a análisis espectrales basados en la espectrometría SWIR con PIMA.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de las asociaciones minerales secundarias distribuidas en las zonas descritas, aplicando el método de extracción secuencial e identificación mediante difracción de rayos X diferencial (DXRD) (Schulze, 1994). El procedimiento incluye una secuencia de extracción con siete etapas o ataques químicos selectivos (Dold, 2003) combinada con análisis por difracción de rayos X diferencial. A la secuencia de extracción de Dold (2003) se han incorporado algunas modificaciones para optimizar el proceso: 1) aumento de la cantidad de muestra de partida, 2) separación de una porción de residuo tras cada ataque para su posterior análisis, 3) HNO<sub>3</sub> para la eliminación de los sulfuros primarios y 4) eliminación de la última etapa de disolución de la fracción residual.

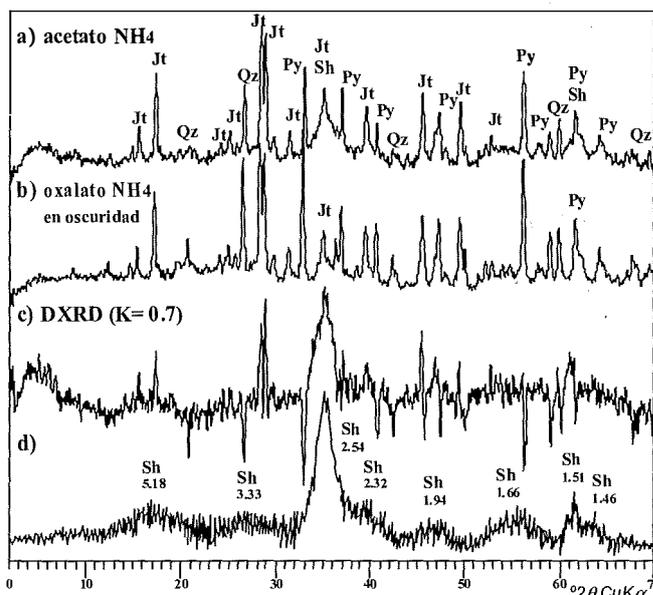


FIGURA 1. Difractogramas del precipitado ferruginoso F134 tras (a) ataque con acetato NH<sub>4</sub> (etapa 2); (b) ataque con oxalato NH<sub>4</sub> en oscuridad (etapa 3). En (c) se muestra el espectro de difracción diferencial (a-b), identificado como schwertmannita; (d) schwertmannita de Bigham y Nordstrom (2000). Jt=hidronio-jarosita, Py=pirita, Sh=schwertmannita, Qz=cuarzo.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las fracciones obtenidas tras los ataques químicos son: 1) fracción soluble en agua, 2) fracción intercambiable, 3) oxyhidróxidos de Fe<sup>3+</sup>, 4) óxidos de Fe<sup>3+</sup>, 5) sulfuros secundarios de Cu, 6) sulfuros primarios y 7) fracción residual. La recuperación de la fracción sólida de las disoluciones se realiza mediante filtrado de las mismas y posterior secado a temperatura ambiente, tras lo cual, parte del residuo sólido se separa antes de someterlo a la acción del siguiente reactivo.

Se han analizado por XRD todas las muestras no tratadas y la fracción separada después de cada extracción. Para obtener los espectros de DXRD se restan los difractogramas de todas las muestra, antes y después de cada ataque, mediante el software X'Pert High Score, y se determina su mineralogía. En todos los casos, es necesario aplicar un factor de corrección (k) para prevenir la formación de picos espurios en el espectro de DXRD.

## RESULTADOS

Todas las muestras de suelos analizadas exhiben una mineralogía mayoritariamente soluble en H<sub>2</sub>O en la primera etapa de extracción, formada por sulfatos hidratados de Fe, Mg y Al (eflorescencias). A continuación, en la segunda extracción (adición de acetato NH<sub>4</sub>) se descarta la aparición de calcita. La presencia de óxidos de Fe<sup>3+</sup> pobremente cristalinos (schwertmannita) se ha puesto de manifiesto durante el tercer ataque (Fig.1), tratamiento con oxalato NH<sub>4</sub> en oscuridad, que tiene por objeto separar estos precipitados de baja cristalinidad de los más cristalinos (ferrihidrita de 6 líneas, goethita y hematites). Con esta extracción se logra la casi completa disolución de la schwertmannita (alcanza su total disolución en la etapa 4). Esta etapa, dirigida a la eliminación de jarosita y óxidos más cristalinos consiste en la adición de oxalato NH<sub>4</sub> a 80°C, que consigue la disolución total de hidronio-jarosita. Esta fase, relativamente abundante en algunas muestras, comienza a disolverse en el paso anterior, siguiendo un comportamiento ya sugerido por Dold (2003). El quinto ataque, adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que está dirigido a eliminar los sulfuros secundarios de Cu, no ofrece ningún rendimiento, descartando la presencia de estas fases. Finalmente, con la desaparición de la pirita detrítica

tras el ataque con HNO<sub>3</sub> de la última etapa, resulta un residuo final fundamentalmente silicatado.

En resumen, del análisis combinado de XRD y DXRD se concluye que los suelos ácidos ricos en eflorescencias localizados en las zonas proximales a los afloramientos de pirita, están compuestos mayoritariamente por rozenita, szomolnokita, hexahidrita y halotrichita, junto con una parte importante de minerales detríticos (40-50%, principalmente pirita, con cantidades menores de cuarzo, clorita, moscovita y caolinita). Por otra parte, las muestras de las zonas intermedias están mayoritariamente constituidas por sulfatos hidratados de Fe (hasta el 75%), como copiapita y coquimbita con cantidades menores de detríticos. Asimismo, los barros marrones y los precipitados ferruginosos de los suelos y charcos más distales respecto a los focos ácidos (afloramientos de pirita) están compuestos mayoritariamente (hasta el 70%) por hidronio-jarosita y schwertmannita. Además, en estas zonas se han identificado otros sulfatos de Mg, Fe y Al en cantidades variables (pickeringita, botriogeno, hexahidrita, alunogeno, copiapita y butlerita).

Se confirma por tanto que la DXRD combinada con ataques selectivos es una herramienta eficaz para la detección de minerales de muy baja cristalinidad o en escasa proporción. Este método es muy útil para caracterizar mezclas complejas de minerales, tales como las que se encuentran en los suelos ácidos y zonas afectadas por el drenaje ácido de mina.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con el proyecto CICYT BTE-2000-0161-C02 y ha contado con la ayuda de una Beca para Formación de Investigadores (Gobierno Vasco).

## REFERENCIAS

- Bigham J. M. y Nordstrom D. K. (2000). In: Alpers et al (eds) Sulfate Minerals, ed. Ribbe, Rev. Min. Geoch., vol 40, Min. Soc. Amer, pp. 351-403.
- Dold, B. (2003). Journal of Geochemical Exploration, vol 80, pp. 55-68.
- Schulze D. G. (1994). In: Quantitative Methods in Soil Mineralogy, ed. J. M. Bartels, Cap. 13, pp. 412-429. Soil Science Society of America.

# Tratamientos térmicos en las arcillas de Valentín (Murcia)

R. ARANA CASTILLO, A. ALÍAS LINARES, M.S. MILÁ OTERO

*Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo, 30100 Espinardo-Murcia. E-mail: rafarana@um.es*

La comarca de Valentín produce un barro cocido de excelente calidad con un mercado creciente tanto a escala nacional como por el ritmo de sus exportaciones. La materia prima está formada por margas arcillosas y arcillas con intercalaciones de calizas detríticas y abundante microfauna (globigerinas, rotalíporas, patellinas, globigerinoides, etc.) del Albiense superior, perteneciente al Prebético meridional. Se extiende ampliamente desde Valentín a la Sierra de la Puerta, en la que existen importantes explotaciones de rocas ornamentales.

En este trabajo se realiza un estudio de los diferentes cambios de fase que se producen tras la cocción de la materia prima utilizada en la fabricación de barro cocido a diferentes temperaturas y tiempos de cocción. El seguimiento se realiza a través de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Se han preparado dos tipos de barro, uno de elaboración tradicional (Rubio 1) y otro de elaboración industrial (Rubio 2), en forma de placas de aproximadamente 10 cm de largo, 2 cm de ancho y 1 cm de grosor para realizar con ellas las pruebas experimentales de cocción.

Obtenidas las probetas, se dejan secar varios días para eliminar su contenido de humedad y después se sometieron a calentamiento a 1000 °C variando los tiempos desde 5, 6, 7, 8, 24, 48, 72, 96 y 120 horas. Para la cocción de las probetas se ha utilizado un horno eléctrico modelo Nabertherm More AT 30-3000 °C con controlador P 320.

Posteriormente las muestras Rubio 1 y Rubio 2 se han calentado también a 1050 y 1100 °C durante 3 horas para encontrar posibles cambios mineralógicos.

La composición mineralógica de las placas cerámicas se estudió con un difractómetro Philips X'Pert. Las evaluaciones de las fases presentes se han realizado mediante el paquete de programas X'Pert Graphics & Identify, perteneciente al software del equipo, que incluye además la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

El estudio por microscopía electrónica de barrido se ha utilizado para el reconocimiento de las microestructuras de la cerámica y la caracterización química de las fases minerales producidas. El reconocimiento de microestructuras permite una aproximación a la temperatura de cocción de las cerámicas. Con el incremento de

temperatura las arcillas y partículas no plásticas sufren una serie de transformaciones que provocan una microestructura determinada para las cerámicas resultantes. Para ello se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido JEOL-6100. Las muestras se han preparado a partir de una fractura fresca de las probetas cocidas y se han montado sobre un portamuestras mediante cinta de carbón y recubiertas de carbono.

## DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como se observa en la figura 1, las fases presentes en el barro que constituye la materia prima de la industria cerámica de Valentín son mayoritariamente cuarzo y calcita, además de feldespatos y filosilicatos (moscovita y clorita). Los dos tipos de barro utilizados (de elaboración tradicional e industrial) han dado los mismos resultados. Existen dos áreas principales de extracción en esta comarca (Partida de Las Músicas y Lomas del Cementerio) y los materiales difieren ligeramente en el contenido en cuarzo y carbonatos, por lo que se efectúa una mezcla de los mismos para conseguir el contenido necesario en estos componentes.

Durante el proceso de cocción a 1000 °C se producen una serie de cambios de fases que varían según el tiempo de calentamiento. Así, tras una cocción de cinco horas a 1000 °C desaparecen totalmente calcita, micas y clorita, originándose wollastonita, gehlenita, piroxeno de tipo enstatita, hematites y plagioclasa sodocálcica. El cuarzo, tras su transformación a 573 °C, queda en la muestra como cuarzo de baja y aparentemente es la fase mayoritaria seguida de gehlenita y piroxeno. En las sucesivas cocciones (6, 7 y 8 horas) se va observando un aumento de gehlenita, piroxeno y feldespato, así como un leve descenso del cuarzo. En los diagramas de las cocciones realizadas a 24, 48 y 72 horas se observa como la gehlenita, el piroxeno y el feldespato van aumentando su concentración, pasando este último a un término próximo a anortita. Además se observan que la gehlenita es la fase mayoritaria en todos los diagramas pero conforme se deja más tiempo a 1000 °C, a partir de 72 horas, se observa que el piroxeno va aumentando su concentración llegando a ser la fase más abundante. No se ha detectado la presencia de minerales de tipo espinela, que generalmente se forman tras la destrucción

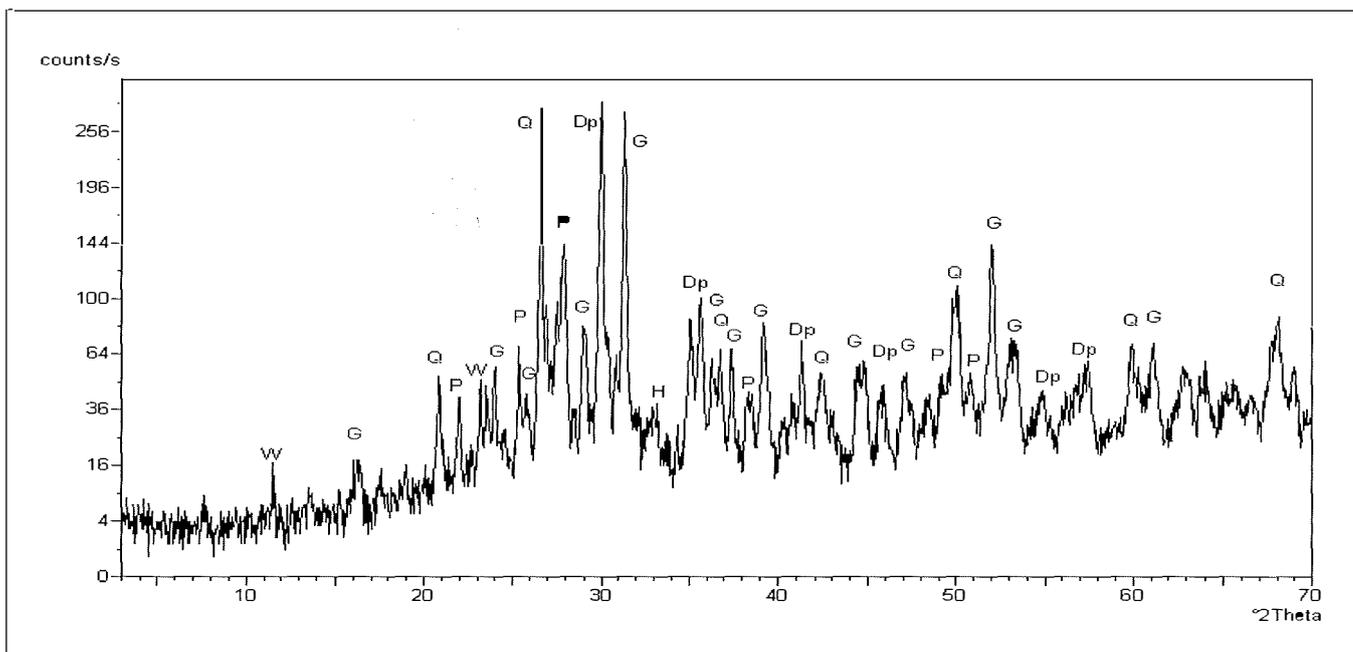


FIGURA 1. Difractograma de polvo de la materia prima cocida durante 5 horas donde se observan las reflexiones correspondientes a cuarzo (Q), gehlenita (G), diópsido (Dp), plagioclasa (P), hematites (H) y wollastonita (W).

de la red de los filosilicatos y tampoco la de mullita (Jordan y Sanfeliu, 2000; Jordan et al., 1999).

### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En el estudio mediante esta técnica se comprueba la presencia de las fases identificadas por difracción de

rayos X, con un marcado predominio de wollastonita, cuarzo y hematites.

### REFERENCIAS

Jordan, M.M.; Boix, A. y Montoliu, T. (1999). Intern. Ceram., 6, 25-29.  
 Jordan, M.M. y Sanfeliu, T. (2000). Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 23, 27-35.

# Las colecciones de muestras de yacimientos minerales y mineralizaciones tipo del IGME

A. ARRIBAS (1), I. ARRIBAS (1), J. LOCUTURA (2), E. BOIXEREU (2), C. FERNÁNDEZ-LEYVA (2)

(1) ETS. Ingenieros de Minas, Universidad Politécnica, Ríos Rosas 19, 28003 Madrid.

(2) Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas 23, 28003 Madrid.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayoría de las minas españolas permanecen cerradas y sus labores son prácticamente inaccesibles. Ante la imposibilidad de la toma de nuevos ejemplares para su estudio y caracterización, las colecciones de muestras de yacimientos minerales y mineralizaciones tipo que posee el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) adquieren un gran valor. Tales colecciones son fruto de las dilatadas investigaciones geológicas y de los trabajos realizados por este organismo, así como de donaciones e intercambios con entidades públicas y privadas. Entre estas donaciones, destaca, por su grandísimo valor, diversidad, carácter global y por corresponder a las mineralizaciones más importantes de España y de grandes yacimientos u holotipos mundiales la *Colección del Dr. A. Arribas*.

Dentro de la línea de Investigación y Conocimiento de los Recursos Minerales, el IGME está realizando la ordenación y catalogación de las colecciones que hasta el momento posee, a fin de poner a disposición de la comunidad científica y técnica, y del usuario interesado, la valiosa información que encierran tales colecciones: muestras de mano (mineralizaciones y rocas encajantes), probetas pulidas, láminas delgadas, así como la información documental y técnica derivada del estudio de cada muestra.

## LAS COLECCIONES DE MUESTRAS DE YACIMIENTOS MINERALES Y MINERALIZACIONES TIPO DEL IGME

Las diferentes colecciones que posee el IGME han sido agrupadas según su origen de procedencia, siendo éstas las siguientes:

### — La Colección del Dr Antonio Arribas Moreno

Fruto de su dilatada actividad científica y docente, durante más de 60 años el Dr. Arribas ha ido recopilando muestras de las mineralizaciones que ha visitado y estudiado en los cinco continentes. La mayoría son muestras de mano y testigos de sondeos, de las que de un buen número de ellas se han elaborado ya láminas

delgadas y probetas pulidas. La colección, cedida al IGME por acta notarial con fecha 9 de Marzo de 1992, se organiza en dos partes principales, atendiendo a su procedencia:

- Muestras de mineralizaciones españolas, agrupadas por regiones, y dentro de éstas, por yacimientos o indicios minerales.
- Muestras internacionales, correspondientes a grandes yacimientos u holotipos mundiales que están siendo clasificadas por países y, dentro de cada uno de ellos, por yacimientos.

Con más de 20.000 ejemplares de las mineralizaciones más representativas de todos los continentes, este archivo será, sin lugar a dudas, una de las colecciones de muestras de yacimientos más importantes a escala internacional.

### — Otras colecciones del IGME

A lo largo de su existencia, y especialmente durante los años 70 y 80, se llevaron a cabo en el IGME gran cantidad de estudios en el ámbito de los Recursos Minerales, generando un importante volumen de muestras de yacimientos y mineralizaciones tipo, así como información documental derivada del estudio de las mismas. Entre ellas podemos destacar:

- (a) El *Archivo de Muestras del Mapa Metalogenético* es una de las colecciones de mayor valor científico que posee el IGME, resultado de los trabajos de metalogenia y cartografía metalogenética desarrollados sistemáticamente por este organismo. Representa el testimonio del potencial minero del territorio español y de su diversidad, debido a la amplitud geográfica de las actuaciones del IGME en este campo. Las muestras de este archivo, gran parte de ellas estudiadas y caracterizadas, ofrecen un amplio espectro de las mineralizaciones españolas, indicios mineros y yacimientos minerales, muchos de ellos hoy totalmente inaccesibles.
- (b) La *Modelización de Yacimientos*, actividad desarrollada por el IGME con una fuerte componente I+D en paralelo a la realización de la cartografía metalogenética, ha supuesto una revolución con-

Archivo Metalogénico IGME

Instituto Geológico y Minero de España

ARCHIVO MUESTRAS METALOGÉNÉTICOS

|   |                           |                               |                        |
|---|---------------------------|-------------------------------|------------------------|
| <b>YACIMIENTO/INDICIO</b><br>Mina Guillermina | <b>INDICIO Nº</b><br>83   | <b>COORD. X-UTM</b><br>69570  | <b>SUSTANCIA</b><br>Sn |
| <b>PROVINCIA</b><br>Cáceres                   | <b>HOJA 200.000</b><br>43 | <b>COORD. Y-UTM</b><br>444638 |                        |
| <b>LOCALIDAD</b><br>Perales del Puerto        | <b>HOJA 50.000</b><br>569 |                               |                        |

|   |                        |  |   |   |  |
|---|------------------------|--|---|---|--|
| <b>NUMERACIÓN MUESTRA</b><br>43-83-1            | <b>TIPO DE MUESTRA</b> | <input checked="" type="checkbox"/> <b>MUESTRA DE MANO</b> | <input checked="" type="checkbox"/> <b>LÁMINA DELGADA</b>   | <input checked="" type="checkbox"/> <b>PROBETA PULIDA</b> | <b>MINERALES PRINCIPALES</b><br>Aisenopinita, casiterita, cuarzo |
| <b>UBICACIÓN LABORATORIO</b><br>45-23           |                        | <input type="checkbox"/> <b>OTROS TIPOS</b>                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>ANÁLISIS QUÍMICO</b> |   |  |
| <b>LITOLOGÍA</b><br>Granito biotítico porfídico |                        |  | <b>OBSERVACIONES</b><br>Muestra tomada de escombrera        |   |  |
| <b>MORFOLOGÍA</b><br>Floriana N75E/85N          |                        |  |   |   |  |

FIGURA 1. Ejemplo de la base de datos del Archivo de Muestras del Mapa Metalogénico.

ceptual que ha influido de forma notable en los programas de exploración minera. Su utilización ha optimizado la resolución de otras técnicas de exploración, promoviendo un enfoque pluridisciplinar en la investigación del potencial minero del territorio. Así, tenemos los ejemplos de la modelización del yacimientos de Pb-Zn de San José de Legorreta, el metalotecto de Pb- Zn de la Caliza de Vegadeo, el Fe del Complejo Urganiano, etc.

(c) Además de las labores infraestructurales, el IGME ha realizado prospecciones en amplias áreas, generalmente desarrolladas dentro de las *Reservas del Estado*, generando un importante volumen de muestras de diversa naturaleza.

## METODOLOGÍA DESARROLLADA

Para alcanzar los objetivos propuestos, se está siguiendo la siguiente metodología:

- Catalogación, ordenación y estructuración de las diversas colecciones de muestras de metalogenia.
- Recopilación de la información de proyectos o bibliográfica relativa a las muestras existentes.
- Estudio metalogénico (mineralógico y geoquímico) de las muestras sin información.
- Elaboración de fichas y creación de una base de datos de las diversas colecciones, para facilitar su difusión y consulta (Fig. 1).
- Mantenimiento, desarrollo y gestión de las colecciones.

# Estudio nanoscópico del crecimiento epitaxial de BaCrO<sub>4</sub> sobre la superficie (001) de la barita

J. M. ASTILLEROS (1), A. SHTUKENBERG (2), A. PUTNIS (3)

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

(2) Crystallography Department, St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, 199034 St. Petersburg. Rusia.

(3) Institut für Mineralogie, Universität Münster, Corrensstraße 24. D-48149 Münster. Alemania.

Las estructuras heteroepitaxiales (la heteroepitaxia se define como el crecimiento epitaxial de un material sobre un sustrato de diferente composición) se utilizan frecuentemente para la fabricación de numerosos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. La mayoría de las investigaciones realizadas en este campo se restringen al estudio de sustancias, generalmente óxidos, metales y materiales semiconductores, crecidas mediante el método MBE (molecular beam epitaxy). Debido a su menor interés tecnológico, este tipo de estudios es bastante poco frecuente en el caso de estructuras generadas a partir de soluciones acuosas. Sin embargo, el crecimiento heteroepitaxial a partir de soluciones acuosas es un proceso que se observa frecuentemente tanto en la naturaleza como en el laboratorio cuando el crecimiento tiene lugar a partir de soluciones acuosas multicomponentes. Esto es lo que ocurre durante la formación de zonados composicionales y oscilatorios. Dichos zonados pueden considerarse como heteroepitaxias, ya que implica el crecimiento de una sustancia sobre un sustrato que posee una estructura cristalina idéntica pero distinta composición química y diferentes parámetros de red. Por tanto, la comprensión de los procesos y parámetros físicos que determinan la formación de estructuras heteroepitaxiales resulta fundamental para, a su vez, comprender la formación de zonados y otras estructuras generadas durante la cristalización en sistemas solución sólida solución acuosa (SS – SA) (Astilleros et al., 2003).

En este trabajo se aborda el estudio del crecimiento heteroepitaxial en sistemas SS – SA considerando únicamente los procesos que tienen lugar durante el crecimiento de uno de los términos finales puros de la solución sólida directamente sobre el otro término, que actúa como sustrato. Los experimentos se realizaron en el sistema BaCrO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, siendo el sustrato la superficie (001) de la barita (BaSO<sub>4</sub>). Sobre este sustrato se creció hashemita (BaCrO<sub>4</sub>) a partir de soluciones acuosas sobresaturadas. Ambos compuestos son ortorrómbicos (grupo espacial *Pnma*) y forman una solución sólida completa e ideal. Tanto sus productos de solubilidad ( $K_{sp, \text{barita}} = 10^{-9,98}$ ;  $K_{sp, \text{Hashemite}}$ )

como sus parámetros de red son similares. Los experimentos de crecimiento se realizaron a 25° C en una celda de fluidos acoplada a un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments, modelo Multimode). Las imágenes se tomaron en modo de contacto. Las soluciones de crecimiento utilizadas se prepararon por mezcla de soluciones de BaCl<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Con el fin de evitar el equilibrio solución acuosa – sustrato se inyectó solución nueva a intervalos aproximados de 1 minuto.

En todos los experimentos realizados se observó el crecimiento de hashemita sobre barita. A bajas sobresaturaciones el crecimiento se produce únicamente por avance lateral de escalones generados previamente al exfoliar la muestra. Sin embargo, cuando la sobresaturación se incrementa ligeramente aparecen núcleos de hashemita que se expanden rápidamente sobre la superficie (001) de la barita hasta cubrirla por completo. Una vez formada esta primera capa, el crecimiento se detiene por completo siendo necesario un incremento en la sobresaturación para observar de nuevo el crecimiento. En contraste con la primera capa, los nuevos núcleos no se forman aleatoriamente sobre el sustrato sino que lo hacen preferentemente en determinadas áreas, especialmente sobre los bordes de los escalones. Estos nuevos núcleos y los formados en capas sucesivas crecen a mucha menor velocidad que aquellos inicialmente formados sobre la superficie de la barita. Por otra parte, la siguiente generación de núcleos crece más fácilmente en áreas formadas por dos o más capas de hashemita, es decir, sobre los bordes de los escalones y núcleos preexistentes. Como consecuencia, la superficie se vuelve mucho más rugosa (Fig. 1). Este comportamiento difiere sensiblemente al observado en el sistema SrSO<sub>4</sub>–BaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O (Sánchez Pastor et al., 2005) donde los núcleos de SrSO<sub>4</sub> crecen con dificultad sobre la superficie de la barita.

El proceso descrito corresponde al modo de crecimiento epitaxial conocido como de Stanski-Krastanov, observado frecuentemente en materiales semiconductores y metales; siendo ésta, sin embargo, la primera vez que se observa en sistemas acuosos.

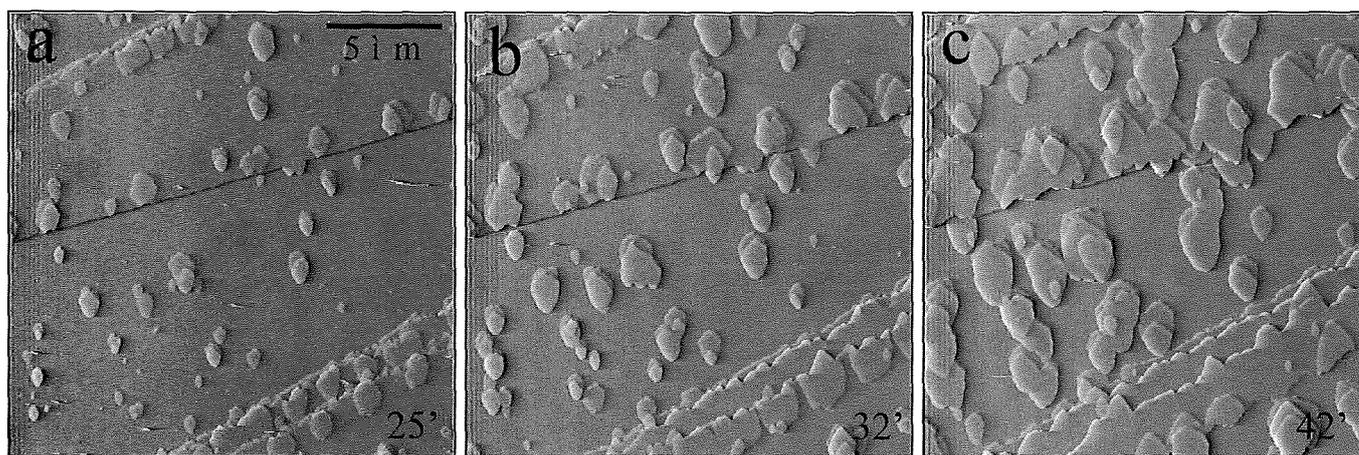


FIGURA 1. Crecimiento de  $BaCrO_4$  sobre la superficie (001) de la barita ( $BaSO_4$ ). Después de formarse una primera capa de hashemita, aparecen numerosos núcleos sobre toda la superficie. La siguiente generación de núcleos se forman preferentemente sobre los núcleos preexistentes. La sobresaturación con respecto a hashemita es de  $\ln\beta \approx 2,16$  ( $\beta = [CrO_4^{2-}][Ba^{2+}]/Ksp_{hashemita}$ ). Las cifras indican el tiempo transcurrido después de inyectar la solución de crecimiento.

## REFERENCIAS

Astilleros, J.M.; Pina, C. M.; Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2003). Nanoscale growth of solids crystallising from

multicomponent aqueous solutions. *Surface Science*, 545, L767-L773.  
 Sánchez Pastor, N; Pina, C.M.; Astilleros, J.M.; Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2005). *Surface Science*, 581 (2-3), 225-235.

# Las «calizas de cemento» de Vallcebre (Pirineo Oriental): estudios para la conservación de las huellas de Titanosáuridos

M. BADIA (1), J.L. PRADA (2), A. ALVAREZ (1), O. OMS (1)

(1) Dep. de Geología. Universidad Autónoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallés)

(2) Escola de Restauració de Bens Culturals de la Generalitat de Catalunya. Barcelona

## INTRODUCCIÓN

Sobre el Cretácico superior del sinclinal de Vallcebre (Barcelona) descansa un nivel de margo calizas de color azul blanquecino, de unos 5 m de potencia, que, en terminología minera, se conoce como «nivel de los cementos», donde se pueden observar miles de icnitas de dinosaurios, puestas en evidencia por las labores mineras de la zona. (Oms et al. (en prep.); Rosell et al., 2001).

En orden a la conservación de estas icnitas han sido realizados en el laboratorio una serie de ensayos y análisis para caracterizar estos materiales y definir las posibles intervenciones en el propio yacimiento. Para ello se ha estudiado material procedente de diversas localidades.

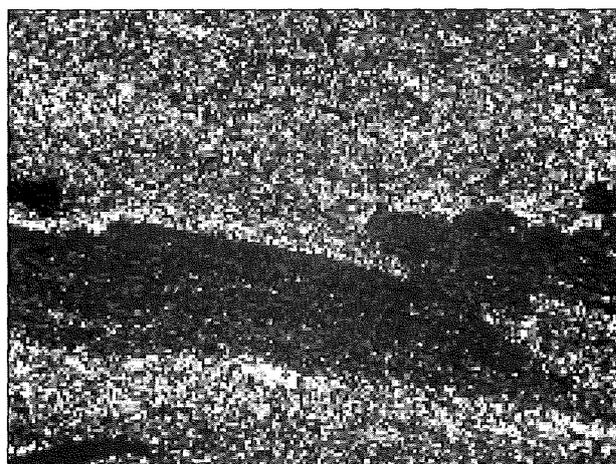


FIGURA 1. Microfotografía NC 50x.

| Estudios y ensayos   |                       | Localidad   |               |
|----------------------|-----------------------|-------------|---------------|
|                      |                       | Fumanya Sur | Mina Esquirol |
| Caracterización      | Difracción de Rayos X | X           | X             |
|                      | Análisis Petrológico  | X           | -             |
| Propiedades hídricas | Análisis Químico      | X           | -             |
|                      | Absorción al vacío    | X           | X             |
|                      | Desorción             | X           | X             |
|                      | Capilaridad           | X           | X             |
|                      | Hinchamiento          | X           | X             |

## ESTUDIOS Y ENSAYOS EN EL LABORATORIO

### Análisis petrológico

#### Fumanya sur

Calcsiltita de grano muy fino (micrita) y matriz muy arcillosa. Laminación marcada por la acumulación de arcilla en determinados niveles estratigráficos tectónicamente deformados. A ambos lados de estas bandas arcillosas la calcita aparece recrystalizada (Fig. 1). Presencia de materia orgánica más o menos carbonizada. Cuarzo de origen detrítico. Granos de pirita más o menos oxidada (Fig. 2).

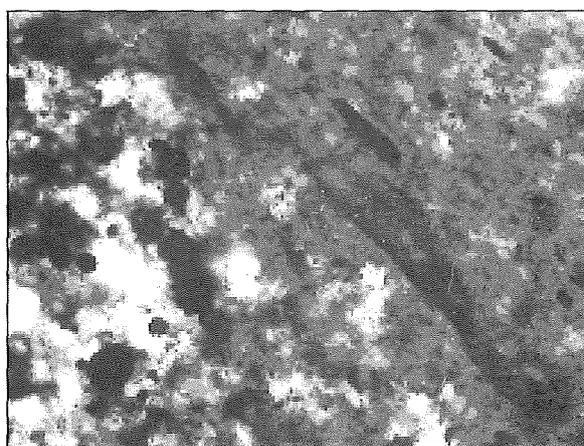


FIGURA 2. Microfotografía NC 500x.

*Mina Esquirol*

Calcsiltita muy parecida a la anterior con menor cantidad de arcilla i con más cantidad de cuarzo de origen detrítico. Restos orgánicos fosilizados mezclados con materia orgánica (Fig. 3) y con pirita alterada a óxidos de hierro (Fig. 4). No aparecen destacados los niveles sedimentarios. La roca ha soportado fases de plegamiento tectónico.

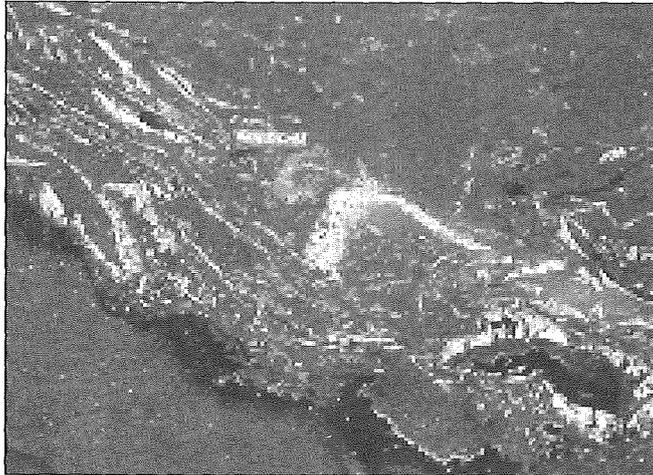


FIGURA 3. Microfotografía NC 50x.

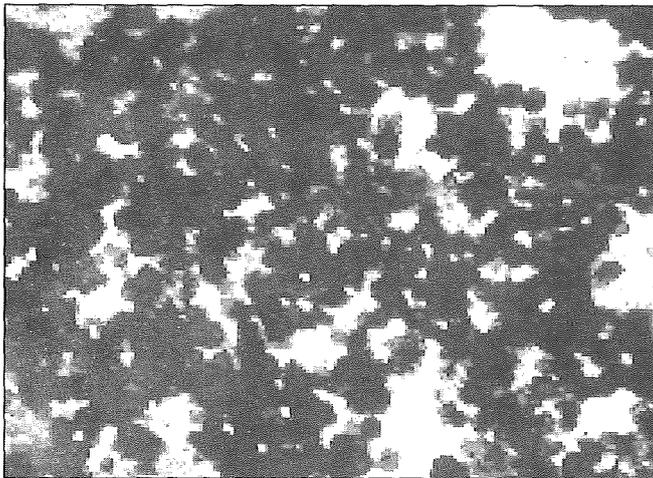


FIGURA 4. Microfotografía NC 500x.

**Difracción de Rayos X**

Las cuatro muestras analizadas provienen de Fumanya sur y han sido tomadas en el interior de los planos de fractura de la roca. Respecto la laminación

de la roca existen dos planos de fractura: uno paralelo o subparalelo a la laminación y otro transversal. En los primeros la facturación es muy fácil. Estos planos coinciden con niveles relativamente abundantes en materia orgánica con presencia de pátinas y costras muy finas (<1 mm) de color blanco. También se observan pequeños nódulos (<2 mm) de color marrón, seguramente de limonita o goehtita. Los planos transversales de fractura no contienen materia orgánica. Los correspondientes diagramas se muestran en la figura 5.

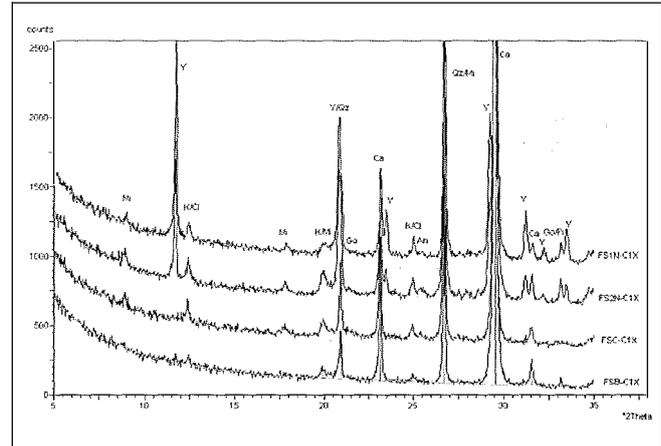


FIGURA 5. Difractogramas.

Los minerales identificados figuran en la tabla siguiente.

**Propiedades hídricas**

El comportamiento de la roca frente la acción del agua es muy importante en orden a determinar los procesos de conservación y restauración de las icnitas.

*Absorción al vacío*

En un recipiente cerrado herméticamente se mantiene una presión de 0.001 mbar durante 24 horas para forzar la salida de aire atrapado en la porosidad. Se utilizan probetas cúbicas de 5 cm de arista (Fig. 6). Los valores promedio de todas las muestras analizadas, para la zona de Fumanya sur son. WS (% de agua absorbida) 1,26;  $D_{ap}$  (densidad aparente) 2.61;  $D_{re}$  (densidad real hidrostática) 2.70;  $N_o$  (porosidad accesible) 3.27.

|            | Calcita (Ca) | Cuarzo (Qz) | Yeso (Y) | Caolinita/clorita (K/Cl) | Micas (Mi) | Goehtita (Go) | Anhidrita (An) | Pirita (Pi) |
|------------|--------------|-------------|----------|--------------------------|------------|---------------|----------------|-------------|
| FS B       | +            | +           | +        | +                        | +          | +             | +              | +           |
| FS C       | +            | +           | +        | +                        | +          |               | +              |             |
| FS Nivel 1 | +            | +           | +        | +                        | +          | +             | +              | +           |
| FS nivel 2 | +            | +           | +        | +                        | +          | +             | +              | +           |



FIGURA 6. Probetas utilizadas en el ensayo.

**Desorción libre**

Consiste en el desplazamiento de agua desde el interior de la roca hacia el exterior. Se parte de las probetas usadas en la absorción al vacío y se controla el proceso de secado espontáneo. La gráfica se dibuja a partir de  $We = \{(Mi - Mo) / Mo\} \times 100$  y del tiempo (Fig. 7) da una clara idea de la retención de agua realizada por la roca.

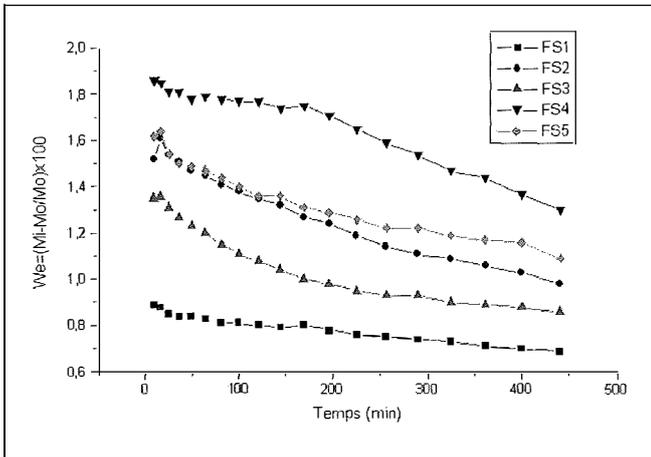


FIGURA 7. Curvas de desorción para las muestras de Fumanya

**Succión capilar**

Es un indicador de la rapidez con que la roca absorbe agua por succión a través de la red porosa. Es importante frente al agua de lluvia (Fig. 8).

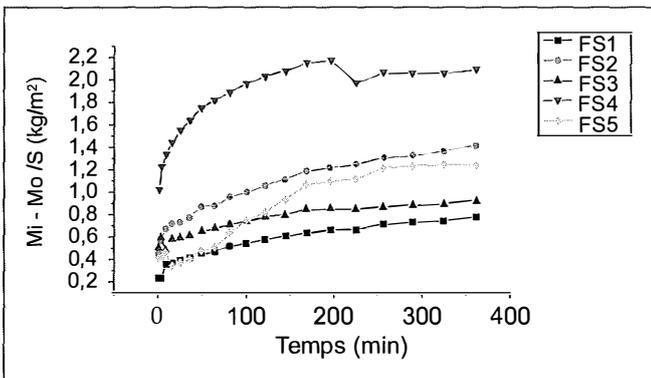


FIGURA 8. Curvas de succión capilar para las muestras de Fumanya sur.

**Hinchamiento**

La presencia de materiales (arcillas expansibles) capaces de aumentar de volumen por succión de agua es importante para determinar la durabilidad de la roca frente a los agentes atmosféricos. El coeficiente de hinchamiento viene determinado por  $\epsilon_s = \Delta l / l$ . Las probetas se colocan en una celda especial provista de comparadores que indican en cada momento las variaciones de longitud en una determinada dirección (Fig. 9).

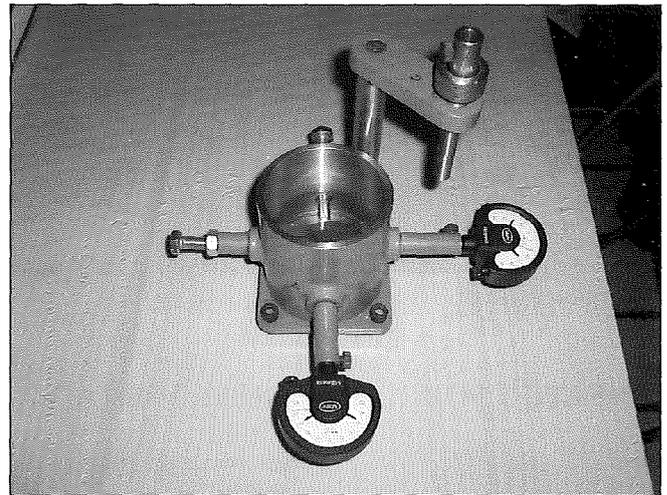


FIGURA 9. Celda para la medición del hinchamiento.

Los resultados vienen indicados en la gráfica de la figura 10.

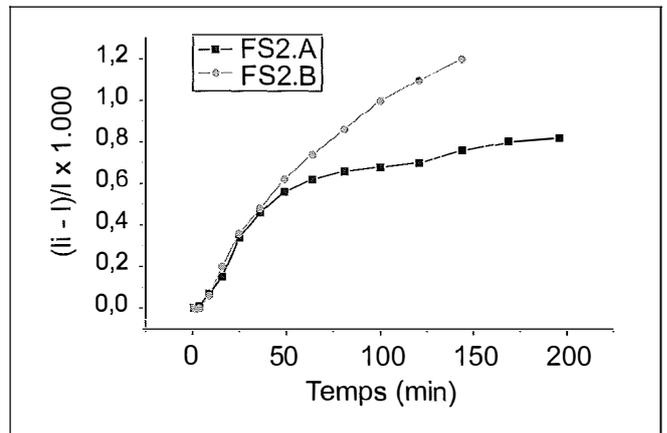


FIGURA 10. Curvas de hinchamiento para las muestras de Fumanya sur.

**MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO**

La costra blanca aparecida en los planos de fisura de la roca, analizada al microscopio electrónico de barrido, permitió detectar la presencia de cristales de yeso, removilizados sin duda del interior mismo de la roca. El análisis puntual mediante EDAX dio la composición

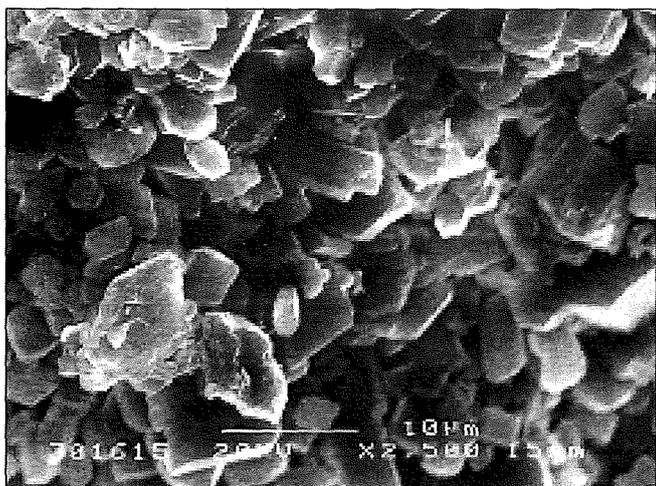


FIGURA 11. Cristales de yeso observados al microscopio electrónico de barrido.

propia del yeso. La morfología de los cristales es también determinante (Fig. 11).

## ENSAYOS SOBRE MATERIAL TRATADO

Para estos ensayos las probetas han sido previamente tratadas con diversos productos comerciales tipo consolidantes, hidrofugantes y biocidas, los cuales, a su vez, han sido aplicados por diversos métodos (gota a gota, con pincel) habiendo dado diverso número de aplicaciones. Se han repetido los ensayos y se han comparado los resultados así obtenidos con los resultados obtenidos sobre la roca sin tratar (roca en blanco). El microscopio electrónico de barrido ha permitido observar la formación por parte del producto, de una película más o menos regular (Fig. 12).

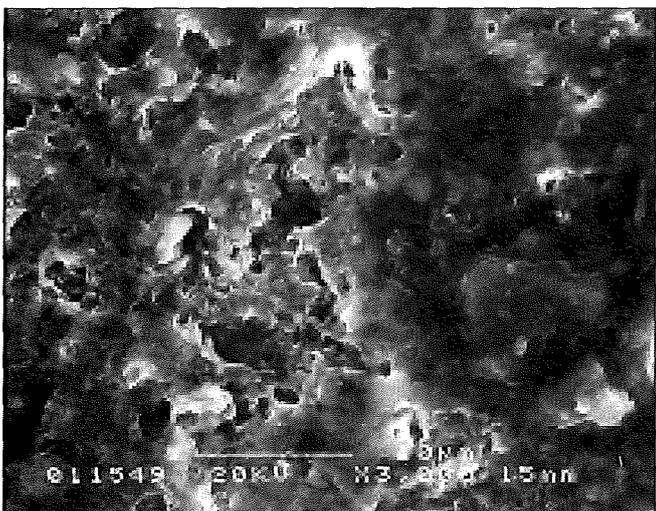


FIGURA 12. Película de consolidante formada sobre la roca.

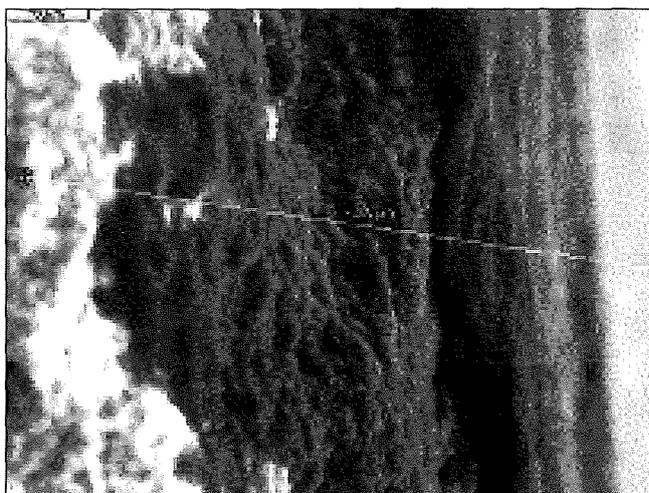


FIGURA 13. Penetración del consolidante.

También ha sido observado el nivel de penetración del producto dentro de la roca (Fig. 13).

## COMENTARIOS

La porosidad de la roca es muy baja y la absorción y desorción de agua es muy lenta, debido a una red porosa mal comunicada y a un tamaño de poro muy pequeño. Las elevadas tensiones capilares internas dificultan la circulación de agua por el interior de la roca.

La roca se halla muy fisurada y las fracturas representan las zonas más afectadas por los mecanismos de degradación. La posición casi vertical de los estratos ayuda a su degradación.

El principal indicador de alteración es la desplazación producida por la micro fractura superficial. Este proceso es tan activo que impide la formación de pátinas i costras. La arenización.

La posición vertical de las capas facilita la precolación de agua y la lixiviación de sales solubles. es muy puntual.

El desprendimiento de grandes placas arrastra consigo la eliminación de icnitas.

El ensayo de hinchamiento ha puesto en evidencia la presencia de arcillas expansibles detectadas mediante la difracción de rayos-x.

## REFERENCIAS

- Oms, O., Dinarès-Turell, J., Vicens, E., Estrada, R., Vila, B., Galobart, À. & Bravo A.M. (en prep.). Integrated stratigraphy from the Vallcebre section (South eastern Pyrenees, Spain): new insights on the continental Cretaceous-Tertiary transition in Southwest Europe. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*
- Rosell, J., Linares, R., Llombart, C. (2001). *Revista Española de Paleontología* 14 (1-2), 47-56.

# Estudio comparativo de pastas cerámicas porosas con diferentes carbonatos

J. BASTIDA (1), F. GARCÍA-TOMÁS (2), E. VELA (2), P. PARDO (1)

(1) *Universidad de Valencia. Departamento de Geología. C/ Dr. Moliner, 50. 46100 Burjasot (Valencia)*

(2) *VICAR S.A. Pastas Cerámicas. Dpto I+D. C/Rosas,3. 46940 Manises (Valencia)*

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

Para la fabricación de tiestos cerámicos de mayólica (o lozas amarillas), bien para revestimientos o bien para cerámicas decorativas o utilitarias, en la cerámica tradicional, artística e industrial, se han venido utilizando arcillas margosas como aportadoras de carbonato cálcico a la composición (Norton, 1988); en formulaciones de lozas calcáreas blancas para diferentes usos (Norton, 1988) así como para las modernas pastas blancas porosas de revestimiento (Barba et al., 1997) se utilizan materias primas carbonáticas de mayor pureza. En España, existen importantes yacimientos de cretas de gran pureza, principalmente en la depresión del Penedés en Tarragona, con las que se elaboran CCM (carbonatos cálcicos molidos) de elevada pureza y muy fino tamaño de partícula, utilizados como cargas minerales en una amplia gama de aplicaciones (papel, pinturas, plásticos, etc), estos carbonatos se vienen utilizando también en la producción de la aludida pasta blanca porosa de revestimiento.

En el presente trabajos se comparan tres materiales carbonáticos de posible uso en la producción de pasta blanca porosa para revestimientos que potencialmente pueden abastecer al sector azulejero castellonense, así como para otros usos cerámicos como pastas de mayólica, lozas carbonáticas etc.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las materias primas aquí consideradas son tres. La primera está constituida por cretas blancas de la Fm. Bellvei (Permanyer, 1980) del Mioceno de la depresión del Penedés, suministradas por un proveedor de carbonato cálcico molido de Bellvei (Tarragona) en forma de material molturado blanco.

La segunda corresponde a dolomías grises compactas de la Fm. Dolomías de Landete (López Gómez y Arche 1986) de las facies Muschelkalk del Trias Medio de la Sierra de Espadán, de una explotación en Chilches, suministradas como material granular compacto gris en granza.

La tercera se elabora con cretas dolomíticas (dolomías micríticas desagregables) blancas de la Fm. Dolo-

mías de Alatoz (Vilas et al., 1982), suministrada como material granular blanco desagregado, por un proveedor de pastas cerámicas de Manises, titular de la explotación situada en Requena (Valencia).

Se han practicado análisis mineralógicos mediante difracción de rayos X de polvo y efectuado estimaciones cuantitativas según el procedimiento de Hubbard y Snyder (1988).

Se han formulado pastas idénticas en cuanto a contenido en carbonatos (15 %) y con idénticos rechazos sobre tamices de 125  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$  y 40  $\mu\text{m}$ , realizándose los análisis de control granulométrico de rechazos mediante tamizado húmedo, ulterior secado y pesada. Posteriormente, las probetas se conforman por prensado, y tras cocciones a diferentes temperaturas se han efectuado medidas de densidad aparente y de blancura (según procedimientos descritos en Amorós et al, 1998).

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La creta de carbonato cálcico presenta un contenido superior al 98 % de calcita, e inferior al 0.2 % de cuarzo, siendo un material para carga blanca de alta calidad. Las dolomías microcristalinas presentan contenidos superiores al 94 % de dolomita, y contenidos inferiores al 2 % de cuarzo.

La comparación de los resultados para el intervalo 920 – 1140 °C, resumidos en la tabla I, pone de manifiesto que las menores densidades aparentes se han obtenido en todos los casos con las cretas de Tarragona, obteniéndose los mayores valores con la dolomía de Chilches, e intermedios con la de Requena. Por otra parte las blancuras son mayores en la creta de Tarragona en todos los casos, los menores valores se hayan con las dolomías de Chilches, y se tienen valores intermedios en las pastas con dolomía de Requena. Esta última, dada su baja compactación permite una más fácil homogenización y dispersión en el proceso de molienda por vía húmeda.

En cualquier caso, las blancuras en cocido permiten emplear estos materiales en la fabricación de pasta blanca porosa de revestimiento.

TABLA I. Resultados de los ensayos de caracterización de gresificación y color de los materiales estudiados.

| Material  |                         | T <sup>a</sup><br>Cocción (°C) | Diagrama de gresificación                 |                    |                       | Coordenadas cromáticas |      |       |
|-----------|-------------------------|--------------------------------|---|--------------------|-----------------------|------------------------|------|-------|
| Formación | Localidad               |                                | Densidad<br>Aparente (g/cm <sup>3</sup> ) | Contracción<br>(%) | Absorción<br>Agua (%) | L                      | a    | b     |
| Bellvei   | Bellvei<br>(Tarragona)  | 1125                           | 1,8                                       | 0,4                | 13,2                  | 76,9                   | 2,9  | 14,01 |
|           |                         | 1085                           | 1,74                                      | -0,3               | 14,7                  | 80,56                  | 3,85 | 11,83 |
|           |                         | 1045                           | 1,74                                      | -0,3               | 14,9                  | 81,88                  | 4,35 | 11,6  |
|           |                         | 1007                           | 1,74                                      | -0,3               | 13,5                  | 82,04                  | 4,68 | 11,98 |
|           |                         | 970                            | 1,73                                      | -0,2               | 14                    | 82,38                  | 4,34 | 10,69 |
|           |                         | 945                            | 1,77                                      | -0,1               | 13,7                  | 80,6                   | 5,02 | 11,22 |
| Landete   | Chilches<br>(Castellón) | 1125                           | 1,88                                      | 1,6                | 11,2                  | 77,72                  | 3,9  | 19,27 |
|           |                         | 1085                           | 1,8                                       | 0,3                | 14,2                  | 81,42                  | 3,69 | 13,45 |
|           |                         | 1045                           | 1,78                                      | 0,2                | 15,3                  | 81,86                  | 4,62 | 13,92 |
|           |                         | 1007                           | 1,78                                      | 0                  | 14,9                  | 82,45                  | 4,75 | 13,72 |
|           |                         | 970                            | 1,77                                      | -0,1               | 15,9                  | 81,46                  | 5,4  | 14,02 |
|           |                         | 945                            | 1,79                                      | -0,3               | 14,8                  | 80,89                  | 5,42 | 12,4  |
| Alatoz    | Requena<br>(Valencia)   | 1125                           | 1,86                                      | 1,5                | 11,7                  | 78,54                  | 3,27 | 16,51 |
|           |                         | 1085                           | 1,79                                      | 0,1                | 14,5                  | 82,76                  | 3,35 | 12,18 |
|           |                         | 1045                           | 1,79                                      | 0,1                | 15                    | 83,26                  | 3,91 | 11,98 |
|           |                         | 1007                           | 1,76                                      | -0,1               | 15,1                  | 83,34                  | 4,35 | 12,24 |
|           |                         | 970                            | 1,75                                      | -0,1               | 16,2                  | 82,97                  | 4,83 | 12,53 |
|           |                         | 945                            | 1,77                                      | -0,4               | 15,1                  | 82,23                  | 4,93 | 11,42 |

## REFERENCIAS

Amorós J.L., Sánchez E., García-Ten J., Sanz V., Monzó M. (1998). «Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas». Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, Castellón, 178 pp.

Barba, A., Feliu, C., García J. (1997). «Materias primas para la fabricación de baldosas cerámicas». Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, Castellón, 178 pp.

Hubbard C.R. y Snyder R. (1988) Powder Diffraction, 3 (2), 74-77.

López Gómez y Arche, A. (1986). Estudios Geol., 42, 405, 259-270.

Norton, F.H. (1988). Cerámica fina. Omega, Barcelona, 485 pp.

Permanyer, A. (1980) Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.

Vilas, L., Mas, J.R., García, A., Meléndez, N. y Rincón R. (1982) Ibérica Sudoriental, en «El Cretácico en España», Universidad Complutense, 457-508.

# Asociaciones de minerales de la arcilla en las FMS. Escucha y Utrillas (Cubeta de Oliete, Teruel): estudio por DRX, SEM y TEM

B. BAULUZ, M.J. MAYAYO, A. YUSTE, C. FERNÁNDEZ-NIETO, J.M. GONZÁLEZ-LÓPEZ

*Dpto. de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50.009 Zaragoza.*

## INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio ha sido caracterizar las asociaciones de minerales de la arcilla (caolinita y fases micáceas) de los materiales sedimentarios del Cretácico inferior de la Cubeta de Oliete (NE España). En esta comunicación se aportan datos sobre la morfología, estructura y composición de estos filosilicatos, y se deduce su posible génesis. Estos materiales están representados por las formaciones Lignitos de Escucha y Arenas de Utrillas. La primera de ellas está formada fundamentalmente por lutitas y limolitas y, en menor proporción, niveles de areniscas de grano fino. Además, contiene potentes niveles de lignito. Tanto los niveles de carbón como los lutíticos están siendo explotados. En contraposición, la Fm. Utrillas está constituida básicamente por areniscas de grano medio y grueso, escasamente cementadas. Las características sedimentológicas de estos depósitos reflejan una evolución vertical de somerización, desde facies marinas a fluviales.

## METODOLOGÍA

Se muestrearon dos perfiles estratigráficos en las proximidades de Ariño y Estercuel (Teruel) recogiendo una representación ponderada de la abundancia relativa de las distintas litologías. La mineralogía se determinó por difracción de rayos X (DRX) de la muestra global y de las fracciones 20-2 $\mu$ m y <2 $\mu$ m. Se evaluó el grado de cristalinidad de la caolinita (Amigó, 1987) y el grado de orden (Lietard, 1977) en las fracciones <2 $\mu$ m. Un amplio grupo de muestras fueron estudiadas con microscopio electrónico de barrido (SEM), previamente las más groseras habían sido caracterizadas con microscopio de luz transmitida. En el SEM se obtuvieron imágenes con electrones secundarios y retrodispersados, al objeto de caracterizar la textura y morfología de los filosilicatos. Un grupo de fracciones <2 $\mu$ m fueron observadas y analizadas en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) para caracterizar la composición química y la morfología de las partículas. Por último, se prepararon muestras adelgazadas iónicamente de la matriz de lutitas y limolitas así como de intercrecimientos mica/caolinita para su estudio en el TEM.

## RESULTADOS

Se han estudiado un total de 63 muestras, 40 de la Fm. Escucha y 23 de la Fm. Utrillas, que han sido clasificadas como areniscas (18), limolitas (15) y lutitas (30). Las areniscas se clasifican como subarcosas y cuarciarenitas (Folk, 1968). El esqueleto está constituido por cuarzo y, en menor medida, feldespatos y moscovita, y la matriz por caolinita y, menores proporciones de ilita. Se han observado, además, fragmentos de roca metamórficos y minerales pesados: rutilo, circón, turmalina, piritita y marcasita. Las limolitas y lutitas presentan una mineralogía global similar, con menores contenidos en cuarzo, más altos contenidos en minerales de la arcilla y mayores valores de la relación ilita/caolinita.

El estudio por DRX indica que la caolinita presenta menor tamaño de partícula que la ilita, ya que se concentra preferentemente en la fracción arcilla, independientemente del tipo de roca. Este mineral, que está presente en todas las muestras, representa en algunas lutitas más del 80% de la roca, mientras en algunas areniscas, en las que es el único filosilicato, está en un porcentaje inferior al 5%. Las areniscas presentan caolinitas más cristalinas y con mayor grado de orden que lutitas y limolitas. Por otra parte, se ha observado que las caolinitas de las lutitas y limos presentan cierto comportamiento expandible.

El estudio por SEM y TEM revela que existen diferencias en las texturas, morfologías y composiciones de las caolinitas según la litología en la que se presenten. Se han observado agregados de cristales hexagonales de caolinita apilados en la dirección del eje c, formando paquetes más o menos equidimensionales (caolinita «blocky»), que pueden tener, en ocasiones, morfologías vermiculares. Este tipo de caolinita se presenta exclusivamente en las areniscas de la Fm. Utrillas. En ocasiones, en estas mismas muestras se han observado cristales pseudo hexagonales de caolinita con tamaños de hasta 5 $\mu$ m, localizados en la superficie de feldespatos potásicos alterados. Al observar los cristales de caolinita de estas rocas en el TEM se aprecia que, en su mayoría, presentan tamaños claramente inferiores a las 2 $\mu$ m, morfologías hexagonales y una composición próxima a la teórica (Si<sub>4.03</sub>Al<sub>3.85</sub>Fe<sub>0.10</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>).

La matriz de lutitas y limos muestra fábricas laminadas, constituidas por cristales alotriomorfos de illita y caolinita, con tamaños generalmente inferiores a 20 $\mu$ . En el TEM, se identifican morfologías irregulares que presentan amplias variaciones composicionales entre los términos de illita y caolinita, lo que sugiere que los análisis podrían corresponder a intercrecimientos submicroscópicos de caolinita e illita. La presencia sistemática de Ca en dichos análisis sugiere que alguna de estas dos fases podría presentar cierto grado de interestratificación con esmectita. Por otra parte, en las imágenes de TEM, tomadas en muestras adelgazadas iónicamente, se observan paquetes de illita y caolinita paralelos entre sí, con límites difusos y tamaños que varían entre 10 y 25nm, y las difracciones de electrones indican que tanto la illita como la caolinita presentan politipos desordenados.

Se ha observado la presencia de intercrecimientos moscovita/caolinita, con el microscopio de luz transmitida y el SEM, generalmente en las limolitas. Las imágenes de TEM muestran que existen dos tipos de intercrecimientos: a) aquellos en los que la caolinita se sitúa entre las láminas de mica mostrando franjas reticulares prácticamente paralelas, es decir, con los planos (001) de los dos minerales paralelos; y 2) en los que los cristales de mica muestra una transición lateral a caolinita, es decir, una transición del espaciado basal de 10Å de las micas al de 7 Å de la caolinita.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las características texturales y morfológicas de las fases micáceas reflejan su origen detrítico en las tres litologías diferenciadas. En cambio, los resultados reflejan que existen tanto caolinitas detríticas como neoformadas y que ambos tipos pueden estar presentes en la misma litología.

La caolinita que forma la matriz de las limolitas y lutitas, caracterizada por presentar morfologías alotriomorfas, intercrecimientos con illita, baja cristalinidad y bajo grado de orden, tendría posiblemente un origen detrítico. Se habría generado en los perfiles de meteorización desarrollados en el área fuente a partir de aluminosilicatos (ej. mica y/o feldespato potásico) en condiciones climáticas cálidas y húmedas, y habría sido removilizada y transportada hasta la cuenca de depósito.

La caolinita «blocky» y vermiforme, presente en las areniscas sería autigénica ya que es improbable que

morfologías tan delicadas hubieran resistido el transporte sedimentario. Asimismo, debido a su idiomorfismo, se pueden considerar autigénicas las caolinitas pseudo hexagonales situadas en la superficie de feldespatos potásicos. La neoformación de estos dos tipos se produciría durante la diagénesis y estaría relacionada con la circulación del agua de poros, de composición ácida, probablemente debido a la presencia de ácidos orgánicos derivados de la descomposición de la materia orgánica; estos fluidos provocarían la hidrólisis de los feldespatos potásicos de las arenas de los canales fluviales. En estas condiciones el Al liberado puede formar complejos con los ácidos orgánicos, lo cual posibilita su transporte en solución. Fischer y Surdam (1986) sugieren que, como consecuencia de la reducción de salinidad de las aguas en zonas de mezcla de aguas marinas y meteóricas, se produciría la rotura de los complejos Al-ácidos orgánicos, posibilitando de esta manera la formación autigénica de caolinita.

En relación con los intercrecimientos mica/caolinita, presentes fundamentalmente en limos, habría que diferenciar dos tipos de caolinita diferentes: 1) la que se sitúa en los espacios entre los planos de exfoliación de la mica, lo que sugiere que la caolinita pudo crecer desplazando a la mica, como han descrito Aróstegui et al., (2001); y 2) la que se habría formado a partir de la alteración de la mica, como describieron Jiang y Peacor (1991) y Sing y Gilkes (1991), y podría ser detrítica.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por M.E.C. (BTE 2001-2430) y la D.G.A. (P007/2001).

## REFERENCIAS

- Amigo et al. (1997). Proc. Euroclay Sevilla'87, España, 74-45.
- Aróstegui et al. (2001). Clays Clay Minerals, 49, 529-539.
- Fischer y Surdam (1986). AAPG Bulletin, 70, 5, p.590.
- Folk, R. (1968). Petrology of Sedimentary Rocks. Ed. Hemphill's, Austin. 177 pp.
- Jiang, W. y Peacor, D.R. (1991). Clays and Clay Minerals, 39, 1-13.
- Lietard, O (1977). Tesis Doctoral, Universidad de Nancy, 345 pp.
- Sing, B. y Gilkes, R.J. (1991). Clays and Clay Minerals, 39, 571-579.

# Fluid inclusions in quartz veins from La Rosario mine, Catamarca, Argentina

L. BENGOCHEA (1), G. MAS (1), J. C. AVILA (2), A. FOGLIATA (2), N. RUBINSTEIN (3)

(1) San Juan 670., 8000 Bahía Blanca, Argentina. lbengo@criba.edu.ar; gmas,@criba.edu.ar

(2) Miguel Lillo 205, 4000 S. M. de Tucumán, Argentina jcavila@csnat.unt.edu.ar; fogliat@csnat.unt.edu.ar

(3) Ciudad Universitaria, Pabellón II, Buenos Aires, Argentina nora@gl.fcen.uba.ar

## INTRODUCTION

The studied area La Rosario Mine is located in the southeast slope of Sierra de Fiambalá approximately 25 km north from the Tinogasta locality in the regional setting of Sierras Pampeanas Occidentales, province of Catamarca, Argentina. The geographical coordinates are 27°52'29''S and 67°30'00''W (Fig. 1).

Fluid inclusions were studied in samples of tungsten mineralized quartz veins. The thermometric studies were carried out with a Linkam heating-freezing stage.

## GEOLOGICAL SETTING

The geology of the area is characterized by metamorphic and granitic rocks. Metamorphic rocks are amphibolites of the Fiambalá Gabbro (Ordovician, Grissom 1991) intruded by granitic rocks (El Salto and Ayacucho stocks) of possible Carboniferous age (Fogliata y Avila, 2004).

Tungsten mineralization (wolframite) occurs in quartz veins with mica (zinnwaldite?) in the selvage hosted by amphibolites near the contact with granitic rocks. They are subvertical veins of NW-SE strike with thickness up to 0,20 m.

Mining was developed by surficial and underground methods. Several trenches and two main levels were developed.

## FLUID INCLUSIONS

### Petrography

The fluid inclusions study was carried out on samples of quartz from two levels of La Rosario Mine. Fluid inclusions are abundant in all the samples and show a rather homogeneous distribution. They are rounded or show negative crystal shapes and range from 5 to 30  $\mu\text{m}$  in diameters. They are mainly primary and/or pseudosecondary, though some samples have planes of numerous small secondary fluid inclusions. These latter were not considered in the thermometric studies.

Two kinds of inclusions have been recognized:

Type I: two phase (liquid rich) inclusions, with <30% of vapor. They are very abundant and ubiquitously present in all the samples.

Type II: two phase (vapor rich). The vapor phase occupied more than 80% of the cavity. They have regular shapes and their presence is constant though less abundant than the former.

### Thermometry

Primary liquid rich inclusions homogenize (by vapor disappearance) at temperatures between 260° and 300°C with a mean temperature of 292.7°C ( $\pm 11.4$ ) in the samples of the lower level, and between 280° and 350°C, with an average of 306.12°C ( $\pm 16.7$ ) in the upper one. Although statistically there are little differences between the homogenization temperatures of liquid rich inclusions found in both levels, there are some interesting differences among the homogenization temperature populations.

Figure 2 shows the homogenization temperatures histograms of the lower and the upper levels. These temperatures of phase changes in fluid inclusions of the lower level show an asymmetrical unimodal population, with left skewness, i.e. to lower temperatures, while the histogram corresponding to the homogenization temperatures in samples of the upper level shows an incipient bimodal population with a marked skewness to the right. Fig. 3, which illustrated the homogenization temperatures versus salinity relationship, suggests two different evolution trends. Liquid rich inclusions from the lower level indicate boiling liquid trend to slightly higher salt contents with falling homogenization temperatures.

Another evidence for boiling is shown by examining the relationship between sample elevation and Th. Two distinct distributions are evident, in the lower level Th are tightly clustered ( $\sigma = 11.4^\circ\text{C}$ ). Above this level Th show greater variation ( $\sigma = 16.7$ ) towards higher temperatures, almost without change in salinity. This is attributed to the heterogeneous trapping of a boiling hydrothermal fluid above this zone.

This behavior is consistent with a low density fluid trapped during a boiling period. The close association

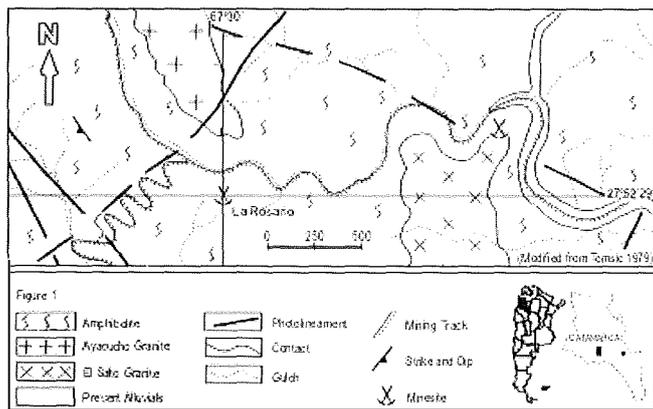


FIGURE 1. Location Map.

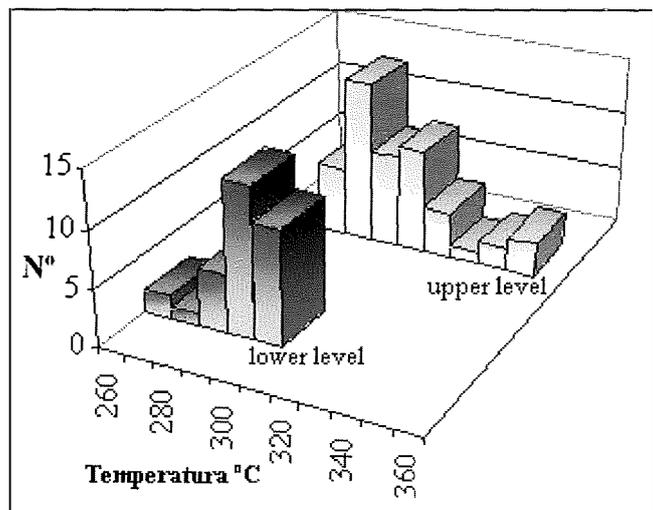


FIGURE 2. Fluid Inclusions Histograms.

of types I and II inclusions in the same planar group indicates the trapping of two fluids of different densities. The coexistence of aqueous-vapor fluids can be also interpreted as a boiling evidence. In such case no pressure correction is required, and the measured Th can be considered the actual Th.

**DICUSSION**

FI associated with this deposit contain medium temperature dilute fluid, that would reflected the involvement of some amount of mixing of fluids, trapped under boiling conditions caused by a decrease in pressure related to the opening of vein fractures.

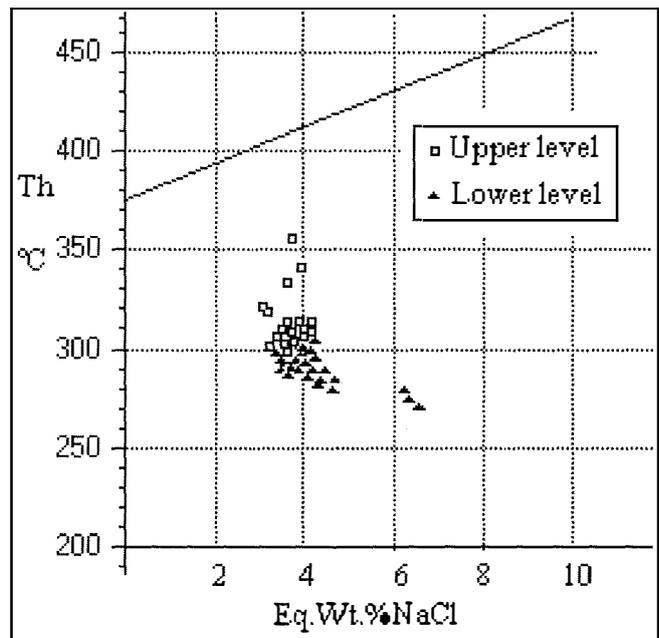


FIGURE 3. Th - salinity (eq.wt.%NaCl) relationship.

According to mineral paragenesis, alteration and fluid inclusion it is suggested that La Rosario Mine was formed during the late magmatic hydrothermal stage genetically linked to granitic stocks.

**ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors would like to express their gratitude to Universidad Nacional del Sur and Universidad Nacional del Tucumán and to the CONICET (National Investigation Council) for the support in the realization of the present work.

**REFERENCES**

Grissom, G. (1991). Empirical constraints on thermal processes in the deep crust of magmatic arcs: sierra de Fiambalá, northwestern. Stanford University, Phd Thesis. 262 pp.  
 Fogliata y Avila (2004). Revista de la Asociación Geológica Argentina. 59 (1), 83-90. Buenos Aires.  
 Tomsic, S. G. (1979). Estudio geológico económico del sector suroriental de la sierra de Fiambalá, provincia de Catamarca. Tesis de Grado. Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad Nacional de Tucumán, 81pp. (inédito).

# Influencia de la concentración de Mg<sup>2+</sup> en el proceso de ilitización de la caolinita a 200 °C

M. BENTABOL (1), M.D. RUIZ CRUZ (1), F.J. HUERTAS (2), J. LINARES (2)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga

(2) Estación Experimental del Zaidín. CSIC, Prof. Albareda 1, 18008 Granada

## INTRODUCCIÓN

El proceso de ilitización experimental de la caolinita viene controlado por diferentes factores, siendo los más importantes: Temperatura, pH y tiempo de reacción (Velde, 1965; Chermak y Rimstidt, 1990; Huang, 1993; Bauer *et al.*, 1998; Bentabol *et al.*, 2003). Otros factores menos estudiados, tales como la relación fluido/sólido y la composición química del sistema pueden ser, además, decisivos en la evolución de las reacciones de ilitización (Yates y Rosemberg, 1996, 1997; Güven y Huang, 1991).

Este trabajo se planteó con el objetivo de investigar la influencia de estos dos últimos parámetros en el proceso de ilitización. Para ello, se han investigado una serie de reacciones, con concentraciones diferentes de Mg<sup>2+</sup> y, una de ellas, se realizó para dos relaciones fluido/sólido diferentes (Tabla I).

Los datos obtenidos por microscopía electrónica de transmisión confirman y completan los resultados obtenidos por difracción de rayos X. Mientras en las reacciones 1 y 2 se forma directamente ilita bien cristalizada, la reacción 3 da lugar a fases interestratificadas ilita/esmectita, que evolucionan hacia ilita al aumentar el tiempo de reacción.

El estudio de las soluciones puso de manifiesto que la concentración inicial de Mg<sup>2+</sup>, determina la caída de pH durante el desarrollo de las reacciones, de tal modo que los valores de pH al final de los experimentos varían entre 12.92 (reacción 1) y 7.15 (reacción 3A). El alto valor de pH que caracteriza a la reacción 1 causa la disolución casi inmediata de la caolinita y la precipitación de zeolitas y nefelina, precipitación que impide la formación de ilita a tiempos cortos de reacción. A mayores tiempos de reacción se produce la disolución parcial de las zeolitas y la precipitación de ilita. Por el

TABLA I. Reacciones estudiadas

|    |  |                      |
|----|--|----------------------|
| 1  | 1caolinita + 0.6 KOH + 1.5 NaOH                        | Solución sólida = 15 |
| 2  | 1caolinita + 0.6 KOH + 1.5 NaOH + 0.3MgCl <sub>2</sub> | Solución sólida = 15 |
| 3A | 1caolinita + 0.6 KOH + 1.5 NaOH + 0.6MgCl <sub>2</sub> | Solución sólida = 4  |
| 3B | 1caolinita + 0.6 KOH + 1.5 NaOH + 0.6MgCl <sub>2</sub> | Solución sólida = 30 |

Los experimentos se realizaron en reactores de teflón (Parr 4744), a 200 °C y tiempos de reacción de entre 1 y 90 días. Los productos sólidos se estudiaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. Igualmente se realizaron análisis químicos de las soluciones.

contrario, en la reacción 3B, la disolución parcial de la caolinita causa la precipitación de caolinita con altos contenidos en Mg, fases cloríticas e ílticas, a partir de 5 días.

Estos datos revelan la existencia de dos mecanismos diferentes de ilitización: 1) Precipitación directa a partir de las soluciones; y 2) Formación de fases ílticas a partir de caolinita, probablemente a través de un reemplazamiento topotáctico. El primer mecanismo conduce a la formación de paquetes de ilita a partir de 30 días de reacción, mientras el segundo origina minerales interestratificados ilita/esmectita, que evolucionan con el tiempo hacia ilita.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados más significativos del estudio de los productos sólidos de las reacciones mediante difracción de rayos X se resumen en la Tabla II.

TABLA II. Composición de los productos sólidos a tiempos de reacción crecientes

| Tiempo  | Reacción 1     | Reacción 2        | Reacción 3B               | Reacción 3A  |
|---------|----------------|-------------------|---------------------------|--------------|
| 5 días  | Ne+Anl+Phi+Bhm | Anl+Phi+Kln       | Kln+Il(11.6)+(Chl)        | Kln+Bhm      |
| 30 días | Ne+Anl+Il (10) | Ne+Anl+Il(10)+Kln | Kln+Il(10.8)              | Kln+Il(11.1) |
| 90 días | Ne+Anl+Il(10)  | Na+Anl+Il(10)     | Kln+Il(10) Kln+Il(10)+Bhm |              |

Ne: Nefelina; Anl: Analcima; Phi: Filipisita; Bhm: Boehmita; Il: Fases ílticas; Kln: Caolinita; Chl: Clorita.

Estas diferencias estructurales vienen acompañadas por diferencias químicas. Las ilitas formadas durante la reacción 2, por precipitación directa, se caracterizan por la escasez de Mg y la presencia de notables proporciones de Na, que aumenta especialmente a tiempos de reacción largos, a medida que se disuelven las zeolitas. Por el contrario, las ilitas formadas durante la reacción 3 se caracterizan por altos contenidos en Mg y ausencia de Na.

Por otra parte, la comparación de los resultados obtenidos para las reacciones 3A y 3B indica que altas relaciones sólido/fluido favorecen el de ilita es la fase estable a tiempos largos de reacción y que su formación viene controlada por la disponibilidad de Mg y K en solución.

## CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados, se puede deducir que:  
1) la ilitización de la caolinita puede verse inhibida en

sistemas naturales bien por la formación de otras fases potásicas, bien por la presencia de bajas relaciones fluido/roca; y 2) La concentración de  $Mg^{2+}$  en solución puede controlar la entrada de Na en la zona interlaminar de la ilita.

## REFERENCIAS

- Bauer A., Velde B. & Berger G. (1998). *App. Geochem.*, 5, 619-629.
- Bentabol M., Ruiz Cruz M.D., Huertas F.J. & Linares J. (2003). *Clay Miner.*, 38, 161-172.
- Chermak, J.A. & Rimstidt, J.A. (1990). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2979-2990.
- Güven, N. & Huang, W.L. (1991). *Clays Clay Minerals*, 39, 387-399.
- Huang W-L. (1993). *Clays Clay Miner.*, 41, 645-654.
- Velde, B. (1965). *Am. Mineral.*, 50, 436-449.

# Aplicación del análisis de imagen a la caracterización de la Marmatita *l.t.* (Marmato, Colombia)

E. BERREZUETA (1), R. CASTROVIEJO (2), F. ORTIZ (3), M. J. DOMÍNGUEZ (2), J. M. RAMOS (4)

(1) Recursos Minerales y Geoambiente (Instituto Geológico y Minero de España, Madrid)

(2) ETSI de Minas (Universidad Politécnica de Madrid)

(3) Facultad de Minas (Universidad Nacional de Colombia, Medellín)

(4) Instituto Geologico e Mineiro de Portugal (INETI), Porto.

## RESUMEN

El presente trabajo investiga la diferencia existente entre el contenido de Fe teórico definido en *marmatita* (esfalerita con 10% a 26% Fe) y el contenido real (9% Fe) determinado por Microsonda Electrónica (MS) en muestras de este mineral procedentes del *locus typicus*. Se trata de determinar si el mineral estaba correctamente definido en origen, combinando los estudios de MS y el Análisis Digital de Imagen (ADI) sobre probetas pulidas de la Mina de Marmato, Colombia. Se demuestra que las inclusiones microscópicas de otras fases portadoras de Fe (pirrotita, calcopirita) en esfalerita aportan una cantidad de Fe que puede ser significativa (~1.5 % en las muestras analizadas). Dichas fases no podían separarse cuando se definió la marmatita (1929) y, por tanto, el Fe de las mismas se habría atribuido a la esfalerita.

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

De los análisis realizados con Microsonda Electrónica (IGM, Porto, en 2004 y análisis previos en Universidad de Minnesota) sobre esfaleritas de Marmato, supuesta-

mente marmatitas *l.t.*, resultan valores de Fe reales que se encuentran sistemáticamente en el límite inferior del rango composicional teórico de la marmatita (Hey, 1975) o incluso por debajo de éste (valores medios de 10-12 % en el primer caso y del 9% en el segundo). Como explicación hipotética se atribuye la diferencia a la contribución en Fe de la pirrotita y calcopirita incluidas en la esfalerita, teniendo en cuenta el hecho de que los medios de análisis primitivos (Boussingault (1829), en: Hey, 1975) no permitían discriminar entre el mineral y sus inclusiones. Con el fin de comprobar la validez de esta hipótesis, se ha planteado la valoración cuantitativa del aporte de Fe de la pirrotita y calcopirita presentes como inclusiones en la esfalerita. Para ello, se realiza un análisis modal de la mena real, comprendidas las escenas donde aparece la esfalerita con inclusiones.

## PLAN DE TRABAJO

Esta determinación se realiza precisamente sobre las muestras más alejadas de la composición teórica, las más pobres en Fe (9%), procedentes de las minas Maruja / La Palma (Marmato, Colombia). La caracteriza-

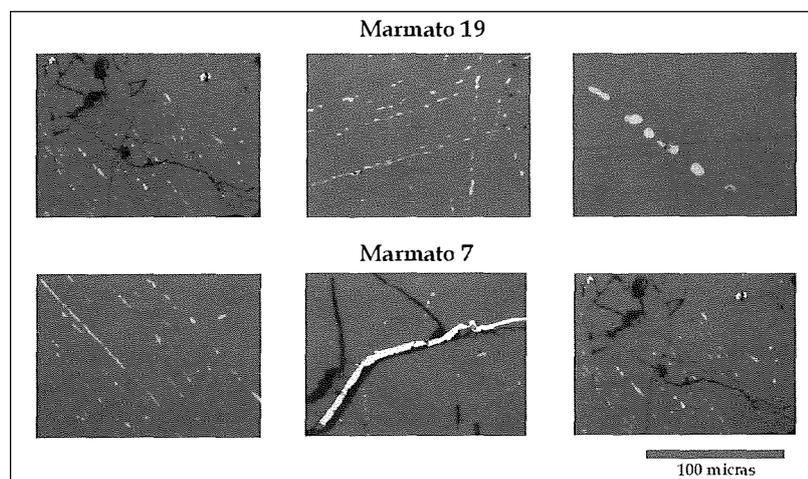


FIGURA 1. Imágenes minerales obtenidas de las probetas de Marmato.

ción y cuantificación modal mediante ADI se aborda independientemente para cada una de las dos probetas seleccionadas (Marmato N° 7 y N° 19), mediante cámara vídeo de investigación SONY, color 3 CCD, acoplada a microscopio de reflexión Leica DMRXP y tarjeta digitalizadora sobre CPU, con el programa Aphelion. La adquisición de las imágenes (Fig. 1) se realiza con un objetivo de 20 X que permite apreciar con claridad las pequeñas inclusiones de pirrotina y calcopirita presentes en la esfalerita. Adquiridas las imágenes, el parámetro a cuantificar será el área total de las fases presentes en las escenas estudiadas (esfalerita, calcopirita, pirrotina y otros minerales sin Fe). En total se han evaluado 60 imágenes para cada probeta. La secuencia de trabajo es la siguiente:

- Calcular las áreas (%) de las fases minerales en las imágenes adquiridas (utilizar ADI).
- Determinar el % de área de las fases minerales con Fe (100 % de minerales con Fe), incluida la esfalerita.
- Obtener el % de volumen de las fases minerales con Fe (supuesto % A = %, Russ, 1990).
- Calcular el aporte en masa de dichas fases (densidades medias supuestas: 4,1 para la esfalerita, 4,65 para la pirrotita y 4,3 para la calcopirita).
- Determinar % masa de dichas fases minerales.

- Calcular la contribución de Fe de cada fase mineral (a partir de datos medidos por MS, 9%, para esfalerita y de datos teóricos para pirrotita, 63,57%, y para calcopirita, 22,57 %), determinando específicamente el % de contribución de Fe de la pirrotina y calcopirita.
- Calcular el contenido total en Fe resultante, en el supuesto de un análisis químico del conjunto definido por las proporciones de fases minerales ferríferas determinadas por ADI.

## RESULTADOS

Los resultados del estudio modal de las dos probetas son similares (Tabla I). En el caso de la pirrotina, la contribución de Fe oscila entre 1,21% y 1,36%; la contribución de Fe de la calcopirita es menor, oscilando entre 0,11% y 0,18%. Estos valores permiten establecer que, en conjunto, el contenido en Fe de la esfalerita se incrementa en ~ 1.4% sobre el valor obtenido medido mediante MS sobre esta fase mineral (pura). Esto supondría un contenido total de Fe de la mena equivalente aproximadamente a 10,4 %, que ya entra dentro del rango supuesto para la marmatita, aunque una parte se debe a las inclusiones citadas.

TABLA I. Contribución de Fe de las inclusiones de Pirrotita y Calcopirita en la Marmatita

|                    |  | % Area (totales) |           | % Area (minerales con Fe) |           |
|--------------------|--|------------------|-----------|---------------------------|-----------|
|                    |  | Marmato 19       | Marmato 7 | Marmato 19                | Marmato 7 |
| <b>Esfalerita</b>  |  | 96,93            | 89,48     | 97,54                     | 97,60     |
| <b>Pirrotina</b>   |  | 1,76             | 1,82      | 1,77                      | 1,98      |
| <b>Calcopirita</b> |  | 0,69             | 0,39      | 0,69                      | 0,42      |
| <b>Otros</b>       |  | 0,62             | 8,32      |                           |           |

% Área = % Volumen

| <b>Marmato 19</b>                          |           |          |        |        |       |                 |               |
|--|-----------|----------|--------|--------|-------|-----------------|---------------|
| Minerales                                  | % volumen | densidad | masa   | % masa | % Fe  | Contribución Fe | % Fe aportado |
| Esfalerita                                 | 97,54     | 4,10     | 399,89 | 97,36  | 9,00  | 8,76            | <b>9,00</b>   |
| Pirrotina                                  | 1,77      | 4,30     | 7,62   | 1,86   | 63,57 | 1,18            | <b>1,21</b>   |
| Calcopirita                                | 0,69      | 4,65     | 3,22   | 0,79   | 22,57 | 0,18            | <b>0,18</b>   |
|  | 100,00    |          | 410,74 | 100,00 |       |                 |               |
| % de Fe en la esfalerita y sus inclusiones |           |          |        |        |       |                 | <b>10,39</b>  |

| <b>Marmato 7</b>                           |           |          |        |        |       |                 |               |
|--|-----------|----------|--------|--------|-------|-----------------|---------------|
| Minerales                                  | % volumen | densidad | masa   | % masa | % Fe  | Contribución Fe | % Fe aportado |
| Esfalerita                                 | 97,60     | 4,10     | 400,14 | 97,44  | 9,00  | 8,77            | <b>9,00</b>   |
| Pirrotina                                  | 1,98      | 4,30     | 8,53   | 2,08   | 63,57 | 1,32            | <b>1,36</b>   |
| Calcopirita                                | 0,42      | 4,65     | 1,97   | 0,48   | 22,57 | 0,11            | <b>0,11</b>   |
|  | 100,00    |          | 410,65 | 100,00 |       |                 |               |
| % de Fe en la esfalerita y sus inclusiones |           |          |        |        |       |                 | <b>10,47</b>  |

## CONCLUSIONES

*Desde el punto de vista mineralógico*, estos resultados, al tiempo que dan una posible razón de las discrepancias analíticas históricas, cuestionan la pertinencia de la definición de marmatita, criticada también desde otros puntos de vista en la literatura internacional.

*Desde el punto de vista metodológico*, la técnica de ADI reafirma su importancia como herramienta fiable y eficaz en la cuantificación y caracterización de fases minerales y, en particular, como fuente de información en la solución de planteamiento científicos relacionados con la mineralogía.

*Desde el punto de vista de la cuantificación modal*, los valores obtenidos han de recibirse con cierta cautela, no por las determinaciones analíticas en sí, rigurosamente contrastadas (ADI: Berrezueta, 2004), sino por los problemas inevitables de representatividad estadística de las muestras para los minerales escasos (pirrotita y cal-

copirita), ya que la incertidumbre relativa del valor modal determinado para una fase mineral aumenta muy significativamente cuando disminuye su abundancia (Castroviejo et al., 1999).

## REFERENCIAS

- Berrezueta, E. (2004). Tesis de Doctoral. E.T.S.I. de Minas. Universidad Politécnica de Madrid, 350 pp.
- Castroviejo R., Chacón E., Múzquiz C., Tarquini S. (1999). A preliminary image analysis characterization of massive sulphide ores from the SW Iberian Pyrite Belt (Spain). Geovison 99, Univ. Liège, Belgium, Proc. pp. 37-40.
- Hey, M.H. (1975). An Index of mineral species and varieties. Arranged chemically. Ed. British Museum (NH, Londres) Vol 1.. 727 pp.
- Russ, J.C. (1990). Computer-Assisted Microscopy. The measurement and analysis of images. Plenum Press, New York. 450 pp.

# Estudio de los estratos arcillosos del curso bajo del Río Jarama aplicado a la prospección de áridos naturales

I. BLANCO GARCÍA (1), M. RODAS (1), C.J. SÁNCHEZ (2), J. ALONSO-AZCÁRATE (3)

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, UCM, Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.

(2) Laboratorio de Mineralogía Aplicada, Facultad de Ciencias Químicas. / Edif. Ipparraguirre. Universidad de Castilla-La Mancha, Avd. Camilo José Cela, 3, 13071, Ciudad Real.

(3) Facultad de C.C. del Medioambiente, Universidad de Castilla-La Mancha, Avd. Carlos III s/n, 45071, Toledo. España.

## INTRODUCCIÓN

La intensa actividad de edificación y obra civil en la Comunidad de Madrid está provocando una demanda de áridos naturales a gran escala. El área de generación de áridos fluviales más importante de España en cuanto al número de explotaciones, volúmenes de producción y reservas (ANEFA, 2003) se ubica en el curso bajo del río Jarama, entre las localidades de San Fernando de Henares y Aranjuez. Las dificultades en la concesión de nuevas zonas de extracción plantea problemas de tipo ambiental y social, ya que la zona estudiada se ubica íntegramente en el denominado Parque Regional del Sureste de Madrid, por lo que se debe aprovechar al máximo las concesiones en las que se dispone de permisos de explotación. La actividad extractiva se concentra principalmente en la llanura aluvial de Arganda del Rey, donde los depósitos del sistema sedimentario del río Jarama superan los 30 m de espesor, siendo una zona de hundimiento local (Cadavid y Hernández, 1964; Alonso y Garzón, 1994). En ésta zona los depósitos fluviales cuaternarios se encuentran basculados y deformados, debido a la existencia de un sustrato Mioceno altamente soluble, formado por yesos (Pérez-González, 1971) y sulfatos sódicos (glauberita-thenardita), intercalados con niveles de arcillas de potencia variable. Las terrazas del río Jarama, en su curso bajo, presentan intercalaciones de estratos limo-arcillosos de potencia variable, cuya continuidad lateral (decenas a centenares de metros) y espesor (hasta 7 m) dificulta la correcta extracción de los áridos infrayacentes. La dificultad se presenta cuando en la base del frente de extracción se localizan éstas unidades arcillosas. Su aspecto macroscópico es prácticamente indistinguible de las arcillas que forman el sustrato Mioceno de las terrazas, por lo que se desconoce *a priori* si existen gravas y arenas explotables por debajo de esta unidad arcillosa, es decir, si se trata de arcillas fluviales de la paleollanura de inundación o bien arcillas del sustrato Mioceno. Los criterios tradicionalmente utilizados, como la presencia de yesos o la localización del nivel freático, son poco definitorios e imprecisos. Por tanto, el objetivo

de este trabajo es estudiar ambos tipos de sedimentos limo-arcillosos y definir las diferencias que permitan utilizarlos como un criterio de prospección de áridos en el curso bajo del Jarama.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica está representada por cuarzo, feldespatos, filosilicatos y carbonatos, principalmente calcita (Tabla I). Todas las muestras fluviales contienen calcita, estando sólo parcialmente presente en las muestras del sustrato, por lo que no se pueden diferenciar netamente en cuanto al contenido en carbonatos. Los filosilicatos, concentrados en la fracción <20 µm, están constituidos por illita, caolinita, esmectita e indicios de clorita e interestratificados illita/esmectita. La fracción limo fino y medio (2-20 µm) es muy uniforme en todas las composiciones. La principal diferencia se muestra en la presencia de indicios de esmectita en las muestras fluviales y ausencia total en las muestras del sustrato Terciario. Sin embargo, las arcillas fluviales son netamente esmectíticas, con valores similares de illita y caolinita, e indicios de clorita e interestratificados, lo que permite diferenciarlas de las muestras illítico-caolínicas del sustrato Mioceno, carentes de interestratificados y con indicios de esmectita y clorita. Estos resultados confirman estudios previos realizados en las muestras del sustrato Mioceno en las partes más proximales (Alonso Zarza *et al.*, 1986) y distales (Doval *et al.*, 1985) de la Cuenca terciaria de Madrid. Según la clasificación granulométrica de Shepard (Shepard, 1954), las muestras estudiadas constituyen arcillas limosas y limos arcillosos. El estudio de la distribución de los tamaños de las partículas muestra agrupaciones no discriminatorias entre ambos grupos de sedimentos, con <8% de arenas y >30% de arcilla, por lo que la granulometría no constituye por sí sola una técnica que permita diferenciar ambos grupos de sedimentos. No obstante, las curvas acumuladas de las muestras del sustrato terciario presentan una mayor concentración de partículas de tamaño inferior a 40 µm,

TABLA I. Mineralogía (%), granulometría (%) y plasticidad de los sedimentos cuaternarios (C1-8) y terciarios (T1-3)

|    | Mineralogía global |              |             |         |          |               | Mineralogía <2 µm |           |           |         |     | Mineralogía 2-20 µm |           |           |         | Granulometría |             |              |      | Plasticidad |             |                |
|----|--------------------|--------------|-------------|---------|----------|---------------|-------------------|-----------|-----------|---------|-----|---------------------|-----------|-----------|---------|---------------|-------------|--------------|------|-------------|-------------|----------------|
|    | Cuarzo             | Feldespato K | Plagioclasa | Calcita | Dolomita | Filosilicatos | Illita            | Esmectita | Caolinita | Clorita | I/S | Illita              | Esmectita | Caolinita | Clorita | >63 µ arena   | 63-2 µ limo | <2 µ arcilla | D 50 | L. Líquido  | L. Plástico | I. Plasticidad |
| C1 | 3                  | 4            | 4           | 30      | Ind      | 59            | 24                | 59        | 17        | Ind     | Ind | 64                  | Ind       | 36        | Ind     | 4             | 41          | 55           | 1.3  | 58          | 22          | 36             |
| C2 | 10                 | 2            | 2           | 32      | -        | 54            | 26                | 58        | 16        | Ind     | Ind | 63                  | Ind       | 37        | Ind     | 7             | 53          | 40           | 6.0  | 38          | 21          | 17             |
| C3 | 9                  | 7            | 19          | 5       | -        | 60            | 22                | 58        | 20        | Ind     | Ind | 52                  | Ind       | 38        | Ind     | 1             | 43          | 56           | 1.5  | 49          | 27          | 21             |
| C4 | 8                  | 6            | 16          | 5       | Ind      | 65            | 7                 | 86        | 7         | Ind     | Ind | 58                  | Ind       | 42        | Ind     | 2             | 55          | 43           | 3.1  | 68          | 29          | 39             |
| C5 | 4                  | 4            | 10          | 15      | Ind      | 67            | 11                | 73        | 16        | Ind     | Ind | 61                  | Ind       | 39        | Ind     | 3             | 63          | 34           | 4.9  | 71          | 30          | 41             |
| C6 | -                  | -            | -           | 51      | 16       | 33            | 13                | 78        | 9         | Ind     | Ind | 65                  | Ind       | 35        | Ind     | 1             | 33          | 66           | 1.1  | 72          | 30          | 42             |
| C7 | 12                 | 12           | 8           | 12      | Ind      | 56            | 24                | 61        | 15        | Ind     | Ind | 62                  | Ind       | 38        | Ind     | 7             | 60          | 33           | 8.1  | 36          | 20          | 16             |
| C8 | 3                  | 3            | -           | 65      | -        | 29            | 18                | 65        | 17        | Ind     | Ind | 60                  | Ind       | 40        | Ind     | 25            | 37          | 38           | 5.4  | nd          | nd          | nd             |
| T1 | 4                  | 3            | 9           | 16      | Ind      | 68            | 67                | Ind       | 33        | Ind     | -   | 61                  | -         | 39        | Ind     | 6             | 40          | 54           | 1.6  | 57          | 26          | 31             |
| T2 | 7                  | 10           | 17          | Ind     | -        | 66            | 60                | Ind       | 40        | Ind     | -   | 65                  | -         | 35        | Ind     | 4             | 44          | 52           | 1.6  | 87          | 38          | 49             |
| T3 | 4                  | Ind          | 10          | -       | -        | 86            | 57                | Ind       | 43        | Ind     | -   | 63                  | -         | 37        | Ind     | 0             | 61          | 39           | 2.5  | 79          | 42          | 37             |

Ind: Indicios; I/S: Interestratificados Illita/Esmectita; D50: Diámetro medio; nd: no determinado.

por lo que sus diámetros medios son generalmente inferiores. La materia orgánica está siempre presente en las muestras fluviales cuaternarias, si bien puede mostrar altas concentraciones en los sedimentos del sustrato Mioceno, como en la composición T1, por lo que un test rápido de reacción con peróxido de hidrógeno no permite diferenciar completamente ambas tipologías de sedimentos. El comportamiento plástico es igualmente poco definitorio, ya que la prevalencia de fases esmectíticas en la fracción arcilla de las muestras fluviales se compensa con la mayor concentración de partículas de pequeño tamaño y menor contenido en carbonatos cementantes de las arcillas en los sedimentos del sustrato Terciario.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha establecido un criterio para diferenciar los estratos limo-arcillosos terciarios y cuaternarios presentes en las explotaciones de áridos en el curso bajo del río Jarama. La principal aplicación de esta diferenciación es la prospección de áridos, utilizando la mineralogía de las arcillas como criterio definitorio. Las muestras con contenidos elevados en arcillas illíticas suponen la finalización del proceso de extracción en la vertical ya que se ha alcanzado el sustrato mioceno y no se encuentran mas depósitos de arenas y gravas. Sin embargo, la prevalencia de esmectita en las arcillas de la capa encontrada bajo los depósitos fluviales permite estimar la posible presencia de arenas y gravas bajo esta capa. La potencia de la misma y el espesor de la capa de arenas y gravas que se localicen bajo la capa

arcillosa, así como la ubicación del nivel freático, serán los criterios que ayuden a los productores de áridos a definir la continuación de la extracción en la vertical. Por tanto, el criterio propuesto permite ahorrar tiempo y recursos a las explotaciones de áridos, mediante un análisis rápido y detallado de la mineralogía de las arcillas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado con el apoyo del proyecto BTE 2000/0340 del MCYT; I. Blanco García agradece a la C.A.M. la beca FPI de estudios de doctorado. Agradecemos a las siguientes empresas su apoyo y facilidad para la recogida de muestras: Áridos 2000, S.A.; Áridos y Hormigones de Madrid, S.A. «HAT»; ARIPRESA «El Porcal»; ARIPRESA «Velilla»; Readymix Asland, S.A.; Tico, S.A.; TRAMSA.

## REFERENCIAS

- Alonso, A. y Garzón, G. (1994). *Terra Nova*, 6, 465-475.
- Alonso Zarza, A. M.; Calvo, J. P. y García, M. A. (1986). *Estud. Geol.*, 42, 79-101.
- ANEFA (2003). *Revista anual de la Asociación Nacional de Fabricantes de Áridos 2002-2003*.
- Cadavid, S. y Hernández, M. E. (1967). *Estud. Geol.*, 23, 263-274.
- Doval, M.; García, P.; Domínguez, M.C. y Brell, J.M. (1985). *Trabajos de Geología, U. de Oviedo*. 15., 267-274.
- Pérez-González, A. (1971). *Estud. Geol.* 27, 317-324.
- Shepard, F.P. (1954). *Jour. Sedim. Petrol.*, 24, 151-158.

# Morteros fabricados con áridos reciclados. Caracterización físico-mecánica

B. CALVO PÉREZ (1), J.L. PARRA Y ALFARO (1,2), C. M. SANABRIA ZAPATA (2)

(1) E.T.S.I Minas de Madrid. Departamento de Ingeniería Geológica. C/Ríos Rosas 2, 28003 Madrid.

(2) LOEMCO - Laboratorio Oficial para el ensayo de materiales de Construcción. C/ Alenza 1, 20003 Madrid.

## INTRODUCCIÓN

Los cambios legislativos en materia medioambiental acontecidos en España e impulsados enormemente desde el ingreso de ésta en la Comunidad Europea, han conducido a la necesidad de dar respuesta al problema de la gestión de los residuos ocasionados por las demoliciones de edificios y estructuras civiles, así como por su construcción.

Actualmente la situación ofrece un marco legislativo en el que empieza a considerarse que no reutilizar dichos desechos no es viable ni ventajoso económicamente para la sociedad, estando en algunos casos obligado a hacerse por ley.

A este hecho se ha unido el impulso, por parte gubernamental, consistente en la implantación *de facto* del Plan Nacional de Residuos de Construcción y Demolición, quedando pendiente la disposición estratégica de centros de tratamiento y puesta en valor de áridos reciclados, así como un más amplio impulso a la investigación sobre las distintas aplicaciones que estos productos puedan tener para la industria.

Todo lo anteriormente descrito ha abierto el camino a la realización de diferentes estudios sobre las posibilidades de reinserción, en el ciclo productivo, de los residuos de construcción y demolición (RCD) como material de aportación en la fabricación de argamasas para la industria de la construcción, así como a la necesidad de presentar nuevas propuestas de plantas de puesta en valor de RCD orientadas a realizar esta tarea de forma eficaz y eficiente tanto técnica como económicamente, y al mismo tiempo respetuosa con el medio ambiente.

## OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo de este proyecto es determinar la viabilidad de la utilización de la fracción granulométrica fina (UNE EN 13139:2003 Áridos para morteros) de los áridos fabricados a partir de materiales de residuos de construcción y demolición, como material de aportación en la fabricación de mortero de albañilería.

Para la consecución de dicho objetivo se utilizará como documentación de referencia la normativa vigente sobre mortero industrial en materia de seguridad,

calidad y medioambiente dentro de la Comunidad Europea.

## FAMILIA MUESTRAL DE ENSAYO

Para la formación de una familia muestral será necesario diseñar una dosificación que mediante la combinación de áridos de origen natural —árido silíceo Normalizado según UNE-EN 196-1— áridos de origen reciclado —RCDc1, proveniente de trituración primaria y RCDc2 de trituración secundaria—, así como cemento, en distintas proporciones muestre el comportamiento del árido dentro de la masa de mortero.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la caracterización físico-mecánica del mortero fabricado con árido reciclado se ha procedido a la realización de ensayos de caracterización normalizados sobre los distintos componentes de las familias de muestras de ensayo. Las normas utilizadas a tal efecto son las que componen la familia de Normas Europeas UNE EN 1015, utilizándose además como referencia normativa las Normas Europeas UNE EN 998 Parte 1 y UNE EN 998 Parte 2.

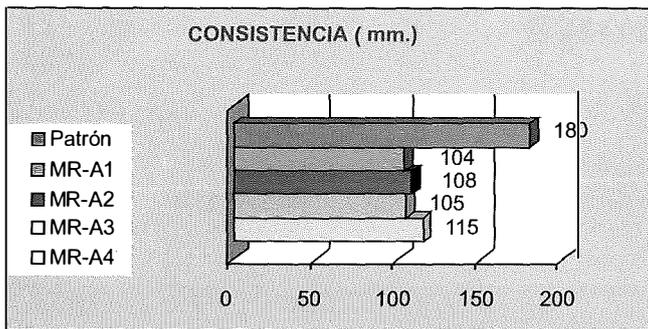
Las siguientes gráficas muestran los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados sobre el total de las muestras, igualmente en ellas puede observarse dichos resultados con respecto al patrón utilizado para el estudio.

## CONCLUSIONES

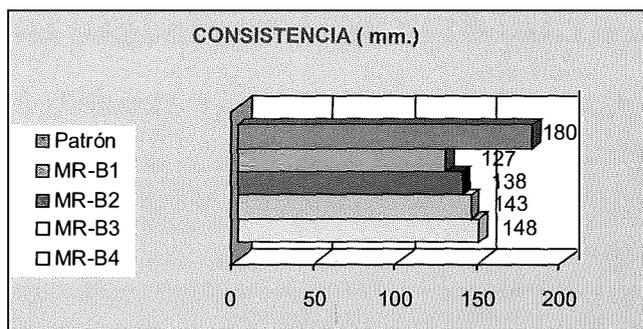
La fabricación de mortero mediante la utilización de árido de origen reciclado ha resultado, tras realizar los ensayos pertinentes orientados a la caracterización físico-mecánica del mortero, viable técnicamente. Puede afirmarse que de la utilización de cualquiera de las fracciones de árido reciclado (RCDc1, RCDc2) se obtiene un mortero de calidad suficiente y adaptado a normativa, siendo, nuevamente, sensiblemente superior el mortero fabricado con árido reciclado del circuito secundario (RCDc2).

Determinación de la consistencia del mortero fresco UNE-EN 1015-3:2000

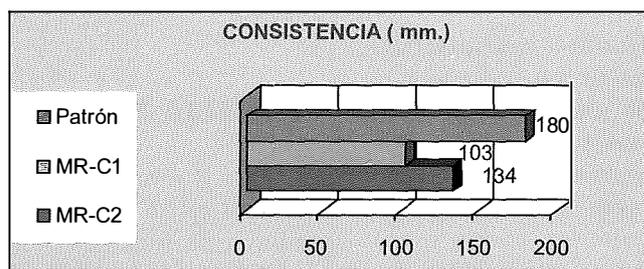
□ Familia MR-A



□ Familia MR-B

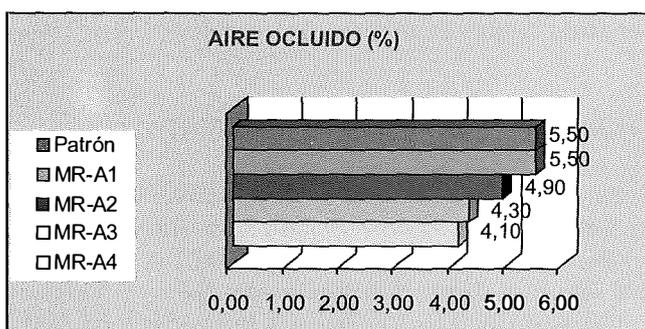


□ Familia MR-C

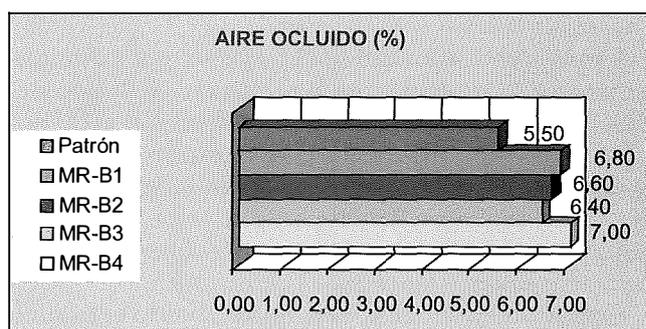


Determinación del contenido en aire del mortero fresco UNE-EN 1016-7:1999

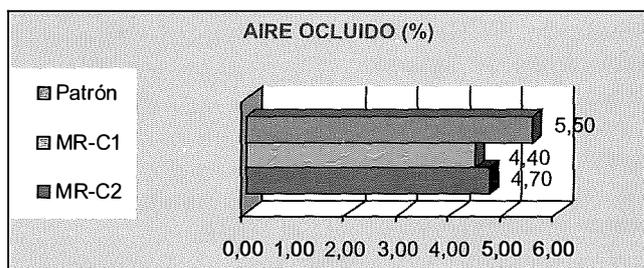
□ Familia MR-A



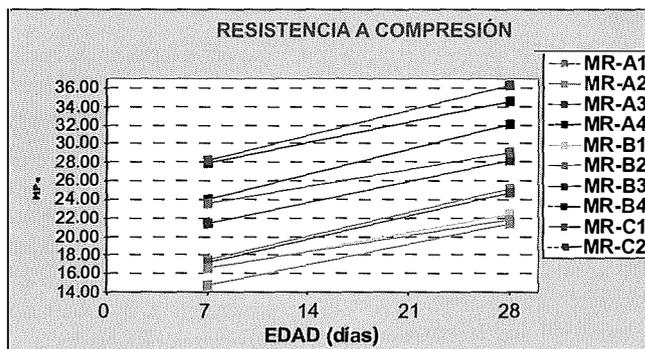
□ Familia MR-B



□ Familia MR-C



Determinación de la resistencia a compresión del mortero endurecido según UNE-EN 1015-11:2000



Resultan especialmente interesantes los resultados obtenidos por las muestras realizadas con mezcla de áridos reciclados del circuito primario y secundario, correspondientes a la Familia MR-C. De los resultados obtenidos del análisis de la sensibilidad de dichas muestras, puede extraerse la conclusión de que es perfectamente factible la utilización de composiciones de carácter mixto. Este tipo de aplicación permite favorecer la reintegración de todas las fracciones de árido reciclado en el ciclo productivo, potenciando el reciclaje integral de los Residuos de Construcción y Demolición.

Como conclusión final se puede afirmar que el árido reciclado obtenido del tratamiento de residuos de construcción y demolición presenta una demostrada viabilidad técnica, estando su incorporación al mercado de los materiales de construcción vinculada a la realización de un estudio económico sobre el mismo.

## REFERENCIAS

AFAMIX, (1998). «Morteros de albañilería. Consejos prácticos», Asociación Nacional de Fabricantes de Mortero MORMIX.

- Balogh, A. (1996). *Concrete Construction*, 41, (7), 546-551.
- BC Ready-Mixed Concrete Association (1998). «Concrete News». Agosto. Canadá.
- Comisión Europea. Dirección General de Medio Ambiente (2000). «Management of construction and demolition waste».
- Consejo de Gobierno. «Plan de Gestión Integrada de los residuos de Construcción y Demolición de la Comunidad de Madrid 2002-2011». BOCM 82 de 8 de abril de 2002.
- D.S. Kosson, H.A. Van der Sloot, F. Sánchez, A.C. Garra-brant. (2002). *Environmental Engineering*, 19, (3).
- Folliard, K.J., y Berke, N.S. (1997). *Cem. Concr. Res.*, 27, (9), 1357-1364.
- Gaspar-Tebar, D. (2001). «Aditivos para hormigones. Tipos y clasificación. Acciones e interacciones».
- Gaspar-Tebar, D. (2002). «Antecedentes históricos de la utilización de los cementos, de los morteros y de los hormigones».
- Gaspar-Tebar, D. (2002). «Morteros para albañilería, normativa».
- Parra y Alfaro J.L. (2001). «Caracterización de RCD en la Comunidad de Madrid como áridos reciclados para la fabricación de hormigones». Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de Madrid. Universidad Politécnica de Madrid.

# Caracterización de materiales y procesos de alteración de la Iglesia de San Lorenzo (Úbeda)

M.J. CAMPOS, M.J. DE LA TORRE

Dpto. de Geología de la Universidad de Jaén. Esc. Univ. Politécnica de Linares. Alfonso X el Sabio, 28. 23700- Linares.

## INTRODUCCIÓN

La primitiva iglesia de San Lorenzo debió construirse en el siglo XIII adosada a la muralla musulmana. Sin embargo y según Ruiz Prieto (en Torres, 1990), nada parece conservarse de aquella construcción. La actual iglesia se inició en el s. XIV y ha sufrido numerosas reformas. Tanto su interior como su exterior son de un sencillo estilo renacentista, con dos portadas muy sobrias, en cuya fachada norte destaca únicamente una hermosa espadaña cubierta de hiedra. La iglesia quedó cerrada definitivamente al culto en 1936 y ha servido como taller de arte y almacén, pero desde entonces, nada se había hecho para su restauración.

Con este trabajo pretendemos caracterizar la piedra con la que fue construida la iglesia de San Lorenzo, como ejemplo de la llamada *Piedra Dorada* de Úbeda y Baeza. De igual modo trataremos de identificar las formas de alteración del monumento e interpretar cuáles han podido ser los agentes causantes de dicha alteración. Asimismo, la gran variedad de morteros encontrados nos pueden ayudar a establecer la cronología de las diferentes fases de construcción y reforma.

La *Piedra Dorada* es una calcarenita extraída tradicionalmente en la comarca de la Loma. Existen dos variedades pertenecientes a la misma facies (Sebastián et al., 1996). Estas son la *Piedra Viva*, bien cementada y con buenas propiedades físico-mecánicas, y la *Piedra Franca* débilmente cementada, con mayor porosidad y fácilmente alterable. Ambos tipos coexisten en la misma cantera, incluso a veces en el mismo sillar. La *Piedra Viva* se emplea en las zonas que tiene que soportar un mayor empuje y sostener todo el peso de la estructura sin desestabilizarse. La *Piedra Franca* se ha empleado en ornamentaciones y áreas donde las tensiones están más repartidas y la deficiente resistencia mecánica de esta piedra pueda ser contrarrestada (Alcalde et al., 1996). Aunque en los edificios tienden a estar bien utilizadas, existen sillares intercalados de la variedad contraria a lo que se podría esperar.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha efectuado un muestreo representativo de San Lorenzo, con la toma de 58 muestras tanto de piedra como de morteros. Dichas muestras fueron analizadas,

dependiendo de sus características, mediante microscopía petrográfica, difracción de rayos X (XRD) por el método de polvo y microscopía electrónica de barrido (SEM).

## RESULTADOS

La *Piedra Viva* se caracteriza por un contenido en calcita netamente superior a la variedad Franca. En nuestras muestras, oscila entre un 65 y un 79% del total. La calcita actúa tanto de cementante como aportando granos esqueléticos a la estructura. Otros carbonatos, principalmente dolomita, aparecen generalmente como trazas aunque pueden alcanzar valores superiores (hasta un 16%). Entre los terrígenos destaca el cuarzo, con porcentajes entre 10-20%. Otros en menores proporciones como los feldespatos y filosilicatos, tienen una representación muy heterogénea pero normalmente inferior a un 10%.

La variedad Franca, con un contenido en calcita menor (entre 35-64%) muestra un enriquecimiento comparativo en la proporción de cuarzo (más de 20%). En muchas muestras aparece yeso, que interpretamos como cristalización posterior o alteración. El resto de minerales oscilan dentro de las mismas proporciones heterogéneas que en la anterior. Entre las dos variedades extremas, existen estados de transición, ya sea desde su extracción en la cantera, o bien por la degradación sufrida por la *Piedra Viva* en el edificio.

Con la observación de láminas delgadas constatamos las diferencias entre ambas variedades. La *Piedra Viva* presenta una excelente compactación, con un cemento esparítico muy bien desarrollado, en ocasiones en continuidad óptica con los granos de calcita. Como terrígenos principales destacan los granos de cuarzo, de tamaño medio, subangulosos y distribuidos regularmente, acompañados de feldespatos y plagioclasas intercaladas con tamaños y distribución similar, así como algunas moscovitas y biotitas menos frecuentes. Los cristales de calcita y dolomita, redondeados, terminan de configurar la parte esquelética unidos a los numerosos restos fósiles (foraminíferos, algas, equinodermos, etc.) y glauconitas que aparecen en la mayoría de muestras. Su porosidad es baja y el diámetro de poro dominante es bastante pequeño, en los que puede aparecer pequeños cristales de yeso. En la estructura de la *Piedra Franca* pudimos

comprobar la ya citada falta de cementación, con poros mucho mayores y numerosos, así como un incremento en los cristales aciculares de yeso que originan el proceso de alteración en algunas muestras.

Tras la observación de algunas de las muestras con SEM hemos podido apreciar que las sales que cristalizan en el exterior e interior de morteros y sillares han sufrido numerosos ciclos de hidratación-deshidratación.

Se han identificado varios tipos de morteros. Entre ellos, los morteros de cal más antiguos con más de un 70% en calcita, frente a otros de cal más modernos, también con más de un 50% en calcita, pero con mayor contenido en áridos como cuarzo y filosilicatos. Morteros de yeso muy puros, con sólo trazas de cuarzo o calcita, han sido utilizados para revestir las paredes del interior de la iglesia, de forma restringida en sus primeras etapas de construcción y más extensamente en las últimas intervenciones. También dichos morteros fueron empleados en las uniones entre sillares, aunque los morteros de juntas recientes más utilizados han sido las mezclas de yeso/calcita en proporciones 3:1 o 2:2.

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La estructura interior de San Lorenzo ha sido cubierta por capas de yeso, las cuales se están desprendiendo en algunas zonas. En los puntos en los que la superficie de la piedra ha quedado al descubierto, se aprecian signos de arenización, lo que ha provocado una pérdida de cementación de la variedad Viva inicialmente empleada. Los morteros de juntas originales de cal fueron sustituidos por morteros de yeso coincidiendo probablemente con el enfoscado de los sillares. Las eflorescencias que aparecen sobre sillares y morteros tienen naturaleza sulfatada (yeso, hexahidrita y mirabilita). En la cabecera de la iglesia, la eliminación de los revocos ha revelado unos sillares en excelente estado con características próximas a las piedras de cantera (con más de un 75% de calcita en su composición).

Ya en el exterior, los sillares empleados en la fachada sur presentan las características de la variedad Viva. Los duros morteros de cal que los unen tienen una composición muy parecida a la del propio sillar. Sin

embargo, tanto los sillares como los morteros empiezan también a registrar el crecimiento de cristales de yeso en su estructura. La fachada oeste muestra una gran heterogeneidad en algunos sillares, lo que hace suponer que fueron sustituidos al deteriorarse los originales. Para unir los sillares sustituidos se han utilizado morteros de yeso frente a otros más antiguos que todavía conservan los de cal. La fachada principal queda orientada hacia el norte. En ella la mayor parte de los sillares de su nivel inferior son de la variedad Viva, con formas de alteración suaves como un ligero picado o una fina biocostra en las zonas más bajas sometidas a humedad por el ascenso de agua capilar. En superficies más elevadas de la fachada, y en zonas más afectadas por la concentración del agua de lluvia y viento, se aprecia una pérdida de cementación en los sillares con formas de alteración más severas como alveolización, arenización e incluso pequeñas cavernas. Los relieves y ornamentaciones de la portada se conservan en buenas condiciones a pesar del abandono de la iglesia en el último siglo. Las formas de alteración más graves son las directamente causadas por la acción antrópica, mediante fricciones y pintadas.

Como conclusión, resaltar que el interior de la iglesia se encuentra actualmente en un estado de conservación deficiente consecuencia del citado abandono en los últimos tiempos, unido a intervenciones no demasiado acertadas que aceleraron el proceso de deterioro. Sin embargo, la estructura del edificio ha mostrado un comportamiento muy resistente y su exterior no presenta signos alarmantes de alteración.

## REFERENCIAS

- Alcalde, M., Villegas, R. and Terreros, M.G. (1996). Libro de Comunicaciones del II Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación. Granada, 515-519.
- Sebastián, E., Martín, J. and Zezza, U. (1996). *Estatto da: Atti Ticinensi di Scienze della Terra*. Edizioni New Press, Como, Università degli Studi di Pavia, 205-213.
- Ruiz-Prieto, M. Historia Eclesiástica de Úbeda, 178. En Torres, G.J. (1990). *Parroquias. Historia de Úbeda en sus documentos*, IV. Gráficas Minerva, 55-73.

# Sulphate speleothems in Canelobre Cave (Alicante, SE Spain)

J.C. CAÑAVERAS (1,2), J.M. ANDREU (1), M.C. MUÑOZ CERVERA (1,2), M.A. GARCÍA DEL CURA (2,3)

(1) *Departamento Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Campus San Vicente del Raspeig, 03080 Alicante, Spain.*

(2) *Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA.*

(3) *Instituto de Geología Económica. CSIC-UCM.*

## THE CANELOBRE CAVE

The Canelobre Cave is one of the most representative caves of the southern part of the Valencia Community. The cave is situated in the central eastern part of Alicante province, in the Sierra del Cabeçó d'Or. Its entrance is located high on the south-west slopes of the sierra, 3 km from the village of Busot.

The cave was possibly discovered by the Arabs in the eleventh century. During the Spanish Civil War it was used like refuge, warehouse of weapons and repair workshop for aeroplane motors, reason for which the cave was subjected to an intense deterioration (tunnelling, stone facing, ... etc). After the war, rehabilitation and fitting out were undertaken to open the cave for tourism. Currently, circa 80,000 people visit this cave each year. Its natural entrance is 700 m above sea level, although visits are made via a man-made tunnel at a lower level.

The cavity mainly consists of a single huge chamber with a length of about 100m depth and a very high roof (approximately 60m), resembling that of a cathedral. From its roof a spectacular display of a large number of dripstones (stalactites) emerges, some of which exceed 10 metres in length and which may be attached one to another, forming sheets and complex formations, some of them looking like a 'candelabra', for what is thought that the cave takes its name.

The Sierra del Cabeçó d'Or belongs to the southern Prebetic domain of the External Zones of the Betic Cordillera and is composed of a 650m-thick sequence of Jurassic and Lower Cretaceous massive limestones with interbedded marls, sandstones and calcarenites. In terms of tectonics, the area corresponds to an asymmetric anticline running approximately N-S whose eastern flank dips of 45°-50°, and whose western flank shows a more vertical disposition, which at certain points is even inverted. The Jurassic limestones outcrop at its centre whilst the rest of the Cretaceous series is arranged along both flanks.

Because of their composition and structure, the Jurassic-Cretaceous sequence in the zone behave as an aquifer, in which the principal recharge comes from direct infiltration of the precipitation which falls on the outcrops of permeable rocks in the zone. Climate

studies indicate that the mean precipitation within the area is generally lower than 500 mm/year corresponding to a mesothermic climate (according to Thornthwaite's classification). Only significant rainfall episodes produce dripping in the Canelobre cave. The flows produced are relatively low (less than 0.1 l/min) and the dripping waters correspond to the calcium bicarbonate type, in contrast to those belonging to the saturated zone of the aquifer that correspond to a calcium sulphate type (Andreu et al., 1999). This fact could be an evidence of the presence of sulphate evaporite rocks in the region.

## SPELEOTHEMS

Besides the aforementioned stalactites, the Canelobre Cave presents a remarkable collection of speleothems, such as coralloids, stalagmites, flowstones, draperies, columns, helictites, gour, spars, crusts and flowers. Most of them are calcitic in composition, however, recently gypsum and celestite-bearing calcite speleothems have been found in some lower chambers in the cave.

Gypsum appears as white, uniform crusts, 2-4 cm in thickness, covering both the limestone bedrock and older carbonate speleothems (coralloids, flowstones). These crusts are made of equant to tabular crystals or of acicular crystal aggregates. Fibrous gypsum crystals are arranged perpendicular to substrate. Gypsum flowers (antholites) are also developed in association with these crusts. Occasionally, gypsum crusts show globular or hemispherical mound-like forms, centimetric in scale, that are made up of an external thin crust over inner earthy masses composed of calcite, gypsum and celestite crystals. These forms are similar to the gypsum balls or blisters described by Calaforra (1998) and Hill and Forti (1997). Some of these morphologies appear broken, probably indicating they flake and collapse from the wall as crusts grow thicker and heavier.

Celestite is present as tiny (<0,5mm in length) prismatic colorless crystals in association with calcite brotroidal crusts and/or earthy masses located below gypsum crusts. XRD analysis indicate celestite proportion



FIGURE 1. Detail of gypsum globular crust coating corralloid (calcite) speleothems. Scale bar: 5cm.



FIGURE 2. Detail of broken gypsum crust showing inner microcrystalline masses composed of calcite and celestite.

ranges from 18 to 30%. Calcite is low-magnesian with a  $MgCO_3$  content ranging from 0.5 to 2 mol%.

Flowing and seeping water evaporation appears to be the main mechanism for gypsum crust formation in Canelobre Cave. Microclimate oscillations, concretely short-period (seasonal) variations in humidity, could also be considered as a factor in their genesis (Maltsev 1996). Likewise, globular forms may be related with zones of preferential capillarity flows in the substrate and with the alternation of solution-precipitation processes from seepage water in walls and ceilings (Calaforra 1998). The dissolution of limestone hostrock, keeping in mind celestite veins has also been described in the area, it is the most probable source of strontium for precipitation of celestite in Canelobre Cave.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support has been provide by MEC (contract no. CGL2004-05969) and research groups S03/158 and S03/085 (Generalitat Valenciana).

## REFERENCES

- Andreu, J.M., Cerón, J.C., Pulido-Bosch, A. & Estévez, A. (1999). *Carbonates & Evaporites* 14 (2), 182-190.
- Calaforra, J.M. (1998). Tesis doctoral, Universidad de Almería. *Ciencia y Tecnología* 3, 384 pp.
- Hill, C. & Forti, P. (1997). *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, 238 pp.
- Maltsev, V.A. (1996). *Proceedings University of Bristol Speleological Society* 20(3), 171-185.

# Cristalización de sales en rocas carbonatadas: experimento de alteración acelerada basado en el «efecto mecha»

C. CARDELL-FERNÁNDEZ, J. RODRÍGUEZ-GORDILLO

Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Fuentenueva s/n. Granada 18002. Universidad de Granada. España.

## INTRODUCCIÓN

Los experimentos de cristalización de sales en medios porosos se emplean habitualmente para evaluar la degradación de materiales pétreos, a pesar de haberse cuestionado su representatividad, así como el grado de información acerca de los mecanismos que intervienen en el crecimiento de cristales y el mecanismo de transporte de las soluciones. Otro tema de controversia es el efecto cementante o disruptivo ocasionado por las sales, hasta ahora relacionado con el lugar de precipitación de éstas en el soporte (Lewin, 1982). Para contribuir a un mayor conocimiento sobre los procesos implicados en la interacción substrato poroso-sal se ha diseñado un experimento de cristalización de sales basado en el «efecto mecha» (Gauri, 1986). Uno de los objetivos fue estudiar la pauta de cristalización de distintas soluciones a través de una calcarenita y determinar la influencia de la concentración de las soluciones y de la naturaleza de los iones en la alteración resultante.

Se presentan los resultados obtenidos mediante lupa binocular, difracción de Rayos-X, microscopía óptica y SEM-EDX de las interacciones roca-solución salina.

## EXPERIMENTO Y MATERIAL PETREO

El experimento consiste en la migración ascendente de una solución salina en una probeta de calcarenita colocada en posición vertical en un cristizador. La solución alrededor de la probeta se cubre con parafina para que sólo exista evaporación a través de la roca. Se ensayaron 53 soluciones salinas concentradas y diluidas (1/50), simples y mezclas de las siguientes sales: NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. El material pétreo ensayado es la biocalcarenita de Santa Pudia, históricamente empleada como material de construcción y ornamental en la ciudad de Granada (Sebastián Pardo, 1992).

## RESULTADOS

Los datos obtenidos mediante difracción de Rayos X de las sales cristalizadas revelan que las soluciones

simples originan sales simples de la misma composición. Con la solución de MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, además de ésta sal precipitan yeso y nesquehonita. Las soluciones hidratadas originan sales de la misma naturaleza pero menos hidratadas o anhidras. Nunca cristaliza yeso a partir de soluciones que contienen CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Las soluciones mezcla originan sales simples o compuestas, precipitando la sal cuyo potencial iónico sea menor. En general se detecta que: i) soluciones sulfatadas simples o mezclas provocan cristalización de yeso y carbonato magnésico; ii) soluciones mezcla de nitratos originan precipitación de carbonato sódico; iii) soluciones mezcla de nitrita y sulfatos provocan la cristalización de darapskita, y iv) soluciones mezcla conteniendo halita originan principalmente halita.

Los resultados más relevantes del estudio óptico-petrográfico de las calcarenitas señalan que, en calcarenitas ensayadas con soluciones diluidas hay ausencia de eflorescencias y escaso desarrollo de subeflorescencias, excepto con algunas soluciones sulfatadas (e.g. mirabilita, mezcla yeso-epsomita, halita-epsomita/yeso...). Además hay un desarrollo intenso de microfisuras (especialmente con soluciones sulfatadas). Las soluciones concentradas (principalmente halita) originan eflorescencias y subeflorescencias, así como disolución del cemento carbonatado y de los áridos. Se aprecian diversos hábitos y formas de agregación cristalina según la naturaleza de la sal. Así la halita precipita como cubos, el niter como *wiskers* y la nitromagnesita cristaliza en agregados palmiformes.

El estudio con SEM se ha efectuado en 19 calcarenitas ensayadas con soluciones concentradas (Tabla I). En la mayoría de los casos también se detecta disolución de cemento carbonatado y áridos, que favorece el incremento de la porosidad total de la roca.

## CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes son:

- La cristalización de sales en las probetas tiene un efecto cementante o disruptivo relacionado con el grado de saturación de la solución salina, y no con el lugar de precipitación de la sal.

- La morfología cristalina y la velocidad de nucleación de las sales influyen en el tipo e intensidad de alteración del sustrato. Considerando que las calcarenitas más alteradas son las ensayadas con soluciones concentradas, se concluye que las velocidades de nucleación más elevadas originan el deterioro más intenso.

Los fenómenos identificados responsables de la precipitación de las sales son: i) precipitación directa a partir de la solución; ii) reacción entre la solución ensayada y el cemento carbonatado de la calcarenita; iii) interacción entre dos sales solubles con un ión común (efecto *ión común*); y iv) reacción entre dos sales solubles con iones diferentes.

Las soluciones que contienen sulfato magnésico y nitrato magnésico son las más perjudiciales, seguidas por las soluciones con sulfato sódico y cloruro sódico.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación RNM 0179 de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- Gauri, A.S.. (1986). *Earth Surface Processes and Landform*, 11, 275-285.
- Lewin, S.Z. (1982). The mechanism of masonry decay through crystallisation, In: «Conservation of Historic Stone Building and Monuments», S.M. Barkin, ed. National Academy Press, Washington, D.C, 120-144.
- Sebastián-Pardo, E., Zezza, U., Rodríguez-Navarro, C., De la Torre, M.J. y Cardell-Fernández, C. (1992). I Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación, 328-336.

TABLA I. Estudio con SEM de la naturaleza, hábito, tamaño y forma de asociación de las sales cristalizadas en las calcarenitas ensayadas con soluciones concentradas

| Solución salina   | Características de las sales  |
|---|---|
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O                                       | Sal doble de sulfato y cloruro de Na y K. Cristales de 1 µm tapizando la calcarenita  |
| NaCl  | Cubos de NaCl mostrando escalones de crecimiento en fisuras de la roca  |
| KCl   | Cristales de KCl de 150 µm mostrando disolución y formación de grietas por desecación   |
| MgCl <sub>2</sub>   | Cristales de 1-5 µm de cloruro cálcico, cloruro magnésico y cloruro cálcico-magnésico tapizando la superficie de la roca  |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O  | Cristales de 1-5 µm de sulfato cálcico-magnésico, sulfato magnésico y sulfato cálcico mostrando grietas de desecación y tapizando la superficie de la calcarenita |
| CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O+ MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O                | Cristales de 1-5 µm de sulfato cálcico-magnésico  |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O  | No hay sales. Pulverización de la calcarenita   |
| NaCl+KCl  | Cubos de 100 µm de KCl con escalones de crecimiento y tapizando la superficie de la calcarenita   |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | Cristales de 1-5µm de nitrato magnésico y nitrato cálcico-magnésico. Grietas de desecación. Pulverización de la roca  |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub>                                    | Costra de cloruro cálcico-magnésico. Eflorescencia de cristales no compactos de sulfato magnésico de unas 5 µm  |
| MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O +NaNO <sub>3</sub>                                   | Intercrecimiento de cristales de nitrato sódico (± 20 µm) y sulfato magnésico (<5 µm). Estos últimos con grietas de desecación                                    |
| KNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>  | Costra de nitrato sódico, nitrato potásico, y nitrato sódico-potásico. Cristales subhédricos de nitrato sódico de 50-70 µm y de nitrato potásico de <50 µm        |
| NaCl+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O                                 | NaCl con diversos hábitos: cubos con escalones de crecimiento, acículas y costra. <i>Wiskers</i> de sulfato sódico. Disolución del cemento carbonatado            |
| NaCl+KNO <sub>3</sub>   | Cristales subhédricos y costra de NaCl mostrando grietas de desecación  |
| KCl+KNO <sub>3</sub>  | Cristales de menos de 5 µm de KCl   |

# El coleccionismo de minerales y el patrimonio geológico

J.M. CASANOVA

*Dpto. Biología y Geología. I.E.S. Benaguasil. 46180 Benaguasil-Valencia. España. jcasanova716c@cv.gva.es*

## EL COLECCIONISMO DE MINERALES A LO LARGO DE LA HISTORIA

Desde los albores de la prehistoria, a comienzos del Paleolítico, el hombre comenzó a relacionarse de una forma directa e inseparable con el mundo de los minerales. Sus múltiples usos y la gran atracción que ejerció sobre él la belleza de las gemas, le llevó no sólo a recolectarlos sino también a coleccionarlos.

Pero no será hasta el siglo XVI cuando algunos mineralogistas como Georgius Agrícola (1494-1555), Johannes Kentmann (1518-1574) o Michele Mercati (1541-1593), formaron notables colecciones mineralógicas elaboradas bajo unos criterios muy similares a los actuales. A lo largo del siglo XVII continuaron formándose importantes colecciones de historia natural, actividad que experimentó un sustancial cambio durante el siglo XVIII.

Es en este siglo cuando trabajos como los de René Just Haüy (1743-1822) o Abraham Gottlob Werner (1749-1817) establecieron las bases científicas de la mineralogía. El enorme interés que despertó, tanto la mineralogía como la minería durante este siglo, dio origen al primer periodo de gran esplendor en el coleccionismo de minerales que se mantuvo hasta bien entrado el siglo XIX. Así, se formaron en Europa y Estados Unidos un gran número de colecciones estrictamente mineralógicas. Fueron muchas las circunstancias que favorecieron la formación de importantes colecciones de mineralogía tanto por el número de ejemplares como por la belleza y calidad de los mismos. De entre el enorme número de coleccionistas que destacaron no sólo por sus colecciones sino también por sus contribuciones al desarrollo de la mineralogía se pueden citar a: R.J.Haüy (1743-1822) y J.L.Bournon (1751-1825) en Francia; J.Woodward (1665-1728), P.Rashleigh (1729-1811) y J.Smithson (1765-1829) en Gran Bretaña; J.Richter (1689-1751); A.G.Werner (1749-1817) y J.W.Goethe (1749-1832) en Alemania; H.B.Saussure (1740-1799) en Suiza; Pedro el Grande (1672-1725) en Rusia; A.Cronstedt (1722-1765) y J.Wallerius (1709-1785) en Suecia; P.F.Dávila (ca. 1710-1775) en España; F.de Elhuyar (1755-1833) y A.del Río (1764-1849) en Méjico y A.Seybert (1773-1825), G.Troost (1776-1850) y T.Nuttall (1786-1859) en Estados Unidos (Wilson, 1994).

Un segundo periodo de gran esplendor para el coleccionismo de minerales abarca desde finales del siglo

XIX hasta comienzos de la Primera Guerra Mundial. En este periodo destacan los coleccionistas americanos que formaron extraordinarias colecciones que constituyen actualmente el núcleo de todos sus grandes museos. Los más importantes fueron: W.A.Roebing (1837-1926); C.S.Bement (1843-1923); F.A.Canfield (1849-1926); W.E.Hidden (1853-1918); G.F.Kunz (1856-1932); J.P.Morgan (1837-1913) y G.Vaux (1863-1927).

El final de la guerra supuso un serio estancamiento en el coleccionismo especialmente en Europa que volvió a reanudarse a finales de la década de los años 50 y que continúa hasta la actualidad.

En aquellos países en los que el coleccionismo tiene una tradición de siglos, éste siempre se ha considerado como algo muy positivo e íntimamente ligado al desarrollo histórico y científico de la mineralogía. Además, existe un gran reconocimiento a la labor llevada a cabo por lo grandes coleccionistas, muchas de cuyas colecciones todavía se conservan y han sido la base sobre la que se han originado y crecido los principales museos del mundo, siendo la principal fuente generadora de su patrimonio mineralógico histórico actual. En agradecimiento a su labor, la mineralogía los ha inmortalizado poniendo a muchos minerales su nombre (Bancroft, 1988; Desautels, 1968; Sinkankas, 1964).

## EL COLECCIONISMO DE MINERALES EN ESPAÑA

En España el coleccionismo de minerales nunca ha tenido la importancia y tradición de otros países como Francia, Inglaterra, Alemania, Italia o Estados Unidos. La razón por la cual esta actividad ha sido siempre muy minoritaria, hay que buscarla en la coexistencia de varios factores a lo largo de nuestra historia como: aspectos sociales y económicos, nivel cultural y científico o la escasez de museos de historia natural y de publicaciones.

El primer periodo de mayor esplendor en el coleccionismo de minerales en nuestro país corresponde al siglo XVIII gracias a las políticas científicas de los gobiernos ilustrados que culminaron con la creación del Real Gabinete de Historia Natural de Madrid (1752), principal institución sobre la que se centró el coleccionismo hasta la Guerra Civil. Posteriormente se crearon también en Madrid otras dos instituciones, la Escuela

de Ingenieros de Minas (1835) y la Comisión del Mapa Geológico (1850). Todas ellas son en la actualidad las principales depositarias de nuestro patrimonio mineralógico histórico. Hasta la primera mitad del siglo XX el coleccionismo privado se limitó a unos pocos naturalistas y aficionados que salvo excepciones nunca llegaron a formar grandes colecciones. Algunas de las pocas que se han conservado dieron origen a algunos de nuestros museos actuales o pasaron a incrementar las colecciones de otros ya existentes. Destacar a: S. Calderón (1853-1911), A. Machado (1812-1896), V. Sos (1895-1992), F. Martorell (1822-1878); D. Jiménez de Cisneros (1863-1941) o J. Folch (1892-1988) entre otros (Llorente, 1990).

En la Península Ibérica se encuentran algunos de los yacimientos minerales más importantes del mundo que han sido explotados desde la antigüedad. Los escasos coleccionistas existentes durante los periodos en los que muchos de estos yacimientos estuvieron en explotación, principalmente durante el siglo XIX y principios del XX, ha supuesto la pérdida irremediable de gran parte de nuestro patrimonio mineralógico. Ésta es una de las principales razones por las que en la actualidad nuestros museos de ciencias naturales albergan una representación mineralógica nula o muy escasa de estos yacimientos históricos.

En España el inicio del coleccionismo de minerales como actividad ampliamente difundida hay que situarlo a comienzos de la década de los años setenta, con la creación en Valencia el año 1971 de la primera asociación de aficionados a la mineralogía. Desde entonces y hasta la actualidad el coleccionismo en nuestro país ha crecido espectacularmente. Sin duda nuestras mejoras a nivel social y económico y el desarrollo de los medios de comunicación tengan mucho que ver en ello. Actualmente asistimos al mayor auge del coleccionismo en toda nuestra historia y una muestra de ello lo encontramos hoy en día en las numerosas asociaciones culturales de mineralogía de ámbito estatal y regional, en la inauguración de bolsas de minerales, en la gran cantidad de publicaciones de carácter divulgativo, en la inauguración de exposiciones o en Internet.

Hoy en día el patrimonio mineralógico español que albergan las colecciones privadas creadas en estos últimos 25 años es el mayor que se ha generado nunca y todavía tendrán que transcurrir varios años para que éste empiece progresivamente a repercutir en los mu-

seos e instituciones públicas. Pero la labor de los aficionados y su relación con los científicos ya es manifiesta en el hallazgo e identificación de nuevas especies minerales encontradas en nuestro país y en la publicación de numerosas obras de divulgación.

En estos últimos años en los que hemos asistido a una mayor sensibilidad de la sociedad por la conservación del medio ambiente y del patrimonio cultural, se han vertido duras críticas sobre el coleccionismo de minerales como una actividad destructora de nuestro patrimonio. La historia demuestra que esto no es cierto aunque si es verdad que el coleccionismo de minerales ha planteado en todos los países situaciones negativas, principalmente derivadas de actitudes personales poco éticas de quienes no respetan la propiedad ajena ni el medio natural e incluso vulneran las leyes. En nuestro país en donde el fenómeno del coleccionismo de minerales es algo relativamente reciente, poco conocido e incluso reconocido, los aspectos negativos trascienden con gran facilidad a la opinión pública pudiendo ejercer serios perjuicios si no se plantean soluciones por parte de los colectivos afectados. En los países donde las asociaciones de mineralogía tienen una mayor tradición, unión y peso en la sociedad, se ha trabajado sobre la propia necesidad de establecer una reglamentación mínima que garantice una disciplina y un comportamiento ético con la que poder regular esta actividad (Fagnani, 1980).

En estos momentos el coleccionismo de minerales en nuestro país se encuentra en una situación inmejorable para plantearse su futuro, que pasaría por una mayor divulgación a la sociedad de su labor y por una aproximación de posturas y objetivos con el ámbito científico.

## REFERENCIAS

- Bancroft, P. (1988). *Mineralogical Record*, 19(1), 1-72.  
 Desautels, P.E. (1968). *The Mineral Kingdom*. Madison Square Press. New York. 251 pp.  
 Fagnani, G. (1980). *El coleccionismo de minerales en el momento actual*. Museo de Geología, Barcelona. 21 pp.  
 Llorente, E. (1990). *Museos Españoles de Minerales*. Instituto Tecnológico Geominero de España. Madrid. 151 pp.  
 Sinkankas, J. (1964). *Mineralogy for amateurs*. D. Van Nostrand Company, Inc. New Jersey. 585 pp.  
 Wilson, W.E. (1994). *Mineralogical Record*, 25(6), 1-264.

# Biom mineralizaciones de huntita en espeleotemas de la Cueva de Altamira (Cantabria)

S. CUEZVA (1), J.C. CAÑAVERAS (2,3), S. SÁNCHEZ-MORAL (1)

(1) Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, 28006 Madrid

(2) Departamento Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Campus San Vicente del Raspeig, 03080 Alicante, Spain.

(3) Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA.

## INTRODUCCIÓN

La huntita  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ , es una mineralización poco común en la naturaleza, cuya formación se ha asociado clásicamente a ambientes hidrotermales. En ambientes sedimentarios, su origen se atribuye a condiciones de alta alcalinidad y elevada evaporación (Deelman, 2003). En ambiente kárstico fue descrita por primera vez en 1957 por Baron *et al.* como constituyente de depósitos de *Montmilch* en la cueva La Clamouse (Hérault, Francia). En este ámbito, su formación se asocia a procesos de intensa evaporación con disminución de la presión de  $\text{CO}_2$  afectando a aguas kársticas con altas relaciones Mg/Ca (Lippmann, 1973; Polyak and Güven, 2000). En la Cueva de Altamira (Cantabria), en investigaciones previas, han sido estudiados los depósitos de *moonmilk* con calcita e hidromagnesita como principales constituyentes (Cañaveras *et al.*, 1999, 2001; Cuezva *et al.* 2003), habiéndose comprobado la implicación microbiana en la formación de este tipo de depósitos. A pesar de que en estos trabajos ya se menciona la posible presencia de mineralizaciones de huntita, hasta este momento no habían sido claramente identificadas.

## DESCRIPCIÓN Y ORIGEN DE LOS MOONMILKS DE HUNTITA EN ALTAMIRA

El moonmilk de huntita aquí estudiado se encuentra cubriendo los muros rocosos en una zona final de la

cueva, la denominada Cola de Caballo (Fig. 2). A simple vista, el depósito es blanco pulverulento, y forma agregados globulares o copos (Fig. 1a.).

Su observación al SEM (Figs. 1b. y c.) muestra un depósito constituido por un entramado de cristales planares poco idiomorfos, filamentos microbianos activos y sustancia exo-polimérica (EPS). Los filamentos, por sus características morfológicas y sus dimensiones micrométricas podrían corresponder a bacterias. Su análisis mediante DRX muestra que la huntita aparece usualmente asociada con hidromagnesita,  $\text{Mg}_5(\text{OH})(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; (90% huntita, 10% hidromagnesita) (Fig. 1d.). Por otro lado, en la Cueva de Altamira se cuenta con un sistema automatizado de monitorización de los parámetros microambientales (Sánchez-Moral *et al.*, 1999) cuyos datos indican unas condiciones termohigrométricas muy estables a lo largo de todo el año ( $14^\circ\text{C}$  y 95-100% humedad relativa) que descartan el desarrollo de intensos procesos de evaporación. La concentración anual media de  $\text{CO}_2$  en aire de la cueva es de 3025 ppmv, y oscila entre 350 (verano) y 6000 ppmv (Noviembre-Mayo).

Las aguas que llegan a la Cueva de Altamira provienen exclusivamente de la infiltración directa del agua de lluvia. Su composición química es esencialmente  $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$  como reflejo de la disolución de caliza, y localmente  $\text{Mg}^{2+}\text{-Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$  debido a su circulación por zonas dolomitizadas. Presentan elevados contenidos en  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{K}^+$  como consecuencia de su paso por el suelo exterior rico en materia orgánica. Su composición química es estable a lo largo del año, con descenso en la relación  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  y del  $\text{CO}_2$  disuelto durante el verano debido a procesos de evaporación y precipita-

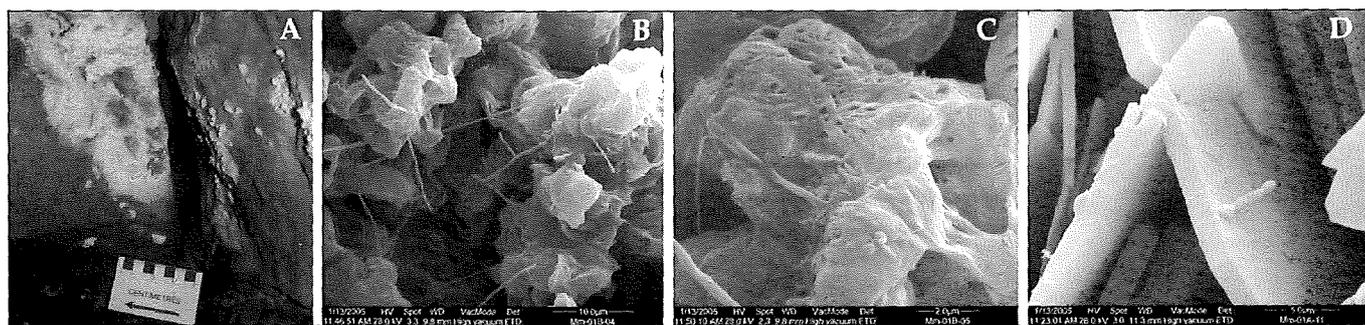


FIGURA 1. A: vista del depósito de moonmilk de huntita de la Cola de Caballo; B-C: microfotografías de SEM de dicho depósito, con detalle de la EPS y filamentos microbianos; D: microfotografía de SEM que muestra un detalle de cristales de la hidromagnesita asociada.

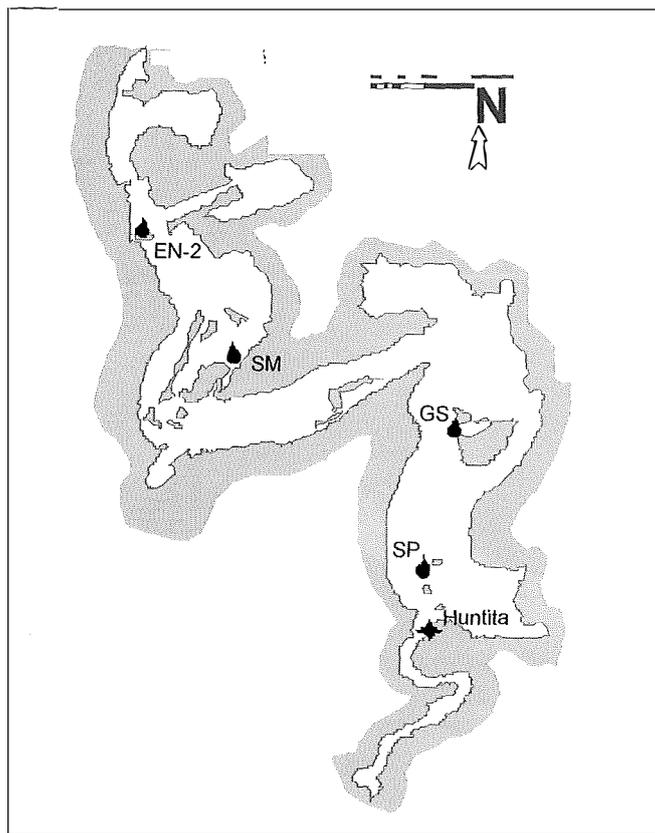


FIGURA 2. Plano de la Cueva de Altamira: localización de los puntos de goteo analizados y del moonmilk de huntita.

ción mineral en su tránsito y permanencia en el suelo exterior. A partir de las características hidroquímicas de cuatro puntos de goteo que se analizan periódicamente y, mediante códigos informáticos de modelización y transporte de masas (código PHRQPITZ-versión 0.2, 1990), se ha comprobado que las aguas de infiltración están sobresaturadas en calcita y aragonito especialmente en verano, y subsaturadas en huntita e hidromagnesita (ver Tabla I).

Con objeto de chequear un posible origen inorgánico, excluyendo la evaporación como agente de desgasificación debido a la estabilidad termohigrométrica citada, se ha modelizado un descenso de  $pCO_2$  del agua a  $10^{-3.5}$  bar representando una concentración de equilibrio con un aire con 350 ppmv de  $CO_2$ , como valor mínimo registrado durante el verano en la cavidad. El resultado obtenido (Tabla I) indica una fuerte precipitación de calcita y aumento de la subsaturación en huntita, debido a la pérdida de  $Ca^{2+}$  en la solución, que plantea la existencia de otro mecanismo genético para los depósitos de huntita. Cañaveras *et al.* (2001) indicaron la implicación de microorganismos en la precipitación de carbonatos Ca-Mg por generación de condiciones de alta alcalinidad con reducción de valores de  $Pco_2$ . Además, Davies *et al.* (1977), en un experimento de síntesis artificial de huntita, explicaban cómo condiciones de elevada concentración de  $CO_2$  causada por una intensa actividad microbiana habían posibilitado la formación de este mineral. En nuestro caso concreto, los depósitos

minerales de huntita aparecen cubiertos por EPS y en asociación con numerosos filamentos microbianos, que podrían ser los causantes de las modificaciones necesarias en el medio (reducción  $Pco_2$ ) para la precipitación de huntita.

TABLA I. Características hidroquímicas e índices de saturación mineral (IS) de los puntos de goteo. Drcha.: IS modelizado

|      | $Pco_2$      | Ca/Mg | HUNTITA | CALCITA | $Pco_2$     | HUNTITA |
|------|--------------|-------|---------|---------|-------------|---------|
| EN-2 | $10^{-2.56}$ | 5.38  | -1.66   | 0.71    | $10^{-3.5}$ | -2.84   |
| SM   | $10^{-2.59}$ | 12.16 | -2.46   | 0.78    |             | -3.95   |
| GS   | $10^{-2.68}$ | 17.78 | -3.51   | 0.63    |             | -4.83   |
| SP   | $10^{-2.64}$ | 12.69 | -2.54   | 0.77    |             | -4.33   |

Dado que los datos hidroquímicos, geoquímicos y microambientales no parecen indicar un carácter exclusivamente abiótico en la precipitación de huntita, hemos de considerar que la actividad microbiana debe jugar un papel, directa o indirectamente, en la precipitación de los depósitos de huntita. En ambientes kársticos como el de la cueva de Altamira, cuyo patrimonio artístico-prehistórico es único en todo el mundo, el estudio de este tipo de depósitos y la implicación microbiana en su formación es de gran importancia por su aplicación en la gestión-conservación de dicho patrimonio.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el proyecto MCYT BTE2002-04492-C02-02.

## REFERENCIAS

- Baron, G.; Caillère, S.; Lagrange, R. & Pobeguín, T. (1957). *Compt. Rend. (Acad. Sci. Paris)*, 245, 92-94.
- Cañaveras, J.C., Sanchez-Moral, S., Sanz Rubio, E., Bedoya, J., Soler, V., Groth, I., Schumann, P., Laiz, L., González, I., Saiz-Jiménez, C. (1999). *Geomicrobiology Journal*, 16, 9-25.
- Cañaveras, J.C., Sánchez-Moral, S., Soler, V., Saiz-Jiménez, C. (2001). *Geomicrobiology Journal*, 18, 223-240.
- Cuezva, S., J.C. Cañaveras, R. González, J. Lario, L. Luque, C. Saiz-Jiménez, S. Sánchez-Moral y V. Soler. (2003). *Estudios Geológicos*, 59, 145-157.
- Davies, P. J.; Bubela, B. & Ferguson, J. (1977). *Chemical Geology*, 19, 187-214.
- Deelman J.C. 2003. Low-temperature formation of dolomite and magnesite. Compact Disc Publications. *Geology Series*, 504 pp.
- Lippman (1973). *Sedimentary carbonate minerals*. Springer Verlag, Berlin, 228 pp.
- Polyak, V.J. & Güven, N. (2000). *Clays & Clay Minerals*, 48, 317-321.
- Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Sanz-Rubio, E., Soler, V., Van Grieken, R., Gysels, K. (1999). *The Science of the Total Environment*, 243, 67-84.

# Determinación del color en las gemas: necesidad y conveniencia

C. DE LA FUENTE, M. OVEJERO

*Escola de Gemmologia de la Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franqués, s.n. 08028- Barcelona*

## INTRODUCCIÓN

La Gemología es la ciencia que se ocupa del estudio de las piedras preciosas, sus síntesis e imitaciones. El color es la propiedad física más importante en una piedra preciosa. Si admitimos que la belleza es un requisito para que un material llegue a tener la categoría o consideración de piedra preciosa, hemos de convenir que un bonito color es uno de los elementos más determinantes para conseguir ese efecto estético agradable que condiciona la belleza de las gemas.

Sin embargo, llama la atención el hecho de que el estudio científico y la determinación cuantitativa rigurosa del color de las gemas no haya conseguido aún desterrar de los libros de Gemología, y no solamente de los de carácter divulgativo, las «poéticas» y nada rigurosas descripciones del color. En ciencia y en la investigación científica se trata de medir y no simplemente de apreciar y fundamentar esa apreciación en la comparación entre colores, lleva aparejada una clara indeterminación. En este trabajo se aborda esta problemática existente en Gemología, se analizan las causas que la han provocado y se propone la conveniencia de una graduación del color en las gemas que sea perfectamente cuantificable, y que puede coexistir perfectamente con las comparaciones y descriptivas «poéticas» del color de las piedras preciosas.

## METODOLOGÍA

### 1) Problemática existente

El problema de la graduación del color en las piedras preciosas no es distinto al que se plantea para cualquier otro material sólido. Pero en Gemología este problema ha sido esquivado intencionadamente por intereses de tipo comercial como luego veremos, y se ha preferido desde siempre la descripción del color a la determinación o graduación del color.

Expresiones tales como «ROJO SANGRE DE PICHÓN» para el rubí, «AZUL LÍMPIDO Y FRESCO» para la aguamarina, o «VERDE HIERBA CLARO» para la esmeralda, o incluso, «ORO VIEJO» para el crisoberilo áureo, y así muchas otras comparaciones para que el lector se haga una idea del color de la gema en cuestión, abarrotan los libros y tratados de Gemología.

En este trabajo no se pretende que tales descripciones sean sustituidas por la graduación exacta del color, sino que se conozca realmente éste en su magnitud en las gemas más apreciadas que son objeto de estas descriptivas comparativas.

De todos modos, resulta chocante que en los estudios gemológicos junto a técnicas analíticas de vanguardia como son las espectrometrías más potentes para determinar la naturaleza de las gemas, sobrevivan estas descripciones comparativas del color que son tan fantásticas como imprecisas.

Este curioso sistema de expresar la coloración que aún se mantiene en Gemología (los libros, incluso los de reciente edición, siguen recurriendo a él), se fundamenta en razones de tipo comercial y de oportunidad en la valoración de las gemas.

Uno de los más fervorosos enemigos de la graduación de color en las piedras preciosas es Reuven Sadkiel, presidente de la Bolsa de Piedras Preciosas y Diamantes de Israel, en Tel-Aviv quien apuesta por mantener los cimientos sobre los que se ha sustentado durante siglos el negocio de las piedras preciosas y aduce que cada piedra tiene su naturaleza, belleza, misterio y atractivo propio y resulta imposible cuantificar estos factores a través de los términos utilizados en la graduación y clasificaciones.

Para Sadkiel, la medición del color de las gemas mediante técnicas analíticas adecuadas, margina el criterio humano y afecta decisivamente al negocio de las gemas, dado que «sustituye el factor de apreciación y preferencia del color, que eran potestad del gusto y sentido estético humanos por el dictamen de un artificio técnico» (sic), «aporta una indicación artificiosa e irreal de lo que se supone son las gamas preferidas de colores» (sic); «es irreal pretender imponer una escala científica y objetiva de preferencia de colores, cuando esto es una cuestión de gusto personal y depende además de las condiciones de luz diurna en diferentes regiones geográficas» (sic). Tiene razón Sadkiel cuando dice que las preferencias de color están en función de tendencias de moda y gusto, que fluctúan continuamente, pero no se trata de evaluar preferencias sino de medir colores. Sadkiel termina oponiéndose a la graduación de color en las gemas porque «los sistemas de graduación y clasificación eliminarán el elemento de ilusión, la belleza subjetiva y el atractivo de una piedra determinada, tallada o en bruto y desaparecerá la clasificación basada

en la profesionalidad de los comerciantes sustituyéndola por la que establezca un aparato mecánico» (sic). No hace falta más para ver en qué aspecto puramente comercial se sitúan estas razones contrarias a la medición.

Pero ya en los primeros años de la década de los 80, surge con fuerza la necesidad de habilitar técnicas analíticas para la determinación exacta del color y se practica ésta mediante el sistema AGMS (American Gem Market System) con el colorímetro de Minolta y el Coulor Master de la GIA (Gemmological International Association) de California que han permitido, mediante una red de telecomunicaciones AGMS extendida por todo el territorio norteamericano, por ejemplo, que un vendedor ubicado en Nueva York y un comprador en Los Ángeles se entiendan perfectamente y uno sepa exactamente a qué color se está refiriendo el otro.

**2) Investigación realizada**

Para este estudio se han seleccionado muestras de tres de las gemas más apreciadas en el mercado, haciendo excepción expresa del diamante cuyo color más valorado en Gemología es la ausencia total de coloración, (Blanco excepcional +)

Las tres muestras estudiadas de rubí, esmeralda y aguamarina, las tres naturales, provienen de la colección de piedras que, para fines docentes, tiene la Escuela de Gemología de la Universidad de Barcelona, y que presentan todas ellas respectivamente los colores rojo, verde y azul más genuinos de estas gemas. Estas tres gemas se muestran en la figura 1.



FIGURA 1. Rubí, Aguamarina y Esmeralda. Gemas naturales de la escuela de Gemología.

En este trabajo se ha procedido a la medición del color mediante la utilización de un colorímetro para sólidos de MINOLTA, modelo CM-503i. El iluminante utilizado ha sido el standard D65 con un ángulo de visión de 10°. Las medidas colorimétricas se han expresado según la nomenclatura de espacios de color CIEL\*a\*b\*

que permite detectar diferencias de color con la misma sensibilidad en toda la gama de tonos y representa con más fidelidad que otros espacios la sensibilidad del ojo humano al color.

**RESULTADOS OBTENIDOS**

Se han realizado tres mediciones sobre cada una de las tres gemas, promediándose los valores obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla I.

TABLA I. Parámetros cromáticos obtenidos del rubí, aguamarina y esmeralda: Luminosidad (L), coordenadas cromáticas (a, b).  $\bar{X}$ : media,  $\sigma_{n-1}$ : desviación standard

| GEMA       |                | L     | a      | b     |
|------------|----------------|-------|--------|-------|
| Rubí       | M1             | 55,10 | 58,67  | 38,37 |
|            | M2             | 55,23 | 59,03  | 39,14 |
|            | M3             | 53,45 | 58,40  | 41,54 |
|            | $\bar{X}$      | 54,59 | 58,70  | 39,68 |
|            | $\sigma_{n-1}$ | 0,99  | 0,32   | 1,65  |
| Aguamarina | M1             | 80,95 | -13,95 | -3,60 |
|            | M2             | 78,90 | -15,20 | -4,10 |
|            | M3             | 78,25 | -16,91 | -5,45 |
|            | $\bar{X}$      | 79,37 | -15,35 | -4,38 |
|            | $\sigma_{n-1}$ | 1,41  | 1,49   | 0,96  |
| Esmeralda  | M1             | 62,32 | -38,73 | 1,62  |
|            | M2             | 61,17 | -38,44 | 1,45  |
|            | M3             | 61,03 | -39,64 | 1,55  |
|            | $\bar{X}$      | 61,51 | -38,94 | 1,54  |
|            | $\sigma_{n-1}$ | 0,71  | 0,62   | 0,09  |

**CONCLUSIONES**

Tras las mediciones efectuadas sobre las muestras de gemas talladas de rubí, aguamarina y esmeralda que figuran en la Fig. 1, podemos concluir que además de las descripciones comparativas de color en estas gemas, «ROJO SANGRE DE PICHÓN», «AZUL LÍMPIDO Y FRESCO», «VERDE HIERBA CLARO» se hace preciso determinar y cuantificar el color, sin entrar a considerar las razones que avalan esas descripciones del color que son puramente de carácter comercial y económico.

Así, constatamos que el color más típico del rubí, ese «rojo sangre de pichón», corresponde a las siguientes coordenadas cromáticas: L:  $54,59 \pm 0,99$ , a:  $74,43 \pm 0,32$  y b:  $39,68 \pm 1,65$

El «azul límpido y fresco» de la aguamarina corresponde a las siguientes coordenadas cromáticas: L:  $79,37 \pm 1,41$ , a:  $-15,35 \pm 1,49$  y b:  $-4,38 \pm 0,96$

Por último, el «verde hierba claro» de la esmeralda corresponde a las siguientes coordenadas cromáticas: L:  $61,51 \pm 0,71$ , a:  $-38,94 \pm 0,62$  y b:  $1,54 \pm 0,09$

Siendo el color una característica física de tanta importancia en las piedras preciosas, consideramos que la descriptiva de los colores por comparación es manifies-

tamente insuficiente por muchas ventajas que ofrezca de tipo comercial, y por tanto esta apreciación de color debería ir acompañada de una medición o graduación de color.

Se trata de una verdadera necesidad, máxime cuando como ocurre con las tres gemas estudiadas (rubí, esmeralda y aguamarina), presentan dicroísmo.

Es una necesidad y una exigencia que incluso las actuaciones mercantiles modernas acabarán imponiendo en Gemología como ya se exige en los países en los que el valor de las piedras preciosas va objetivándose cada vez más intensamente.

## REFERENCIAS

- Cavenago, S. (1991). *Gemologia*. Omega, Barcelona, 208 p.
- De la Fuente, C. (1985). *Cuadernos de Gemología*, 3, 87-105.
- Hurbult, C. S. y Switzer, G. S. (1980). *Gemologia*. Omega. Barcelona, 243 p.
- Pellicer, M. A. (2001). *Las otras piedras preciosas*. Ed. M. A. P. G., Zaragoza, 350 p.
- Schnubel, H. J. (1976). *Les pierres précieuses*. Presses Universitaires de France. Paris, 127 p.
- Schuman, W. (1978). *Guía de las piedras preciosas y ornamentales*. Omega, Barcelona, 255 p.

# Estudio químico y mineralógico de los materiales constructivos de los muros y fachada del Monasterio Cisterciense de Villamayor de los Montes (Burgos)

A. DEL VALLE GONZÁLEZ (1), J.L. PÉREZ-SAN MILLAN DÍAZ (2), M.P. NIÑO SACRISTÁN (1), J.A. MOLINA DE LA TORRE (1), J. GONZÁLEZ RECIO (1), L. FERNÁNDEZ REGUERA (1)

(1) Área de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid

(2) CESECO S.A. Laboratorio de Control de Calidad. C/ Turquesa 18 (Polígono San Cristóbal) 47012 Valladolid

## INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de afrontar la restauración del Monasterio Cisterciense de Villamayor de los Montes (Burgos), por parte de la Fundación del Patrimonio Histórico de Castilla y León, se ha procedido al estudio de los principales materiales constructivos con el fin de determinar su naturaleza química y mineralógica, así como para observar el estado del deterioro de ciertos elementos. Una vez hecha tal observación nos ha sido posible identificar la causa del deterioro en algunos de los sillares.

En primera instancia, una observación visual de los elementos del edificio muestra el deterioro de algunos sillares de forma muy notable, con pérdida de material (en algunos casos se han socavado hasta 13 cm) y formación de costras pulverulentas muy deleznable. Dicho deterioro se presenta con preferencia en zonas como el pórtico (orientado hacia el oeste) y el cuerpo principal de la fachada sur. En el resto de las orientaciones el deterioro no presenta una distribución generalizada, tratándose de una patología selectiva de determinados elementos, lo que nos hizo descartar factores como humedades subterráneas u orientaciones geográficas negativas. La causa podía ser un conjunto de diferencias químicas y mineralógicas en los sillares que se habían colocado juntos.

## PROCEDIMIENTO DEL ESTUDIO

Se realizaron tomas de muestra en varias zonas del edificio correspondientes, tanto a zonas afectadas, como, aparentemente, no alteradas. Además se realizó una toma de muestra en perfil sobre uno de los sillares más dañados. En dichas muestras se incluyeron, tanto piedras, como morteros de rejuntado y de revoco.

Para proceder al diagnóstico de la patología se han empleado las técnicas siguientes: La difracción de rayos X (DRX) que permite determinar las fases presentes, la fluorescencia de rayos X (FRX) que suministra el

análisis químico de los elementos con masa atómica superior a 11 y el análisis elemental de carbono y azufre, muy útil para este tipo de materiales. Con todo ello, la técnica que ha resultado más útil ha sido la difracción de rayos X, que se ha realizado con el difractómetro automático Philips PW 1710, equipado con un ánodo de cobre, rendija automática de divergencia y monocromador de grafito. Dicho equipo es el existente en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid. Los barridos han sido realizados entre 5 y 70 grados. La interpretación de los difractogramas ha sido realizada mediante cotejados con las tablas ASTM (JCPDS, 1980).

Para la construcción de este monumento se ha empleado piedra caliza, probablemente procedente de canteras próximas (Crespo Ramón, J.L. y cols., 1997 y García de los Ríos, J.I. y cols., 2001). Una vista general permite detectar, al menos dos tipos de piedra caliza, a juzgar por su aspecto actual. También se observa, mediante inspección visual, que ambos tipos de piedra pueden presentar distinto comportamiento ante los agentes externos ya que, mientras unas apenas parecen perturbadas, las otras muestran claros síntomas de deterioro. Esta idea puede ser el punto de partida de nuestra investigación y el patrón que nos guíe para las tomas de muestras.

## RESULTADOS

Los análisis de ambas calizas confirman la idea expuesta. La caliza no alterable muestra una riqueza en  $\text{CaCO}_3$  del 96%, sin contenido en arcillas y con pequeñas cantidades de sílice. Por otro lado, los perfiles obtenidos sobre la roca alterada muestran que su composición en profundidad (material no alterado) se basa en un 83% en  $\text{CaCO}_3$ , con notables cantidades de filossilicato (illita). Al margen de esto, no existen otras diferencias reseñables entre ambos tipos de roca.

Por otro lado, si analizamos los productos de la alteración vemos que son fundamentalmente los mismos

que forman parte de la roca madre, salvo que su aspecto ha pasado a ser de costras y eflorescencias que se desprenden con mucha facilidad. Ello aparece acompañado de desplazaciones en la roca, asociadas a procesos cíclicos de humedad-hielo-deshielo potenciados por la presencia de los materiales arcillosos citados que como sabemos pueden intervenir en estos procesos de intercambio y retención de humedad. Esto nos lleva a descartar procesos de alteración química y probablemente biológica, al menos de forma significativa. Tengamos en cuenta que la presencia de yeso es común, tanto a la roca alterada, como a la no alterada y tanto en superficie, como en el interior, siempre en cantidades similares.

Los estudios arquitectónicos muestran que debe ser descartada la acción de aguas provenientes de zonas inferiores, incluido el salpicado del agua de lluvia, ya que no existe relación directa entre la alteración y su localización en los zócalos. Es decir, la causa más probable de dicha alteración es el conjunto de fenómenos climatológicos relacionados con cambios de humedad y las variaciones bruscas de temperaturas que afectan

a las calizas más impuras, en mayor medida que a las de pureza elevada de carbonato de calcio.

Finalmente proponemos una serie de soluciones restauradoras para este monumento. El hidrofugado de los sillares poco alterados con siloxanos, la regeneración de elementos constructivos singulares a base de resinas, morteros de cal y tratamiento hidrofugante. Los elementos sometidos a una gran alteración deben ser completamente sustituidos por otros elaborados con piedra caliza del tipo no alterable, citado anteriormente.

## REFERENCIAS

- JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). *International Centre for Diffraction Data* (1980): Mineral Powder Diffraction File. Data Book and Search Manual (ASTM). Swarthmore.
- García de los Ríos, J.L., Báez Mezquita, J.M. (2001). La piedra en Castilla y León. Junta de Castilla y León. 345 pp.
- Crespo Ramón, J.L., Jiménez Benayas, S. (1997). Mapa Geológico y Minero de Castilla y León. SIEMCALSA, Junta de Castilla y León. 457 pp.

# Niveles de concentración de arsénico y metales pesados en los suelos del entorno de las minas abandonadas de la Faja Pirítica Ibérica

J.C. FERNÁNDEZ-CALIANI (1), I. GONZÁLEZ (2), P. APARICIO (2), C. BARBA (1), E. GALÁN (2)

(1) Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de El Carmen, 21071-Huelva

(2) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Fac. Química, Universidad de Sevilla, Apdo. 553, 41071-Sevilla

## INTRODUCCIÓN

En la Faja Pirítica Ibérica existen más de 60 minas de sulfuros masivos (esencialmente pirita, con diseminaciones de otros sulfuros de metales no féreos, como Cu, Pb, Zn y As), que fueron abandonadas progresivamente a lo largo del siglo XX, sin adoptar medidas para prevenir o mitigar la degradación ambiental de los suelos de su entorno. Estos suelos no tienen un uso específico actualmente, excepto en algunas vegas aluviales próximas a los centros mineros, donde se desarrolla una agricultura tradicional de autosubsistencia.

## OBJETIVO Y METODOLOGÍA

En este trabajo se presenta una estimación del estado actual de la contaminación por elementos traza de los suelos afectados por las actividades minero-metalúrgicas y los drenajes ácidos de 21 minas abandonadas, tomando como niveles de referencia los valores de fondo geoquímico regional de los suelos (Junta de Andalucía, 2005), la mediana de los suelos del mundo (Reimann y Caritat, 1998), y los niveles de alerta a partir de los cuales pueden existir problemas de ecotoxicidad (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Con esta finalidad, se han obtenido mediante ICP-OES y activación neutrónica las concentraciones totales de As, Co, Cr, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en 32 muestras (fracción <2 mm) de la capa arable

de los suelos, y se han determinado ciertos parámetros edafogeoquímicos que influyen en la peligrosidad ambiental de los contaminantes, tales como pH (acidez activa), textura, capacidad de cambio catiónico, y los contenidos de materia orgánica, hierro libre (extraíble con ditionito) y carbonatos.

## RESULTADOS

En general, los suelos se caracterizan por una elevada pedregosidad (hasta 52% de grava) y una clase textural desequilibrada, predominantemente franco-arenosa. Por consiguiente, la proporción de componentes coloidales con propiedades adsorbentes es relativamente baja (la proporción de arcillas normalmente es inferior a 10% y el contenido medio de materia orgánica está próximo a 2,5%), lo que determina una restringida capacidad de cambio catiónico (< 30 cmol/kg). La mayoría de los suelos se encuentran acidificados (pH < 5), aunque también se han medido valores de pH neutros o ligeramente básicos en algunos emplazamientos donde se ha utilizado carbonato cálcico como material de préstamo para neutralizar la acidez. Los datos estadísticos básicos relativos a estos parámetros se recogen en la Tabla I.

Las concentraciones totales de As (50 y 1560 mg/kg) y de Pb (60-6500 mg/kg) varían extensamente de unos suelos a otros, si bien presentan un patrón de distri-

TABLA I. Valores estadísticos de algunos parámetros edáficos de interés ambiental

| Parámetros          | pH  | % arcilla | % M.O. | % carbos. | Fe libre (g/kg) | CCC (cmol/kg) |
|---------------------|-----|-----------|--------|-----------|-----------------|---------------|
| Número de muestras  | 32  | 21        | 21     | 21        | 20              | 21            |
| Mínimo              | 2,1 | 0,5       | 0,11   | 0         | 18,96           | 4,76          |
| Máximo              | 8,0 | 29,2      | 6,87   | 17,6      | 168,84          | 28,20         |
| Media               | 5,1 | 9,7       | 2,77   | 1,4       | 49,04           | 12,47         |
| Mediana             | 4,9 | 9,9       | 2,47   | 0         | 42,05           | 11,46         |
| Desviación estándar | 0,3 | 1,6       | 0,48   | 0,8       | 7,50            | 1,35          |

M.O: materia orgánica total; CCC: capacidad de cambio catiónico.

Tabla II. Valores estadísticos de las concentraciones totales de elementos traza potencialmente tóxicos

| Elementos (mg/kg)                        | As     | Co    | Cr     | Cu     | Ni    | Pb      | Zn     | Cd   |
|--|--------|-------|--------|--------|-------|---------|--------|------|
| Número de muestras                       | 32     | 32    | 30     | 32     | 30    | 32      | 32     | 22   |
| Mínimo                                   | 50,6   | 2,0   | 14,0   | 23,7   | 1,5   | 59,1    | 21,5   | 0,4  |
| Máximo                                   | 1560,0 | 61,0  | 226,0  | 2873,5 | 138,1 | 6499,8  | 6889,9 | 21,8 |
| Media                                    | 562,4  | 17,6  | 82,9   | 683,8  | 36,9  | 1704,8  | 599,2  | 2,5  |
| Mediana                                  | 443,5  | 15,5  | 76,0   | 412,7  | 35,7  | 1165,3  | 353,6  | 1,0  |
| Desviación estándar                      | 78,1   | 2,1   | 8,9    | 119,8  | 5,4   | 325,0   | 210,7  | 1,0  |
| Valores de fondo regional <sup>(1)</sup> | 20     | 16    | 85     | 31     | 27    | 31      | 72     | -    |
| Valores de fondo mundial <sup>(2)</sup>  | 5      | 10    | 80     | 25     | 20    | 17      | 70     | 0,30 |
| Concentraciones críticas <sup>(3)</sup>  | 20-50  | 25-50 | 75-100 | 60-125 | 100   | 100-400 | 70-400 | 3-8  |

(1) Junta de Andalucía (2005); (2) Reimann y Caritat (1998); (3) Kabata-Pendias y Pendias (1992)

bución espacial similar, determinado por su alto coeficiente de correlación lineal ( $r=0,83$ ). En todos los casos, los contenidos de As y Pb se encuentran por encima de los valores de fondo y los niveles críticos de ecotoxicidad establecidos para estos elementos (Tabla II), incluyendo los suelos de uso agrícola del entorno de algunas minas como Tharsis, Sotiel y Valdelamusa. La media de las concentraciones de ambos contaminantes supera en dos órdenes de magnitud a la mediana de los suelos del mundo. De igual modo, las concentraciones totales de Zn (22-6890 mg/kg) y Cd (hasta 21,8 mg/kg) son muy variables, y responden prácticamente a la misma pauta de distribución espacial ( $r=0,98$ ). Las concentraciones máximas de Zn y Cd se han detectado en suelos neutralizados con enmiendas calizas, como por ejemplo algunos suelos próximos a las minas La Zarza y San Platón. Las concentraciones totales de Cu (23-2874 mg/kg) varían desde valores de fondo hasta niveles cien veces superiores, pero en este caso no se han observado correlaciones significativas con otros elementos. Por el contrario, el rango de variación de las concentraciones totales de Co, Cr y Ni es mucho más corto, y los valores promedios (Co: 18 mg/kg; Cr: 83 mg/kg; y Ni: 37 mg/kg) se aproximan a los valores de fondo regional y del mundo, dado que no se tratan de contaminantes antropogénicos relacionados con la minería de la pirita.

## CONCLUSIONES

Los suelos afectados por los drenajes ácidos de mina y las actividades minero-metalúrgicas desarrolladas en

el suroeste peninsular desde tiempos históricos presentan concentraciones altamente anómalas de As y metales pesados (Cu, Pb, Zn y Cd), que exceden ampliamente los valores de fondo y los umbrales críticos de ecotoxicidad. La peligrosidad ambiental potencial de estos emplazamientos se debe no sólo a la acumulación de elementos tóxicos, sino también a las condiciones físico-químicas del ambiente edáfico (generalmente ácido y oxidante) y a la capacidad limitada de los suelos para neutralizar la acidez e inmovilizar a los contaminantes. El riesgo es particularmente importante en los suelos agrícolas, donde una fracción de los metales más móviles (especialmente Zn y Cd) podría estar biodisponible y transferirse a la cadena trófica.

## REFERENCIAS

- Junta de Andalucía (2005). Estudio de Elementos Trazas en los Suelos de Andalucía. ([www.juntadeandalucia.es/medio-ambiente/suelo\\_usos/elem\\_traza/estudio\\_traza\\_andalucia.html](http://www.juntadeandalucia.es/medio-ambiente/suelo_usos/elem_traza/estudio_traza_andalucia.html))
- Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Ratón, 432 pp.
- Reimann C. y Caritat, P. (1998). Chemical Elements in the Environment. Springer, Berlín, 385 pp.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha financiado parcialmente con el Proyecto *Estudio de Elementos Trazas en los Suelos de Andalucía*, concedido por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

# Cristalización de carbonatos Ca-Mn en medios porosos: controles de la concentración de manganeso en aguas marinas intersticiales

Á. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, P. CUBILLAS, M. PRIETO

Departamento de Geología. Universidad de Oviedo, C/Jesús Arias de Velasco s/n 33005-Oviedo

## INTRODUCCIÓN

La presencia de manganeso en las aguas marinas tiene una importancia notable en muchos procesos geoquímicos. Según señalan algunos autores (Mucci, 2004), en condiciones subóxicas-anóxicas, la concentración de manganeso en el agua del mar está controlada por la precipitación de soluciones sólidas  $(Ca,Mn)CO_3$  tipo calcita y de kutnahorita  $CaMn(CO_3)_2$ , la fase ordenada tipo dolomita. Si en el medio hay calcita disponible, la coprecipitación de  $(Ca,Mn)CO_3$  sobre su superficie empobrece las aguas en  $Mn^{2+}$ . La incorporación de  $Mn^{2+}$  en el carbonato de calcio de los sedimentos puede ser la causa de la escasez de nódulos de manganeso en sedimentos calcáreos. Por otra parte, se ha observado que la relación Mn/Ca en los foraminíferos aumenta significativamente en la zona de reducción del manganeso. Este hecho se debe a la formación de sobre-crecimientos de carbonato que contienen Mn en las conchas Boyle (1983). Por tanto, parece ser que la formación de recubrimientos carbonatados en los sedimentos y en las partes calcáreas de organismos marinos es un «sumidero» importante de manganeso en los sedimentos profundos marinos.

Los numerosos trabajos experimentales de precipitación en el sistema calcita-rodrocrosita-agua confirman que el coeficiente de partición del manganeso hacia el sólido decrece a medida que aumenta la velocidad de precipitación. Algunos de estos estudios apuntan la posibilidad de eliminar  $Mn^{2+}$  de las aguas mediante su incorporación en la calcita y la formación de una solución sólida  $(Ca,Mn)CO_3$ . Salvo excepciones (Böttcher, 1997), las investigaciones se centran en la calcita y olvidan al aragonito, el segundo polimorfo más importante del carbonato de calcio.

Este trabajo se suma a estos estudios y pretende aportar un mejor conocimiento de la cristalización en el sistema solución sólida-disolución acuosa  $(Ca,Mn)CO_3-H_2O$  en medios porosos. Por una parte se ha estudiado la conducta de cristalización de soluciones sólidas  $(Ca,Mn)CO_3$  tipo calcita a partir de disoluciones acuosas y por otra la interacción del manganeso con las superficies de aragonito y calcita. Los experimentos se han llevado a cabo en geles de sílice

que son buenos simuladores de los medios porosos naturales.

## EXPERIMENTAL

Se han realizado dos tipos de experimentos. En un primer grupo de experiencias se han cristalizado soluciones sólidas  $(Ca,Mn)CO_3$  de tipo calcita por reacción química de  $(CaCl_2+MnCl_2)$  con  $Na_2CO_3$  en disolución acuosa a temperatura ambiente. La modalidad experimental empleada se conoce como técnica de gel inerte. El dispositivo consiste en un tubo en U en el que la rama horizontal se rellena con un gel de sílice y las verticales con los reactivos en disolución. Tras difundir en la columna de gel  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  se encuentran, reaccionan y se produce la precipitación. En un segundo grupo de experimentos se han puesto en contacto fragmentos de aragonito y calcita englobados en gel de sílice con disoluciones acuosas de  $MnCl_2$  con distintas concentraciones. La transparencia del gel permite observar *in situ* el efecto del manganeso sobre la superficie de los cristales.

Los sólidos obtenidos en todos los experimentos se han observado y analizado mediante diversas técnicas: microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica. Las disoluciones acuosas se han caracterizado mediante modelos de difusión y de especiación, de modo que ha sido posible conocer su composición en el momento y lugar de la precipitación de la solución sólida  $(Ca,Mn)CO_3$  o de la interacción de  $Mn^{2+}$  con la superficie de carbonato.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cristalización de la solución sólida  $(Ca,Mn)CO_3$  de tipo calcita en gel se produce con niveles de sobresaturación muy elevados. Como se observa en la Fig. 1a. la distribución de  $Mn^{2+}$  entre la fase sólida y la disolución acuosa es muy distinta de la que cabría esperar en el equilibrio. En estas condiciones experimentales muy lejos del equilibrio, es posible la precipitación de

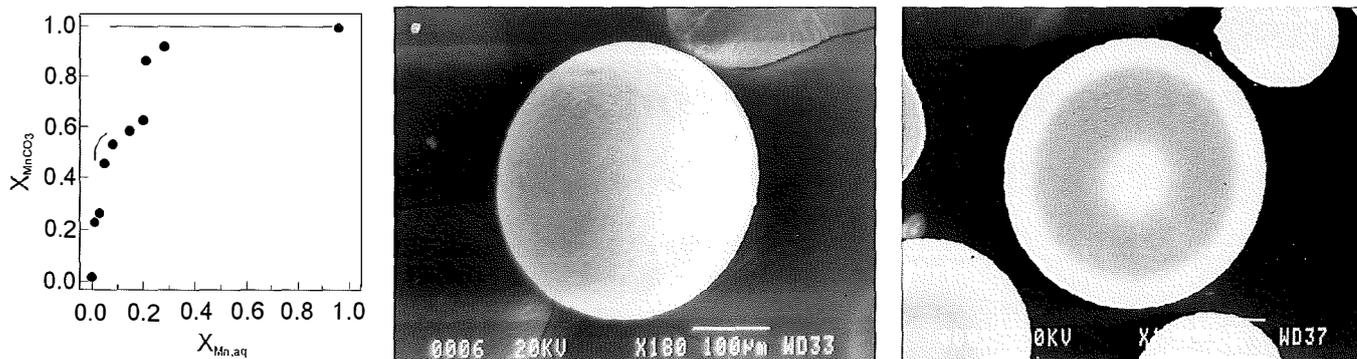


FIGURA 1. (a) Composición de los núcleos de los cristales crecidos en gel de sílice (puntos) y comparación con el equilibrio (líneas). (b) Morfología esferulítica y (c) zonado concéntrico de los agregados.

todo el rango de composiciones de la solución sólida, incluso aquéllas que caen dentro de huecos de miscibilidad termodinámicos. Además, en las fases de composición intermedia no se han observado evidencias de ordenación y no se ha podido cristalizar la kutnahorita  $CaMn(CO_3)_2$  ordenada. El manganeso se incorpora de manera preferente en la fase sólida, pero el coeficiente de distribución experimental es notablemente menor que el termodinámico.

Los cristales obtenidos son esferulitos, que presentan un fuerte zonado concéntrico de composición (Figs 1b. y 1c.). Los sólidos son más ricos en manganeso en el centro y sufren un fuerte enriquecimiento en calcio en la parte intermedia. Si en la disolución hay suficiente manganeso disponible, los cristales vuelven a enriquecerse en este ión en su región más externa. Este zonado puede explicarse atendiendo a la gran diferencia de solubilidad entre la rodrococita ( $pK=11.13$ ) y la calcita ( $pK=8.48$ ) y a los cambios en la composición global de la disolución acuosa que se producen a medida que los cristales crecen. Superpuesto a este zonado principal, los cristales muestran un zonado oscilatorio de menor amplitud e intensidad que únicamente puede interpretarse como el resultado de inestabilidades periódicas inherentes al propio proceso de crecimiento.

La transformación del aragonito por efecto de disoluciones acuosas con manganeso en la solución sólida  $(Ca,Mn)CO_3$  de tipo calcita se ha podido estudiar en detalle. La metodología experimental empleada ha permitido aclarar los mecanismos de transformación así como las características y la disposición espacial

de la nueva fase con respecto la superficie de aragonito. Tras la disolución parcial del aragonito que aporta  $CO_3^{2-}$  y  $Ca^{2+}$  a la disolución acuosa circundante, se produce la nucleación de pequeños cristales romboédricos de la solución sólida  $(Ca,Mn)CO_3$  ricos en manganeso en su superficie. El crecimiento de estos cristales recubre progresivamente el cristal de aragonito. Cuando toda la superficie queda recubierta el aragonito no puede disolverse, el aporte de carbonato el medio se ve drásticamente reducido y la precipitación de la solución sólida se detiene. La interacción de  $Mn^{2+}$  con la calcita es diferente. Sobre la superficie del cristal se desarrolla epitáxicamente un fino recubrimiento ( $\sim 200\text{\AA}$ ) de  $(Ca,Mn)CO_3$  rico en manganeso que impide la disolución de la calcita y el crecimiento de nueva fase.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CGL2004-02501 del Ministerio de Educación y Ciencia.

## REFERENCIAS

- Boyle E. A. (1983). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1815-1819.
- Mucci A. (2004). *Aquat. Geochem.*, 10, 139-169.
- Böttcher M. (1997). *Mar. Chem.*, 57, 97-106.

# Hexahidrita-epsomita en el deterioro de piedra dolomítica del patrimonio arquitectónico

R. FORT (1), M.J. VARAS (2), E. PÉREZ-MONSERRAT (2), C. VÁZQUEZ-CALVO (1)

(1) Instituto de Geología Económica (CSIC-UCM), Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid.

(2) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Nováis 2, 28040 Madrid.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los agentes de deterioro que produce más daños en la piedra de construcción utilizada en el patrimonio arquitectónico es la presencia de sales. El Monasterio de Uclés (Cuenca), presenta en su Claustro eflorescencias salinas localizadas en su entablamento y zócalo que generan descamación y pulverización de la superficie de los sillares con redondeamientos de sus formas ornamentales. El 7 de Mayo de 1529 se inició la construcción del Monasterio, finalizando su fachada Este a mitad de este siglo y la Iglesia, situada al Norte, en 1598. El resto de las fachadas exteriores y las del Claustro interior se terminaron a lo largo del siglo XVII. La portada principal del Monasterio (fachada Sur) fue concluida en 1735.

## MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

La piedra de construcción utilizada en el Monasterio es principalmente pelmicritas dolomitizadas/dolopelmicritas, donde existen variedades con mayor o menor contenido en terrígenos. Otro tipo de piedra es una caliza de naturaleza micrítica. Los morteros del siglo XV son de cal con áridos de cuarzo y en menor proporción de caliza y dolomía. En actuaciones más recientes se ha detectado la presencia de morteros de cal y yeso. En la cubierta se han realizado intervenciones de restauración en donde se ha utilizado morteros de yeso. Sobre estos materiales se aplicó un tratamiento de protección (pátina artificial) que en las fachadas más antiguas era de cal, mientras que en las del siglo XVII y XVIII era de cal y yeso o solo de yeso (Álvarez de Buergo et al., 2004).

## CARACTERÍSTICAS PETROFÍSICAS DE LA DOLOMÍA

La dolopelmicrita del entablamento del Claustro presenta una porosidad accesible al agua del  $25,7 \pm 2,1$  % y una densidad aparente de  $2,10 \text{ g/cm}^3$ , aunque ambos parámetros cambian hacia el interior de la pie-

dra tendiendo a aumentar su densidad y disminuir su porosidad accesible. Igual ocurre con la velocidad de propagación de ultrasonidos, en donde los valores más altos se alcanza en zonas internas del sillar, indicando un grado de alteración menor. El índice de anisotropía ( $\Delta M$ ) es de 40 % en las zonas externas del sillar y con un grado de deterioro más elevado, mientras que la piedra sin alterar tiene un valor de 3,5 %. Esto nos indica la presencia de fisuras paralelas a la superficie de la piedra. La sorción de agua es rápida alcanzando grados de saturación cercanos al 60 % a los 10 minutos, siendo mayor en las zonas exteriores de la piedra que se encuentran más degradadas. La succión capilar es también muy rápida. La distribución de tamaños de poro queda modificada por acción de la cristalización de sales con un incremento general del tamaño medio de poro y de su porosidad.

## CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES

Las sales aparecen principalmente en el entablamento y en el zócalo del claustro con definición de frentes de avance y retroceso de la línea de cristalización. Las principales fases minerales que aparecen en las eflorescencias salinas son los sulfatos del tipo hexahidrita-epsomita ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), y en menor medida rozonita-melanterita ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Otras sales minerales que se detectan son: halita ( $\text{NaCl}$ ) e hidromosilita ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), niter ( $\text{KNO}_3$ ) y newberyita ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). El yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es muy escaso (Fig. 1).

La hexahidrita-epsomita es la fase mineral dominante dentro de la piedra. Presenta un hábito cristalino de tipo prismático-hojoso (Fig. 2) y se concentra principalmente cerca de la superficie donde aparece como subeflorescencia salina (Fig. 3). Forma capas de hasta  $500 \mu\text{m}$  de espesor y a una profundidad de entre  $300$  y  $600 \mu\text{m}$ . Estas capas presentan un grado de compactación variable y son zonas de frecuente rotura con la consiguiente pérdida tanto de parte de esta capa como de la parte superficial de la piedra. Esta sería la causa principal del proceso de descamado y pulverización que presenta esta sillería.

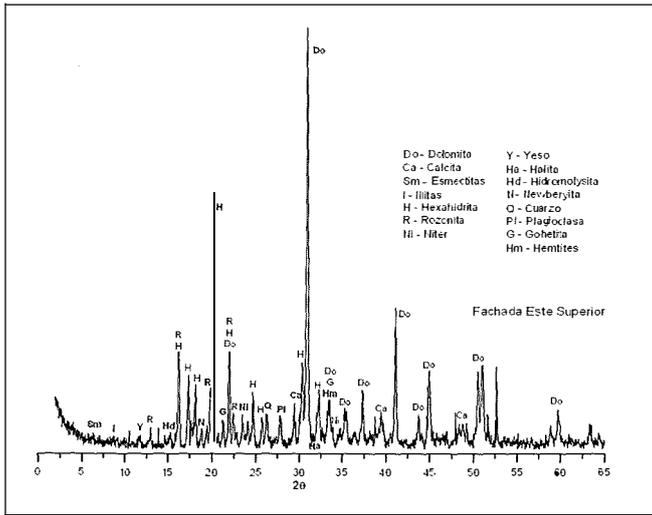


FIGURA 1. Difractograma de rayos X de las eflorescencias salinas.

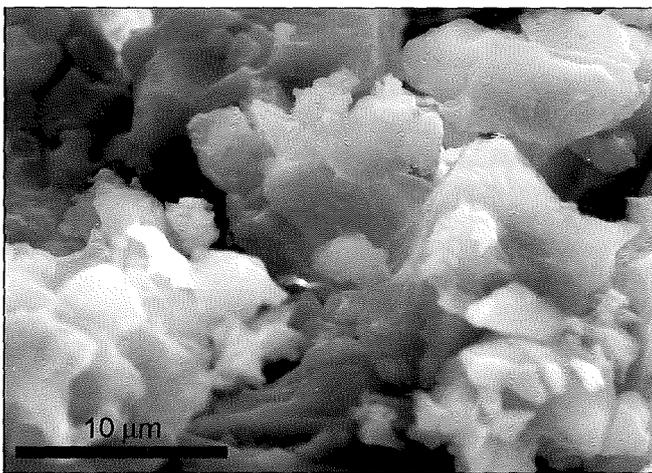


FIGURA 2. Fotomicrografía al MEB del hábito cristalino del sulfato magnésico.

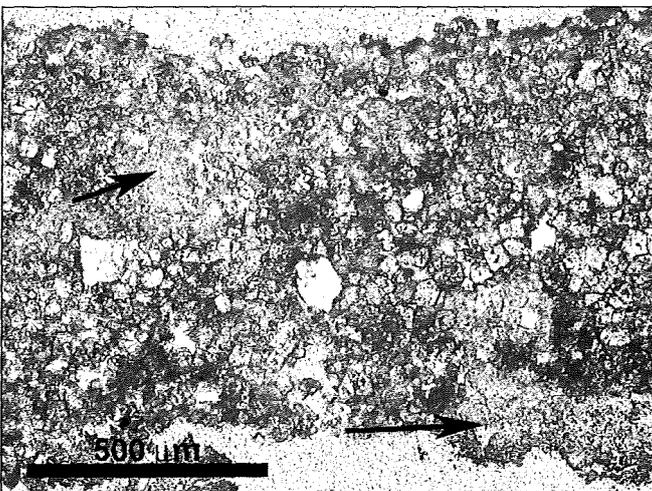


FIGURA 3. Subeflorescencia de sulfatos cerca de la superficie de la piedra que provoca la caída escamas de hasta 1 mm de espesor (a). Dentro de la escama también hay sulfatos (b).

## ORIGEN DE LAS EFLORESCENCIAS

Teniendo en cuenta que en el siglo XVII, fecha en que se construyó el Claustro, se utilizaron morteros de rejuntado y de relleno de tipo bastardo (cal y yeso) y que en actuaciones recientes de intervenciones en la cubierta se utilizó el yeso), puede decirse que estas son las fuentes principales de aporte de sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) para la formación de las subeflorescencias y eflorescencias salinas que aparecen principalmente en el zócalo y en entablamento del Claustro. Las posibles pátinas que debieron de existir en las fachadas del Claustro, y actualmente desaparecidas, también pudieron aportar parte de este sulfato al estar formadas por yeso. El magnesio (Mg) y el hierro (Fe) proceden de la misma dolomía, no pudiendo descartar la incorporación de hierro de estructuras internas de los muros y principalmente de la cubierta.

La presencia de cloruros, fosfatos y nitratos en las parte altas del edificio puede deberse a la contaminación de las filtraciones de aguas de lluvia por la palomina de las aves existentes en el tejado y canalones (Gómez-Heras et al., 2004). En las zonas bajas, su presencia también se debería a la contaminación, en muchos casos por excrementos de diverso origen pero facilitado por el ascenso de agua capilar.

## CAUSAS DEL DETERIORO

El sulfato de magnesio (epsomita) tiene un solubilidad muy alta (71 mg/100 ml de agua a 20°C), que disminuye según el grado de hidratación del mineral (Winkler, 1997). Esto hace que esta sal, junto a los cloruros y nitratos, también muy solubles, generen, por el avance y retrocesos del frente de humedad-sequedad de la piedra, continuos deterioros en la piedra, con la consiguiente pérdida de material superficial.

El agua de lluvia penetra con facilidad en la piedra, ya que tiene una porosidad accesible al agua superior al 25 % y un coeficiente capilar alto. Procesos de condensación por debajo de las cornisas pueden también producirse. Han sido frecuentes las filtraciones de agua a través de las cubiertas que motivaron en su día un arreglo de las cubiertas. Aunque existe una recogida del agua de lluvia por medio de canalones, su capacidad de desagüe por las bajantes es pequeño por lo que produce el desbordamiento de los canalones, favorecido también por la acumulación de restos de palomina, plumas, ramas, etc.

La epsomita es un mineral criófilo e hidrófilo por lo que las variaciones de temperatura y humedad afectan directamente a su estabilidad transformándose a fases más deshidratadas como la hexahidrita. La humedad de estabilidad de la epsomita es de 90 % a 20°C, pero en fases menos hidratadas como la hexahidrita o la kieserita la humedad de estabilidad es de 65 % (Arnold y Zehnder, 1990; Winkler, 1997). Igualmente ocurre con los procesos de hidratación y deshidratación por el

aumento de temperatura. La transición de epsomita a hexahidrita se produce a temperaturas superiores a 28 °C (García-Guinea et al., 2000). La cristalización de estas sales genera presiones intersticiales que provocan la ruptura y disgregación de la piedra. Estas transformaciones pueden ser cíclicas generando una mayor fatiga en el interior del material por las presiones de cristalización que ocasionan. Las sales cristalizan tanto en la superficie de la piedra (eflorescencias), como a escasos milímetros de profundidad (subeflorescencias). Cuando esto ocurre en el interior de la piedra, las subeflorescencias tienden a generar desplazados y descamados que pueden perderse dejando a la vista las sales.

## CONCLUSIONES

El deterioro de la piedra dolomítica del Claustro del Monasterio de Uclés es debido a procesos de cristalización de hexahidrita-epsomita en el interior del sistema poroso de la piedra generando subeflorescencias. La gran capacidad de absorción de agua y su rápido proceso de secado favorece que se formen frentes de cristalización que aceleran el proceso de deterioro. Las condiciones microclimáticas existentes en el entablamento, con una mayor ciclicidad en las variaciones de

temperatura y humedad hacen que el deterioro sea muy patente en esta zona.

## AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por el proyecto (BIA2003-0473) y por una beca Predoctora I3P de uno de los autores. Agradecemos a Javier Contreras, arquitecto, y a la empresa Restaura, las facilidades dadas para realizar el trabajo.

## REFERENCIAS

- Álvarez de Buergo, M., R. Fort González, Gómez-Heras, M. (2004). *Materiales de construcción* 54 (275); 5-22.
- Arnold, A., Zehnder K. (1990). «Sal weathering on monuments». *Advanced Workshop: Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones*. Pavía (Italy) 31-47.
- García-Guinea, J, Abella R, Sánchez-Moral S, Benito, R. Martín-Ramos, D. (2000). *Journal of Sedimentary Research* 70 (4): 964-967.
- Gómez-Heras, M., D. Benavente, Álvarez de Buergo, M., R. Fort. (2004). *European Journal of Mineralogy* 16 (3): 505-509.
- Winkler E.M. (1997). *Stone in Architecture: Properties, Durability*, Springer-Verlag, Berlin 313 p.

# Estudio mediante FTIR de las etapas de deshidroxilación de una antigorita sonicada

F. FRANCO (1), L.A. PÉREZ-MAQUEDA (2), V. RAMÍREZ-VALLE (2), J.L. PÉREZ-RODRÍGUEZ (2)

(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071, Málaga. España.

(2) Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla, Universidad de Sevilla-CSIC. C/Américo Vespucio s/n, 41092, Sevilla. España.

## INTRODUCCIÓN

Los tratamientos con ultrasonidos de alta energía han demostrado ser una eficaz alternativa a los tratamientos clásicos de molienda, cuando se desea reducir el tamaño de partícula de silicatos laminares y conservar, tanto la morfología laminar de las partículas, como la estructura cristalina de los mismos (Franco et al., 2004). Estas reducciones de tamaño de partícula, promovidas con tratamientos de ultrasonido, hacen que los procesos de deshidroxilación observados en las curvas de ATD-TG se desplacen hacia menores temperaturas (Franco et al., 2003; Pérez-Rodríguez et al., en prensa).

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar este estudio se ha utilizado una antigorita suministrada por el Prof. F. Nieto, que ha sido previamente caracterizada (Drief y Nieto, 1999). Se dispersaron 1,5 g de antigorita en 40 ml de agua. Las

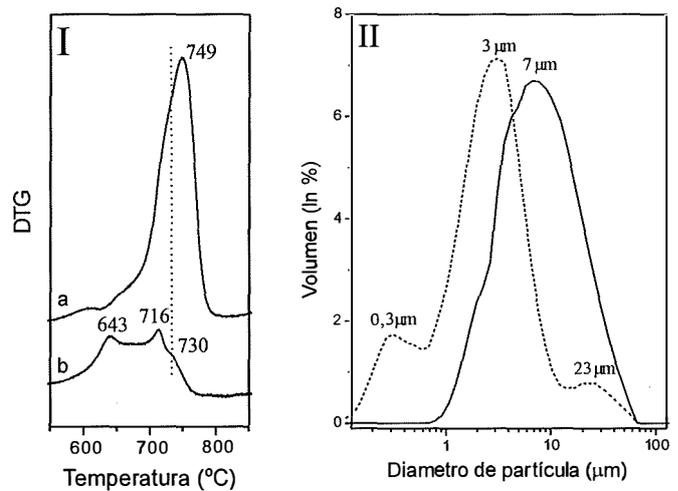


FIGURA 1. Curvas de DTG (I) y de distribución de tamaño de partícula (II) de la antigorita natural (a) y la sonicada (b).

dispersiones fueron sonicadas 250 h y posteriormente liofilizadas para eliminar el agua de la suspensión.

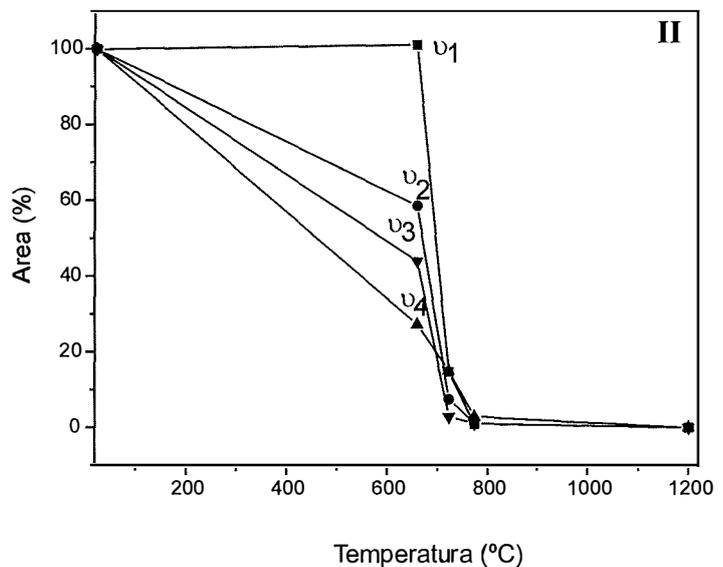
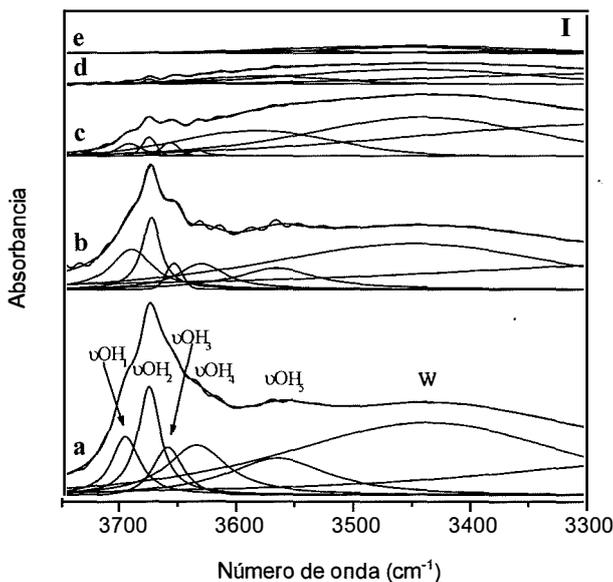


FIGURA 2. Espectros FTIR de la antigorita sonicada (I) tras el calentamiento a 25(a), 660(b), 723(c), 773(d) y 1200°C (e) y evolución del área de las bandas con la temperatura (II).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva de DTG de la antigorita no sonicada muestra que el proceso de deshidroxilación de este mineral se produce a través de un único proceso centrado a 749°C (Fig. 1a.). Sin embargo, la curva de DTG de la antigorita sonicada mostró que el proceso de deshidroxilación ocurre a través de tres etapas centradas a 643, 716 y 730°C. Se puede comprobar que, en conjunto, el proceso de deshidroxilación aparece desplazado a menores temperaturas respecto la deshidroxilación de la antigorita natural.

Se ha demostrado que la magnitud de este desplazamiento es proporcional a la reducción del tamaño de partícula (Pérez-Rodríguez et al., en prensa). Por esta razón, cada una de las etapas de pérdida de masa podría relacionarse con la deshidroxilación de grupos de partículas con diferentes tamaños (Fig. 1b.). Sin embargo, otros factores deben jugar un papel importante, ya que la intensidad relativa observada de los picos de DTG no muestra una correlación clara con las poblaciones de los diferentes grupos de partículas.

Para explicar cada una de las etapas de deshidroxilación, la antigorita sonicada fue estudiada mediante FTIR tras el calentamiento a 660, 723, 773 y 1200°C. El espectro FTIR de la serpentina sonicada (Fig. 2a.) mostró la presencia de 6 bandas ente 3800 y 3300  $\text{cm}^{-1}$ , que han sido previamente asignadas (Uechara y Shirozu, 1985) a las vibraciones de los grupos OH de superficie ( $3672, \nu_2$ ;  $3646, \nu_3$ ;  $3615, \nu_4$ ;  $3566 \text{ cm}^{-1}, \nu_5$ ), las vibraciones de los grupos OH internos ( $3693, \nu_1$ ) y a las vibraciones de las moléculas de agua adsorbidas ( $3428 \text{ cm}^{-1}, W$ ).

La figura 2a. muestra que tras el calentamiento hasta 660°C, se ha producido una disminución (40-60%) en la intensidad de las bandas de los grupos OH de superficie, en tanto que la intensidad de la banda de los grupos OH internos permanece sin modificar. Por el contrario, en el calentamiento entre 660 y 723°C, se produce la pérdida del 80% de la intensidad de esta última banda.

Estos resultados permiten la asignación correcta de las diferentes pérdidas de masa observadas en la curva de DTG de la antigorita sonicada. El pico centrado a 643°C corresponde exclusivamente a la pérdida de grupos OH de superficie, mientras en las etapas centradas a 716 y 730°C se produce la pérdida simultánea de grupos OH internos y de superficie; pudiéndose asignar la etapa centrada a 716°C a la deshidroxilación de los grupos de partículas que han sufrido una reducción en su tamaño (0,3 y 3  $\mu\text{m}$ ) y la centrada a 730°C a la deshidroxilación de las partículas de antigorita que han resistido al tratamiento (23  $\mu\text{m}$ ).

## REFERENCIAS

- Drief, A. & Nieto, F. (1999). *Clays Clay Miner.*, 47, 417-424.  
 Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L. (2003). *Thermochim Acta.*, 404, 71-79.  
 Franco, F., Pérez-Maqueda, L.A., Pérez-Rodríguez, J.L. (2004). *J. Colloid Inter. Sci.*, 274, 107-117.  
 Pérez-Rodríguez, J.L., Pascual, J., Franco, F., Jiménez de Haro, M.C. Duran, A., Ramírez del valle, V., Pérez-Maqueda, L.A. *J. Eur. Ceram. Soc.* (in press).  
 Uechara, S. and Shirozu, H. (1985). *Mineral. Mag.*, 12, 299-318.

# El yacimiento de caolín «V9» (Vimianzo, La Coruña). Evidencias sobre su origen

E. GALÁN (1), A. MIRAS (1), P. APARICIO (1), M.G. MÁRQUEZ (1), I. GONZÁLEZ (1), J.C. FERNÁNDEZ CALIANI (2)

(1) Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla

(2) Dpto. de Geología. Universidad de Huelva.

## INTRODUCCIÓN

En los yacimientos de caolín asociados directamente a zócalos graníticos la diferenciación entre origen hidrotermal y meteórico de las soluciones que han producido la alteración no es fácil, aunque hay evidencias para una aproximación a la modelización. En este sentido contribuyen criterios geológicos, de composición y zonación mineralógica, aspectos cristalocósmicos de los filosilicatos, el estudio geoquímico de mayoritarios, minoritarios, trazas e isótopos estables, la micromorfología, las inclusiones fluidas, etc. Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la génesis del yacimiento de caolín «V9» (Vimianzo, La Coruña), que consiste en una bolsa de caolín masivo con unas reservas estimadas de 130.000 Tm.

## LOCALIZACIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

El yacimiento está situado a unos 4 Km al Suroeste de Vimianzo, en el paraje denominado Vilariño, y encaja en materiales leucograníticos de dos micas correspondientes al denominado «Grupo de Lage». Estos granitos son anatécicos, alóctonos y variablemente orientados. En esta zona concreta los granitos se emplazan entre rocas metamórficas de grado medio, y son frecuentes los enclaves de rocas esquistosas y de nódulos pegmatíticos ricos en turmalina. El yacimiento aparece en la intersección del sistema de diaclasas general tardío N130°E y N5°E, que se manifiesta a escala regional.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han tomado seis muestras caoliníferas a diferentes profundidades (desde -3 a -21 metros) en el frente de explotación, así como una muestra de granito sin alteración aparente.

Se ha realizado análisis mineralógico, químico (mayoritarios, minoritarios y trazas) y granulométrico de los caolines y de las fracciones <45µm y <2µm. Se de-

terminó también el grado de orden estructural de la caolinita por DRX y la fracción >45µm fue observada a la lupa. Además se hizo el estudio petrográfico y químico del granito.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El caolín está formado por cuarzo, caolinita y mica, con feldespatos como minoritarios. El estudio de la fracción >45µm indica la presencia mayoritaria de mica incolora con trazas de biotita, cuarzo y cristales de feldespatos caolinizados. En las fracciones <45µm y <2µm hay un fuerte incremento del porcentaje en caolinita (llegando hasta 97% en la fracción <2µm), quedando como trazas cuarzo y feldespatos, mientras que la illita permanece en proporciones significativas (10-25%).

El granitoide es un leucogranito, compuesto esencialmente por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa albitica y moscovita, apareciendo como accesorios biotita, zircón, apatito y opacos, y como secundarios sericita y óxidos de hierro.

A lo largo del perfil de la explotación se observan una serie de variaciones que evidencian un origen supergénico:

- disminución del contenido en caolinita y ligero aumento en feldespatos (Fig. 1a.).
- disminución del contenido en  $Al_2O_3$  y aumento del  $K_2O$  y  $Na_2O$  (Figs. 1b. y 1c.).
- aumento del  $Fe_2O_3$  normalizado frente a la roca madre (Fig. 2a.).
- disminución progresiva del índice químico de alteración [ $CIA = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + K_2O + CaO + NaO)$ ] desde valores que denotan una intensa alteración (89) hasta valores próximos al granito parental, indicando que el proceso de caolinización progresó con la actividad de las soluciones hidrolíticas (Fig. 2b.).
- disminución del contenido en fracciones finas (Fig. 2c.).
- disminución de elementos traza, tales como Cs y Ba, lo cual es congruente con la liberación de estos elementos durante la hidrólisis de feldespatos.

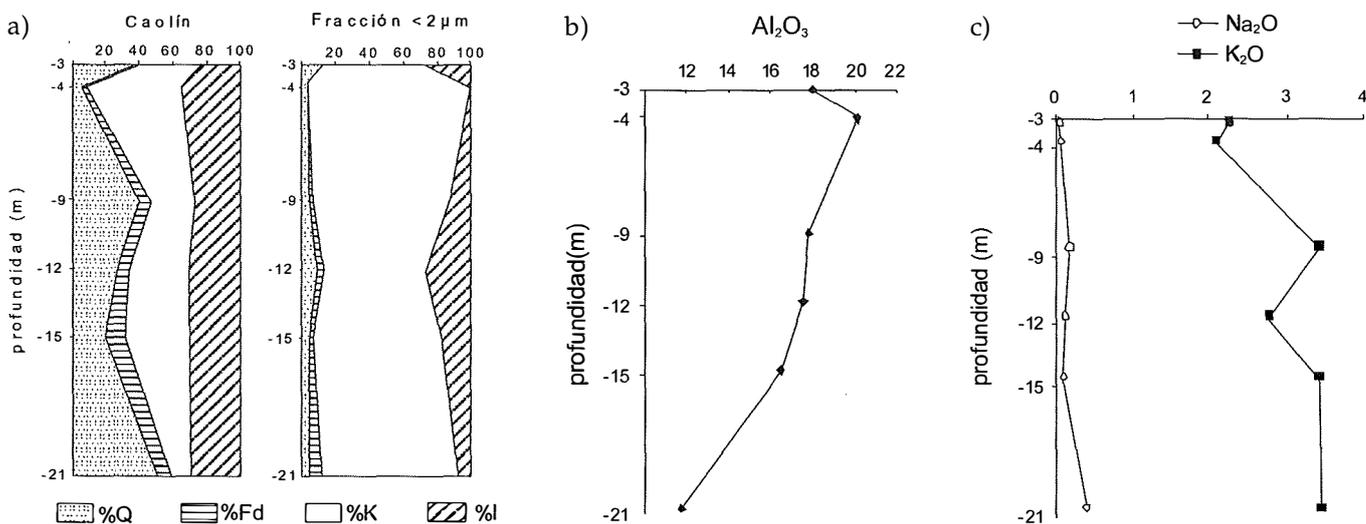


FIGURA 1. Esquema del perfil muestreado. a) Mineralogía por DRX; Variación del porcentaje en: (b) alúmina y c) óxidos de sodio y potasio.

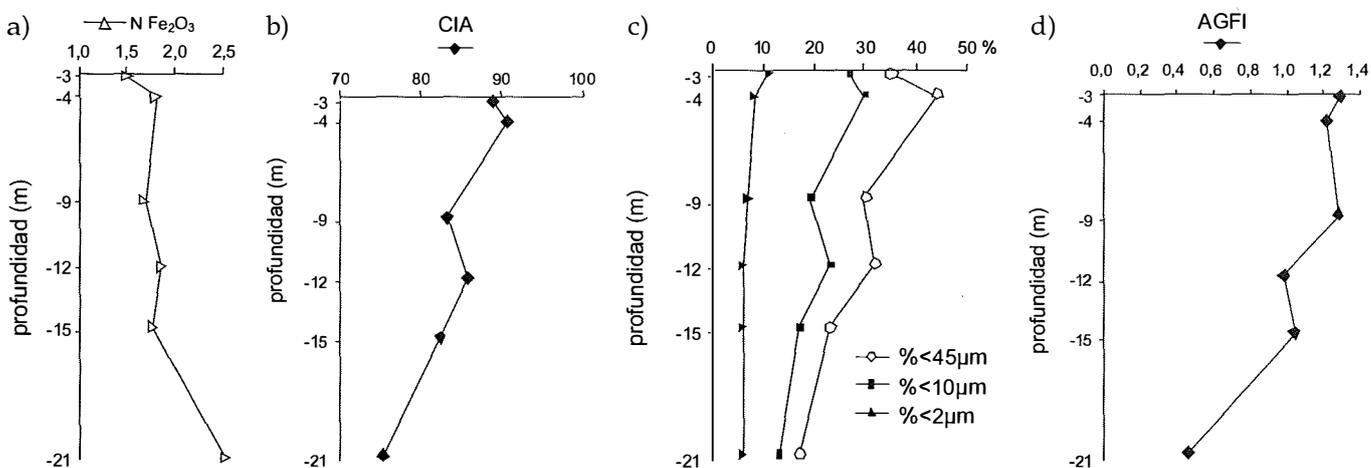


FIGURA 2. Esquema del perfil muestreado. a) Porcentaje en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> normalizado respecto del granito sin alterar, b) variaciones granulométricas; c) índice químico de alteración (CIA), d) orden estructural (AGFI: índice de Aparicio-Galán-Ferrell) en la fracción < 45µm.

- g) disminución del grado de orden estructural de la caolinita por DRX desde alto a medio (Fig. 2d.).
- h) concentración en la parte superficial del perfil, como impurezas de los caolines, de los elementos Sr, Y, Bi, Zr, Hf, Nb, Th y REE que se comportan como inmóviles.

En conclusión el estudio realizado ha puesto de manifiesto variaciones mineralógicas, granulométricas y químicas en profundidad, que junto a otras evidencias han permitido asignar para este yacimiento, un origen

primario por alteración meteórica formándose la caolinita a partir de los feldespatos de los leucogranitos del Grupo de Lage.

### AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido posible gracias a la financiación obtenida por el proyecto del BTE2001-2415, y a las facilidades prestadas por la empresa Caolines de Vimianzo (CAVISA) para la toma de muestras.

# Mineralogía y geoquímica de manifestaciones filonianas post-variscas en el NO de la Península Ibérica (Provincias de Lugo y León)

G. GALLASTEGUI (1), A. CUESTA (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Parque Científico, Avda. Real 1, 24006 León, Spain. ggallastegui@jet.es.

(2) Dpto. de Geología, Univ. de Oviedo. C) Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo, Spain. acuesta@geol.uniovi.es.

Las rocas estudiadas en este trabajo afloran en el límite de las provincias de Lugo y León. Constituyen una red de diques, de dirección N 20°-45° E y espesor y continuidad lateral variables, que forma parte de un conjunto de diques de mayor entidad clasificados históricamente como basaltos nefelínicos (Schulz, 1835; Macpherson, 1881), nefelinitas olivínicas (Parga Pondal, 1935), doleritas olivínicas (Arps, 1970) o basaltos plagioclásico-olivínicos porfídicos (Ancochea et al., 1992), y en los que se distinguen diabasas, microgabros y lamprófidos (Barrera et al., 1989). Este magmatismo de edad cretácica ha sido datado por K-Ar en  $96.9 \pm 2.7$  Ma y  $86.8 \pm 2.5$  Ma (Ancochea et al., 1992). En el sector estudiado los diques cortan a los materiales paleozoicos de las zonas Asturoccidental-leonesa y Centro-ibérica y todas las estructuras variscas. Están afectados por cabalgamientos y fallas alpinas mostrando en algunos casos deformación frágil superpuesta a la foliación magmática. Los diques menos alterados son de color verde o gris oscuro, grano medio, aspecto microporfídico y suelen presentar bordes de enfriamiento. Su textura y composición son variables, pero pueden agruparse en dos tipos principales:

Microgabros de textura intergranular constituidos mayoritariamente por plagioclasa, anfíbol marrón con núcleos de clorita  $\pm$  carbonatos, pseudomorfos (píroxeno u olivino), cantidades menores de Q y Fto K que junto con la plagioclasa forman intercrecimientos gráficos, porciones de vidrio intersticial cloritizado, ilmenita y apatito como accesorios y clorita, epidota, carbonatos y rutilo-leucóxeno como secundarios. La plagioclasa y los pseudomorfos cloríticos forman microfenocristales seriados. Estos diques pueden llevar asociadas rocas microporfídicas de grano fino constituidas por plagioclasa, clinopíroxeno, pseudomorfos de otros máficos e ilmenita, todos ellos de hábito muy largo, y escasa biotita bordeando al clinopíroxeno. Ambos tipos de rocas contienen vesículas rellenas de clorita, carbonatos, Q y Fto K, y acumulados de plagioclasas ricas en inclusiones de máficos cloritizados y espinela ( $sp_{55-56} hc_{33-34} mg_{87-8} uv_{3-4}$ ), con clinopíroxeno y pseudomorfos de otros máficos como fases intercúmulo. Los acumulados muestran contactos irregulares y constituyen probablemente fragmentos arrastrados por el magma.

Diabasas de textura intergranular a intersertal y más raramente microporfídica. Son rocas muy ricas en plagioclasa, de mayor tamaño que en las rocas anteriores, formando un entramado entre el que se sitúan, además de abundantes opacos y escasa biotita asociada a los opacos: 1-máficos alterados muy oscurecidos, agregados intersticiales de clorita con disposición radial y vesículas rellenas de clorita, cuarzo y carbonatos; 2- anfíbol verde-azulado con relictos de clinopíroxeno. En el primer tipo (1) las plagioclasas están «reventadas» lo que indicaría procesos de brechificación magmática en niveles muy superficiales. Un tercer tipo son diabasas en las que todos los máficos primarios están cloritizados destacando en tamaño grandes anfíboles fibrosos; se distinguen también de todas las rocas anteriores por la gran abundancia de epidota y apatito de notable desarrollo.

Los píroxenos son augita ( $En_{33-44} Wo_{33-39} Fs_{21-30}$ ) pobre en  $Al_2O_3$ , con  $Al_t/Ti < 10$  y bajo  $SiO_2$ , característica de series alcalinas, aunque en el diagrama  $50xAl^{IV}$  vs  $TiO_2$  (Le Bas, 1962) se representan en el campo de píroxenos de series toleíticas, calcoalcalinas y basaltos ricos en Al; sin embargo en el diagrama  $SiO_2$  vs  $Al_2O_3$  (mismo autor) y  $Ti$  vs  $Ca+Na$  (Leterrier et al., 1982), se sitúan en tránsito entre el campo anterior y el de las series alcalinas. Los anfíboles son hornblendas Mg-hastingsíticas y edeníticas y Mg-Hornblendas (Leake et al., 1997), formados entre 4 y 5,5 kb según diferentes geobarómetros utilizados; el anfíbol secundario es hornblenda actinolítica y ferrohornblenda. La biotita es pobre en  $Al^{IV}$ , tiene altas relaciones XFe y se proyecta en el campo de biotitas de series alcalinas en el diagrama  $Al_t$ -mg de Nachit et al (1985). Las plagioclasas zonadas de los acumulados son cálcicas ( $An_{55-58}$ ) mientras que las plagioclasas de pequeño tamaño de la mesostasis son sódicas ( $An_{1,5-7}$ ) y en algunas rocas  $An_{21-33}$ ; los fenocristales de plagioclasas de los microgabros y facies asociadas de grano más fino, tienen una composición  $An_{52-57}$  muy similar a las de los acumulados por lo que podrían constituir cristales disgregados de los acumulados y no verdaderos fenocristales. Los pseudomorfos analizados corresponden siempre a clorita rica en Fe tipo chamosita.

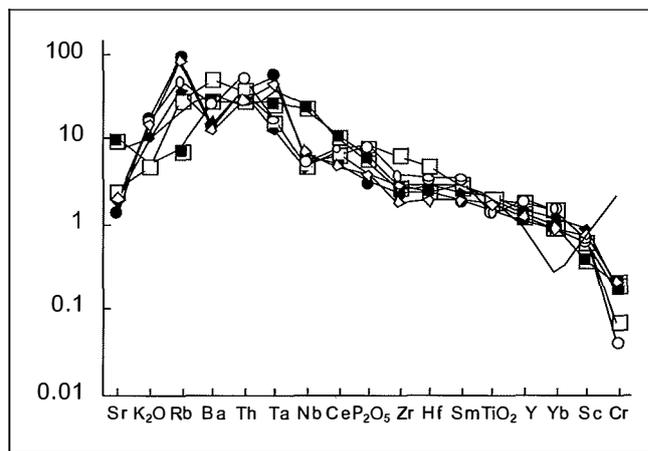
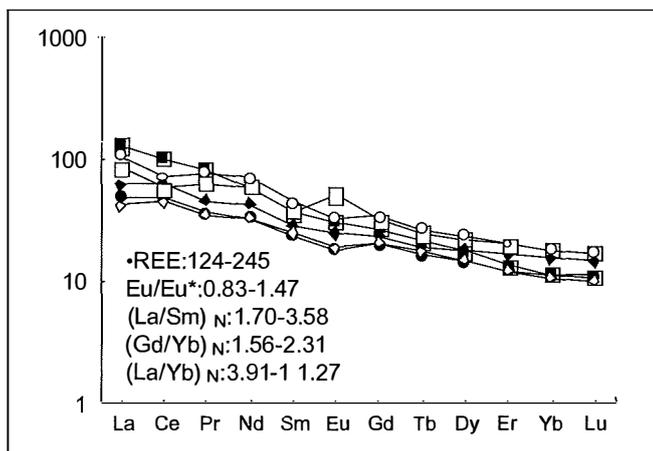


FIGURA 1. Espectros de tierras raras normalizadas al condrito de Evensen et al. (1978). Diagrama multielemental normalizado a N-MORB según valores de Pearce (1983) y basaltos intraplaca (trazo grueso) del mismo autor.

Geoquímicamente las rocas analizadas tienen contenidos de 49.8-58.1% de  $\text{SiO}_2$ , altos contenidos en  $\text{TiO}_2$  (1.9-2.8%) y  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0.34-0.89%),  $\Sigma$  álcalis: 4.04-6.44%, carácter metalumínico ( $A/\text{CNK}$ : 0.48-0.67), y muy bajas relaciones  $\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ : 0.12-0.37 y  $\text{XMgO}$  (0.15-0.25). Además, su contenido en Ta (3-10 ppm) y las relaciones  $\text{Ta}/\text{Tb} < 5$  y  $\text{Zr}/\text{Ti}$ : 0.01-0.03, entre otros rasgos geoquímicos, las identifica como rocas de naturaleza alcalina. Presentan espectros poco fraccionados de REE (Fig. 1), con escasa o nula anomalía negativa en Eu y positiva en las litologías más ricas en plagioclasa, y una fraccionación ligeramente superior de LREE que de HREE. Los diagramas multielementales son comparables a los de basaltos alcalinos intraplaca o transicionales, aunque con anomalía negativa relativa de Ba y Ta (Fig. 1), coherente con la naturaleza más ácida de la mayor parte de las rocas consideradas respecto a las composiciones basálticas de referencia. Otros elementos como Zr e Y confirman su naturaleza alcalina en diferentes diagramas como  $\text{Ti}/100\text{-Zr-Y}^3$  y  $\text{Ti-Zr}$  (Pearce y Cann, 1973),  $\text{Zr-Zr}/\text{Y}$  (Pearce y Norry, 1979); sin embargo los diagramas de clasificación de Winchester y Floyd (1977) separan dos poblaciones de forma que los microgabros y diabasas ricas en epidota son basaltos alcalinos y traquiandesitas, y las facies de grano fino ricas en acumulados asociadas a los microgabros y el resto de las diabasas son basaltos subalcalinos y andesitas ( $\text{Zr}/\text{TiO}_2\text{-Nb}/\text{Y}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Nb}/\text{Y}$ ). La misma diferenciación se observa en el diagrama  $\text{Th}/\text{Yb-Ta}/\text{Yb}$  (Pearce, 1982), en el que el primer grupo son basaltos intraplaca y el segundo basaltos calcoalcalinos.

Como conclusión, las rocas consideradas incluyen términos más ácidos que otros diques del NO peninsular (Ancochea et al., 1992; González Menéndez y Suárez, 2004), que corresponden principalmente a composiciones basálticas; no están representadas rocas con olivino ni términos subsaturados. El bajo contenido en  $\text{MgO}$  ( $< 4\%$ ), su pobreza en Ni ( $< 11$  ppm) y en Cr ( $< 35$  ppm) indica que los fundidos básicos no son magmas primarios, sino derivados mantélicos que han sufrido procesos de fraccionación de olivino y piroxeno

o espinela. La fraccionación conjunta de ortopiroxeno y plagioclasa explicaría la escasa o nula anomalía negativa en Eu en rocas en las que hay evidencia de fraccionación de plagioclasa (acumulados). La geoquímica parece indicar una posible asociación, de magmas básicos alcalinos y subalcalinos derivados de una fuente mantélica enriquecida en este magmatismo Cretácico relacionado, como en otros sectores de la Península Ibérica, con procesos de rift durante la apertura del Golfo de Vizcaya (Palacios, 1985; Azambre et al. 1992; Carracedo y Larrea, 1998).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado y realizado en el marco del Proyecto FEDER-CICYT 1FD97-0959-CO3.

## REFERENCIAS

- Ancochea, E., Huertas, M. J., Ibarrola, E. y Snelling, E. (1992). *Rev. Soc. Geol. España*, 5 (3-4), 65-71.
- Arps, C. E. S. (1970). *Leidse Geol. Meded.*, 46, 57-155.
- Azambre, B. G., Rossy, M. y Albaredé, F. (1992). *European Journal of Mineralogy*, 4, 813-834.
- Barrera, J. L.; Farias, P.; González Lodeiro, F.; Marquínez, J.; Martín Parra, L. M.; Martínez Catalán, J. R.; Olmo Saenz, A. y Pablo Maciá, J. G. de (1989). *Mapa Geológico de España E 1: 200.000 n° 17 (Orense-Verín)*. IGME, Primera edición, 284 pp.
- Capdevila, R., Lamboy, M. y Lepretre, J. P. (1974). *C. R. Acad. Sc. Paris*, 278 D, 17-20.
- Carracedo, M. y Larrea, F. J. XVIII Reunión Científica SEM.
- Evensen, M.M., Hamilton, P.J. y O'nions, R.K. (1978). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1199-1212.
- González Menéndez, L. y Suárez, O. (2004). *Trabajos Geol. Univ. Oviedo*, 24: 81-89.
- Le Bas, M. J. (1962). *Amer. Jour. Sci.* 260, 267-268.
- Leake, B.E., Woolley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J., Marresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M.S., Schumacher, J.C.,

- Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W. y Youzhi, G. (1997). *Min. Mag.*, 61, 295-321.
- Leterrier, J., Mavy, R. C., Thonon, P., Girad, D. y Marchal, M. (1982). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59, 139-154.
- Macpherson, J. *Anales Soc. Esp. Hist. Nat.*, 10, 84.
- Nachit, H., Razafimahefa, N., Stussi, J. M. y Carron, J.P. (1985). *C. R. Acad. Sc. Paris*, 301, 11, 813-818.
- Palacios, T. (1985). Tesis Doctoral, Universidad de Lisboa, 260.
- Parga Pondal, I. (1935). *Trab. Mus. Nac. Cienc. Nat.*, 39,174.
- Pearce, J. A. (1983). In: «Continental basalts and Mantle Xenoliths», C. J. Hawkesworth and M. J. Norry, eds. Ed. Shiva, 230-249.
- Pearce, J. (1982). In: «Andesites», R.S. Thorpe, ed. Ed. Wiley, Chichester, 525-548.
- Pearce, J. y Cann, J. R. (1973). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 290-300.
- Pearce, J. y Norry, M. J. (1979). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 69, 33-45.
- Schulz, G. (1835). Gráficas Reunidas, S.A., Madrid, 176.
- Winchester, J. A. y Floyd, P. A. (1977). *Chem. Geol.*, 20, 325-343.

# Análisis microtextural del cuarzo de diferentes tipos de áridos como prevención de la reacción álcali-sílice en el hormigón

D. GARCÍA DEL AMO (1), B. CALVO PÉREZ (2), E. GAVRILENKO (1)

(1) Departamento de Ciencias Analíticas, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)

(2) Departamento de Ingeniería Geológica (ETSIM), Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

Se han estudiado diferentes tipos de áridos silíceos procedentes de diversos yacimientos españoles, tanto desde el punto de vista de su caracterización petrográfica (Tabla 1) como en su comportamiento en laboratorio para la determinación de la reactividad álcali-sílice mediante el método acelerado en probetas de mortero (UNE 146 508, 1998 AENOR) (Fig.1).

La mayor parte de los áridos cuarcíticos estudiados, que petrográficamente son cuarcitas con tamaño de grano comprendido entre 0,05-0,4 mm y diferentes

proporciones de subgranulación del cuarzo con tamaños inferiores a 0,05 mm, manifiestan una expansión en laboratorio incluida en el intervalo 0,20-0,25%, que, según la norma española, indica que pueden considerarse como reactivos en el hormigón. (Si la expansión a 14 días es superior al 0,20 %, el árido puede considerarse como potencialmente reactivo).

En el caso de la cuarcita equigranular de pequeño tamaño de grano, 0,1 mm, con poca subgranulación de cuarzo, muestra un porcentaje de expansión menor

TABLA I. Caracterización petrográfica de los áridos estudiados

| Muestra | Situación geológica  | Tipo de roca   | Descripción petrográfica   |
|---------|--|----------------|--|
| MON1    | Capas Pochico (Ordovícico inf-medio)   | Cuarcita       | Textura granoblástica, con desarrollada subgranulación, tamaño de grano variado (<0,05-0,3 mm)   |
| MON3    | Capas Pochico (Ordovícico inf-medio)   | Veta de cuarzo | Cuarzo hidrotermal, tamaño de grano 0,2-6 mm, extinción ondulante moderada   |
| MON7    | Cuarcitas del Caradoc (Ordovícico medio-sup.)  | Cuarcita       | Textura granoblástica, orientada. Fundamentalmente granos de cuarzo 0,1-0,3 mm (90%), con subgranulación incipiente (5%) y sericita intergranular (5%) |
| MON8    | Cuarcita Armoricana (Ordovícico inferior)  | Cuarcita       | Milonita cuarcítica, 60% de cuarzo <0,05 mm  |
| BE1     | Cuarcita Armoricana (Ordovícico inferior)  | Cuarcita       | Cataclasita cuarcítica, 60% de cuarzo <0,02 mm   |
| BE2     | Cuarcita Armoricana (Ordovícico inferior)  | Cuarcita       | Textura granoblástica, equigranular. Roca compuesta fundamentalmente por granos de cuarzo de 0,2-0,4 mm, con subgranulación muy ligera.                |
| BE4     | Cuarcita Armoricana (Ordovícico inferior)  | Cuarcita       | Textura granoblástica, equigranular, fundamentalmente cuarzo de 0,1 mm (75%), algo de subgranulación y abundante sericita intergranular (10-15%)       |
| GRAU    | Gravera  | Grauvaca       | Clastos redondeados de cuarzo cementados por una matriz de cuarzo y filosilicatos. 40% de cuarzo <0,02 mm  |
| GRAU/Q  | Gravera  | Mezcla         | 50% GRAU + 50% MON3  |
| ABE     | Macizo Chantada-Taboada, granito hercínico sincinemático                                 | Granito        | Textura porfídica, con megacristales de feldespato potásico, sin signos de deformación, 35% de cuarzo, tamaño de grano 1-5 mm                          |
| APM     | Rocas metamórficas pertenecientes al complejo de Órdenes de rocas básicas y relacionadas | Pizarra        | Pizarra cuarcífera (cuarzo, clorita, actinolita, epidota, plagioclasa) 30% de cuarzo <0,1 mm   |
| COD-50  | Muestra de referencia  | Granito        | Leucogranito de dos micas  |

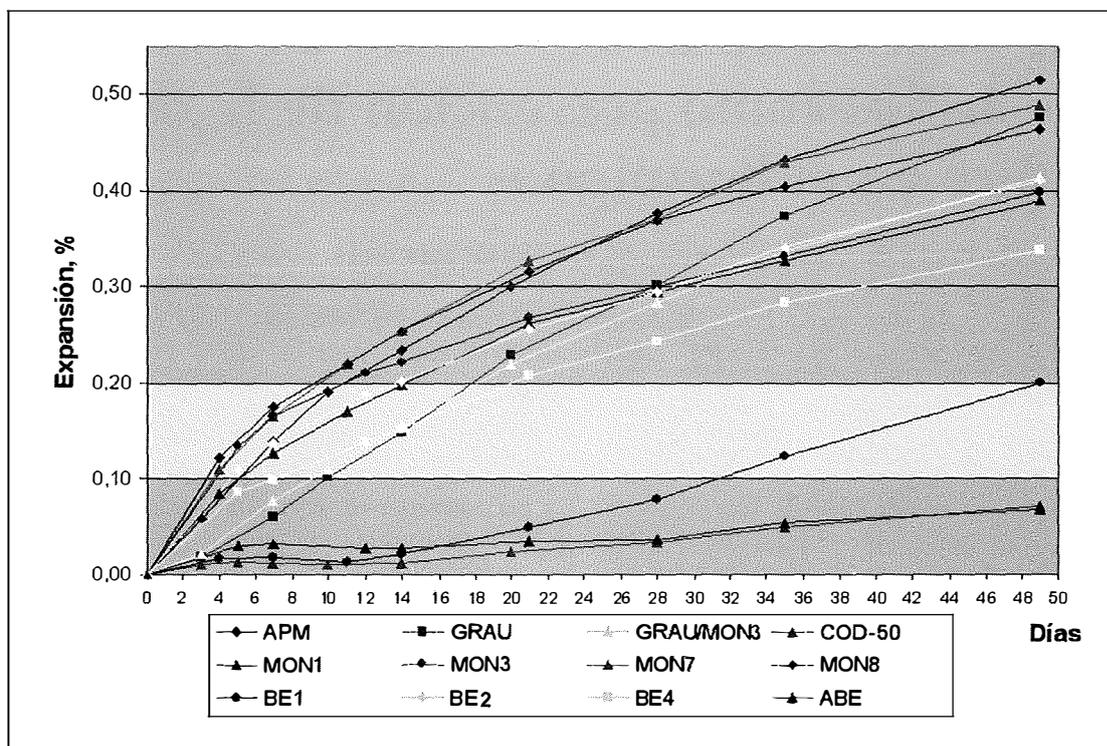


FIGURA 1. Determinación de la reactividad álcali-sílice mediante el método acelerado en probetas de mortero (UNE 146 508, 1998).

(0,15%), aunque el árido puede considerarse como potencialmente reactivo (si la expansión está comprendida entre 0,10 y 0,20 %, se realizan medidas de expansión hasta 28 días, donde se mantienen los mismos límites que a catorce días). La diferencia con las cuarcitas previamente estudiadas se encuentra en su alto contenido en sericita intergranular (20-25%). Este hecho denota que además del papel determinante que juega el tamaño de grano en la reactividad de la roca, podría ser posible que como sugiere Broekmans, 2004, que el efecto de la coexistencia de minerales actuara en este caso como barrera de la disolución RAA del cuarzo que rodea.

Las muestras de grauvaca y pizarra cuarcífera se consideran como potencialmente reactivas dada la expansión del ensayo de mortero. Por tanto, incluso en las variedades litológicas en las que la presencia de cuarzo es significativamente menor que en las cuarcitas, grauvaca con 40% de cuarzo de tamaño de grano inferior a 0,1 mm y pizarra con un 30% de cuarzo de tamaño de grano menor de 0,2 mm, la expansión de las probetas de mortero alcanza unos porcentajes que hacen que ese árido sea desechable para su uso en hormigón.

Al igual que en los estudios previos sobre áridos graníticos (García del Amo y Calvo Pérez, 2001), en los áridos graníticos la expansión que se manifiesta a 14 días de ensayo es muy pequeña, 0,1-0,3% por lo que estos áridos se consideran como no reactivos. Los granos milimétricos de cuarzo de los granitos estudiados presentan extinción ondulante que se manifiesta claramente como un indicador no fiable de la potencial RAS, como ha sido indicado en trabajos anteriores (García del Amo, 2000; RILEM, 2003).

Igualmente, la vena de cuarzo hidrotermal constituida por cristales milimétricos de cuarzo, estables, de

cristalización tardía, muestra una expansión mínima, 0,02%, manifestándose como no reactivo ante la RAA. El tamaño de grano milimétrico de sus cristales de cuarzo constituyentes (con algo de extinción ondulante) garantiza su inocuidad.

Por tanto, todas las muestras procedentes de las diferentes litologías estudiadas en el presente trabajo (cuarcitas de texturas diferentes, grauvaca, pizarra) así como de otras litologías estudiadas en trabajos precedentes (granito milonítico, cuarcitas) (García del Amo y Calvo Pérez, 2001) que presentan granos de cuarzo de tamaño medio < 0,2 mm, con porcentajes de cuarzo que varían desde el 95% hasta el 30%, son potencialmente reactivos (RAS).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Cátedra ANEFA de la ETSIMM (UPM)

## BIBLIOGRAFÍA

- Broekmans M.A.T.M. (2004). *Materials Characterization* 53, 129-140.
- García del Amo, D. y Calvo Pérez B. (2001). *Cement and Concrete Research* 31 (2001), 1449-1454.
- García del Amo, D. (2000). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, E.T.S.I. Minas, 307 pp. (inédito).
- RILEM (2003). *Materials and Structures*, 36, 480-496.
- UNE 146 508 (1998). AENOR.
- Wigum B.J. and French W. J. (1996). *Magazine of Concrete Research*, 48. N° 177, 281-292.

# Aspectos texturales y petrofísicos de diferentes acabados en calizas microcristalinas

M.A. GARCÍA DEL CURA (1,2), A. BERNABÉU (1,3), D. BENAVENTE (1,3), R. FORT (1,2)

(1) *Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA. Alicante.*

(2) *Instituto de Geología Económica. CSIC-UCM.*

(3) *Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. 03080 Alicante.*

## INTRODUCCIÓN

Las propiedades físicas de la piedra natural como material de construcción no sólo vienen condicionadas por las características estructurales y texturales de la roca (petrofábrica), sino que el acabado superficial con el que se comercializa influye en algunas propiedades, especialmente las que guardan mayor relación con las características de la superficie, como son la resistencia al deslizamiento y al desgaste, propiedades de gran importancia con vistas a la utilización de la roca en pavimentos.

Además, los diferentes acabados superficiales afectan a la porosidad de una parte de la roca, la que está en contacto con el exterior, influyendo también en su comportamiento hídrico, como se ha comprobado con rocas graníticas (Rojo et al., 2003 y Bernabéu et al., 2004).

En este trabajo vamos a analizar los acabados más utilizados en rocas carbonáticas y su efecto sobre las propiedades físicas del material pétreo sobre el que se aplican.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se ha seleccionado el mármol comercial Gris Pulpis, que es una caliza microcristalina del Jurásico de la Cordillera Ibérica (Maestrazgo), con algunas vénulas y estilolitos cuyas características generales hemos estudiado en detalle (García del Cura et al., 2005) y de la que anteriormente habíamos analizado algunos acabados con vistas a su utilización como pavimentos de exteriores (García del Cura et al., 2003).

Los acabados estudiados en este trabajo son: pulido, flameado, al ácido, apomazado, abujardado y amolado (corte de sierra ligeramente preparado para su pulido in situ). Se ha utilizado el Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM-840 e HITACHI S-3000 N) en modo de electrones secundarios, trabajando con 20 KV, para estudiar las superficies de los acabados, previamente recubiertas de oro.

Para realizar los diferentes ensayos de resistencia al deslizamiento y a flexión bajo carga concentrada se han

utilizado las correspondientes normas europeas para la caracterización de rocas ornamentales (Norma UNE-EN 12372: 1999 y Norma UNE-EN 1341:2002, Anexos C y D).

La medida de los parámetros cromáticos se realizó por medio de un espectrocolorímetro (Minolta CM-2002) y se expresaron en coordenadas  $L^*a^*b^*C^*$ . Las condiciones de medidas son: Iluminante standard D65 y ángulo de observación  $10^\circ$ . Se analizaron 4 probetas de cada tipo de acabado. En cada una de las probetas se realizaron 5 medidas sobre una superficie de  $50 \text{ mm}^2$ .

La evolución de la rugosidad se midió con un rugosímetro Mitutoyo SJ-201 y se cuantificó con el parámetro  $R_a$  ( $\mu\text{m}$ ), el cual se define como la media aritmética de los valores de las desviaciones desde la línea media del perfil sobre una línea de 12,5 mm. Los datos mostrados corresponden al valor medio de los resultados obtenidos de las cuatro probetas. Para cada probeta se realizaron ocho perfiles, cuatro en una dirección y otros cuatro en dirección perpendicular a la anterior. Las medidas de brillo se realizaron usando un brillosímetro Minolta Multi-Gloss 268. Este valor presenta el grado de reflectancia directa para un ángulo incidente de  $85^\circ$ .

La determinación del ángulo de contacto del agua con la superficie de los materiales fue realizada usando un Medidor de Ángulos de Contacto DGD Fast/60. Se realizaron tres medidas en diferentes puntos de la superficie de la muestra.

## RESULTADOS

Los diferentes acabados afectan de forma especial a las propiedades estéticas de la roca (color y brillo), a la rugosidad de la superficie y al ángulo de contacto tal como se observa en la tabla I. Los acabados abujardado, flameado y amolado tienden a aumentar la luminosidad del color ( $L^*$ ) de la superficie de la piedra. Los acabados pulido, apomazado y al ácido tienden a aumentar la saturación del color ( $C^*$ ) dando tonos ligeramente más vivos, mientras que el acabado amolado da tonos más apagados, con un valor de saturación de color más bajo (Tabla I).

Los acabados, a excepción del pulido, aumentan la rugosidad de la superficie, de una manera ligera los

TABLA I. Características físicas de los diferentes acabados

|                        | Pulido       | Apomazado    | Al ácido     | Flameado     | Abujardado   | Amolado      |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Coordenadas de Color   |              |              |              |              |              |              |
| L*                     | 43,19 ± 0,45 | 43,66 ± 0,50 | 45,32 ± 0,32 | 51,08 ± 1,17 | 57,40 ± 1,60 | 67,14 ± 0,75 |
| a*                     | 3,10 ± 0,07  | 2,81 ± 0,14  | 2,71 ± 0,07  | 2,48 ± 0,12  | 2,02 ± 0,38  | 0,17 ± 0,10  |
| b*                     | 10,14 ± 0,21 | 9,17 ± 0,50  | 8,82 ± 0,19  | 7,13 ± 0,36  | 6,72 ± 0,28  | 2,10 ± 0,31  |
| C*                     | 10,6 ± 0,30  | 9,56 ± 0,70  | 9,22 ± 0,35  | 7,54 ± 1,81  | 7,05 ± 0,30  | 2,07 ± 0,16  |
| Brillo (85°)           | 83,57 ± 3,92 | 11,34 ± 3,75 | 10,15 ± 1,64 | 0,89 ± 0,22  | 0,35 ± 0,10  | 2,52 ± 0,89  |
| Rugosidad (µm)         | 0,40 ± 0,20  | 0,88 ± 0,26  | 1,01 ± 0,36  | 11,49 ± 2,17 | (*)          | 4,78 ± 0,79  |
| Angulo de contacto (°) | 54,70 ± 0,83 | 68,00 ± 1,28 | 40,65 ± 0,71 | 47,03 ± 2,17 | (*)          | 41,05 ± 0,64 |

(\*) (fuera de rango del equipo de medida).

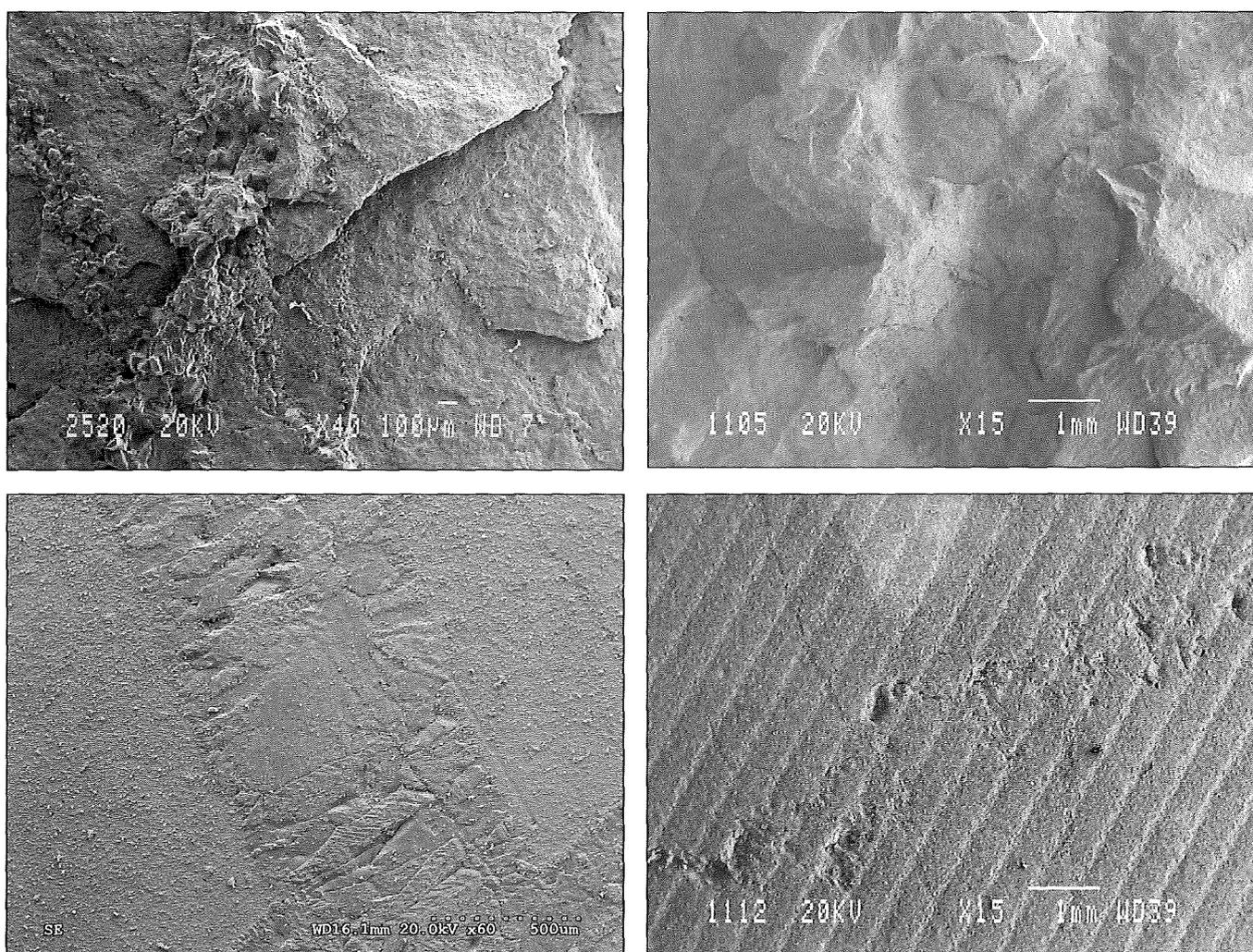


FIGURA 1. Fotomicrografías (MEB-ES) de algunos acabados. A: flameado, B: Abujardado, C: Al ácido, D: Amolado.

acabados al ácido, amolado y apomazado y de una manera más intensa los acabados flameado y abujardado (Fig. 1). El acabado flameado genera un desplazado incipiente (Fig. 1a.), mientras que el abujardado genera superficies concoidales de rotura, que crean una rugosidad de tal magnitud que no puede medirse con la técnica

utilizada (Fig. 1b.). En calizas, el acabado al ácido ataca preferentemente a las texturas de menor tamaño de cristal, con lo que las fases cementantes, como las correspondientes a vénulas, aparecen con un relieve positivo (Fig. 1c.). El acabado amolado (Fig. 1d.) presenta la superficie con unas estrías paralelas características.

TABLA II. Propiedades físicas de interés para el uso de las rocas como pavimentos

| Propiedad   | Tipo de Acabado |            |            |           |            |            |
|---|-----------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
|   | Pulido          | Apomazado  | Al ácido   | Flameado  | Abujardado | Amolado    |
| Resistencia al deslizamiento. USRV (1)            | 10 ± 1          | 14 ± 1     | 17 ± 1     | 46 ± 1    | 84 ± 1     | 50 ± 2     |
| Resistencia a flexión carga concentrada (MPa) (2) | 14,2 ± 2,4      | 10,7 ± 1,9 | 14,5 ± 0,8 | 8,6 ± 2,4 | 14,6 ± 2,1 | 12,7 ± 2,2 |

(1) Norma UNE-EN 1341. Anexo D. (2) Norma UNE-EN 12372.

La resistencia al desgaste en el tipo de rocas estudiado no se ve afectada por el tipo de acabado, siendo del orden de 20 mm para todos ellos. Una consideración similar puede hacerse respecto de la resistencia a flexión. La resistencia al deslizamiento es la propiedad que guarda una mayor relación con el tipo de acabado (Tabla II).

El acabado abujardado es el que tiene una mayor resistencia al deslizamiento, seguido del amolado y flameado (con valores similares) concordando con sus respectivos valores de rugosidad superficial a excepción del amolado; esta excepción podría explicarse por el carácter direccional de su rugosidad.

También el ángulo de contacto entre la superficie de la roca y el agua se ve afectado por el tipo de acabado (Tabla I), lo que va a ser uno de los factores que influirá en la absorción de agua y por tanto en la durabilidad, como confirman los ensayos de envejecimiento que se están llevando a cabo. Este factor también condiciona la eficacia (penetración) de los potenciales tratamientos de la roca (penetración de consolidantes, hidrofugantes,...) en la que también influyen las características físicas de dichos productos.

## CONCLUSIONES

Los acabados inducen unas variaciones cromáticas que de forma general podemos clasificar en dos categorías: los que «avivan» el color: pulido, apomazado y al ácido, y los que introducen tonalidades más claras (flameado, abujardado y amolado). El acabado apomazado confiere a la roca un color similar al correspondiente a fractura fresca.

El acabado es el factor más influyente en la resistencia al deslizamiento y las modificaciones que introduce en la superficie también van a desempeñar un

importante papel en la durabilidad de la roca como material de construcción. Las citadas modificaciones de la superficie dependen del tipo de acabado y de las características texturales y mineralógicas de la roca por lo que, a pesar de tener rasgos comunes para cada categoría taxonómica de rocas, deben ser estudiadas en cada caso particular.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por el Ministerio de Fomento (Proyecto: «Evaluación de la durabilidad de la Piedra Natural utilizada en pavimentos de exteriores») y la Generalitat Valenciana (Grupo de Investigación 03/158). Agradecemos a Mármoles Serrat S.L. el suministro de material pétreo.

## REFERENCIAS

- Bernabéu, A., Benavente, D., Fort, R., García del Cura, M.A., Martínez-Martínez, J. y Menduiña, J. (2004). 6ª Reunión Monográfica de la Red Temática de Patrimonio Histórico del CSIC. Sevilla, 17-19.
- García del Cura, M.A., Fort, R., Bernabéu, A., Benavente, D. y Ordóñez, S. (2003). 4ª Reunión Monográfica de la Red Temática de Patrimonio Histórico del CSIC. Sevilla. Air pollution & Cultural Heritage, 101-102.
- García del Cura, M.A., Benavente, D., Bernabéu, A., Fort, R., La Iglesia, A. y Ordóñez, S. (2005) *Mater. Construcc.*, 55, 277, 5-23.
- Norma UNE-EN 12372 (1999). 15 pp. AENOR. Madrid.
- Norma UNE-EN 1341 (2002). Anexos C y D. 38 pp. AENOR. Madrid.
- Rojo, A., Alonso, F.J. y Esbert, R.M. (2003). *Mater. Construcc.*, 53,269, 61-72.

# Caracterización y evaluación de vermiculitas en la recuperación de trazas de cromo en agua

M.A. GARCÍA FERNÁNDEZ (1), I. RODRÍGUEZ MARCOS (1), R. GÓMEZ ESPINA (1), M.E. DÍAZ GARCÍA (2), C. MARCOS PASCUAL (1)

(1) Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo.

(2) Departamento de Química Analítica de la Universidad de Oviedo.

## INTRODUCCIÓN

La vermiculita, cuyo nombre deriva de la palabra latina «vermiculare» (forma de gusano), es un filosilicato del tipo 2:1. Procede de la alteración de la biotita o la flogopita, o bien puede derivar de otros minerales no micáceos. Su estructura se compone de una capa de cationes divalentes con coordinación octaédrica entre dos capas tetraédricas de silicio, formando una especie de sandwich el cual se une a otro por una capa compuesta de un catión intercambiable y moléculas de agua. La sustitución de cationes tri- y tetravalentes por divalentes en la intercapa presenta una deficiencia de carga positiva que puede ser compensada por la incorporación de cationes en dicha intercapa. Cuando el mineral es sometido a piroexpansión, es decir, calentado rápidamente, por encima de los 300 °C, se transforma en un material muy ligero, con un volumen muy superior al de partida (20 veces mayor), con una exfoliación muy pronunciada, perpendicular al eje c cristalográfico, y con unas propiedades muy útiles en aplicaciones industriales (aislante térmico, acústico, absorbente, etc).

Este trabajo se centra en la capacidad de las vermiculitas piroexpandidas (VE) y de partida (V) para retener metales tóxicos, concretamente cromo en medios acuosos salinos. Tanto el Cr<sup>3+</sup> como el Cr<sup>6+</sup> son utilizados por diferentes industrias, las cuales producen cantidades ingentes de aguas residuales y efluentes sólidos, y am-

bos son nocivos para la salud de los seres vivos además de provocar serios problemas medioambientales, sobre todo el Cr<sup>6+</sup>.

Los ensayos se iniciaron con la optimización del proceso de retención de vermiculitas piroexpandidas. Para ello se utilizaron muestras de diferente procedencia (Piauí en Brasil y China), con el objeto de seleccionar el material con mayor capacidad de retención de cromo. Posteriormente se sometieron a alta temperatura, 900 °C, durante 1 y 3 minutos y finalmente, las vermiculitas piroexpandidas, se pusieron en contacto con agua marina enriquecida en Cr<sup>3+</sup> durante 24 horas. Los resultados se muestran en la figura 1.

Como se puede observar los mejores resultados se obtienen con las vermiculitas piroexpandidas durante 1 minuto, y de entre ellas la procedente de China piroexpandida.

La identificación de la fase o fases presentes en las vermiculitas de partida y piroexpandida de China y el seguimiento de las transformaciones de la primera en el proceso de piroexpansión, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X, método de polvo cristalino. Los difractogramas correspondientes a las dos muestras difractadas se muestran en la figura 2.

En el difractograma de la muestra de partida se observa que la reflexión más intensa es la nº 8 seguida de la 4, las cuales son más próximas a una hidrobiotita (interestratificado de vermiculita y biotita) o interes-

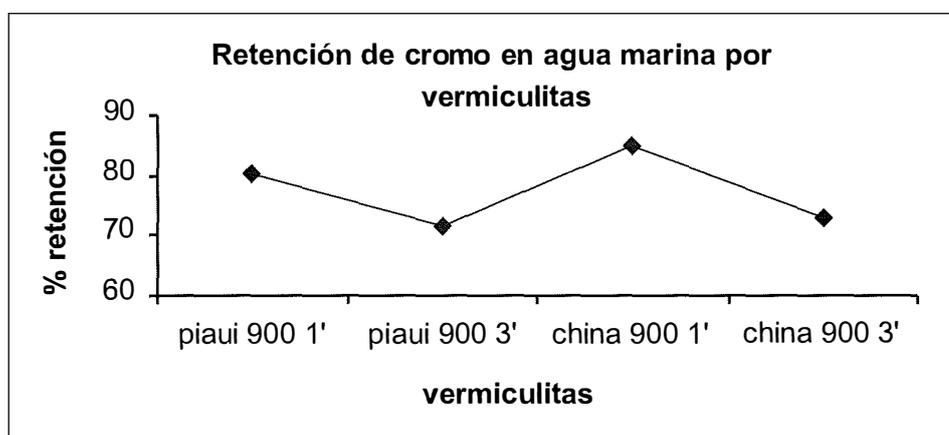


FIGURA 1. Porcentajes de retención de las diferentes vermiculitas piroexpandidas durante 1 y 3 minutos.

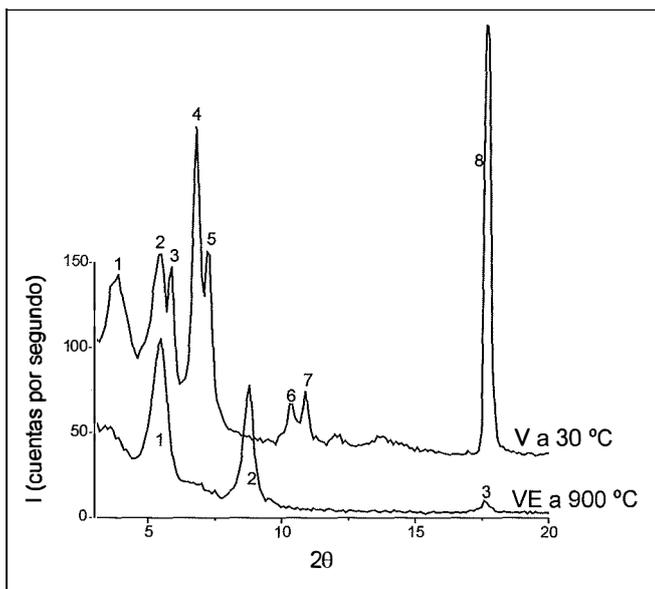


FIGURA 2. Difractogramas de la vermiculita de partida (V) a 30 °C y piroexpandida (VE) a 1000 °C

tratificación de ésta y alguna mica o clorita, que a la vermiculita. En el difractograma de la piroexpandida se observa la desaparición de ciertas reflexiones y aparición de otra como la 2 que correspondería a una mica, el ensanchamiento de los picos de las reflexiones y una disminución en la intensidad de las mismas, poniendo en evidencia una disminución en la cristalinidad de la muestra además de una transformación estructural.

La optimización del proceso de retención de Cr<sup>3+</sup> se llevó a cabo mediante ensayos con las vermiculitas piroexpandidas y de partida en medios salinos naturales previamente enriquecidos con trazas de cromo.

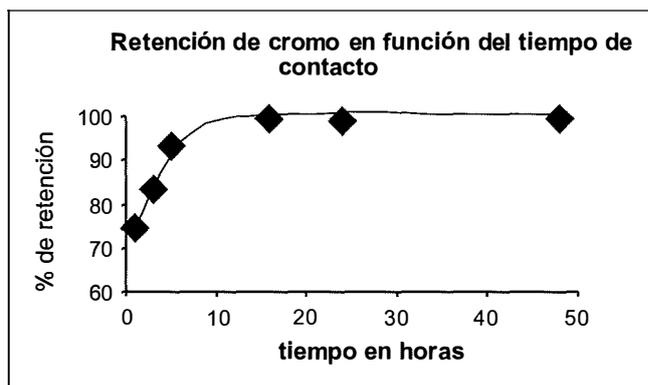


FIGURA 3. Retención de Cr<sup>3+</sup> en función del tiempo de contacto por la vermiculita de China piroexpandida.

El primer ensayo de retención se realizó en función del tiempo con la vermiculita de China piroexpandida. El resultado se muestra en la figura 3, en la que puede observarse que son suficientes 15 horas de contacto para que la retención sea efectiva.

El ensayo para comparar la retención de las muestras de China de partida y piroexpandida se realizó poniendo en contacto 0.6 g de ambas vermiculitas con agua de mar natural enriquecida con diferentes concentraciones de Cr<sup>3+</sup>. Los resultados previos indican que la vermiculita de partida retiene más cromo que la piroexpandida, ya que esta empieza a perder eficacia a partir de concentraciones de 1ppm, debido a que el límite de saturación lo alcanza cuando se la pone en contacto con 1750 ppb de cromo, de lo que se deduce que el coeficiente de adsorción de la vermiculita piroexpandida será menor que el de la de partida.

# Aplicación del análisis digital de imagen a la cuantificación de parámetros texturales de los áridos cuarcíticos potencialmente reactivos en el hormigón

E. GARCÍA GARCÍA (1), D. GARCÍA DEL AMO (2), B. CALVO PÉREZ (3)

(1) Departamento de Edafología y Q. agrícola (ETSIA) Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

(2) Departamento de Ciencias Analíticas, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED)

(3) Departamento de Ingeniería Geológica (ETSIM), Universidad Politécnica de Madrid (UPM)

La clave de la reacción álcali-sílice de los áridos síliceos en el hormigón (RAS) está en la disolución hidratada de la sílice en presencia de Na y K disueltos a un alto pH (> 13), común en el hormigón con cemento Portland. Además, según la literatura de la RAS y la experiencia de campo, el cuarzo es el polimorfo de la sílice más ampliamente citado en materiales confirmados por RAS.

De acuerdo con Wigum, 2000 y RILEM, 2003, la clasificación de una roca como reactiva por simple aplicación de una nomenclatura no es un criterio suficientemente bueno ya que pueden ser incluidas rocas inocuas. Por tanto, la reactividad potencial de los áridos síliceos en el hormigón depende de características petrográficas tales como el tamaño de grano de cuarzo, su grado de deformación y otras características microestructurales. De esta manera, Broekmans, 2004, sugiere que debe incluirse como criterio de valoración la propia caracterización de las especies de sílice de los áridos potenciales y los ya reactivos, y para ello serán necesarios detallados análisis de las sílices de diferentes orígenes para conocer cuales son sus diferencias y desarrollar un procedimiento de ensayo real (y preferiblemente rápido).

En muchos estudios, la especie reactiva identificada es únicamente el cuarzo, pero sólo raramente caracterizada en detalle en términos de estructura cristalina (Rayment, 1992). Si hay mas área superficial disponible para disolución, el material se disolverá en menos tiempo, tal y como demuestra Wigum and French, 1996, y García del Amo and Calvo Pérez, 2001.

El tamaño de grano en si mismo no es una propiedad material fundamental, sin embargo afecta a su solubilidad debido al incremento del área superficial con la disminución del tamaño de grano. (La solubilidad del cuarzo crece significativamente para tamaños de grano inferiores a 0,1  $\mu\text{m}$  debido a un punto de inflexión en la energía libre de Gibbs de la partícula, Dove et al. 1994). Existen diferentes texturas microcristalinas que pueden incrementar el área superficial del cuarzo y, por tanto, la solubilidad del mismo, sin olvidar que otros

parámetros cristalinos como el índice de cristalinidad, la densidad de dislocaciones, etc., pueden confluir en ese incremento.

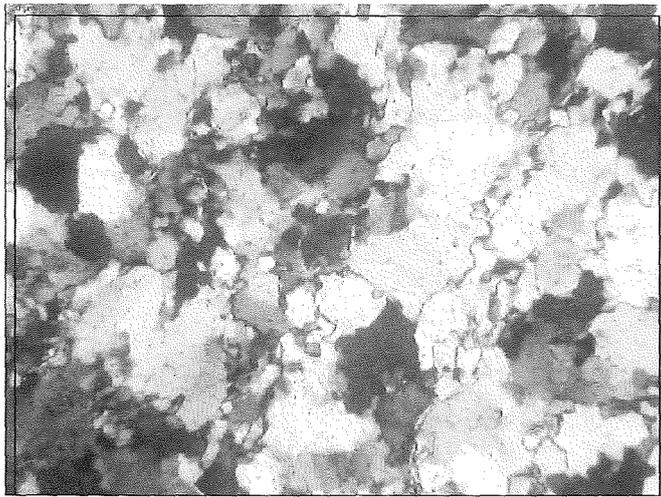
En este trabajo se presenta una aplicación del análisis digital de imagen a la cuantificación de parámetros texturales del cuarzo de determinados áridos cuarcíticos. Éstos parámetros son: número de granos, perímetro, área y superficie específica de cada grano, y el parámetro definido como superficie específica fase cuarzo, que relaciona la suma de todos los perímetros de un área de referencia (la imagen a analizar) con el área de referencia dada.

El proceso de análisis digital de la imagen se ha realizado con el equipo Leica Qwin Estándar V2.5 de Leica Cambridge Ltd. que incorpora el software necesario para realizar el procesamiento de las imágenes y la posterior cuantificación de los datos. El proceso se lleva a cabo sobre imágenes tomadas a partir de láminas delgadas en un microscopio petrográfico Leica DM LP con adquisición de la imagen mediante una cámara digital JVC modelo GC-X1.

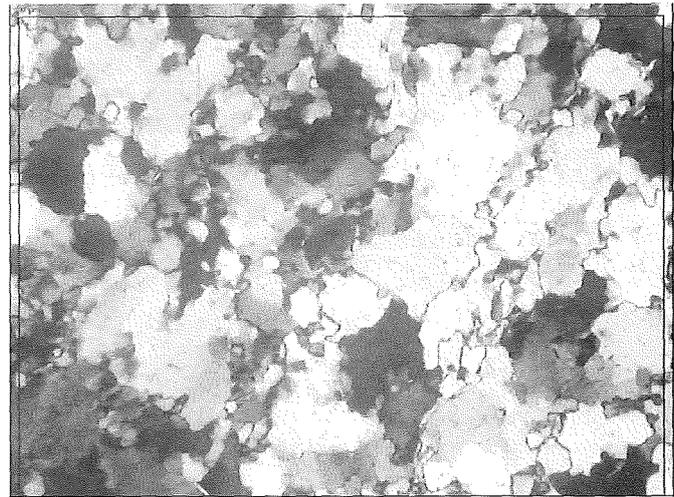
El análisis se ha desarrollado sobre cinco muestras de áridos síliceos, cuarcitas más o menos deformadas (cuarcitas, milonita, cataclasita), en las que los granos de cuarzo aparecen a menudo elongados, con bordes aserrados, subgranulados y con extinción ondulante. Sobre cada una de ellas se han tomado seis imágenes en nícoles cruzados representativas de la muestra.

El proceso de tratamiento de la imagen (descrito en García del Amo y Calvo Pérez, 2001) consiste, en líneas generales, en la adquisición de la imagen digital, su tratamiento para mejorar el contraste y la eliminación de ruido, la detección de la imagen digital transformándola en una imagen binaria, el procesamiento de la imagen binaria seleccionando los bordes que cierran los granos de cuarzo (Fig. 1).

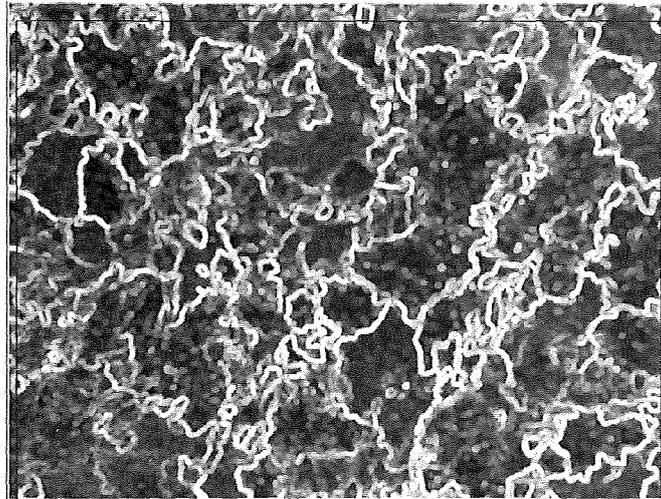
El tratamiento de los datos obtenidos en este estudio indica que aquellas cuarcitas en las que se había observado petrográficamente un mayor grado de subgranulación (esencialmente BE1, y en menor escala MON8 y MON7) presentan la mayor variación de datos de su-



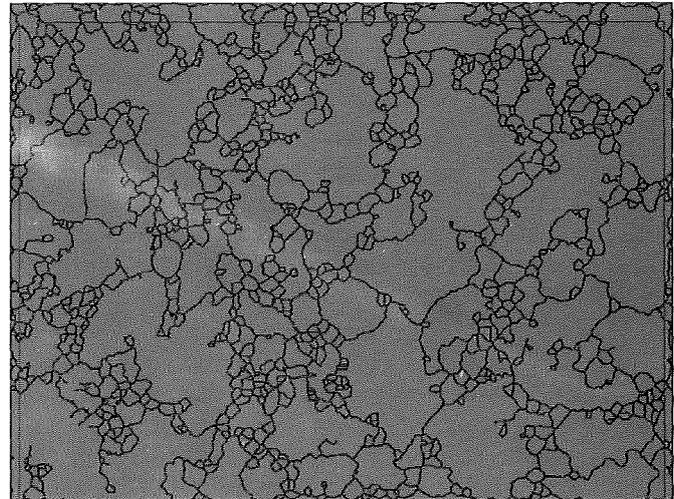
a) Imagen inicial.



b) Imagen resultante de las operaciones de mejora de la imagen gris.



c) Imagen gradiente.



a) Imagen final después de la esqueletización y poda.

FIGURA 1. Fases fundamentales del proceso de tratamiento digital de imagen.

perficie específica de granos que en las cuarcitas equigranulares (BE2 y MON7) en las que las características morfológicas de sus granos de cuarzo son extraordinariamente homogéneas (Fig. 2).

La presencia de poblaciones de granos de cuarzo, de baja frecuencia, de alto valor de superficie específica se traduce texturalmente como granos relictos de cuarzo de bordes aserrados o suturados desde los que se produjo la subgranulación producto de una recristalización dinámica en un régimen de deformación dúctil que produce texturas miloníticas.

Por tanto, la distribución de la superficie específica de los granos de cuarzo de una muestra en el histograma de frecuencias discrimina cuantitativamente, de una manera clara y automática, texturas que habitualmente se describen con un criterio estrictamente cualitativo. Estos datos reflejan una mayor variabilidad textural en los granos de cuarzo de aquellas cuarcitas que han sufrido procesos de deformación, tanto en régimen dúctil, respuesta plástica a los esfuerzos soportados (recristalización dinámica), como en régimen frágil, caracterizado por la fracturación y, por tanto, por

la discontinuidad. En cualquier caso, estos procesos se traducen en un aumento del potencial químico y de la inestabilidad del mineral (cuarzo) por deformación intracrystalina, microfisuración, reducción del tamaño de grano y aumento de la superficie específica.

Por otra parte, cuando se utiliza el parámetro superficie específica fase cuarzo, que relaciona la suma de todos los perímetros con un área de referencia, se aglutinan en él los datos texturales de las diferentes poblaciones de granos de cuarzo de una muestra, obteniéndose un parámetro directamente relacionado con el número de granos. Y así, tal y como era previsible, desde el punto de vista teórico, al aumentar el número de granos por imagen (consecuencia de la disminución de tamaño), la superficie específica fase cuarzo aumenta (Fig. 3). En las muestras con granos de cuarzo de características texturales homogéneas, el tamaño de grano se convierte en el parámetro esencial que controla la variación de la superficie específica de la muestra.

Utilizando el número de granos de las imágenes analizadas de cada muestra, se observa que es la muestra BE1 la que presenta un dato significativamente superior

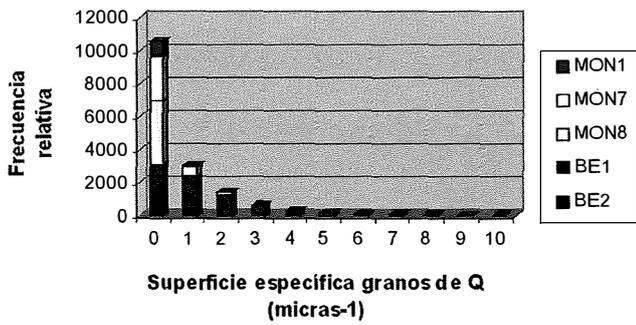


FIGURA 2. Histograma de frecuencia de la superficie específica de granos de cuarzo.

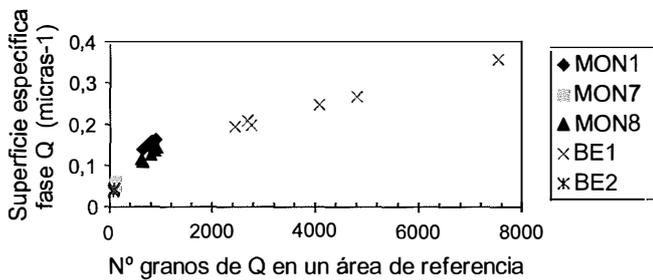


FIGURA 3. Relación superficie específica fase cuarzo / número de granos por imagen.

consecuencia del elevado grado de subgranulación manifestado, siendo el número de granos por imagen un parámetro crucial en la determinación del parámetro superficie específica fase cuarzo al sumarse todos los perímetros individualizados de cada grano de cuarzo para conformar el valor de la superficie específica fase cuarzo en un área de referencia determinada.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Cátedra ANEFA de la ETSIMM (UPM).

## BIBLIOGRAFÍA

- Dove PM, Rimstidt JD. (1994). Reviews in Mineralogy, vol. 29. Washington (DC): Mineralogical Society of America; 259-308.
- García del Amo, D. y Calvo Pérez B. (2001). Cement and Concrete Research 31, 1449-1454.
- Rayment PL. (1992). Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, UK, vol 2, p. 843-50.
- RILEM (2003). Materials and Structures, vol. 36, 480-496.
- Wigum B.J. and French W. J. (1996). Magazine of Concrete Research, 48 (177), 281-292.
- Wigum B.J. (2000). Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction. 523-531.

# Disolución de cuarzo y formación de geles $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ en los hormigones y morteros afectados por la reacción álcali-sílice (RAS)

E. GAVRILENKO (1), D. GARCÍA DEL AMO (1), B. CALVO PÉREZ (3), E. GARCÍA GARCÍA (3)

(1) Dpto. Ciencias Analíticas, Fac. Ciencias, UNED, C/Senda del Rey 9, 28040 Madrid

(2) Dpto. Ingeniería Geológica, E.T.S.I. Minas de Madrid, UPM, C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid

(3) Dpto. Edafología, E.T.S.I. Agrónomos, UPM, Av. Complutense, s/n, 28040 Madrid

La Reacción Álcali-Sílice (RAS) es una patología de hormigón que afecta gravemente su durabilidad y puede causar daños muy importantes en estructuras. Se trata de una reacción químico-física expansiva que se desarrolla entre fases minerales reactivas del árido y el hidróxido alcalino y/o cálcico en la disolución de poro de la pasta del cemento (RILEM, 2003). Las fases reactivas del árido suelen estar representadas por sílice amorfa, cuarzo criptocristalino, microcristalino o deformado. La presencia de álcalis en el cemento incrementa el pH de la disolución de poro muy significativamente, hasta valores de 13,9 en algunos casos (Hobbs, 1988). En estas condiciones las fases reactivas de sílice se disuelven, la disolución de poro se enriquece en este componente y se forma un gel silíceo, con alto contenido en calcio y metales alcalinos (sodio y potasio). La formación de este gel produce la expansión del hormigón.

En el presente trabajo se ha realizado una comparación de los efectos de la RAS en hormigones de estructuras reales y en probetas de mortero procedentes del ensayo de áridos según la norma UNE 146508:98 (método acelerado en probetas de mortero), con el objetivo establecer las diferencias en el desarrollo de la reacción

para seguir perfeccionando este método rápido de control de calidad de áridos.

La fase reactiva en los áridos estudiados está representada por cuarzo de grano fino (<0,01 mm) presente en grauvacas, areniscas, pizarras, y granos de cuarzo deformado, con bordes suturados y alta superficie específica (cuarcitas). Se aprecian fuertes signos de disolución de cuarzo en los bordes de los granos (superficies corroídas, apertura de espacio intergranular). En algunos casos se ha observado la formación de una costra fina de gel solidificado directamente dentro del grano de árido o en la interfase cuarcita-cemento.

Las secciones de los granos de cuarzo afectados por la RAS presentan los característicos contornos claros, tanto en electrones secundarios como en retrodispersados. La comparación de la composición química del núcleo de cuarzo intacto con esta zona superficial alterada revela la presencia de cantidades mínimas de Al, Ca, Na y K en su composición.

Se ha observado la formación de capas de gel solidificado en las cavidades internas de las muestras estudiadas (poros de forma esférica del rango de 0,1-1 mm de diámetro, Fig. 1). La cantidad de este producto es muy irregular, tanto en los hormigones, como en los

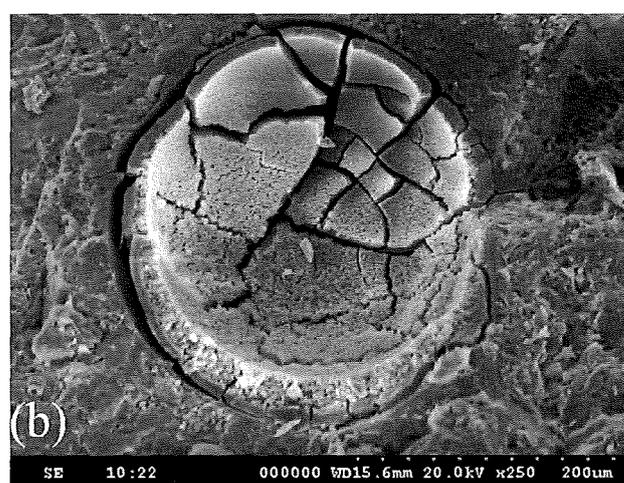
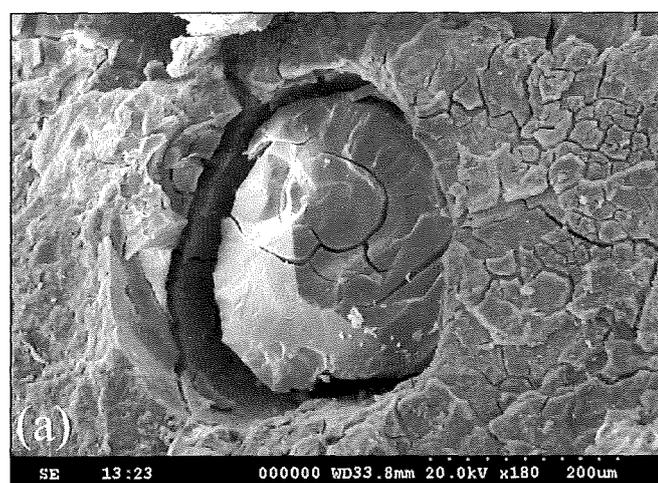


FIGURA 1. (a) Precipitación de gel solidificado en un poro y en una fisura en hormigón; (b) Poro en un mortero con gel solidificado de distintas generaciones y variedades morfológicas.

Tabla I. Rangos de variación de los componentes principales en los geles de distinta procedencia (análisis semicuantitativo por EDX): 1) 63 análisis, presente trabajo; 2) 16 análisis, presente trabajo; 3) 39 análisis, García del Amo, 2000

| Tipo de árido                  | Probetas de mortero (1) |       | Hormigón (2)       |       | Hormigón (3)                     |       |
|--------------------------------|-------------------------|-------|--------------------|-------|----------------------------------|-------|
|                                | Distintos tipos         |       | Cuarcita (gravera) |       | Granito milonitizado (machaqueo) |       |
|                                | (min-max)               | med.  | (min-max)          | med.  | (min-max)                        | med.  |
| SiO <sub>2</sub>               | 30.56-80.37             | 58.02 | 22.1-65.91         | 52.71 | 14.34-89.42                      | 45.58 |
| CaO                            | 0.53-50.21              | 18.37 | 17.59-72.76        | 37.21 | 5.92-76.98                       | 44.56 |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.74-44.07              | 20.68 | 0-9.04             | 3.76  | 0-2.14                           | 0.25  |
| K <sub>2</sub> O               | 0-3.92                  | 0.94  | 0-8.5              | 4.18  | 0-5.06                           | 0.81  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.28-8.39               | 1.58  | 0.22-6.9           | 2.26  | 0-12.53                          | 5.37  |

morteros. Dentro de la misma muestra se observan poros vacíos y también poros con capas de gel de distinto espesor. La cantidad media de gel en varios poros de la misma muestra se relaciona con el grado de desarrollo de la RAS. En las probetas que experimentaron mayores expansiones los poros con gel son más frecuentes y las capas de gel tienen mayor potencia, hasta llegar a rellenar por completo poros de 0,2 mm de diámetro. Se diferencian distintas variedades morfológicas de gel solidificado (costras lisas, texturas esponjosas o laminares, lepisferas). No se ha podido establecer una relación definida entre la morfología de gel y su composición química.

Los geles formados en probetas de mortero elaboradas con distintos tipos de áridos presentan los mismos rangos de variación de componentes principales. Sin embargo, la composición química de estos geles es distinta a los que se forman en los hormigones reales, destacándose los contenidos más elevados de sodio y empobrecimiento en calcio y potasio (Tabla I).

La cantidad de calcio y silicio en los geles presenta una correlación negativa bastante marcada, sobre todo para aquellos procedentes de hormigones. El contenido en álcalis de los geles no presenta relación definida con otros componentes. Respecto a la evolución del

contenido químico de los geles formados dentro de la misma muestra, se observan unas tendencias contrarias muy marcadas en las muestras de distinta procedencia. Para los morteros es característico el enriquecimiento en sodio y el empobrecimiento en calcio en las generaciones de gel más tardías, relacionado con el desarrollo progresivo de la RAS. En los hormigones reales la tendencia es contraria, la RAS se ralentiza con tiempo.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Cátedra ANEFA de la E.T.S.I. Minas de Madrid.

## REFERENCIAS

- García del Amo, D. (2000). Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, E.T.S.I. Minas, 307 pp. (inédito).  
 Hobbs D.W. (1988). Alkali-silica reaction in concrete. Ed. Thomas Telford. London, 183 pp.  
 RILEM (2003). Materials and Structures, 36, 472-479.  
 UNE 146 508 (1998). AENOR.

# Evaluación de vermiculitas piroexpandidas para la recuperación de trazas de níquel en medios acuosos

R. GÓMEZ ESPINA (1), I. RODRÍGUEZ MARCOS (1), M.A. GARCÍA FERNÁNDEZ (1), M.E. DÍAZ-GARCÍA (2), C. MARCOS PASCUAL (1)

(1) Dpto. Geología, Fac. Geología, Univ. Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo, Asturias

(2) Departamento de Química Analítica y Físico-Química, Fac. Químicas, Univ. Oviedo, C/ Julián Clavería s/n, 33008 Oviedo, Asturias

## INTRODUCCIÓN

La vermiculita es un silicato (subclase filosilicatos), que generalmente deriva de la alteración de la flogopita o de la biotita. Presenta una estructura tipo 2:1, que consiste en 2 capas de silicio en coordinación tetraédrica con el oxígeno, unidas por una capa de cationes divalentes en coordinación octaédrica con el oxígeno. Debido a esta divalencia de los cationes, todas las posiciones posibles de esta última capa están ocupadas, denominándose a esta capa trioctaédrica. Estos paquetes 2:1 están unidos entre sí por moléculas de H<sub>2</sub>O y por un catión que generalmente es el Magnesio. Debido a su estructura y a la debilidad de algunos enlaces que facilitan el intercambio catiónico, este mineral tiene la capacidad de retener en su superficie algunos metales pesados. El caso que nos ocupa en concreto, es el de la adsorción de Níquel, para la cual este mineral se presenta como un material prometedor.

El mineral es tratado a altas temperaturas para conseguir un material más ligero, con propiedades que le proporcionan un uso mayor en la industria. Las muestras utilizadas procedentes de yacimientos de China y Piaui, fueron sometidas a una temperatura de 1000° C durante 3 minutos. Si bien aún no hemos probado que la capacidad de adsorción de la vermiculita piroexpandida sea mayor que la de partida, con este proceso se consigue una mayor superficie específica y mayor flotabilidad de las partículas de la primera en relación a la segunda, en medios acuosos, que permitiría su recuperación después de usarla.

El Ni es un metal pesado y es relativamente abundante en la corteza terrestre (0,008%). El efecto de este elemento en los seres humanos, en concentraciones mayores a las necesarias, puede desencadenar diversos tipos de cáncer (Pulmón, laringe, próstata, etc), así como embolia de pulmón, fallos respiratorios, reacciones alérgicas de tipo cutáneo, desordenes del corazón y malformaciones en el feto. Por este motivo, además de por ser pernicioso también para el resto de seres vivos, la vermiculita puede llegar a ser muy importante en la conservación del medio ambiente.

## ENSAYOS Y RESULTADOS

Los ensayos de adsorción han sido llevados a cabo modificando alguno de los parámetros implicados (tiempo, concentración de Ni, masa de vermiculita, etc.) y dejando otros sin variar, con el objeto de analizar la influencia de dichas variables en la adsorción.

El primer ensayo se realizó variando el tiempo con el objeto de determinar el tiempo adecuado de contacto entre la disolución de Ni en agua destilada y la vermiculita, muy importante para los siguientes ensayos. Para ello se puso en contacto 3 g del mineral con los 5 ml de disolución. Los resultados obtenidos (Fig. 1) muestran un rápido incremento de la adsorción durante las primeras horas, y una estabilización a partir de las 20 - 30 horas de contacto, por lo que este intervalo de tiempo fue el utilizado en los siguientes ensayos.

En el siguiente ensayo se modificó la concentración inicial de Ni en la disolución, manteniendo constantes el resto de parámetros. Los resultados obtenidos indican un comportamiento lineal entre la concentración inicial de Ni y el adsorbido por la vermiculita. En las Figuras 2 y 3 puede observarse que la muestra procedente de China adsorbe un porcentaje constante de Ni (~ 30%), independientemente de la concentración inicial, mientras que la adsorción de la muestra de Piaui, aumenta paulatinamente con el incremento de la concentración de Ni.

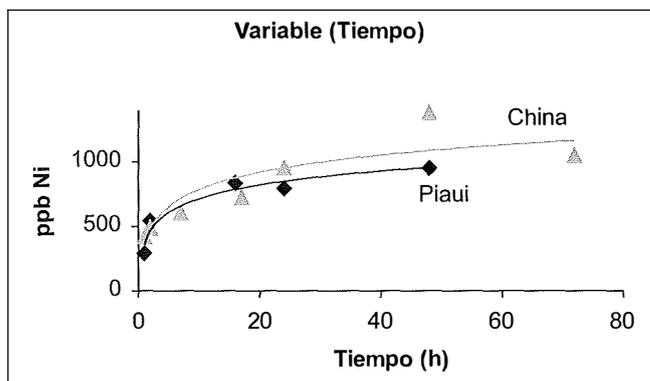


FIGURA 1. Adsorción de Ni respecto al tiempo.

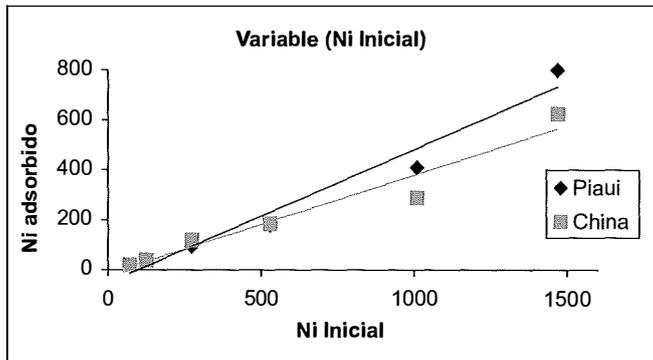


FIGURA 2. Ni inicial vs. Ni adsorbido.

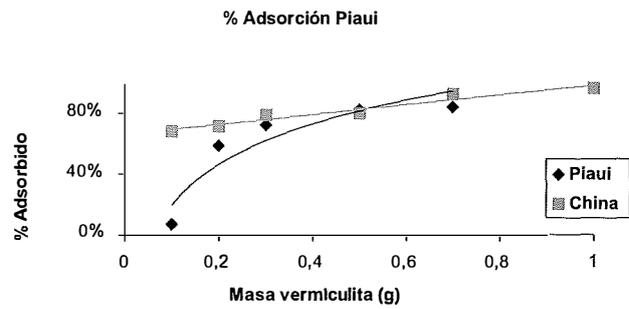


FIGURA 4. Variación de la adsorción con el aumento de la masa de vermiculita.

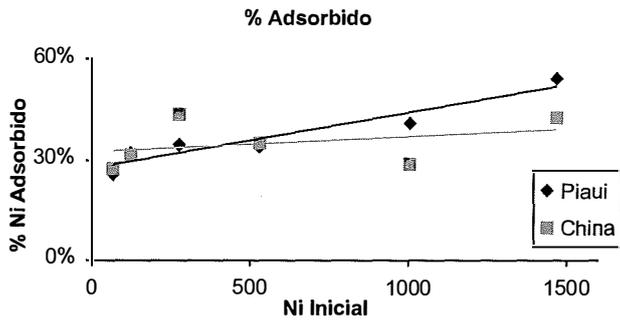


FIGURA 3. Porcentaje adsorbido en función del Ni inicial.

El segundo ensayo se realizó variando la masa de vermiculita, manteniendo el resto de los parámetros

constantes. Los resultados (Fig. 4) muestran distintos comportamientos de los 2 tipos de muestras utilizadas. Por un lado, en la vermiculita de China puede apreciarse una variación lineal de la adsorción frente a la masa de esta, indicando una capacidad de adsorción relativamente buena cuando se utilizan pequeñas cantidades de mineral, con un crecimiento constante al aumentar la masa de la muestra. En cuanto a la adsorción de Piaui, puede apreciarse un rendimiento inferior a pequeñas concentraciones, con un rápido incremento a medida que la masa aumenta, hasta alcanzar la estabilización. Cabe destacar que para determinadas cantidades de vermiculita, en este caso, entre 0,5 y 0,7 g, la eliminación del Ni de la disolución es casi total, lo que alienta a realizar más ensayos siguiendo esta línea.

# Evolution of amorphous phase and mineral content of air particles collected in an industrial and mediterranean coastal area

E.T. GÓMEZ (1), T. SANFELIU (1), J. RIUS (2), M.M. JORDÁN (3)

(1) *Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental, Dpto. de Cienc. Experimentales, Univ. Jaume I, Riu Sec s/n. 12080 Castellón*

(2) *Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona*

(3) *Dpto. de Agroquímica y Medio Ambiente, Univ. Miguel Hernández, Avda. Ferrocarril s/n, 03202 Elche (Alicante)*

## INTRODUCTION

Mineral compounds are usually associated with natural sources, while derived secondary air particles originated from human activity (such as mascagnite, letovicite), fly ash (such as aluminosilicate glass) and carbonaceous amorphous matter (coming from combustion processes) are related to anthropogenic activities. This structure is modified in areas near mineral raw material industrial activity (i.e. ceramic industry) because of mineral compounds coming mainly from dust emissions (Gómez E.T. 2002) produced when the raw material is transferred (extracted, transported, loaded, unloaded) and treated (atomised, pressed, ground).

The objective of this work is to study the seasonal and weekly evolution of the total mineral content and carbonaceous amorphous matter in Total Suspended Particles (TSP) through an extensive aerosol sampling in a ceramic industrial area located near the Mediterranean coast.

## EXPERIMENTAL

Daily samples of (TSP) were collected during ten periods of 9 days duration from January 1999 to May 2000 in one site located on the western edge of a ceramic industrial area of Castellón province, at 40 km. from the Mediterranean coast. The captor was a high-volume MCV sampler type CAV-A/HF that permits the collection of sufficient daily quantities of particulate sample for X-ray diffraction characterisation and quantification. Filters of cellulose membrane of 0.45 µm pore size (Millipore HAWP142 50 20.5 x 25.4 Cm) were used during sampling.

For the quantitative analysis, the Standardless Quantitative Method (SQM) of Rius et al., 1987, was modified and applied with the MENGE computer program (Rius, 1987). In daily atmospheric samples there are two important drawbacks: only small amounts of mineral aerosol are available, being impossible to achieve

infinite thickness in X-ray diffraction experiments, and the samples contain amorphous phase. Because of this the SQM and the MENGE computer program were modified to solve these aforementioned drawbacks. Complete descriptions of the modified SQM method are given in Gómez et al. (2002).

## RESULTS

The qualitative study shows that amorphous matter (carbon plus small amounts of S, Ca, Fe), illite/mica, calcite, quartz and gypsum are the most common compounds in TSP samples, but kaolinite/chlorite, plagioclase, dolomite and K-feldspar are also common.

### Seasonal evolution

The average level values of particulate in the air corresponding to TSP, mineral content and amorphous phase and the weather conditions for the ten periods during sampling are shown in Table I.

In general, the amorphous phase concentrations were significantly higher than mineral matter concentration. Generally, the TSP levels and mineral content increased with similar weather conditions. The higher mineral content values are identified during long periods with type 1B sea-earth breeze winds, adding in this time a high-pressure trough located over the eastern portion of Spain, and without precipitation. The amount of particulate matter shows wide variations between periods and even between days in the same period. Levels of mineral components considerably decreased in weeks with high values of total precipitation. By contrast, the levels of amorphous phase showed sufficient homogeneous mass concentrations. In general, the amorphous phase content in the air increased during warmer months (July, August and September).

TABLE I. Concentration levels ( in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of atmospheric suspended particles.

| Period                      | 1999 |        |        |     |     |        |     | 2000   |      |      |
|-----------------------------|------|--------|--------|-----|-----|--------|-----|--------|------|------|
|                             | jan  | feb    | apr    | jul | aug | sep    | oct | jan    | feb  | may  |
| PST                         | 78   | 87     | 95     | 118 | 86  | 93     | 77  | 72     | 88   | 106  |
| Mineral content             | 31   | 33     | 36     | 45  | 35  | 17     | 30  | 22     | 47   | 68   |
| Amorphous phase             | 48   | 49     | 57     | 71  | 55  | 68     | 50  | 50     | 42   | 39   |
| Wind type.                  | 1A   | 1B - 3 | 2 - 1B | 1B  | 1B  | 2 - 1B | 2   | 1A - 3 | 1B   | 1B   |
| T ( $^{\circ}\text{C}$ )    | 10   | 14     | 13     | 25  | 26  | 21     | 18  | 8      | 13   | 22   |
| Humi. (%)                   | 57   | 50     | 38     | 56  | 64  | 53     | 56  | 65     | 55   | 50   |
| Pres. (mb)                  | 999  | 999    | 991    | 997 | 992 | 990    | 990 | 998    | 1003 | 1000 |
| R ( $\text{l}/\text{m}^2$ ) | 1    | 8      | 0      | 5   | 0   | 8      | 4   | 37     | 0    | 0    |

Notes: wind type: 1A low strength sea-earth breeze winds, 1B high strength sea-earth breeze winds, 2 slow winds without defined direction, 3 strong northwesterly winds; T: mean of daily temperature; Humi: Mean of daily relative humidity; Pres: Mean of daily atmospheric pressure; R: Total precipitation during period.

### Weekly evolution

In order to evaluate the weekly evolution, the fall (or rise) in the mean atmospheric particle concentrations during non-working days (Saturdays and Sundays) for the ten sampling periods was calculated and analysed (Fig. 1).

In general, all the air aerosol fractions considerably decreased during non-working days. The biggest fallout correspond to the mineral content. Except for samplings in January, February and May, 2000, (periods dominated by atmospheric high-pressure conditions in the area) levels of mineral content considerably decreased during weekends. As a consequence this fraction is clearly dominated by weekly activity. In the same way, except for January, 2000, during long periods

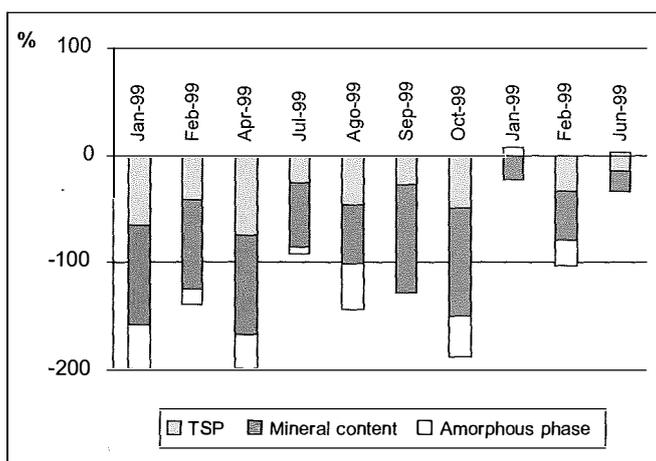


FIGURE 1. Mean atmospheric particles content fall (-) or increase (+) during no-working days in 10 sampling periods.

with continuously strong sea breeze winds the reduction of mineral levels on non-working days is lower than during other periods. The fallout of amorphous matter is minor and it even slightly increases during two sampling periods on non-working days. The content of this component suffered higher reductions on non-working days in weeks with lower TSP concentration levels.

### CONCLUSIONS

Atmospheric aerosol in the area are dominated by particles coming from combustion processes, mainly vehicular traffic, and mineral dust emissions originating in ceramic production activities. The behaviour of combustion particle levels are mainly affected by external factors, and this influences global dispersion phenomena in the entire coastal basin. The mineral particle concentrations mainly depend upon the weekly industrial activity, punctual meteorological phenomena (strong northwesterly winds) and accumulation processes.

### REFERENCES

Rius, J. (1987). MENGE. Inst. de Ciència de Materials de Barcelona. CSIC.  
 Rius, J., Plana, F., Palanques, A. (1987). J. Appl. Cryst. 20, 457-460.  
 Gómez, E.T., Rius, J., Sanfeliu, T. (2002). J. Appl. Cryst., 35, 5, 600-605.  
 Parekh, P.P., Khan, A.R., Davin, M.T. (1989). Atmospheric Environment, 23, 10, 2085-2091.

# Estudio preliminar de un yacimiento de travertinos en «El Morro Pan de Azúcar», Chile

I. GONZÁLEZ (1), M.M. JORDÁN (2), T. SANFELIU (3), M. QUIROZ (1), M. OVEJERO (4), C. DE LA FUENTE (4)

- (1) LRNP- Laboratorio de Recursos Naturales y Procesos, Departamento de Industria, Universidad Tecnológica Metropolitana, Chile  
 (2) GEA- Grupo de Edafología Ambiental, Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández, Avda. de la Universidad s/n 03202, Elche, Alicante  
 (3) UMAA. Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental, Departamento de Ciencias Experimentales, Universidad Jaume I, Campus de Riu Sec s/n. 12080 Castellón  
 (4) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Universidad de Barcelona, C/ Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona

## INTRODUCCIÓN

En el Cajón del Maipo (Chile) se presentan rocas carbonatadas con diferente contenido en carbonato cálcico, dentro de ellas destacan los travertinos cuyo origen es debido a la acción de las fuentes hidrotermales de la zona que disuelven las rocas calcáreas y reprecipitan el  $\text{CaCO}_3$  disuelto, formando los travertinos en algunos sectores del área de estudio. Uno de estos afloramientos se encuentra en el yacimiento de calizas Mina Las Claritas ubicado en los alrededores del Morro Pan de Azúcar, en el Cajón del Río Colorado, cuyas coordenadas son  $33^{\circ}24'$  y  $70^{\circ}57'45''$  a 2500 m.s.n.m (Fig. 1). El terreno en el cual está emplazado este yacimiento se caracteriza por tener un modelado abrupto y escarpado propio de un paisaje juvenil, que ha sido provocado por diversos factores, entre ellos: tectónica reciente en el Cuaternario, desplazamiento de glaciares, acción volcánica y una importante erosión fluvial, dejando a la vista materiales fluvio-glaciales a lo largo del drenaje del sector; valles glaciales y fluviales, clastos de grandes dimensiones y laderas de marcada pendiente que forman los valles surcados por los ríos.

En esta zona existen rocas estratificadas tanto volcánicas como sedimentarias marinas y continentales, pertenecientes a las formaciones Río Damas, Lo Valdés, Colimapu y Abanico, las cuales abarcan edades que fluctúan entre el Jurásico Superior y el Terciario (Thiele, 1980). Estas rocas están intruidas por el Batolito La Gloria, compuesto por granodiorita, diques y filones. Sus estructuras están parcialmente cubiertas por morrenas y depósitos de piedemonte, producto de fenómenos de remoción en masa y sedimentos aluviales. En tres esteros, «Estero del Azufre», «Estero del Museo» y «Estero Rubicano», que bajan de sectores superiores y desembocan en el río Colorado, ha precipitado el carbonato cálcico disuelto procedente de las rocas carbonatadas formando travertinos próximos a los cauces de los esteros.

## METODOLOGÍA

Una vez reconocida la génesis del yacimiento, se comenzó por estudiar los afloramientos. Se inició el estudio de la geología de campo (prospección y carto-



FIGURA 1. Bloque calizo de travertino de 40 Kg extraído de una calicata y muestra fresca.

grafía), definiendo tres sectores mineralizados: Sector SE, con recursos evaluados en 600.000 Ton, Sector S, con 400.000 Ton y Sector E, con más de 20 millones de Ton. Se muestrearon tres afloramientos de rocas carbonatadas (calizas aloquímicas, calizas tipo travertino y calizas tobáceas respectivamente).

La determinación mineralógica de las muestras se llevó a cabo mediante difratometría de rayos X (DRX). Se empleó un difractómetro de geometría Bragg-Brentano PANalytical PRO alpha1 (radio de 240 mm). Se utilizó la radiación K $\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y las condiciones de trabajo: 45 KV- 40 mA, rotación de la muestra 1s/vuelta, filtro de Ni en el haz difractado y barrido  $\theta/2\theta$  de 4 a 70 ° 2 $\theta$  con tamaño de paso de 0.017° 2 $\theta$  y un tiempo de medición de 50 segundos por paso. El análisis mineralógico semicuantitativo de los difractogramas obtenidos se ha realizado mediante el método Matriz-Flushing (Chung, 1974) modificado (ALJOR) por Jordán et al. (2002). El contenido en CaCO<sub>3</sub> se determinó por calcimetría (método de Bernard).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos tras el análisis mineralógico de las muestras ponen de manifiesto la existencia de diferencias significativas en su composición, lo cual implica una cierta heterogeneidad en los materiales del afloramiento. A modo de ejemplo, podemos comentar que la muestra C2 presenta una composición mineralógica compleja formada por calcita como fase mayoritaria acompañada de las fases minoritarias cuarzo,

anortita y los filosilicatos illita y montmorillonita. Sin embargo, otras muestras, como la C1, presentan una composición mucho más simple, existiendo únicamente calcita y cuarzo. También podemos hallar muestras de gran pureza que contienen únicamente calcita en su composición (muestra C7). Los resultados del análisis mineralógico cuantitativo de las muestras comentadas anteriormente se muestra en la Tabla I.

## CONCLUSIONES

El yacimiento «Calizas Morro Pan de Azúcar» en el Cajón del Maipo corresponde a calizas tipo Travertino-Tobáceas. Su contenido en calcita es muy elevado, en general, con un porcentaje medio de carbonato cálcico del 93±1 %. Este alto contenido en carbonato cálcico y la disposición de los estratos calizos unido a la magnitud de los recursos evaluados aconseja la realización de un más amplio trabajo de investigación debido a la posible explotación de los mismos.

## REFERENCIAS

Chung, F.H. (1974). *J. App. Crys.*, 7, 526-531.  
 Hoja Tupungato (escala 1:50000), I. G. M. (1994).  
 Jordán, M.M., Álvarez, C. y Sanfeliu, T. (2002). *Env. Geol.*, 41, 601-607.  
 Thiele, R. (1980). *Carta Geol. de Chile n°39*, I. I. G., Hoja Santiago.

TABLA I. Porcentaje de fases minerales halladas en 3 muestras representativas

| Muestra | Observaciones                                    | Calcita | Cuarzo | Anortita | Montmorillonita | Illita |
|---------|--|---------|--------|----------|-----------------|--------|
| C1      | Travertino muestra fresca                        | 93      | 7      | -        | -               | -      |
| C2      | Caliza tobácea                                   | 84      | 9      | < 5      | < 2             | < 2    |
| C7      | Travertino, bloque de 40 kg extraído de calicata | 100     | -      | -        | -               | -      |

# Estudio de un afloramiento de calizas metamorizadas de la Cordillera de los Andes (Región Metropolitana, Chile)

I. GONZÁLEZ (1), M.M. JORDÁN (2), T. SANFELIU (3), A. SÁNTOS-CUBEDO (3), M. QUIROZ (1), M. OVEJERO (4), C. DE LA FUENTE (4)

- (1) LRNP- Laboratorio de Recursos Naturales y Procesos, Departamento de Industria, Universidad Tecnológica Metropolitana, Chile.
- (2) GEA- Grupo de Edafología Ambiental, Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente, Universidad Miguel Hernández, Avda. de la Universidad s/n 03202, Elche, Alicante.
- (3) UMAA. Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental, Departamento de Ciencias Experimentales, Universidad Jaume I, Campus de Riu Sec s/n. 12080 Castellón.
- (4) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona.

## INTRODUCCIÓN

La mayor productora de carbonato cálcico en Chile es la Región Metropolitana donde se procesa en las plantas de Soprocal de Melipilla y Caminga de San José de Maipo. La demanda de este mineral debido al incremento espectacular de la construcción en la última década, dado que se trata de una materia prima necesaria en la fabricación de cemento (un 65 % de la producción se destina a la fabricación de cemento), ha determinado que esta industria minera se encuentre en pleno auge. Por ello, se requiere en la actualidad un estudio exhaustivo de afloramientos de rocas carbonatadas a nivel nacional.

Las calizas de la Minera Doña Emilia presentan afloramientos de estratos horizontales de calizas metamorizadas (Fig. 1) que aparecen en el punto geográfico indicado con las coordenadas 70°06'00"W y 33°48'39"S



FIGURA 1. Detalle en campo de las calizas metamorizadas.

y altitud promedio de 2200 m s.n.m, cuyo mapa de ubicación se muestra en la figura 2.

Estas calizas están limitadas por dos esteros y el río El Volcán; dichos esteros son: Estero La Engorda y Estero Colina. Según las características petrográficas se trata de sedimentos continentales, en parte lagunares y terrazas aluviales depositadas cerca de la línea de costa. Se le atribuye una edad Oxfordiense a Kimmeridgiense Inferior.

Estos sedimentos corresponden a la Formación Río Damas y a la Formación Colimapu, ambas continentales constituidas por sedimentos finos y gruesos con intercalaciones potentes de rocas ígneas.

Las calizas están metamorizadas, carecen de fósiles, son de edad Neocomiense y alcanzan espesores de hasta 180 m. Sus porcentajes de pureza fluctúan entre rangos aproximados de 75% y 82% de CaCO<sub>3</sub>.

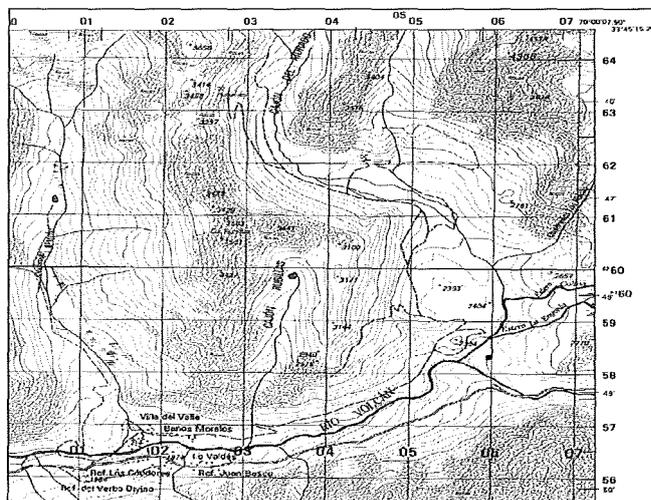


FIGURA 2. Mapa de ubicación Mina Doña Emilia.

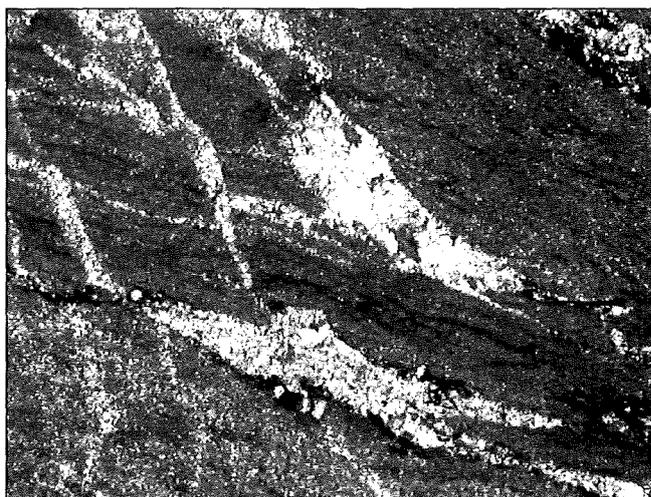
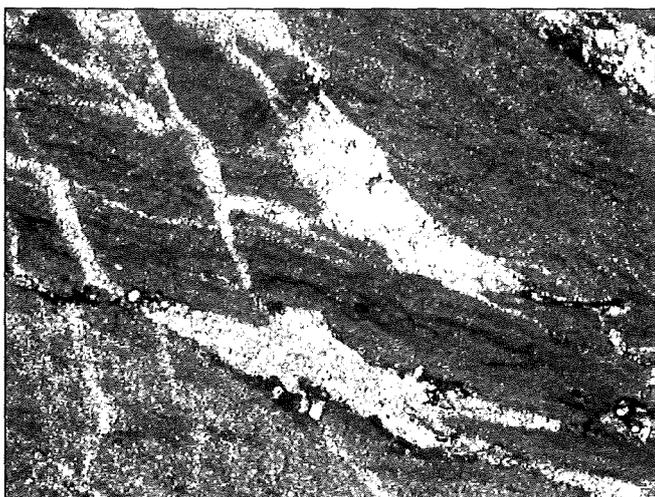


FIGURA 3. Estructuras metamórficas observadas en la roca (5x10→50x)

### METODOLOGÍA

La composición mineralógica se determinó por difracción de rayos X de polvo cristalino de muestra total (2-70°, 2θ), en un difractómetro Siemens D5000-D, con monocromador de grafito y detector de centelleo, radiación de Cu-K<sub>α</sub> a 40 kV y 30 mA. También se realizaron las determinaciones petrográficas clásicas mediante microscopía óptica de transmisión (análisis de láminas delgadas en Equipo *Digital Camera Leica DC100 version 2.41*). El análisis químico de los elementos mayoritarios se efectuó a partir de Fluorescencia de rayos-X (FRX) dispersiva en longitud de onda (WDXRF), con un Espectrómetro Secuencial S4 Pioneer (Bruker-Axs) de alta potencia de 4kW.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interpretación de los difractogramas de rayos X pone de relieve la presencia de los minerales, *Calcita* y trazas de *Cuarzo* y *Feldespato (serie Albita-Anortita)* como constitutivos de la roca. Del análisis de las láminas delgadas obtenidas se determinó que se trata de rocas metamorfozadas, con textura esquistosa. El tamaño de la

mayoría de las partículas es inferior a los 2 mm. Como corresponde a un material metamórfico, la porosidad total final es baja, aunque se ha observado porosidad de fractura en la que pequeñas microfisuras han sido rellenadas.

En la Tabla I se muestra la composición química de una muestra representativa del yacimiento.

Los resultados obtenidos a partir del análisis por Fluorescencia de Rayos-X (FRX) ponen de relevancia que, la muestra posee un alto porcentaje de CaO. Es destacable además la presencia de un 2% de SiO<sub>2</sub>, y de cantidades inferiores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### REFERENCIAS

Jordán, M.M. Álvarez, C. y Sanfeliu, T. (2002). *Env. Geol.*, 41, 601-607.  
 Muñoz, C. J. (1973), *Geología de Chile*. Editorial Universitaria. Chile, 493 p.  
 Thiele, R., (1980). Hoja Santiago, Carta Geológica de Chile n° 39, I. I. G.  
 I. G. M. (1996). Hoja El Volcán, escala 1:50000.  
 Vila, T. (1983). *Recursos no metálicos de Chile*. Editorial Universitaria, 447 p.

TABLA I

| ÓXIDOS | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO   | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | LOI   |
|--------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-------|------|-------------------------------|------|-------|
| %      | 2,13             | 0,53                           | 0,02             | 0,26                           | 0,23              | 0,04             | 53,14 | 0,33 | 0,04                          | 0,38 | 42,64 |

# Obtención de vidrios de aluminato sodocálcico a partir de residuos de granito

F. GUIBERTEAU (1), L. ORTIZ (1), M. ROMERO (2), J.M. RINCÓN (2)

(1) Dept. of Materials, School of Industrial Engineering, University of Extremadura, Badajoz, Spain

(2) The Glass and Ceramics Group/Lab, Inst<sup>o</sup>. E. Torroja of Construction Sciences, CSIC, Madrid, Spain

## INTRODUCCIÓN

La industria de granito tiene un elevado valor de producción en España, siendo Extremadura la segunda área de producción de piedra natural de granito (Regueiro y Lombardero, 1997; Florido et al., 1987). Esta producción creciente genera una cantidad enorme de residuos en forma de cascotes, polvos y fangos. Siendo la fórmula general de un granito comercial:  $68\text{SiO}_2 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 0.08\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ya se propuso hace años (Requena, 1975) el uso del granito de La Cabrera, Madrid, para la formulación de porcelanas y vidrios. Por tanto, los componentes de granito pueden ser la base de un sistema de formulación vítrea si se funden y enfrían adecuadamente en el colado con las temperaturas suficientes para fusión y moldeado (Simakin, 2001 y 2002). Aun más, la combinación adecuada de granito con otros residuos y/o materiales en bruto para la producción de un vidrio sodocálcico convencional puede dar origen a composiciones vítreas (Romero y Rincón, 2002). El objetivo de esta investigación ha sido, pues, diseñar y demostrar que es posible producir un vidrio en el sistema de composición:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , partiendo de residuos de cascotes de granito producidos en la zona de Quintana de la Serena, Extremadura.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las composiciones vítreas se han calculado en base de 100% a partir de: granito en polvo, CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$  y casco de vidrio (Tabla I). Los materiales de partida han sido residuos de granito (del área de Quintana de La Serena, Badajoz), mármol (desde el área de Evora, Por-

tugal) y casco de vidrio convencional del sistema de recogida de igloos de ANFEVI, así como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro comercial (Probus SA). Todos los residuos sólidos se han reducido a polvo en etapas sucesivas de trituración y molienda. La trituración se realizó en una machacadora de mandíbulas (BB 100, Retsch, Alemania) de luz variable y WC llegando a un tamaño promedio de grano de 1 mm. La molienda final se realizó en un molino centrífugo (S 100, Retsch, Alemania). Una vez mezclados los componentes de las composiciones de vidrios originales (50 g) se fundieron a  $1450^\circ\text{C}$  a presión atmosférica normal durante  $\frac{1}{2}$  hora en crisoles de sílice/ alúmina en un horno convencional de resistencias de superkhantal (Interbil, España). El fundido fue colado sobre moldes de acero precalentados a  $600^\circ\text{C}$  recociéndose el vidrio a dicha temperatura durante 1 h seguido de un enfriamiento lento.

## RESULTADOS

### Comportamiento térmico de los vidrios de granito

La Tabla II recoge el resultado del calentamiento de los vidrios originales en un microscopio de calefacción en el que se observa la variación de una probeta cilíndrica de polvo de vidrio prensado (1 mm de diámetro x 5 mm de altura) durante el calentamiento. Los puntos más característicos que corresponden a una viscosidad relativa en cada caso se dan en la misma Tabla II. De la misma manera la figura 1 recoge el comportamiento de los mismos vidrios cuando se realiza el calentamiento por Análisis Térmico Diferencial, mostrando la estabilidad relativa de estos vidrios frente a las transformaciones de fase: Así, se observa

TABLA I. Composiciones de partida de los vidrios en que se ha reciclado residuo de granito

| Muestra (g) | GRANITO | MÁRMOL | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | CASCO de VIDRIO |
|-------------|---------|--------|--------------------------|-----------------|
| 9b          | 75      | 35,70  | 8,55                     | --              |
| 5b          | 65      | 44,62  | 17,10                    | --              |
| 10b         | 70      | 26,77  | 8,55                     | 10              |
| 4b          | 65      | 26,77  | 8,55                     | 15              |
| 1b          | 55      | 35.70  | 8.55                     | 20              |

TABLA II. Resultado del calentamiento de los vidrios de granito en un microscopio de calefacción (HSM)

| Log $\eta$ (poises) °C | T <sub>sinter</sub> (10.0) | T <sub>soft</sub> (6.0) | T <sub>half bulle</sub> (4.5) | T <sub>fluidity</sub> (4.2) | Comentarios      |
|------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------|
| 9b                     | 810                        | 1150                    | 1190                          | 1230                        |                  |
| 5b                     | 830                        | 1080                    | 1190                          | 1260                        | Esfera piramidal |
| 10b                    | 800                        | 1120                    | 1150                          | 1200                        |                  |
| 4b                     | 810                        | 1130                    | 1160                          | 1200                        |                  |
| 1b                     | 830                        | 1150                    | 1170                          | 1400                        | Mayor fluencia   |

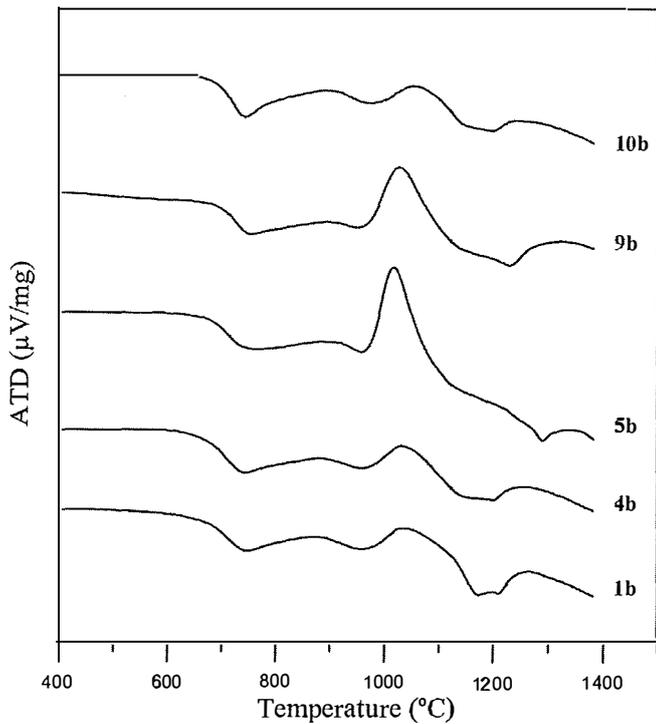


FIGURA 1. Diagramas de ATD en los vidrios de granito.

la temperatura de transición vítrea o T<sub>g</sub> cercana a los 700° C y una transformación exotérmica correspondiente a la formación de fases cristalinas en el intervalo de 1000- 1100° C

**Propiedades mecánicas**

El Módulo de elasticidad se ha calculado en primer lugar y antes de su determinación experimental

por el método aditivo de Appen (Fernández- Navarro, 2004). Todos los vidrios aquí investigados dan módulos de Young teóricos inferiores a los obtenidos experimentalmente. Las superficies pulidas de cada vidrio fueron recubiertas por oro evaporado y se sometieron a ensayos por indentación Hertziana (bola) y Vickers (punta piramidal de base cuadrada) para obtener tanto su módulo elástico (E), como las respectivas: dureza (H), y tenacidad de fractura (K<sub>IC</sub>). La indentación hertziana se realizó en una máquina universal 5535, Instron, Canton, MA con una carga aplicada a velocidad constante de 5 mm/ min con cargas en el intervalo de 15-100 N, usando una esfera de carburo de tungsteno de radio 7.94 mm, en el aire. El radio de contacto de cada impresión residual se midió con un microscopio óptico (Epiphot 300, Nikon, Japón). Para el cálculo de las propiedades mecánicas por indentación con puntas de diamante se usaron las expresiones de Marshall y Lawn recogidas por Rincón y Capel en 1985.

Se ha comprobado que un contenido más elevado de K<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da lugar a una disminución del Módulo de Young desde el vidrio 1b al 9 b. Consecuentemente cuando el contenido de granito en la composición original se aumenta, esto da lugar a una disminución del módulo de elasticidad del vidrio (Tabla III).

Por otro lado, cuando se comparan los módulos E a partir de las curvas de tensión - deformación se ha observado que se aproximan mucho a los teóricos con excepción del vidrio 1b. De la misma manera, cuando aumenta el contenido de Na<sub>2</sub>O se produce un aumento del módulo de elasticidad. Los vidrios con mayor módulo de elasticidad ( 1b y 10b) son precisamente los que se muestran más estables frente a la desvitrificación por formación de fases cristalinas como puede verse en las gráficas de ATD.

TABLA III. Valores del Módulo de Young determinados por indentación Hertz y calculados teóricamente

| wt % | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | E <sub>teor</sub> (GPa) | E <sub>exp</sub> (GPa) |
|------|------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|-------------------------|------------------------|
| 9b   | 57.84            | 11.11                          | 20.29 | 5.96              | 4.79             | 70.98                   | 74                     |
| 5b   | 50.88            | 9.77                           | 25.73 | 9.39              | 4.22             | 81.16                   | 82                     |
| 10b  | 61.23            | 10.39                          | 16.21 | 7.69              | 4.48             | 76.46                   | 85                     |
| 4b   | 61.61            | 9.75                           | 16.89 | 8.56              | 4.20             | 76.40                   | 78                     |
| 1b   | 56.87            | 8.18                           | 22.31 | 9.11              | 3.53             | 78.91                   | 85                     |

## CONCLUSIÓN

Se ha demostrado que los cascotes de granito procedentes de canteras extremeñas como las de Quintana y después de molienda pueden ser reciclados en la producción de vidrios sodocálcicos convencionales. Los vidrios así obtenidos presentan un adecuado comportamiento de viscosidad con la temperatura para poder ser moldeados como «vidrios largos». Respecto a las propiedades mecánicas determinadas por métodos de indentación por el método Hertz y Vickers son del mismo orden que las de los vidrios sodocálcicos tradicionales.

## REFERENCIAS

- ENADIMSA. (1987). La Minería en Extremadura. Ed. Junta de Extremadura, Consejería de Industria y Energía, marzo, eds. P. Florido, M. Alvarado y P. García. 323 pp.
- Hernández-Crespo, M<sup>a</sup>. S. y Rincón, J. M. (2001). *Ceramics International* 27, 713-720.
- Requena, J. (1975). Utilización del granito en la obtención de vidrio y materiales cerámicos. Tesis Doctoral, Univ. Complutense, Madrid. 251 pp.
- Regueiro, M. y Lombardero, M. (1997). Innovaciones y avances en el sector de las rocas y minerales industriales. Ed. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España, Madrid.
- Rincón, J. M. y Capel, F. (1985). *Ceramics International*, 11, 3, 97-102.
- Romero M. y Rincón, J. M. (2000). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 39,1, 155-163.
- Romero, M., Rincón, J. M. y Acosta, A. (2002). *J. European Ceram. Soc.* 22, 6, 883-890.
- Fernández-Navarro (2003). *El Vidrio*. Ed. CSIC. Madrid, 314-334.
- Simakin G. y Rincón J. M. (2002). *Physics and Chemistry of Glasses*, 43, 184-188.
- Simakin A.G., Salova T.P., M. Romero y Rincón, J.M. (2001). *Mater Construcc*, 51, 263-264, 209-223.

# Eflorescencias salinas en monumentos en clima semiárido: el Caso del Puente Viejo de Elche (Alicante)

A. LA IGLESIA (1,2), M. LOUIS (2,3), A. BERNABÉU (2,4), M.A. GARCÍA DEL CURA (1,2)

(1) Instituto de Geología Económica, CSIC-UCM.

(2) Laboratorio de Petrología Aplicada, Unidad Asociada CSIC-UA

(3) Departamento de Construcciones Arquitectónicas, Universidad de Alicante, 03080 Alicante

(4) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, 03080 Alicante

## INTRODUCCIÓN

La primera piedra del Puente Viejo de Elx o Puente de S<sup>a</sup> Teresa, de estilo tardogótico (Fig. 1), se colocó el 2 de mayo de 1705, finalizándose el puente en 1756. Las soleras de cantería fueron sustituidas con posterioridad a la gran avenida de 1793. El pretil de piedra y la barandilla metálica actual se colocaron el 1889 y las capillas superiores fueron sustituidas en 1970.

El puente está formado por dos arcos apuntados de sillería con pilastra central que incluye tajamar, sobre la que se encuentran situadas las capillas de San Agatángelo en el sur y la de Nuestra Señora de la Asunción en la norte. Los arcos se apoyan en el pilar central y en las orillas del río fuera de su cauce, presentando notables concentraciones de sales, especialmente en el lado Sur que han sido muestreadas en detalle para el presente trabajo (Fig. 1).

El puente está construido básicamente con biocalcarenitas procedentes de la zona (principalmente la denominada piedra de Ferriol) si bien también están presentes otras rocas sedimentarias como conglomerados

calcareos (brechas y pudingas), erosionados muy diferencialmente según sus componentes litológicos. La erosión por sales ha sido el proceso erosivo predominante manifestándose en la formación de oquerosidades en sillares próximos al cauce, oquerosidades que en ocasiones han presentado un gran desarrollo precisando la sustitución y/o aplacado de elementos.

En las zonas altas del puente (bóvedas) las sales han originado unos procesos de desplazado muy marcados. Actualmente se está llevando a cabo una restauración, que está eliminando las sales por abrasión con microproyección de polvo de silicato de aluminio y que intenta frenar estos procesos erosivos.

## METODOLOGÍA

Las sales fueron muestreadas por raspado en el mes de abril (temperatura ambiental 20°C), cuatro días después de unas fuertes lluvias, completando muestreos iniciales realizados en el mes de febrero en condiciones menos favorables (ej. muestra PE-A). Las muestras se conservaron en viales estancos a temperatura de 20°, y han sido estudiadas por difracción de rayos X, por Microscopía Electrónica de Barrido con EDX y por análisis químico, analizando una muestra por cromatografía iónica y absorción atómica, para comprobar la composición de las sales presentes. Para realizar el análisis cuantitativo por difracción de rayos X se ha utilizado el método de Chung (1976) y los valores I/I<sub>cor</sub> del fichero PCPDF de 1999.

## RESULTADOS

El estudio por difracción de rayos de las muestras ha permitido reconocer las siguientes fases cristalinas: halita (NaCl), silvina (KCl), thenardita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), arcánita (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mirabilita (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O), darapskita (Na<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub> · SO<sub>4</sub>) · H<sub>2</sub>O), konyaita (Na<sub>2</sub>Mg(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 5 H<sub>2</sub>O), humberstonita (K<sub>3</sub>Na<sub>7</sub>Mg<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O), aphthitalita (K<sub>3</sub>Na(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), singenita (K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O) e hi-

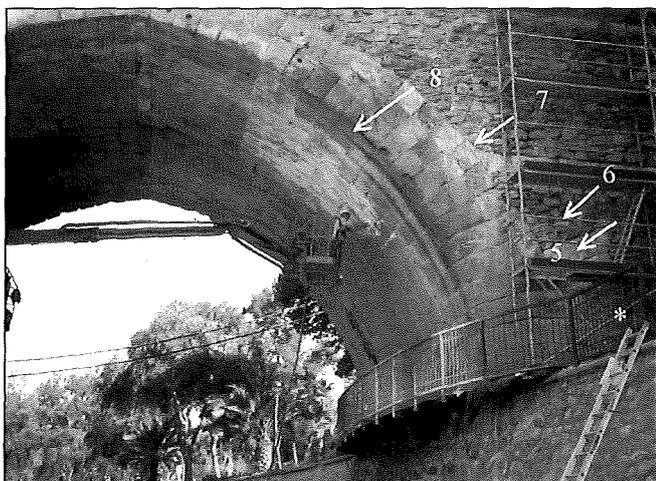


FIGURA 1. Puente Viejo de Elche mostrando la situación del muestreo realizado en Abril del 2005. (\*) muestras 1 a 4, separadas unos 20 cm en la vertical.

TABLA I. Composición mineralógica en % de las eflorescencias salinas del Puente Viejo de Elche

|      | Halita | Thena. | Darp. | Konya. | Mirab. | Humbe. | Arca. | otros     |
|------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-----------|
| PE-A | 48     | 34     | 8     | 0      | 0      | 0      | 7     | Silvita   |
| PE-1 | 0      | 97     | tr    | tr     | 0      | 0      | tr    |           |
| PE-2 | 0      | 82     | 0     | tr     | 16     | 0      | 0     |           |
| PE-3 | 42     | 38     | 11    | tr     | tr     | 6      | tr    | Aphth.    |
| PE-4 | 39     | 51     | 7     | tr     | 0      | 0      | tr    | Silvita   |
| PE-5 | 25     | 61     | tr    | tr     | 11     | 0      | 0     | Hidroglá. |
| PE-6 | 23     | 59     | 0     | 0      | 5      | 11     | tr    |           |
| PE-7 | 32     | 38     | 10    | tr     | 0      | 17     | tr    | Silvita   |
| PE-8 | tr     | 95     | 0     | tr     | 0      | 0      | tr    | Singenita |

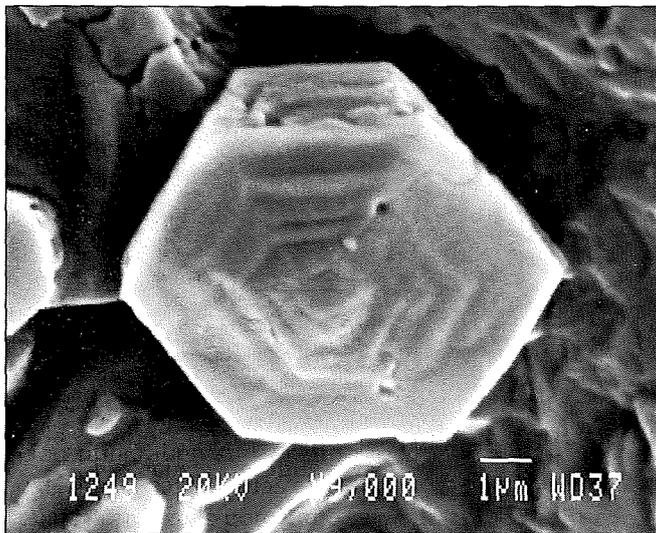


FIGURA 2. Fotomicrografía (MEB-ES) de un cristal de silvita de las eflorescencias del muro del Puente de Elche.

droglauberita ( $\text{Na}_{10}\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_8 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), lo que da idea de la enorme riqueza mineral de estas muestras. La composición mineralógica calculada se presenta en la Tabla I.

La composición química de la fracción soluble en agua de la muestra PE-A, expresada en porcentajes en peso, es: cloruro = 17.44%, nitrato = 10.44%, sulfato = 39.32%, sodio = 21.51%, potasio = 9.30% y magnesio = 1.99% (no se detectan iones bromuro, fosfato y nitrito). Estos valores son compatibles con la composición mineralógica de la muestra, obtenida por DRX.

## CONCLUSIONES

Las eflorescencias salinas presentes sobre el Puente Viejo de Elche están constituidas por sulfatos, cloruros y nitratos de sodio, potasio, magnesio y calcio, siendo mayoritarios los iones sulfato y sodio, y escasos calcio y nitrato.

De las 8 muestras recogidas en el mes de abril, de la 1 a la 7 (Fig. 1) constituyen un conjunto en el que se observa una distribución espacial de las distintas sales debido a su diferente solubilidad: los sulfatos son mayoritarios en las zonas bajas, los cloruros en las medias (Fig. 2) y los nitratos aparecen sobre sillares y mampuestos colocados a mayor altura.

La muestra 8 tomada en la bóveda del puente (Fig. 1) muestra una tendencia composicional diferente, lo que podría deberse a un origen distinto del agua que ha transportado los cationes que han dado origen a las sales. El conjunto de eflorescencias salinas presentes en el muro está claramente influenciado por las aguas capilares que proceden de la humedad del talud en el que se encuentra asentado el puente, lo que explicaría la presencia de nitratos, además las aguas de arrollada no están suficientemente canalizadas y discurren muy próximas a la pared en la que se ha realizado el muestreo.

## AGRADECIMIENTOS

Trabajo subvencionado por la Generalitat Valenciana, Grupo 03/158. Agradecemos a las Empresas Intersa Levante S.A. y Edycon que nos ha facilitado el muestreo.

# Descubrimiento de Nuevos Minerales

A. LA IGLESIA, J. GONZÁLEZ DEL TÁNAGO

*Instituto de Geología Económica del CSIC- UCM y Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense, 28040 Madrid*

El descubrimiento de una nueva especie mineral es un acontecimiento importante para la mineralogía y en su desarrollo, como en el de todos los descubrimientos, se conjugan la intuición, la oportunidad y quizás lo más importante; horas y horas de paciente y continua observación y trabajo. Los estudios de laboratorio que determinarán las propiedades características del nuevo mineral, harán el resto.

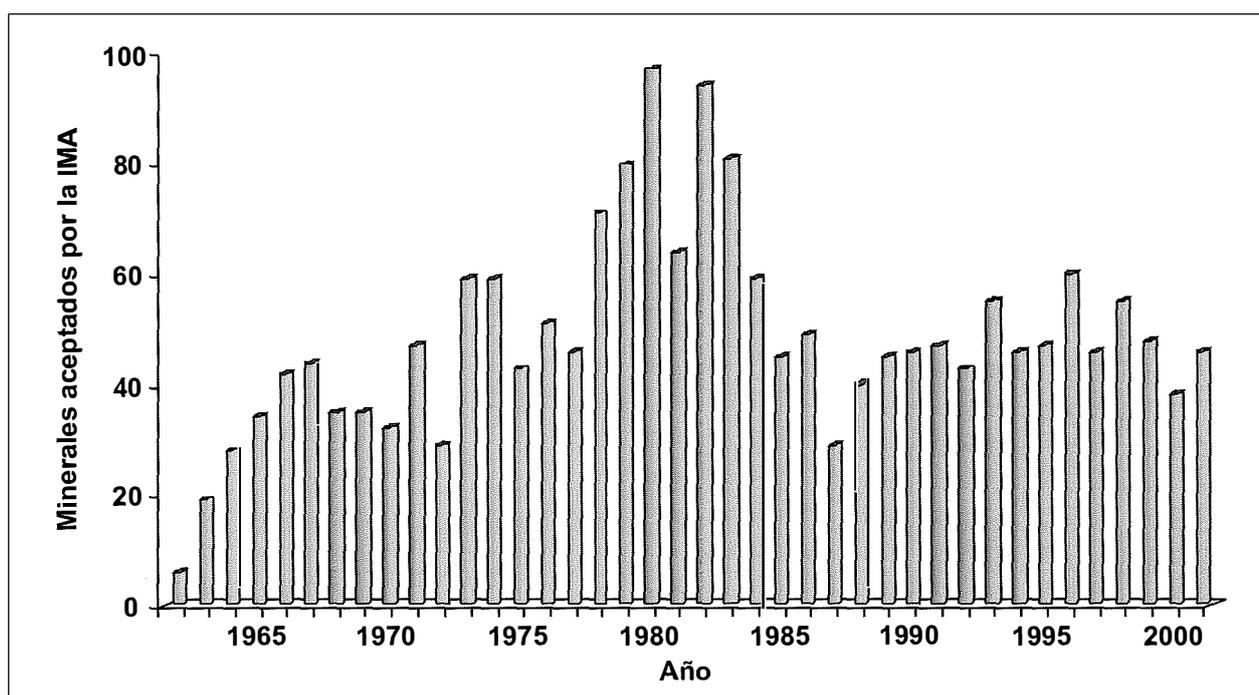
En la actualidad, antes de que una nueva especie mineral sea aceptada en la bibliografía científica, debe ser previamente admitida por la Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) de la International Mineralogical Association (IMA), que desde su fundación en 1960 controla la incorporación de nuevos minerales y la racionalización de la nomenclatura mineral. Para conseguir esta aceptación, el descubridor enviará una propuesta a la CNMMN con la siguiente información:

- nombre propuesto y razones para su elección
- descripción del yacimiento, paragénesis y minerales asociados
- composición química, métodos de análisis y fórmula química
- propiedades cristalográficas y datos de rayos X
- propiedades ópticas

Además, deberá depositar al menos una muestra del mineral (holotipo) en un museo público u otra apropiada institución, con objeto de facilitar posibles revisiones y se compromete a publicar la descripción del nuevo mineral en los dos años siguientes, incluyendo en el texto la consideración de haber sido aprobado por la CNMMN y el número IMA asignado. Si la descripción no se publicara durante ese tiempo, la propuesta no se considerará aprobada.

Las especies minerales descubiertas antes de 1960 no pudieron ser aprobadas por la IMA y fueron recogidas y clasificadas en grandes listas; la más conocida es el Índice de Fleischer de 1966, y posteriores ediciones, donde aparecen todas las especies válidas (especies G o grandfather), no válidas (N) y cuestionadas (Q). Periódicamente, la IMA publica listas de «Mineral Names, Redefinitions & Discreditations» donde se incluyen las especies aprobadas (A), desacreditadas (D), redefinidas o renombradas (R). La continua actualización de estas listas hace difícil conocer con exactitud el número de especies válidas (G, A, R y Grupos) que en este momento, se estima en unas 4500 especies de las que, al menos, 2300 han sido descubiertas después del año 1960.

En la figura adjunta, se presentan los minerales aprobados por la CNMMN desde 1962 a 2001, cuya des-



cripción ha sido publicada en revistas mineralógicas. El número de total de nuevas especies descubiertas en estos 40 años es de 1939, lo que da una media de 48,5 nuevos aportes por año. La distribución del número de aportes en función del tiempo es irregular, con un crecimiento sostenido en el periodo 1962-1967, y una zona de máximos a finales de los setenta y principios de los ochenta, que se corresponde con la utilización masiva de la microsonda electrónica como técnica analítica. A partir de 1988 el aporte de nuevas especies se mantiene más o menos constante.

Anualmente, la CNMMN reseña las especies propuestas y aprobadas durante el año en un pequeño informe que incluye número IMA, fórmula química, propiedades ópticas y cristalográficas del nuevo mineral. El número de especies aprobadas es similar al de

publicadas en revistas, así: en 1998 se aprueban 51; en 1999, 69; en 2000, 51; en 2001, 67; en 2002 también 67; en 2003 y 2004, 66 y 49, respectivamente. En el informe de 2005 se incluirá también la localidad tipo, autor, paragénesis y principales líneas de difracción.

En la tabla siguiente se presentan los minerales descubiertos en España y admitidos actualmente por la IMA; junto con la localidad tipo se indican las referencias bibliográficas. Andalucía es la Comunidad autónoma donde se ha descubierto mayor número de minerales, 10 en total. La Comunidad de Madrid, con 8, y las de Castilla León con 3 y Castilla La Mancha y Galicia con 2, le siguen a distancia. Las Comunidades de Aragón, Canarias, Extremadura y Murcia, con una nueva especie cada una, cierran la lista. El Departamento de Petrología y Geoquímica de la Universidad

### Minerales descubiertos en España hasta 2004

| Nombre                       | Localidad tipo                  | Referencias                      |
|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Aërinita                     | Caserras, Huesca                | Lasaulx, 1876                    |
| Andalucita                   | Andalucía                       | De la Metherie, 1789             |
| Aragonito                    | Molina de Aragón, Guadalajara   | Werner, 1796                     |
| Barquillita                  | Barquilla, Salamanca            | Murciago et al., 1999            |
| Calderonita                  | Santa Marta, Badajoz            | González del Tánago et al., 2003 |
| Cervantita                   | Cervantes, Lugo                 | Dana, 1850                       |
| Cobaltarthurita              | Mazarrón, Murcia                | Jambor et al., 2002              |
| Conicalcita                  | Hinojosa del Duque, Córdoba     | Breithaupt, 1849                 |
| Ferberita                    | Sierra Almagrera, Almería       | Breithaupt, 1857                 |
| Ferri-clinoferroholmquistita | La Pedriza, Madrid              | Oberti et al., 2003              |
| Ferri-clinoholmquistita      | La Pedriza, Madrid              | Caballero et al., 1998           |
| Ferri-ferropedrezita sódica  | La Pedriza, Madrid              | Oberti et al., 2003              |
| Ferri-ottoliniita            | La Pedriza, Madrid              | Oberti et al., 2004              |
| Ferripedrizita               | La Pedriza, Madrid              | Caballero et al., 2002           |
| Ferripedrizita sódica        | La Pedriza, Madrid              | Oberti et al., 2000              |
| Ferriwhittakerita            | La Pedriza, Madrid              | Oberti et al., 2004              |
| Glauberita                   | Villarrubia de Santiago, Toledo | Brongniart, 1808                 |
| Jarosita                     | Barranco Jaroso, Almería        | Breithaupt, 1852                 |
| Linarita                     | Linares, Jaén                   | Brooke, 1822                     |
| Moganita                     | Mogan, Gran Canaria             | Florke y Giese, 1984             |
| Morenosita                   | Cabo Ortegal, La Coruña         | Casares, 1851                    |
| Rodalquilarita               | Rodalquilar, Almería            | Sierra et al, 1968               |
| Rutilo                       | Cajuelo, Burgos                 | Werner, 1803                     |
| Saliotita                    | Turrillas, Almería              | Goffe y Baronnet, 1994           |
| Thenardita                   | Aranjuez, Madrid                | Casaseca y Cordier, 1826         |
| Villamaninita                | Villamanín, León                | Schoeller y Powell, 1919         |
| Westerveldita                | Ojén, Málaga                    | Oen et al, 1972                  |
| Yagiita                      | Colomera, Granada               | Bunch y Fuchs, 1969              |
| Zincosita                    | Barranco Jaroso, Almería        | Breithaupt, 1852                 |

Complutense de Madrid, conjuntamente con el Instituto de Geología Económica del CSIC-UCM, son sin lugar a dudas los Centros que mas han participado en estos descubrimientos, 8 especies en total.

## REFERENCIAS

- Breithaupt, J. F. A. (1849). *Ann. Phys.*, 77, 127-141.
- Breithaupt, J. F. A. (1852). *Berg. und Hüttenm. Zeitg.*, 11, 100-102.
- Brongniart, A. (1808). *Jour. des Mines*, 133, 5-20.
- Brooke, H. J. (1831). *The Philos. Mag. and Annals of Philosophy*, 10, 265-268.
- Bunch, T. E. y Funch, L. H. (1969). *Am. Mineral.*, 54, 14-18.
- Caballero, J. M., Monge, A., La Iglesia, A. y Tornos, F. (1998). *Am. Mineral.*, 83, 167-171.
- Caballero, J. M., Oberti, R. y Ottolini, L. (2002). *Am. Mineral.*, 87, 976-982.
- Casaseca, J. L. y Cordier, P. (1826). *Ann. Chim. et de Phys.*, 32, 308-311.
- Dana, J. D. (1850). *System of Mineralogy*. 5<sup>th</sup> Ed. New York 1868, 940pp.
- De La Metherie, J. C. (1796). *Journ. de Phys., de Chim., de His. Nat. et des Arts.*, 1, 386
- Fleicher, M. (1966). Index of new mineral names, discredited minerals and changes of mineralogical nomenclature in volumes 1-50 of the *American Mineralogist*. *Am. Mineral.*, 51, 1247-1357.
- Flörke, O. W., Flörke, U. y Giesse, U. (1984). *Neues Jb. Miner. Abh.*, 149, 325-336.
- Goffe, B., Baronne, A. et Morin, G. (1994). *Eur. J. Miner.*, 6, 897-911.
- González Del Tánago, J., La Iglesia, A., Rius, J. y Fernández Santín, S. (2003). *Am. Mineral.*, 88: 1703-1708.
- Jambor, J. L.; Vinals, J.; Groat, L. A. y Raudsepp, M. (2002). *Can. Mineral.*, 40, 725-732.
- Lasaulx, A. (1876). *Neues Jahrb. Miner.*, 175, 352-358.
- Martínez Alcibar, A. (1851). *Revista Minera*, 2, 175-190.
- Murciego, A., Pascua, M. I., Babkine, J. Y., Dusausoy, Mendenbach, O. y Bernhardt, H.J. (1999). *Eur. J. Miner.*, 11, 111-117.
- Oberti, R., Caballero, J. M., Ottolini, L., López-Andrés, S. y Herreros, V. (2000). *Am. Mineral.*, 85, 578-585.
- Oberti, R., Camara, F., Caballero, J. M. y Ottolini, L. (2003). *Can. Mineral.*, 41, 1345-1354.
- Oberti, R., Camara, F. y Caballero, J. M. (2004). *Am. Mineral.*, 89, 888-893.
- Oen, I. S., Burke, E. A. J., Kieft, C. y Westerhof, A. B. (1972). *Am. Mineral.*, 57, 354-363.
- Schoeller, W. R. y Powell, A. R. (1920). *Mineral. Mag.*, 19, 14-18.
- Sierra López, J., Leal, G., Pierrot, R., Laurent, Y., Protas, J. y Dusausoy, Y. (1968). *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristall.*, 9, 28-33.

# Parámetros de color de los mármoles «blancos» de Saint Béat, Alto Garona (Francia)

M.P. LAPUENTE, M.J. GIMENO, L.F. AUQUÉ, M.P. ASTA

*Petrología y Geoquímica, Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, 50.009 Zaragoza, plapuent@unizar.es*

## INTRODUCCIÓN

La identificación de las canteras de procedencia de las piezas arqueológicas talladas en mármol blanco es una línea de investigación que en los últimos veinte años está aportando numerosas claves de interpretación en Arqueología, Museología e Historia del Arte. Para ello, se han aplicado diversas técnicas (microscopía óptica, análisis químicos elementales, isótopos estables, catodoluminiscencia, etc) y de forma continuada se están revisando las bases de datos de caracterización de las principales canteras clásicas. Con objeto de completar los datos de identificación de los mármoles de nuestra base datos, (Lapuente *et al* 2000), se ha procedido a la caracterización sistemática de los parámetros de color mediante el uso de un espectrofotómetro portátil. En este trabajo se exponen los correspondientes a una selección de mármoles representativa de las canteras romanas de Saint Béat (Francia).

## MUESTRAS Y METODOLOGÍA

A ambos márgenes del Garona, en la localidad francesa de Saint Béat, se han muestreado dos zonas de mármol calcítico: en la margen derecha «*Cap-du-Mont*» en la cantera denominada *Chateau* (Ca) y en la izquierda «*Mont Rié*»; con diversos focos de extracción: pueblo de *Saint Béat* (STB), *Lavigne* (La) y *Rapp* (Ra). Los litotipos estudiados varían, a simple vista, desde el blanco al gris claro junto con muestras bandeadas en alternancia milimétrica a centimétrica de ambos colores. En estas muestras se han medido por separado ambos tonos. Todos ellos muestran textura heteroblástica de cristales de calcita, de varios milímetros, con signos de deformación y cataclasis, de intensidad variable, observables a escala microscópica.

Se ha utilizado un espectrofotómetro portátil Minolta CM-2600d que cumpliendo, entre otras, las normas CIE n°15, ISO 7724/1, ASTM E1164 y DIN 5033, hace uso de la geometría D/8 con iluminación difusa mediante un flash de xenón con todos los componentes UV, y sistema de visualización de 8°. El instrumento proporciona medidas simultáneas que incluyen y excluyen la componente especular (SCI y SCE, respectivamente). Las luces reflejada y difusa son divididas en los componentes de cada longitud de onda, enviando

señales proporcionales a la intensidad de la luz de cada componente, en pasos de 10 nm. El equipo incluye el programa de control de color «Spectra magic» versión 3.61G.

Se ha elegido una ventana de medida de 8 mm de diámetro, con una máscara de referencia de sulfato de bario. En cada muestra de varios centímetros de espesor, y sobre una sección plana de corte de sierra y superficie no pulida, se han elegido tres zonas para realizar la medición. De forma automática, se han tomado tres medidas en cada zona a intervalos de 0,2 s. El dato final de cada parámetro se ha obtenido de la media de las 18 medidas (9 de SCI y 9 de SCE), con una desviación estándar dentro del 0,2 %. Entre los diversos parámetros y coordenadas de color, se han elegido: L\*a\*b\*, XYZ, Yxy, además de los índices de blancura WI (ASTM E313-73, revisado), de amarilleamiento YI (ASTM E313-73, revisado) y la notación Munsell. Los iluminantes de observación seleccionados han sido el C y el D<sub>65</sub>, con doble observador a 2° y 10°.

## ATRIBUTOS Y PARÁMETROS DE COLOR

Se han comprobado las diferencias de valores obtenidos en las distintas condiciones mencionadas. Con los iluminantes C y D<sub>65</sub>, los datos de los parámetros CIE-LAB76 varían en el rango de las milésimas (observador a 10°) y centésimas (observador a 2°). Las mayores diferencias detectadas (siempre inferiores a 0,9) afectan a los datos tomados con iluminante C y distintos observadores. Por su parte, los valores triestímulo ofrecen aún menores diferencias en las distintas condiciones.

En la Tabla I se expresan los valores obtenidos para los espacios y parámetros de color indicados, junto con los del mármol estatuario de Carrara, como prototipo de mármol de primera calidad. Igualmente se han medido varias muestras del mármol Proconeso (procedente de la isla de Mármara, Turquía), por su similitud en color y textura. Se aportan además los valores obtenidos en dos placas del pavimento de la *orchestra* del teatro romano de *Caesaraugusta*, con objeto de contrastar la validez de la caracterización. Al comparar el espectro de ambas muestras con los correspondientes al material de las canteras (Fig. 1) se observa un comportamiento espectral idéntico de la placa F y de una muestra del Proconeso. La placa E, aunque presenta

TABLA I. Atributos y parámetros de color medidos en mármoles de Saint Béat (Francia). Iluminante D<sub>65</sub> y observador a 2°

| Muestra   | Color de visu       | Munsell        | L*    | a*    | b*    | WI    | YI    | X     | Y     | Z     | x     | y     |
|-----------|---------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ca-21     | Blanco grisáceo     | 1,7PB 8,1/0,5  | 81,3  | -0,57 | -1,25 | 64,7  | -2,39 | 55,8  | 59,1  | 64,7  | 0,31  | 0,329 |
| Ca-22     | Blanco grisáceo     | 3,5PB 7,6/1,0  | 75,7  | -0,65 | -2,55 | 59,4  | -5,07 | 46,6  | 49,5  | 55,6  | 0,307 | 0,326 |
| Ca-23     | Blanco              | 4,3PB 8,6/0,5  | 85,3  | -0,32 | -1,18 | 72,5  | -2,19 | 63,1  | 66,7  | 73    | 0,311 | 0,329 |
| Ca-24     | Blanco              | 1,3B 8,4/0,1   | 85,2  | -0,45 | -0,28 | 68    | -0,63 | 62,7  | 66,4  | 71,5  | 0,313 | 0,331 |
| STB-8     | Blanco              | 0,8B 8,5/0,1   | 86,4  | -0,59 | -0,2  | 70,1  | -0,49 | 65    | 68,8  | 74    | 0,313 | 0,331 |
| STB-10    | Blanco grisáceo     | 2,9PB 7,6/1,1  | 78,4  | -0,79 | -2,5  | 64,4  | -4,84 | 50,9  | 54,1  | 60,6  | 0,307 | 0,326 |
| STB-11    | Blanco/gris         | 2,3PB 7,9/0,4  | 79,8  | -0,37 | -1,16 | 61,5  | -2,28 | 53,3  | 56,4  | 61,8  | 0,311 | 0,329 |
| STB-11    | Blanco/gris         | 3,4PB 7,4/0,9  | 75,9  | -0,49 | -2,31 | 58,9  | -4,6  | 47,1  | 49,9  | 55,8  | 0,308 | 0,326 |
| La-2      | Blanco gris azulado | 2,6PB 8/0,5    | 82,2  | -0,25 | -0,54 | 63,4  | -1,11 | 57,5  | 60,8  | 65,8  | 0,312 | 0,33  |
| La-7      | Blanco amarillento  | 3,8Y 8,6/0,4   | 86,4  | -0,17 | 3,78  | 51,9  | 6,16  | 65,1  | 68,6  | 69    | 0,321 | 0,338 |
| La-9      | Blanco/gris         | 2,7PB 7,2/0,9  | 72,7  | -0,74 | -2,44 | 53,6  | -5,01 | 42,2  | 44,8  | 50,3  | 0,307 | 0,326 |
| La-9      | Blanco/gris         | 2,7 PB 6,5/0,9 | 66,4  | -0,77 | -2,90 | 45,1  | -6,40 | 33,8  | 35,9  | 40,9  | 0,306 | 0,325 |
| La-8      | Gris claro          | 3,1 PB 6,1/1,1 | 62,3  | -0,77 | -3,79 | 41,5  | -8,81 | 29    | 30,9  | 35,9  | 0,303 | 0,322 |
| La-11     | Blanco/gris         | 3,2 PB 7,1/0,9 | 72,8  | -0,62 | -2,56 | 54,3  | -5,25 | 42,5  | 45,1  | 50,7  | 0,307 | 0,326 |
| La-11     | Blanco/gris         | 1,7 PB 6,4/0,2 | 65,3  | -0,19 | -0,51 | 36,1  | -1,24 | 32,6  | 34,4  | 37,3  | 0,312 | 0,33  |
| Ra-1      | Blanco              | 2,4PB 8,7/0,4  | 87,5  | -0,41 | -1,07 | 76,6  | -1,96 | 67,2  | 71,2  | 77,6  | 0,311 | 0,329 |
| Ra-5      | Blanco              | 2,8BG 8,4/0,1  | 85,4  | -0,65 | -0,02 | 67,2  | -0,17 | 63    | 66,8  | 71,5  | 0,313 | 0,332 |
| Ra-2      | Blanco grisáceo     | 0,6PB 8,3/0,2  | 82    | -0,14 | -0,64 | 63,5  | -1,29 | 57,2  | 60,4  | 65,5  | 0,312 | 0,33  |
| Ra-3      | Gris claro          | 0,1PB 7,5/0,5  | 75,4  | -0,83 | -1,72 | 55,7  | -3,46 | 46,2  | 49,1  | 54,3  | 0,309 | 0,328 |
| Ra-4      | Blanco/gris         | 3,5 PB 6,9/1,1 | 70,3  | -0,68 | -3,47 | 53,2  | -7,31 | 38,9  | 41,3  | 47,4  | 0,305 | 0,324 |
| Ra-4      | Blanco/gris         | 3,6 PB 6,6/1,2 | 67,9  | -0,69 | -3,82 | 50,4  | -8,29 | 35,8  | 38    | 44    | 0,304 | 0,323 |
| Carrara   | Blanco estatuario   | 8,7GY 9,1/0,2  | 89,4  | -1,07 | 4,27  | 75,5  | 1,64  | 76,1  | 80,8  | 85    | 0,315 | 0,334 |
| Proconeso | Blanco grisáceo     | 1,6 PB 7,5/0,5 | 76,5  | -0,65 | -1,47 | 56,7  | -2,93 | 47,9  | 50,8  | 56    | 0,31  | 0,329 |
| Proconeso | Blanco/gris         | 1,4 B 7,4/0,2  | 75,8  | -0,86 | -0,37 | 51,2  | -0,85 | 46,7  | 49,5  | 53,4  | 0,312 | 0,331 |
| Proconeso | Blanco/gris         | 6,7 B 7,0/0,3  | 71,8  | -0,74 | -0,73 | 46,2  | -1,59 | 40,9  | 43,4  | 47,2  | 0,311 | 0,33  |
| Placa E   | Blanco grisáceo     | 6,2 BG 7,1/0,1 | 72,44 | -0,7  | -0,08 | 44,83 | -0,29 | 41,8  | 44,33 | 47,58 | 0,313 | 0,331 |
| Placa F   | Blanco              | 5,9Y 8,7/0,4   | 88,48 | -0,55 | 3,239 | 57,98 | 5,16  | 68,95 | 72,88 | 74,03 | 0,319 | 0,337 |

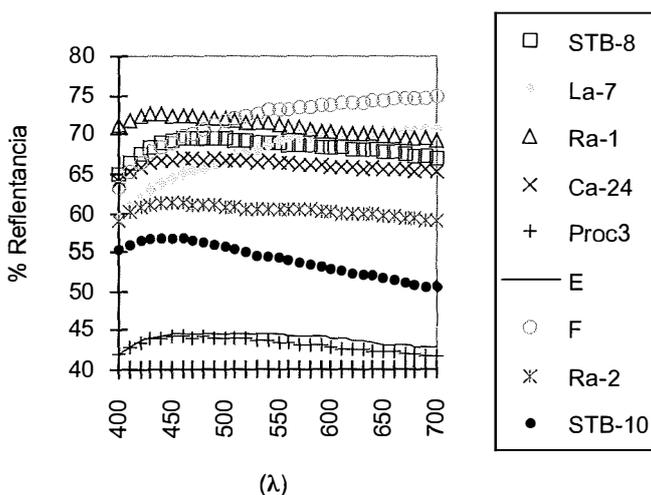


FIGURA 1. Gráfico espectral de comparación de dos placas arqueológicas con mármoles de Saint Béat y del Proconeso.

una mayor reflectancia, sigue una pauta similar a una de las muestras de la cantera Lavigne.

Los mármoles de Saint Béat toman menores valores de claridad (L\*) que el de Carrara y ligeramente mayores que los del mismo tono del Proconeso. El índice de blancura (WI) separa los tipos blancos (WI>65) de los grises (WI<50), con valores intermedios para los calificados como blanco grisáceos. Los valores de cromaticidad a\*<0 y b\*<0 denotan una ligera tendencia al verde y al azul respectivamente. El índice (YI) es acorde con los valores positivos de cromaticidad b\*.

**AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos UZ2003-CIE-01 y E60 del Grupo de Investigación consolidado MG2 de la Universidad de Zaragoza.

**REFERENCIAS**

Lapuente, M.P., Turi, B. and Blanc Ph. (2000). *Appl. Geochem.* 15, 1469-1493.

# Identificación del tipo de conglomerante en morteros utilizando tinción selectiva

L. LINARES-FERNÁNDEZ, S. CHINCHÓN YEPES

*Departamento de Construcciones Arquitectónicas, Universidad de Alicante, Campus de San Vicente del Raspeig, Apartado de Correos 99, 03080 Alicante, Spain*

## INTRODUCCIÓN

El cemento tal y como se conoce actualmente, es el resultado de un proceso industrial. Sin embargo, los productos cementantes ya existían en la antigua Grecia y en la época romana, siendo esta última etapa el precedente histórico más claro del uso de los mismos. Gran parte de las construcciones romanas fueron realizadas con morteros hechos con cal grasa con adición de arcilla calcinada en forma de polvo de ladrillo, finamente desmenuzado mediante apisonado. El resultado de esta mezcla era un cemento resistente al agua que endurecía lentamente, pero que alcanzaba gran resistencia, y que además resultó sumamente apropiado para las construcciones marítimas. También se sabe que empleaban otras sustancias naturales con sílice activa, de origen volcánico procedentes de Puzzuoli (Nápoles), que básicamente aportaban sílice en forma activa, capaz de reaccionar con la cal para formar silicatos cálcicos, que siguen siendo en la actualidad el componente esencial del cemento a efectos hidráulicos.

Básicamente un mortero es el resultado de la mezcla de un árido, un conglomerante o ligante (cal, cemento, etc.) y agua. La naturaleza y composición del conglomerante es la que va a proporcionar al conjunto unas determinadas características y propiedades, pudiendo ser clasificado como *aéreo* (precisan la presencia de agentes externos para su endurecimiento) e *hidráulicos* (fragan y endurecen tanto al agua como al aire). Según el tipo de conglomerante empleado en la fabricación, los morteros se pueden clasificar como morteros de cal, morteros de cal y materiales puzolánicos, morteros hidráulicos, mortero de yeso, mortero de barro, morteros con aglomerante orgánico y morteros con más de un tipo de aglomerante. En este punto cabe destacar que la mayoría de los morteros empleados en el Patrimonio Histórico son morteros de cal, de cal y materiales puzolánicos o de cementos portland.

A veces, durante la ejecución de un proyecto de conservación, se plantea con frecuencia la pregunta de si el mortero de unión de los mampuestos o de los materiales cerámicos es un mortero de cal o un mortero de cemento; se trata, muchas veces, de determinar las zonas del Edificio que han sufrido un proceso de restauración. En otras ocasiones, un proceso de conservación obliga a determinar la composición de los materiales

empleados en la construcción para su posterior reposición en el caso de que sea necesario, manteniendo, en la medida de lo posible, los mismos componentes originales. En este caso, es muy importante el estudio detallado del tipo de mortero en base a su naturaleza y sobre todo en base al carácter hidráulico. En esencia, el estudio se aborda primordialmente desde dos puntos de vista distintos: la identificación de los áridos y el estudio del conglomerante. Los métodos propuestos para determinar el carácter hidráulico de un mortero están basados en el estudio petrográfico, que debe ser contrastado con otras técnicas experimentales como la difracción de rayos X (XRD), análisis químicos (para determinar el carácter puzolánico o bien el contenido en sílice soluble) y análisis termogravimétricos (DTA/TG). En algunos casos, tras estos análisis, no se ha podido determinar una conclusión clara sobre la naturaleza del mortero a estudiar, sobre todo en el caso de morteros de matriz no carbonatada y sin puzolanas, donde no se han podido detectar la presencia (mediante DRX) de fases silicatadas tipo alita y/o belita, y donde no se observa crecimiento de sales tipo thaumasita o ettringita (Van Balen et al, 1999).

## PROPUESTA DE METODOLOGÍA

En este sentido se está desarrollando una metodología de aplicación de tinciones selectivas para la determinación del carácter hidráulico en morteros (tanto modernos como antiguos) basándose en ensayos para la identificación del hierro (Chinchón et al., 2004).

El fundamento de dichos ensayos se centra en el uso de dos tinciones:

- a) *Tinción con hexacianoferrato potásico*: en este caso se produce una reacción con el  $Fe^{3+}$  que genera un precipitado de color azul intenso (denominado Azul de Prusia o Azul Berlín) característico que destaca bien sobre otros posibles cationes precipitados. Una característica de esta reacción es que el precipitado es muy sensible al cambio de pH, virando rápidamente en cuanto el medio se torna básico.
- b) *Tinción con ácido tánico*: genera un precipitado de color marrón oscuro debido al crecimiento de

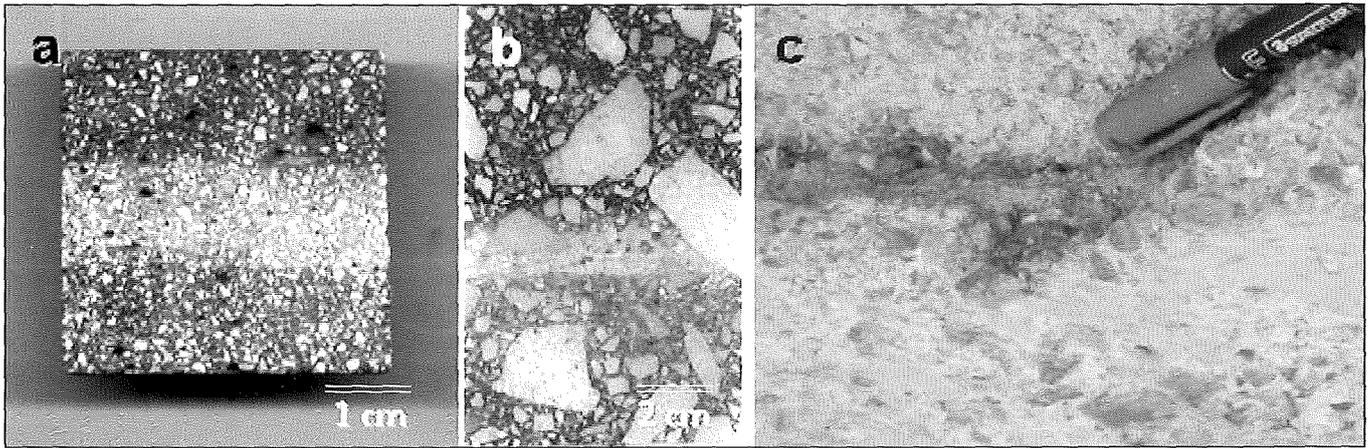


FIGURA 1. (a) Mortero de cemento CEM II/A-L 32,5N teñido con la disolución de ácido tánico (parte superior) y con la disolución de hexacianoferrato (parte inferior). (b) Lámina delgada del mortero teñida con las mismas disoluciones (c) Aplicación de la tinción sobre un «opus signinum» en un yacimiento arqueológico.

hidróxidos de Fe amorfos (goethita) sobre una pátina de tanato de Fe.

## APLICACIÓN DEL MÉTODO

**Aplicación en muestra de mortero:** cuando se dispone de suficiente cantidad de muestra el ensayo puede realizarse sumergiendo parte de la misma durante un tiempo de 2 minutos en una disolución de ácido tánico (0,051M) y/o en otra de ferrocianuro ( $5 \times 10^{-3}$ M) durante 2 minutos aproximadamente. A ambas disoluciones les fue añadido  $\text{HNO}_3$  para acidificar y obtener un pH ligeramente inferior a 1 (Fig. 1a.).

**Aplicación en lámina delgada:** cuando la caracterización de los morteros la realizan geólogos, es bastante habitual la utilización de láminas delgadas para posterior identificación de los componentes minerales mediante microscopía de luz transmitida. En este caso nos parece especialmente interesante utilizar el método desarrollado ya que se puede observar claramente como los reactivos afectan solo al conglomerante (Fig. 1b.). Las tinciones en este caso se aplican igual que en el caso anterior.

**Aplicación «in-situ» como técnica no-destructiva:** para la aplicación in-situ es recomendable el uso de

la tinción de ferrocianuro frente a la del tánico ya que esta última no se puede eliminar fácilmente del material muestreado. Se aplica unas gotas de disolución de ferrocianuro (2,84 M acidificado con  $\text{HNO}_3$  hasta pH 1) sobre el material a estudiar. Si presenta propiedades hidráulicas se procederá a añadir unas gotas de disolución de  $\text{Na}(\text{OH})$  para recuperar el color original, quedando la zona del ensayo limpia.

## CONCLUSIONES

En nuestra opinión la aplicación de los productos desarrollados en el Departamento de Construcciones Arquitectónicas de la Universidad de Alicante resuelve de modo fácil y preciso el problema de averiguar el tipo de conglomerante.

## REFERENCIAS

- Chinchón, S. et al. (2004). Cement & Concrete Research, 34, 11, 1987-1991.
- Van Balen, K. et al. (1999). «Environmental Deterioration of Ancient and Modern Hydraulic Mortars» Project N° ENV4-CT95-0096, Research Report N° XX.

# Estudio comparativo del desarrollo cristalino de la portlandita en función del apagado

A. LUQUE (1), M<sup>a</sup> J. DE LA TORRE (1), E. SEBASTIÁN (2), G. CULTRONE (2)

(1) Dpto. de Geología, Universidad de Jaén

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada

## INTRODUCCIÓN

En los estudios e intervenciones de Restauración y Conservación del Patrimonio Histórico se suelen recomendar los morteros fabricados con cal apagada en pasta y añeja (Cazalla et al., 1998; Salmerón, P., comunicación personal). Sin embargo, existen en la bibliografía pocos datos que permitan establecer diferencias de calidad técnica «a priori» en función del tipo de cal utilizada (en pasta o en polvo) y que indiquen la durabilidad de los morteros fabricados con estas cales (Cazalla, 2002).

Este trabajo es parte de un estudio más amplio que tiene entre otros objetivos establecer los parámetros que realmente influyen en la calidad final de las cales, centrándonos fundamentalmente en el proceso de apagado.

La metodología empleada para la observación y control morfo-cristalino de las cales ha sido la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la difracción de rayos X (DRX).

Para este estudio se han empleado ocho tipos de cales: 4 apagadas en fábrica (2 en pasta: Cal I.1 y Cal I.2 y 2 en polvo: Cal I.6 y Cal I.7), además de otras 4 apagadas en laboratorio (Cal II.1; Cal II.2; Cal II.6 y Cal II.7) a partir de la cal viva del mismo origen que las anteriores.

El estudio de los difractogramas de rayos X obtenidos indica que todas son muy similares, mientras que el análisis de las imágenes obtenidas por SEM nos muestra claras diferencias, tanto entre las cales en pasta y en polvo, como entre las cales apagadas de forma comercial y las hidratadas en laboratorio.

## TÉCNICAS Y RESULTADOS

### Análisis de DRX

Mediante esta técnica se llega a establecer cuales son los planos cristalográficos desarrollados de forma preferente en las distintas muestras. En el caso de las cales apagadas los planos más destacados que cristalizan en la portlandita son los de notación (0001) y (10 1) siendo este último el de mayor intensidad. No obstante, se observa cómo entre las cales en polvo (I.6 y I.7) y las cales en pasta (I.1 y I.2) hay una ligera diferencia en el fondo del difractograma que refleja la existencia de agua en la muestra.

### Microscopía electrónica de barrido

En el estudio comparativo que se les realiza a las cales apagadas por los fabricantes, se observa cómo el desarrollo cristalino que se origina en las cales de tipo hidratado en pasta (II.1 y II.2) es muy diferente de las cales de tipo hidratado en polvo (II.6 y II.7). Esto se debe principalmente al medio acuoso en el que se encuentran las dos primeras, el cual permite el desarrollo de cristales del sistema hexagonal de hábito planar, mientras que en el caso de las cales hidratadas en polvo no se favorece este desarrollo de los planos (0001) de la portlandita.

Al comparar las cales apagadas en empresas de las apagadas en laboratorio se observa cómo este desarrollo de cristales hexagonales es mucho más acentuado en las cales apagadas en laboratorio.

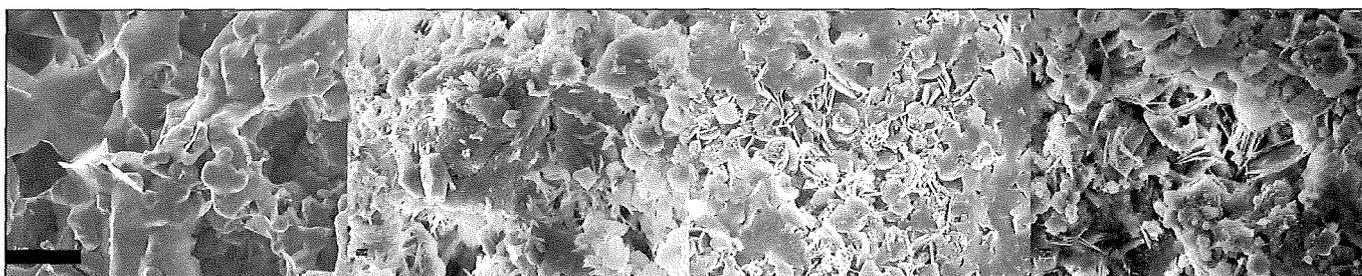


FIGURA 1. Cales en pasta. Tipo II apagadas en laboratorio y Tipo I apagadas en fábrica. (Barra escala: 4µm).

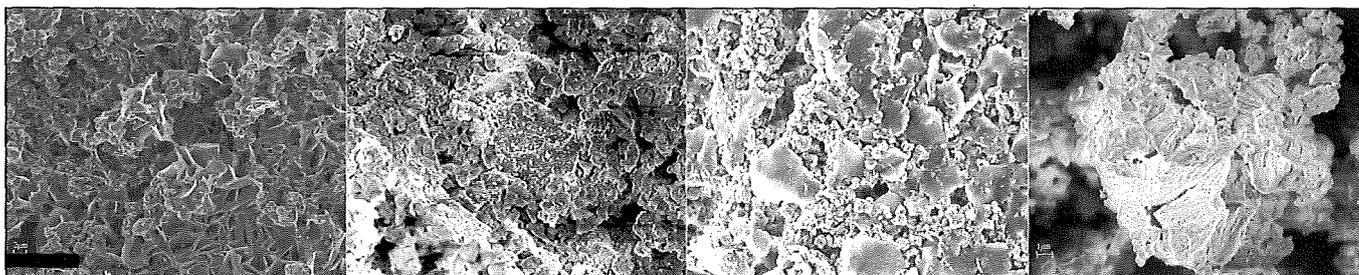


FIGURA 2. Cales en pasta y en polvo. Tipo II en pasta y apagadas en laboratorio y Tipo I en polvo y apagadas en fábrica. (Barra escala: 4µm).

En la Figura 1 se aprecia cómo las diferencias entre estos dos grupos de cales vienen marcadas principalmente por el pequeño espesor de las plaquetas y por el aspecto untuoso que se advierte en las cales de Tipo II, mientras que el de las cales de Tipo I éste es más grueso y basto. En la cal I.1 se identifican además cristales de calcita.

En la Figura 2 se observa que la diferencia entre estas cales (en pasta o en polvo) es más notoria. Se puede ver cómo la morfología que presentan los granos de la cales de Tipo II, en su mayoría, son de hábito hexagonal y planar, mientras que en las de Tipo I los granos son totalmente xenomorfos. En resumen, se observa claramente un escaso desarrollo de los hábitos cristalinos definidos en las cales en polvo, además del aspecto agrietado y rugoso que presentan las caras de los granos.

## CONCLUSIONES

Morfológicamente se observan importantes diferencias entre las cales apagadas en pasta y las cales apagadas en polvo, lo que interpretamos como consecuencia del papel que juega el agua en el apagado y consecuentemente en la importancia del desarrollo de los cristales de portlandita de hábito hexagonal y planar. Estas diferencias pueden explicar la distinta plasticidad que presentan ambos tipos de cales, influyendo por tanto, en su calidad y durabilidad como material de construcción. Asimismo, se observan al-

gunas diferencias entre cales en pasta comerciales y cales en pasta apagadas en laboratorio, lo que indica que el proceso y metodología de apagado puede ser crucial en la calidad de la cal.

Con respecto a la analítica empleada para la determinación del hábito cristalino de las cales, es más resolutivo el estudio mediante SEM que el realizado mediante DRX.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado gracias al Proyecto de Investigación «Calidad de los morteros de cal: variables relacionadas con la materia prima y con el proceso de elaboración» financiado por el Ministerio de Fomento y el grupo de Investigación RNM-179 de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- Cazalla, O. (2002). *Morteros de cal. Aplicación en el Patrimonio Histórico*. Tesis Doctoral. Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.
- Cazalla, O., Sebastián Pardo, E., De la Torre, M<sup>a</sup>.J., Rodríguez Navarro, C., Valverde, I. y Zarza, U. (1998). *Control de la evolución de la carbonatación en morteros de cal*. Actas del IV Congreso Internacional de Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Edificación, La Habana, Cuba, 227-229.
- Hurlbut, C y Klein, C. (1988). *Manual de Mineralogía de Dana*. 3<sup>a</sup> Edición. Reverte S.A. Barcelona.

# Influencia de la mineralogía de arcillas en la formación de Pipes

P. MARÍN SANLEANDRO (1), M.A. ROMERO DÍAZ (2), A. SÁNCHEZ SORIANO (2)

(1) *Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Espinardo-Murcia. E-mail: pumasan@um.es*

(2) *Departamento de Geografía Física, Humana y Análisis Geográfico Regional, Universidad de Murcia, Campus de La Merced, 30001-Murcia. E-mail: arodi@um.es*

El objeto del presente estudio es estimar la influencia que tiene la mineralogía de arcillas de los suelos en el proceso de formación de pipes. Para ello se seleccionó una zona de bad-lands muy representativa de la región de Murcia con Regosoles calcáricos muy afectados por estos severos procesos erosivos. En dicha zona se muestrearon pipes, a dos profundidades, y se estudió la mineralogía de su arcilla. En otros trabajos previos se puso de manifiesto la relación directa que tienen su escaso contenido en materia orgánica, alto contenido en sales muy solubles, yeso y carbonato cálcico, su textura arcillo-limosa y su alto porcentaje de sodio de cambio, en la susceptibilidad tan elevada que estos suelos presentan frente a los procesos de erosión hídrica, laminar, en surcos, cárcavas y barrancos, y en especial en la formación de túneles, de espectaculares dimensiones en muchos casos (Sánchez Soriano et al., 2004; Marín Sanleandro et al. 2004). En este trabajo se estudia la contribución de la mineralogía de arcillas de estos suelos al desarrollo del proceso de pipping.

En la zona seleccionada para este estudio se muestrearon cuatro pipes (P1, P2, P2 y P4) cada uno de ellos a dos profundidades (de 0 a 35 cm y a más de 100 cm).

Para el estudio de la mineralogía de la fracción arcilla, previamente a su extracción se han eliminado los agentes cementantes para una buena dispersión. Se ha utilizado la difracción de rayos X, habiéndose obtenido los diagramas correspondientes a las muestras en

agregado orientado, tras someterlos a diversos tratamientos después de la saturación con magnesio, solvatación con etilenglicol y tratamiento térmico. También se ha realizado la saturación en potasio. La estimación semicuantitativa relativa se ha efectuado teniendo en cuenta los poderes reflectantes dados por Martín Pozas et al., (1969). La proporción de los filosilicatos presentes en cada muestra viene expresada en la tabla correspondiente.

El contenido en carbono orgánico, el carbonato cálcico equivalente, el carbonato cálcico activo, los valores de pH en agua y en cloruro potásico 1 M, el yeso y la conductividad eléctrica se han determinado con los métodos recogidos en Marín Sanleandro et al. (2004).

Los Regosoles calcáricos estudiados (Marín Sanleandro y col, 2004) son muy pobres en materia orgánica, con valores de carbono orgánico muy bajos en todas las muestras, generalmente inferiores al 0.5 %, por el escaso aporte de restos vegetales de la vegetación xerofítica muy abierta que les caracteriza. Como era de esperar los valores de carbono orgánico disminuyen en todos los casos con la profundidad.

Con un contenido medio del 61 % en carbonato cálcico equivalente, más de la mitad del suelo es carbonato cálcico, resulta por ello muy interesante conocer su fracción activa que es precisamente la más reactiva, la que es directamente asimilable por las plantas y la que puede provocar retrogradaciones con otros nutrientes, por ejemplo con el fósforo y se encuentra entre un 10 %

TABLA I. Estimación semicuantitativa relativa de la fracción arcilla en las muestras

| Muestra | Esmectita | Illita | Caolinita | Clorita | Otros |
|---------|-----------|--------|-----------|---------|-------|
| P1-0    | +++       | +++    | T         | +       | T     |
| P1-1    | ++++      | ++     | T         | +       | T     |
| P2-0    | ++        | ++++   | T         | +       | T     |
| P2-1    | +++       | +++    | T         | T       | T     |
| P3-0    | ++        | ++++   | T         | +       | T     |
| P3-1    | +++       | +++    | +         | T       | T     |
| P4-0    | +++       | +++    | +         | T       | T     |
| P4-1    | +++       | +++    | T         | T       | T     |

y un 13 %. Sus valores de pH son elevados, alcalinos, y muy próximos entre sí, los pHs determinados en agua y en solución de cloruro potásico 1N, lo que indica prácticamente la total saturación del complejo de cambio en bases. Estos suelos están afectados por sales y los valores de salinidad aumentan en profundidad, por lo que estas sales incrementan el efecto de sifón a estos niveles.

La composición mineralógica de la fracción arcilla resulta ser bastante homogénea en las muestras tomadas, siendo illita y esmectitas los minerales más abundantes, a los que acompañan clorita, caolinita y muy pequeñas cantidades de cuarzo y feldespatos. La solvatación con etilenglicol pone claramente de manifiesto la gran cantidad de minerales hinchables, esmectitas. Los difractogramas de las arcilla sometidas a ataque ácido revelan que sólo existen trazas de caolinita en las muestras y que por lo tanto la reflexión a 7 Å corresponde tanto a la caolita como a la clorita.

Estas arcillas hinchables, con sus cambios de volumen con las fases de desecación y humedecimiento alternantes, que se presentan tan marcadamente en la región murciana, producen la formación de un agrietamiento en el suelo que favorece la circulación del agua

y el drenaje subsuperficial. El contenido en esmectitas parece incrementarse ligeramente con la profundidad. Todo ello favorece el desarrollo de pipes.

## REFERENCIAS

- Marín Sanleandro, P., Romero Díaz, A. y Sánchez Soriano, A. (2004). The piping process in Murcia (S.E. Spain): II. Effect of soil chemical properties. Extend Abstracts Fourth International Conference on Land Degradation. Ángel Faz, Roque Ortiz y Gregorio García (eds).
- Martín Pozas, J.M., Martín Vivaldi, J.L. y Rodríguez Gallego, M. (1969). Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Soc. Esp. Fis. y Quím., Serie B.L.V.: 109-112.
- Sánchez Soriano, A., Marín Sanleandro, P. y Romero Díaz, A. (2004). The piping process in Murcia (S.E. Spain): I. Effect of physical soil properties. Extend Abstracts Fourth International Conference on Land Degradation. Ángel Faz, Roque Ortiz y Gregorio García (eds). IS.B.N.: 84-95781-40-9.
- Parker, G.G. y Jenne, E.A. (1967). Structural failure of western U.S. highways caused by piping. 46 th Annual meeeting highways research board, Washington (27 pp).

# Cuantificación petrográfica de dolomías brechoides mediante análisis digital de imágenes

J. MARTÍNEZ-MARTÍNEZ (1,2), D. BENAVENTE (1,2), M.A. GARCÍA DEL CURA (1,3)

(1) Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA.

(2) Dep. de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Ap. 99. 03080 Alicante.

(3) Insto de Geología Económica. CSIC- UCM. Facultad de Geología. Ciudad Universitaria. 28040 Madrid.

## INTRODUCCIÓN

Las dolomías brechoides son un material pétreo frecuentemente utilizado como roca ornamental, que se caracteriza por su gran complejidad textoestructural. Dichas características, especialmente el grado de brechificación, presencia de vénulas, tamaños y distribución de «clastos», tienen una gran influencia en las propiedades físicas de las rocas (Saotome et al., 2002) y por tanto en su calidad como material de construcción. Por este motivo es muy importante realizar una caracterización petrográfica objetiva de la que se obtengan resultados numéricos que permitan analizar la relación existente entre petrografía y los valores obtenidos en los ensayos petrofísicos.

Para buscar una metodología de dicha cuantificación petrográfica, en este trabajo se han escogido dos tipos de mármoles comerciales correspondientes a sendas categorías de dolomías brechoides, comercializadas con las denominaciones de Marrón Emperador y Beige Serpiente. Estos materiales han sido suministrados por Esteve y Máñez S.A. en febrero de 2005.

## MATERIALES

Estos materiales están constituidos por dolomita y calcita en diversas proporciones. En general la dolomi-

ta corresponde a clastos de dolomías microcristalinas y/o mesocristalinas, de morfologías variables, si bien ocasionalmente se observa algo de cemento dolomítico. La calcita corresponde principalmente a vénulas y cemento intercrystalino y, en el caso particular de algunas facies del Beige Serpiente, cemento interpartícula. Frecuentemente también contienen calcita asociada a estructuras relacionadas con procesos kársticos.

A mesoescala existen grandes diferencias entre las facies estudiadas del Marrón Emperador y las del Beige Serpiente. El primero corresponde a una dolomía intensamente fracturada. Se observan abundantes fracturas con fuertes procesos de disolución, rellenas de un cemento más claro. Este sistema de fracturas delimita clastos de geometría muy irregular y aspecto anguloso. El tamaño de estos clastos es muy variable, oscilando sus superficies entre los 0,005 cm<sup>2</sup> y los 1,5 cm<sup>2</sup>. La distribución espacial de los tamaños de clastos es muy heterogénea, y en algunos casos puede observarse una fuerte orientación preferencial en la geometría de los clastos. Pueden verse más detalles sobre el Marrón Emperador en García del Cura et al., 1999.

La facies estudiada del Beige Serpiente corresponde a una brecha, que de forma puntual presenta aspecto de conglomerado brechoide, cuyos clastos, con predominio de dolomías cristalinas no aparecen tan patentemente delimitados por fracturas, a diferencia del Marrón Emperador citado. Los clastos poseen ta-

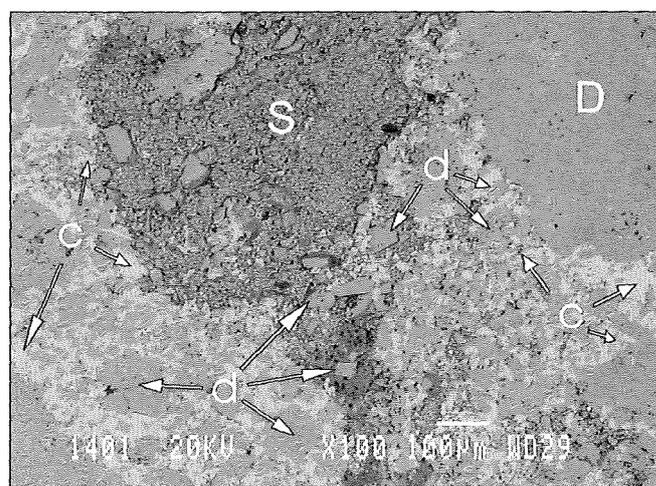
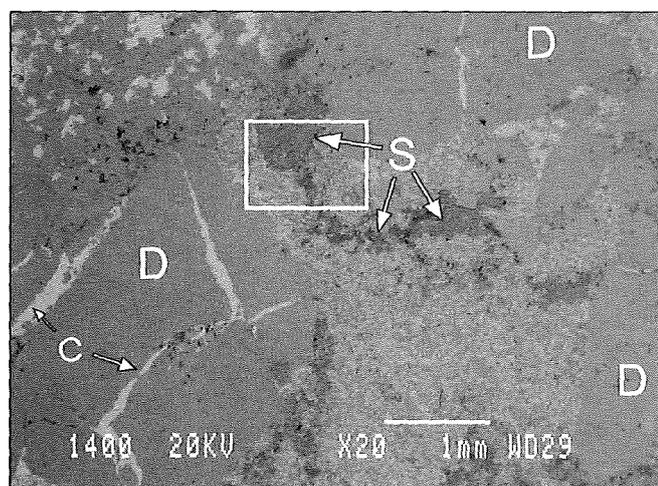


FIGURA 1. Fotomicrografías del MEB-BSE del Beige Serpiente mostrando clastos dolomíticos (D) y cemento calcítico (c) con cristales de dolomita dispersos (d) y una zona más porosa asociada a un estilolito (S).

maños muy variados, con superficies que oscilan entre los 0,02 cm<sup>2</sup> y los 0,9 cm<sup>2</sup>. Su geometría es muy irregular y el aspecto mayoritariamente anguloso. El espacio entre los clastos está ocupado principalmente por un cemento, a simple vista rosado, constituido por calcita con cristales dispersos de dolomita (Fig. 1). Muchos de los clastos presentan vénulas calcíticas de color blanco que no afectan al conjunto de la roca. Es relativamente abundante la porosidad de hueco asociada a las masas de cemento en las que a veces se desarrollan microgeodas.

## METODOLOGÍA

La cuantificación petrográfica de las dolomías brechoides estudiadas se ha realizado mediante el análisis digital de imágenes (Coster et al., 2001; Lemaire, 2005). Las imágenes digitales del material se han obtenido escaneando cada una de las caras de las probetas de 7x7x7 cm (Fig. 2A.). El tratamiento digital de estas imágenes en color se ha realizado empleando diversos programas informáticos. Este proceso presentaba numerosos problemas y suponía una tarea muy compleja debido a la gran similitud entre los histogramas de los diferentes canales RGB. Aplicando distintos filtros (empleando el programa *analysis Image Processing*) y mediante análisis multiespectral (RGB) se ha conseguido diferenciar entre los diferentes tipos de cemento y las brechas dolomíticas. La imagen así obtenida se ha binarizado y retocado mediante el programa *Adobe Photoshop* (Fig. 2B.). Una vez obtenida la imagen binarizada se han

medido, empleado el programa *ImageTool*, diferentes aspectos petrográficos y geométricos de las dolomías brechoides.

## RESULTADOS

Una vez realizado el complejo proceso de obtención de la imagen binarizada, tratada digitalmente, de las dolomías brechoides, el análisis de estas imágenes nos proporciona numerosa información que nos permite cuantificar sus características petrográficas.

De este análisis se han obtenido valores de parámetros geométricos de cada una de las brechas (área, perímetro, elongación, esfericidad, redondez, diámetro equivalente, etc...), así como de su posición y orientación espacial (coordenadas XY del centroide, y los ángulos que forman el eje mayor y menor con respecto a la horizontal).

A partir de estos datos se han podido elaborar mapas de densidad de brechificación (Fig. 2C.), donde se puede estudiar la distribución espacial de las brechas. También se han obtenido diagramas en los que se representa la orientación de las partículas con determinados valores de elongación, y de esta forma estudiar la presencia de orientaciones preferentes en la probeta; o calcular la cantidad de partículas orientadas en determinadas direcciones (partículas entre ángulos límite) (Fig. 2D.). Así mismo, se han podido calcular numerosos coeficientes que permiten evaluar numéricamente aspectos petrográficos, como el contenido en calcita de la probeta, su densidad de brechificación (D.B.) o la

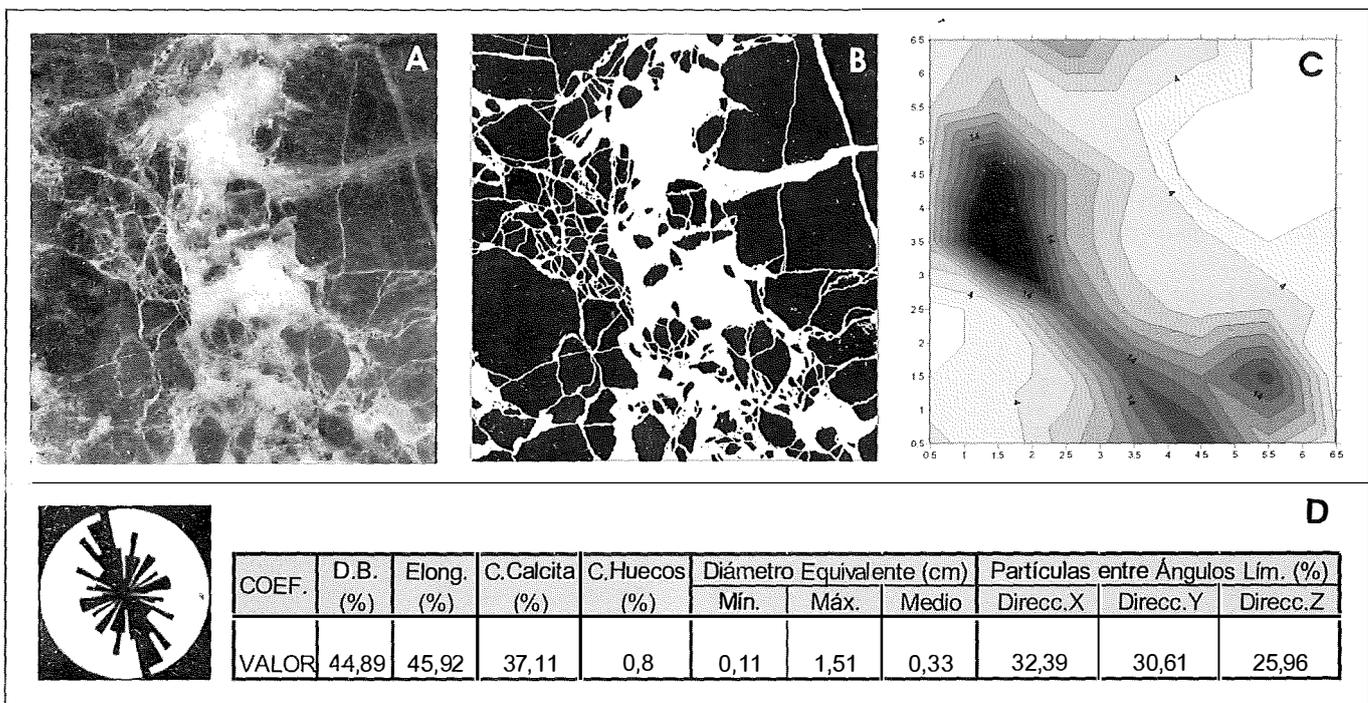


FIGURA 2. Diferentes imágenes del Marrón Emperador obtenidas mediante análisis digital de imágenes. (A) Imagen inicial, obtenida mediante el escaneado de la probeta. (B) Imagen 2A binarizada y tratada digitalmente. (C) Mapa de Densidad de Brechificación, elaborado a partir de los resultados obtenidos del análisis digital de la imagen 2B. (D) Diagrama de orientaciones y Coeficientes petrográficos, elaborado y calculados a partir de los resultados del análisis digital de la imagen 2B.

cantidad de huecos presentes en las caras de la muestra (Fig. 2D).

Todos estos mapas, coeficientes y diagramas ofrecen una cuantificación detallada de las características texturales y estructurales de las dolomías brechoides. El análisis y estudio estadístico de los valores obtenidos nos permitirán parametrizar estas características y modelizar de forma precisa su relación con otros parámetros petrofísicos (propiedades mecánicas, características de la transmisión de ondas ultrasónicas, durabilidad, permeabilidad, etc).

## CONCLUSIONES

La cuantificación de las características petrográficas de las dolomías brechoides es una tarea de especial importancia, ya que se obtiene una descripción objetiva de su petrografía. A partir de los valores medidos es posible establecer correlaciones numéricas con otros parámetros petrofísicos. Estas correlaciones nos permitirán conocer, en trabajos posteriores, qué características petrográficas, cómo y cuánto, influyen en su comportamiento mecánico, hídrico, ultrasónico, etc.

El caso concreto de la cuantificación de la petrografía de las dolomías brechoides es especialmente complejo, debido a su algo grado de heterogeneidad y sus características texto-estructurales. El Análisis Digital de Imágenes, ha permitido obtener resultados muy satisfactorios, que proporcionan una descripción objetiva de la geometría, distribución y orientación de las brechas en la probeta, demostrando que se trata de una herramienta altamente eficaz para la cuantificación petrográfica de materiales pétreos.

La metodología empleada en el tratamiento digital de imágenes es compleja, hemos empleado diferentes programas informáticos que transforman la imagen en color adquirida inicialmente, en una imagen binarizada (mediante análisis multiespectral —RGB—) en la que se diferencian las brechas por una parte y los distintos tipos de cementos por otra. Una vez obtenida y retocada la imagen binarizada se ha realizado el análisis digital, obteniéndose numerosos parámetros petrográficos de los que se obtienen diferentes mapas, coeficientes petrográficos y diagramas de orientación.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del Proyecto concedido por el MCYT: MAT 2003-01823. J. Martínez-Martínez ha contado con una beca de formación de doctores en Unidades Asociadas entre Universidades y el CSIC. Agradecemos a Esteve y Máñez S.A. el suministro del material pétreo.

## REFERENCIAS

- García del Cura, M.A., Rodríguez, M.A., Pina, J.A., Cañaveras, J.C., Baltuille, J.M., Ordóñez, S. (1999). *Bol. Geol. Min.*, 110, 67-76.
- Coster, M., Chermant, J.L. (2001). *Cement & Concrete Composites*, 23, 133-151.
- Saotome, A., Yoshinaka, R., Osada, M., Sugiyama, H. (2002). *Engineering Geology*, 64, 1-17.
- Lemaire, G., Escadeillas, G., Ringot, E. (2005). *Construction and Building Materials*, 19, 604-611.

# Neoformación de monacita, xenotima, florencita y apatito en rocas de bajo grado de la Cuenca de Cameros (Cordillera Ibérica)

M.P. MATA, L. BARBERO

*Dpto. Geología, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz).*

Uno de los retos de la geocronología de rocas sedimentarias ha sido siempre el poder precisar de forma absoluta los momentos de formación de los depósitos y en general establecer restricciones temporales sobre cuándo comienzan los procesos de diagénesis. El reconocimiento en la última década de qué ciertos fosfatos tales como apatito, monacita y xenotima, susceptibles de ser datados de forma absoluta por diversos métodos, pueden generarse bajo condiciones de diagénesis y metamorfismo de grado muy bajo, ha abierto la puerta a la datación de secuencias de difícil asignación estratigráfica por métodos tradicionales. Esto es posible gracias a que estos en estos minerales hay sistemas isotópicos que tienen temperaturas de cierre altas que les hacen ser robustos a posibles modificaciones posteriores. Por lo tanto, un estudio detallado, tanto composicional como textural es necesario para establecer su génesis y demostrar que no son minerales detríticos heredados del área fuente. En muchas ocasiones este problema no puede ser abordado más que desde el propio campo de la geocronología, realizando dataciones de cristales individuales y comprobando si las edades corresponden a herencias del área fuente. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones es posible establecer el origen de estos minerales por criterios texturales y composicionales.

En la Cuenca de Cameros, Mata y López-Aguayo (2000) reconocen la existencia de minerales autígenicos de tierras raras, monacita, alanita y bastnasita, identificados por microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDS, en varios puntos de la Cuenca y llaman la atención sobre el hecho de que su génesis parece estar relacionada con la movilización de las tierras raras en ambientes altamente reductores. En el presente trabajo se han estudiado 14 muestras mediante microscopía electrónica de barrido y se ha analizado su composición mediante microsonda electrónica. Las muestras corresponden a lutitas y areniscas del Grupo Urbión (base y techo) donde se reconocen fosfatos neoformados como monacita, xenotima, florencita y apatito.

## CARACTERÍSTICAS TEXTURALES Y COMPOSICIONALES DE LOS FOSFATOS

Se han encontrado tres tipos texturales de monacitas: A) de aspecto intersticial, de hasta 200  $\mu\text{m}$  de dimensión mayor, englobando siempre a los minerales de la matriz, fundamentalmente cuarzo y filosilicatos (Fig. 1a.). B) monacitas idiomorfas que pseudomorfizan cristales de cloritoide (Fig. 1b.), lo que indica que este último mineral participa, junto con un fosfato previo (posiblemente apatito detrítico) en la formación de la monacita. Hasta ahora, se ha reconocido la génesis de monacita en condiciones de medio y bajo grado y posiblemente de muy bajo grado a partir de destrucción de filosilicatos (Ferry, 2000; Cabella et al., 2001) pero nunca a partir de destrucción de cloritoide. Ambos tipos texturales representan claramente monacitas no detríticas y formadas en momentos cercanos o ligeramente posteriores al de máxima temperatura. C) Por último, aparecen algunos cristales de monacita de aspecto subidiomorfo redondeado que podrían ser detríticos.

La presencia de xenotima en general ha pasado desapercibida durante muchos años al ser ópticamente muy similar a circón. En las rocas de la Cuenca de Cameros, se ha encontrado xenotima con dos aspectos texturales distintos: como recrecimientos en cristales detríticos de circón (Fig. 1c.) de espesor variable desde finos rebordes a cristales que engloban completamente al circón. Y como cristales subidiomorfos con bordes corroidos (Fig. 1d.) dispersos en la matriz de la roca y sin relación aparente con cristales de circón.

Otro fosfato rico en tierras raras que aparece es la florencita. Se ha encontrado hasta el momento sólo en una muestra del techo del Grupo del Urbión. Se trata, o bien de cristales idiomorfos pseudo hexagonales o subidiomorfos de aspecto más redondeado dispersos en la roca, o bien de cristales subidiomorfos que sustituyen claramente a cristales de cloritoide lo que apunta, como en el caso de la monacita, a una génesis ligada a la destrucción de este mineral (Fig. 1e.). Por último, se han encontrado también apatitos claramente neoformados como cementos sintaxiales alrededor de cristales detrí-

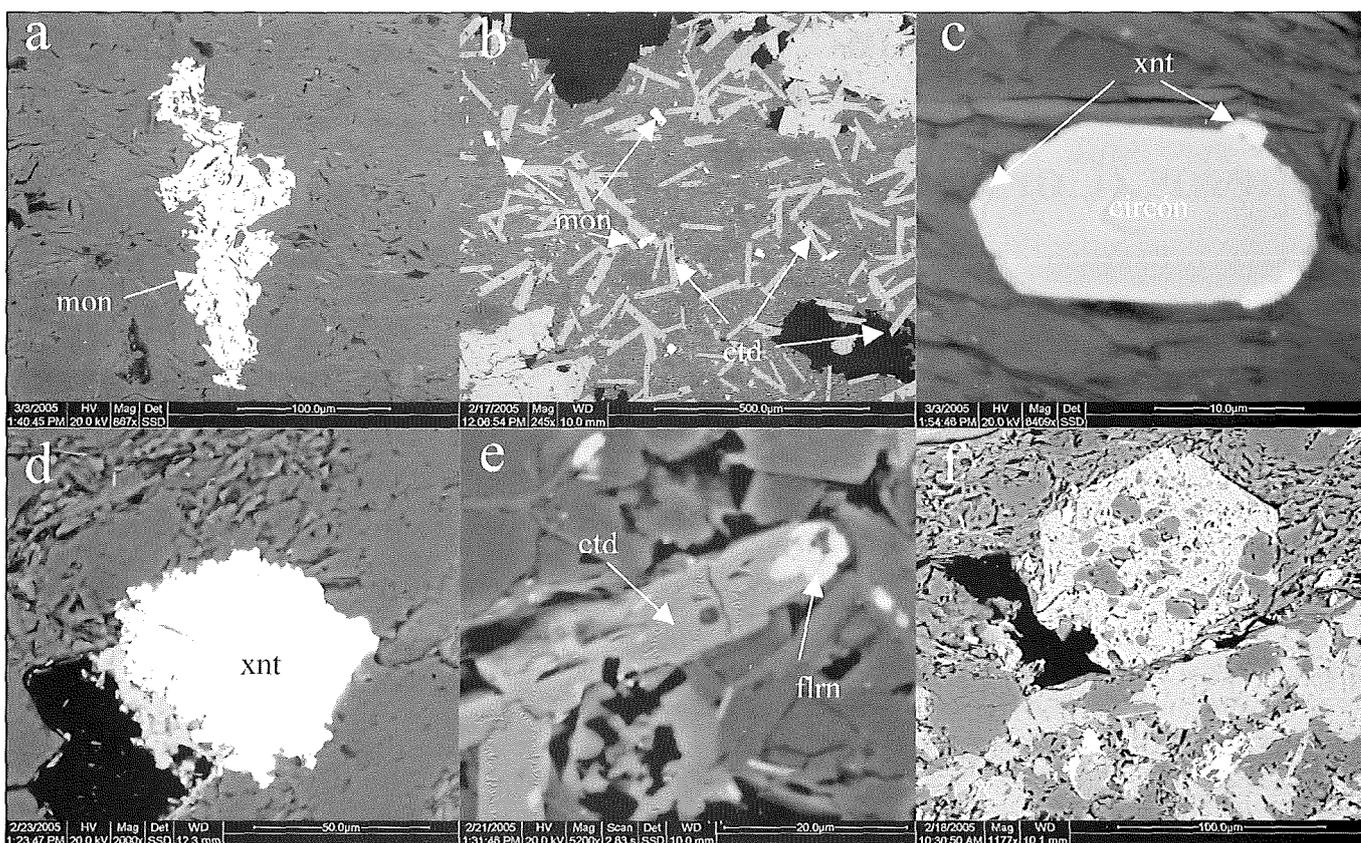


FIGURA 1. Microfotografías de electrones retrodispersos de muestras del Grupo Urbión: a) Monacita intersticial. b) Monacita reemplazando a cloritoide. c) Xenotima recrecida sobre circón. d) Xenotima con bordes corroídos. e) Sustitución parcial de florencita sobre cloritoide. f) Apatito criboso con múltiples inclusiones de cuarzo y alguna posible monacita.

ticos de apatito, así como secciones hexagonales de aspecto criboso (Fig. 1f.) que muy posiblemente también corresponden a apatitos neoformados puesto que, en general, los apatitos detríticos de estas muestras tienen un aspecto mucho más redondeado.

Salvo en el caso del apatito, el resto de los fosfatos estudiados son fosfatos de tierras raras. Prácticamente en ninguna ocasión se han encontrado zonados químicos importantes. En los espectros de tierras raras normalizados se observan dos tipos composicionales de monacita, incluso dentro de una misma muestra, sin que se observe ningún tipo de diferencia textural entre ellas. Existen unas monacitas ricas en Th y con contenidos mayores en Ca y U (sustitución brabantítica) y otras monacitas pobres en estos elementos. A su vez, las monacitas ricas en Th presentan espectros de tierras raras ligeras de tendencia cóncava o prácticamente planos, mientras que los correspondientes a monacitas bajas en Th presentan espectros más fraccionados. Se observa, asimismo, en ambos tipos de monacitas ligeras anomalías positivas de Eu. Los espectros normalizados de las xenotimas no presentan prácticamente

fraccionamiento de las tierras raras pesadas y si un pronunciado fraccionamiento negativo de las ligeras, sin que se haya observado anomalía en Eu como ocurre en el caso de algunas xenotimas ígneas (por ejemplo Stern & Rainbird, 2001) que presentan una marcada anomalía negativa. Las composiciones de las florencitas presentan características similares a otras florencitas de terrenos metamórficos de más alto grado (Nagy et al, 2002), con espectros de tierras raras sin anomalías y medianamente fraccionados positivamente.

## REFERENCIAS

- Cabella, R., Luccetti, G. y Marescotti, P. (2001). *Can. Min.*, 39, 717-727.  
 Ferry, J. M. (2000). *Am. Min.* 85, 1573-1588.  
 Mata, M. P. y López-Aguayo, F. (2000). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 23, 89-106.  
 Nagy, G., Draganits, E., Demény, A., Pantó, G. y Árkai, P. (2002). *Chem. Geol.*, 191, 25-46.  
 Stern, R. A. & Rainbird, R. H. (2001). Eleventh Annual V. M. Goldschmidt Conference.

# Biom mineralizaciones multi-framboidales en chimeneas submarinas metanógenas (Golfo de Cádiz)

R. MERINERO (1), R. LUNAR (1), J. MARTÍNEZ-FRÍAS (2), L. SOMOZA (3), V. DÍAZ-DEL-RÍO (4)

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

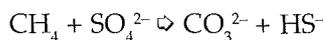
(2) Laboratorio de Geología Planetaria, Centro de Astrobiología, CSIC/INTA, Torrejón de Ardoz, 28850 Madrid

(3) División de Geología Marina, IGME Geological Survey of Spain, 28003 Madrid

(4) Centro Oceanográfico de Málaga, Instituto Español de Oceanografía, Fuengirola, 29640 Málaga

## INTRODUCCIÓN

Se han estudiado las asociaciones minerales y otras señales de la actividad microbiana presentes en chimeneas submarinas carbonatadas. Estas estructuras de emisión de fluidos, ricos en hidrocarburos, fueron recogidas a profundidades de hasta 1.000 metros sobre el fondo oceánico del Golfo de Cádiz, en sendas campañas oceanográficas a bordo del B/O Cornide de Saavedra, durante los años 2000 y 2001, gracias al Acuerdo Bilateral de Cooperación Científica entre Portugal y España. Los carbonatos autigénicos que constituyen las chimeneas se han formado por oxidación anaeróbica de metano (Díaz-del-Río et al., 2003). Diversos autores (por ejemplo Hinrichs y Boetius, 2002) han propuesto la existencia de una estrecha relación entre la oxidación anaeróbica de metano y la reducción de sulfatos a través de una interacción sintrófica entre arqueas metanógenas y bacterias sulfato-reductoras. Una simplificación del proceso conjunto de oxidación anaeróbica de metano y reducción de sulfatos estaría representada por la ecuación:



La precipitación de carbonatos se produciría por un incremento localizado de la alcalinidad. Por otro lado, el sulfuro de hidrógeno pasaría a formar parte del sedimento, aunque otra parte del mismo podría reaccionar con el hierro disponible en el medio para formar sulfuro de hierro. Las paredes y cubiertas de las células de los microorganismos tienen una gran cantidad de lugares, químicamente reactivos, donde se puede llegar a concentrar el hierro, lo cual favorece la precipitación de sulfuros de hierro, principalmente pirita. La investigación de procesos bacterianos asociados con biomineralización es un tema aún en desarrollo. Sin embargo, es un hecho que los cristales de pirita pueden llegar a reproducir la morfología de las bacterias (morfologías de tipo cocoidal). Las señales mineralógicas de la actividad microbiana consisten en el desarrollo de microcristales de pirita, que se organizan

tanto como framboides aislados o como espectaculares agregados multi-framboidales. Los framboides ocupan porosidades primarias y secundarias (principalmente en el interior de conchas de foraminíferos y en porosidad interclastos), aunque también se sitúan de manera diseminada en la matriz micrítica. Las condiciones reductoras se mantienen en el interior de estos sitios, lo que contribuye al crecimiento y a la evolución mineralógica, textural y geoquímica de los cristales de sulfuro de hierro.

Las muestras se han estudiado mediante microscopía óptica de luz reflejada y transmitida, DRX y microsonda electrónica WDS (EPMA, Electrón Probe Micro Analyzer) marca JEOL modelo Superprobe JXA-8900M ubicada en el Centro de Microscopía Electrónica Lluís Bru de la Universidad Complutense de Madrid. Asimismo, se realizaron análisis químicos de elementos mayores, menores y traza.

## EVOLUCIÓN MINERALÓGICA

Las principales mineralogías observadas, en las texturas framboidales, se corresponden con óxidos/hidróxidos de hierro (goethita) y sulfuros de hierro (pirita). La evolución mineralógica propuesta consistiría, por un lado, en la transformación de monosulfuros de hierro (mackinavita, FeS, y greigita, Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) en pirita, bien por la adición de azufre, bien por la pérdida de iones. Por otro lado, la pirita puede llegar a experimentar procesos de oxidación mediante la transformación pseudomórfica a szomolnokita (FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), posterior oxidación a lepidocrocita (α-FeO(OH)), obteniéndose, finalmente, goethita (γ-FeO(OH)).

## EVOLUCIÓN TEXTURAL

Las principales texturas observadas consisten en cristales de diferentes morfologías (irregulares, subesféricos, subeuhedrales y euhedrales) con presencia de microcristales en el interior en muchas de ellas. La

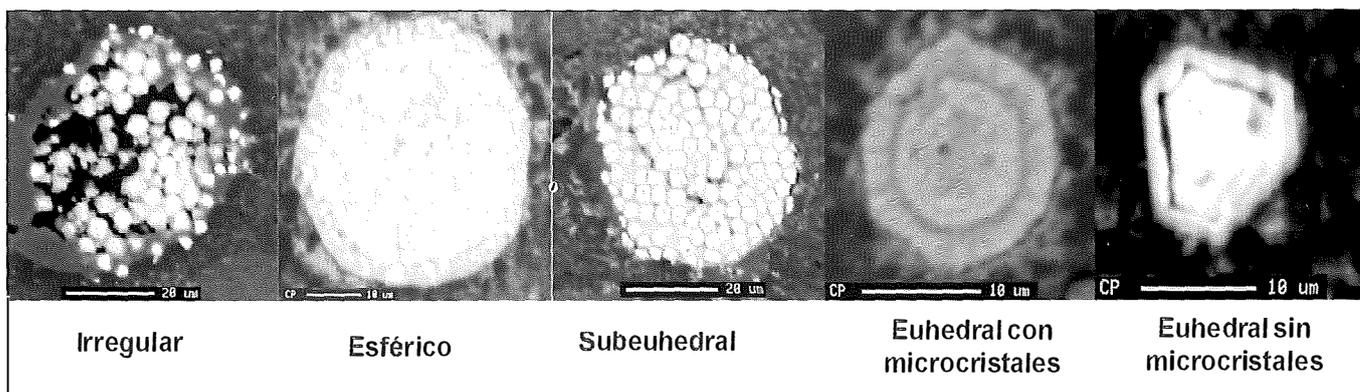


FIGURA 1. Imágenes de framboides con la secuencia propuesta de evolución textural.

evolución textural propuesta puede simplificarse en los siguientes estadios:

- Crecimiento de microcristales y amalgamación en agrupaciones tipo framboide. Este primer estadio estaría representado por texturas irregulares y el posterior desarrollo de texturas subsféricas.
- Agrupación y/o particularización de framboides con formación de texturas multi-framboidales.
- Desarrollo de hábitos cúbicos, octaédricos y/o piritoédricos. Este estadio se correspondería con texturas subeuhedrales, desarrollo de caras y comienzo de diferenciación de la materia orgánica en forma de inclusiones en el interior de los microcristales.
- Homogeneización de microcristales en cristales de mayor tamaño, desde el centro al borde del framboide, con desarrollo, en algunos casos, de texturas en forma de cristales alargados en la parte externa, que recuerdan a marcasita, y pérdida paulatina de la textura framboidal en el interior del agregado. Este estadio se corresponde con texturas euhedrales con microcristales en su interior.
- Finalmente, se forman cristales euhedrales con pérdida total de la textura framboidal con expulsión de la materia orgánica que ocupa los intersticios de los framboides, aunque, en algunos casos, se llegan a formar inclusiones en capas paralelas a las caras externas del cristal. Este último estadio, se corresponde con las texturas euhedrales sin microcristales en su interior.

En resumen, durante la evolución textural (ver Fig. 1) se produce un aumento del tamaño de los microcristales, desarrollo de caras externas (Martínez-Frías et al., 1997) y expulsión de materia orgánica, minerales de la arcilla y carbonatos de grano fino presentes en los huecos que se forman entre los microcristales en el interior de los framboides. Además, en algunos casos, se puede producir recrecimiento en forma de cristales alargados en la parte externa de los framboides lo que se traduce en hábitos que recuerdan a marcasita, sobretudo cuan-

do se llega al estadio de framboides euhedrales con microcristales en el interior.

## EVOLUCIÓN GEOQUÍMICA

En los análisis químicos, de elementos principales, realizados en óxidos/hidróxidos de hierro destaca el alto contenido en magnesio, calcio, sílice, aluminio y fósforo. En cuanto a elementos traza, destaca el alto contenido en arsénico, frente a bajos contenidos en titanio. Los contenidos en cobalto, níquel y molibdeno son relativamente altos, mientras que los contenidos en cobre y zinc son relativamente bajos.

El pequeño tamaño de grano de los minerales precipitados por la acción bacteriana les confiere una alta superficie de reacción, lo que permite a estos minerales actuar como adsorbentes secundarios de cationes y aniones inorgánicos disueltos, y posiblemente incluso de compuestos orgánicos (bacterias muertas y vivas incrustadas con materiales de grano fino, incluyendo óxidos de hierro y manganeso y minerales de la arcilla). Esta es una de las principales razones propuestas para el enriquecimiento observado en determinados elementos principales y traza en las mineralizaciones de hierro estudiadas.

Por un lado, los altos contenidos en magnesio y calcio podrían atribuirse a la presencia de carbonatos de grano fino (micrita) en el interior de los framboides, mientras que los altos contenidos en silicio y aluminio se explicarían, también, por la presencia de minerales de la arcilla incorporados a las mineralizaciones framboidales durante el proceso de evolución textural. El alto contenido en fósforo estaría asociado a la materia orgánica.

En cuanto a los elementos traza, el enriquecimiento en níquel, cobalto y arsénico se explicaría por las sustituciones de níquel y cobalto por hierro, y por otro lado, del arsénico por azufre en cristales de pirita. El alto contenido observado en molibdeno se atribuiría a la presencia de materia orgánica durante el proceso de precipitación de monosulfuros de hierro.

## CONCLUSIONES

El estudio de los procesos de biomineralización bajo condiciones extremas proporciona nuevas vías de investigación que pueden ser aplicadas en la interpretación y modelización de sistemas terrestres antiguos, y tiene además importantes implicaciones astrobiológicas. En el caso del Golfo de Cádiz, existe una estrecha relación entre condiciones extremas y emisión de fluidos ricos en hidrocarburos, lo que representa un ecosistema extremófilo singular que puede ser utilizado como análogo de uno de los paleo-ambientes donde surgieron y/o evolucionaron las primeras formas de vida.

## REFERENCIAS

- Díaz-del-Río, V., Somoza, L., Martínez-Frías, J., Mata, M.P., Delgado, A., Hernández-Molina, F.J., Lunar, R., Martín-Rubí, J.A., Maestro, A., Fernández-Puga, M.C., León, R., Llave, E., Medialdea, T. y Vázquez, J.T. (2003). *Marine Geology*, 195, 177-200.
- Hinrichs, K.-U. y Boetius, A. (2002) En: "Ocean Margin Systems", G. Wefer, D. Billett, D. Hebbeln, B.B. Jørgensen, M. Schlüter y T.C.E. van Weering, eds. Springer-Verlag, Berlin, 457-477.
- Martínez-Frías, J., Navarro, A. y Lunar, R. (1997). *Neues Jb. Miner. Mh.*, 4-97, 175-184.

# Possível mistura de fluidos na génese das esmeraldas de Monte Santo do Tocantins (Amazónia, Brasil)

A. MOURA

*Dep. Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto & Centro de Geologia Univ. Porto, Portugal*

## INTRODUÇÃO

As esmeraldas de Monte Santo (estado de Tocantins, Brasil) foram descobertas em fevereiro de 1997, num vale muito largo situado a cerca de 30 km da cidade de Paraíso do Tocantins. Os garimpos distribuem-se por três sítios numa extensão de 3 km. A esmeralda ocorre, em conjunto com quartzo, no seio de xistos ricos em mica negra não sendo conhecidos apófises graníticas nos locais dos garimpos (César Mendes e Ferreira, 1998).

Este trabalho pretende dar uma interpretação para a génese destas esmeraldas, com base, principalmente, nas características físico-químicas das inclusões fluidas que se podem observar na esmeralda e no quartzo associado.

## GEOLOGIA REGIONAL (César Mendes e Ferreira, 1998)

A área pertence à faixa tectónica Paraguaia - Araguaia que se estende por cerca de 500 km numa direcção norte-sul, e que é limitada a leste pela bacia do Maranhão e pelo maciço Mediano Goiano, e a oeste pelo cratão Amazónico. A geologia no local é bastante variada, predominando no entanto dois tipos de formações: 1- Formação de Xambióa, do Proterozóico médio, constituída por rochas máficas e ultramáficas (anfíbolitos, xistos anfibólicos, esteatitos, talco xistos e serpentinitos) e, 2- Série do Monte Santo constituída por um sienito nefelínico gnaissico. A um pouco menos de 30 km para NE, foram explorados pegmatitos com berilo industrial e água marinha, pertencentes ao granito de Santa Luzia (Proterozóico superior).

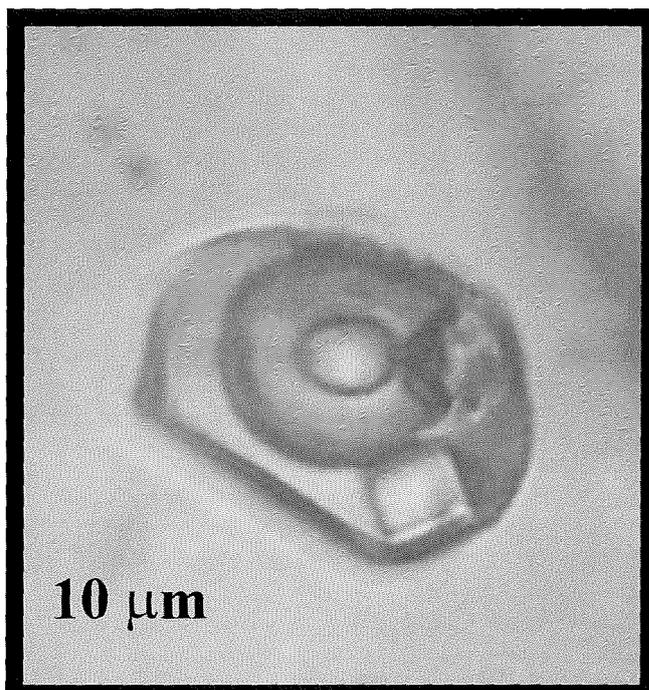
## BREVE STATE-OF-THE-ART SOBRE A GÉNESE DE ESMERALDAS

Em geral a génese de esmeraldas pode ser enquadrada num dos seguintes tipos: 1- pegmatitos, 2- metamórfica, 3- salmouras evaporíticas. Em qualquer dos casos os elementos cromóforos (Cr e V) provêm do encaixan-

te; o berílio é de origem magmática «certa» apenas no primeiro caso, podendo ser magmático ou metamórfico (*senso lato*) nos dois outros casos. O calor necessário à circulação dos fluidos é magmático no primeiro caso, metamórfico no segundo e termo-químico no terceiro.

## PETROGRAFIA DAS INCLUSÕES E TIPO DE FLUIDOS

A esmeralda apresenta-se intercrescida com quartzo facto que sugere uma deposição síncrona, ou não muito afastada no tempo. As inclusões fluidas, em geral, podem ser consideradas primárias, isto é, contemporâneas da cristalização dos minerais onde se encontram. São dois os tipos de fluidos observados na esmeralda: Tipo 1- fluidos aquocarbónicos hipersalinos (normalmente com mais de um mineral-filho); Tipo 2- fluidos aquocarbónicos de salinidade baixa (sem minerais-filhos). No quartzo o fluido (Tipo 3) é



*Inclusão fluída do tipo 1, observada na esmeralda.*

bastante homogêneo e do tipo aquoso hipersalino com um mineral-filho (supostamente halite) de dimensão idêntica à fase gasosa, correspondendo a cerca de 10 % do volume da inclusão. Os fluidos na esmeralda tem um fase gasosa entre 40 e 90 % em volume. Coelho (2004) analisou várias dezenas de inclusões fluidas, tendo observado na esmeralda temperaturas de homogeneização na gama 240°, > 600 °C, com moda no intervalo 500-550 °C. As temperaturas de dissolução dos sólidos variaram entre 160° e > 600 °C, traduzindo, de acordo com a fórmula de Sterner et al. (1988) salinidades entre 30 e > 60 % em peso eq. NaCl; contudo a grande maioria das inclusões (do tipo 1) tem salinidades entre 30 e 50 %.

Análises Raman efectuadas nos minerais filhos e na fases gasosa de inclusões seleccionadas foram gentilmente realizadas por Y. Vapnik da Ben-Gurion University (Israel). Este autor identificou calcite com Mg, aragonite e magnesite. Relativamente à composição gasosa foi confirmado a predominância de CO<sub>2</sub> com ocasionais vestígios de N<sub>2</sub> em raras inclusões.

## HIPÓTESES GENÉTICAS

Cline & Bodnar (1990) e Bodnar (1992) descrevem, a partir de dados teóricos e experimentais, a variação de salinidade de um fluido exsolvido de um magma, assemelhado ao sistema albite-H<sub>2</sub>O-NaCl, como fortemente dependente da pressão. Concluem que se P < 130 MPa, o fluido inicial tem uma baixa salinidade, que vai aumentando até ao final da cristalização; quando a percentagem de cristalização do *melt* chega a ~ 90 %, a salinidade do fluido remanescente aumenta exponencialmente, de modo que o fluido final pode atingir salinidades muito altas (> 50%wt.). A água exsolvida pode, ainda, sofrer imiscibilidade se P < 160 MPa, sendo este outro mecanismo para a formação de salmouras, a partir de águas magmáticas.

Alguns investigadores (e.g. Crawford et al., 1979a,b; Guha et al., 1979; Bennett & Barker, 1992; Barker, 1995; Murphy & Roberts, 1997) têm descrito fluidos hipersalinos no metamorfismo orogénico. Em geral, há duas proveniências possíveis para as composições destes fluidos (ricos em Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e, possivelmente, também em Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>): 1- lixiviação de formações ricas nestes elementos (em particular, evaporitos, calcários e, por vezes, argilitos); 2- reacções de re-hidratação formando minerais com água na sua constituição (ex. clorites), levando a que o fluido «residual» fique enriquecido em iões.

## CONCLUSÕES

A hipótese que se nos afigura mais provável para a formação destas esmeraldas é a mistura de um fluido silicatado hipersalino, com berílio, a temperaturas, em geral de ~ 500 ° ± 50 °C, de provável origem magmática, com fluidos metamórficos ricos em CO<sub>2</sub> e em Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, V<sup>5+</sup>. Estes iões terão sido remobilizados das litologias do encaixante, pela percolação de fluidos aquocarbónicos do metamorfismo progradante, gerados em níveis inferiores. A grande variação no conteúdo em minerais filhos reflectirá o grau de remobilização (sobretudo de Ca e Mg) do encaixante. Os fluidos do tipo 2 análogos aos descritos em Diamond (2001) serão relíquias dos fluidos metamórficos mais «puros». A ausência de CO<sub>2</sub> nos fluidos do quartzo, as altas temperaturas, em conjunto com uma salinidade elevada e unicamente composta por NaCl é compatível de uma origem magmática. A existência de explorações de berilo a menos de 30 km sugere que o aporte de berílio possa ter sido o mesmo, e que a formação das esmeraldas tenha ocorrido devido a um encaixante local com quimismo favorável.

## AGRADECIMENTOS

Ao colega E. Correia, pela cedência do material de estudo e a Y. Vapnik pelas análises Raman.

## REFERÊNCIAS

- Barker, A., (1995). *J. Metamorphic Geol.*, 13: 737-750.  
 Bennett, D. & Barker, A., (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 81-95.  
 Bodnar, R., (1992). PACROFI IV, 21-25 May, Program & Abstracts, p. 108-111. University of California, USA.  
 César Mendes e Ferreira, (1998). *Rev. Escola de Minas*, 51, (2), 30-45.  
 Cline, J. & Bodnar, R. (1990). PACROFI III, 20-22 May, Program & Abstracts, p.17. University of Toronto, Canada.  
 Coelho, A. (2004). Relatório de 5º ano de estágio profissionalizante. D. G. Fac. Ciências, Universidade do Porto.  
 Crawford, M.L., Filer, J. & Wood, C., (1979a). *Bull. Minér.*, 102: 562-568.  
 Crawford, M.L., Kraus, D. & Hollister, L., (1979b). *Amer. J. Sci.*, 279: 1135-1159.  
 Diamond, L., (2001). *Lithos*, 55, 69-100.  
 Guha, J., Leroy, J. & Guha, D., (1979). *Bull. Minér.*, 102, 569-576.  
 Murphy, P. & Roberts, S., (1997). *Mineralium Deposita*, 32, 459-474.  
 Sterner, S., Hall, D. & Bodnar, R., (1988). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 989-1006.

# Procesos y factores de deterioro en fuentes y pilares de La Alhambra (Granada, Spain). Intervenciones de restauración

C. NAVARRETE-AGUILERA (1), M.J. DOMENE-RUIZ (2), C. CARDELL-FERNÁNDEZ (3)

(1) Museo de Bellas Artes de Granada. Consejería de Cultura. Junta de Andalucía. España.

(2) Patronato de la Alhambra y Generalife. Granada. España.

(3) Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Fuentenueva s/n. Granada 18002. Universidad de Granada. España.

## INTRODUCCIÓN

El Patronato de la Alhambra y Generalife, a través de su Departamento de Restauración, puso en marcha en la década de 1990 un plan piloto de intervención en fuentes y pilares de palacios y jardines del monumento. El fin era su preservación frente al deterioro originado por formación de costras, depósito de lodos y proliferación de algas. El complejo sistema de distribución y exhibición del agua en fuentes, pilares y surtidores constituye una parte indisoluble del concepto estético-arquitectónico de la Alhambra. El agua, además de abastecer estos elementos ornamentales, nutre la abundante flora y fauna piscícola de jardines, estanques y bosques, por lo que el programa de conservación presentaba una dificultad adicional: preservar la composición del agua como fuente de vida.

En este trabajo se presentan los estudios previos que permitieron adoptar las medidas adecuadas de intervención en fuentes y pilares, así como los métodos concretos de eliminación de costras y microalgas. Dichos estudios consistieron en la caracterización del agua (composición química, contaminantes, etc.) y el control diario de su temperatura y pH.

Se intervinieron un total de sesenta y dos fuentes, pilares y canalillas localizados en los Palacios Nazaríes, la Alcazaba y los jardines del Partal, Generalife y paseos. Algunas de las fuentes son de gran interés histórico-artístico, como el caso de la fuente del Patio de los Leones y la fuente del Patio de Lindaraja.

## EL DETERIORO: AGENTES, MATERIALES Y PRODUCTOS

El agua que abastece a la Alhambra y el Generalife procede del río Darro. Desde una presa situada en el cortijo «Jesús del Valle» en las cercanías, el agua se canaliza hasta una elevación denominada «La silla del Moro», y de aquí hacia el llamado Albercón de las Damas. De éste el agua pasa a otros dos: el de Torres Balbás y el de Prieto Moreno, que sirven de almacenaje

y para dotar de mayor presión a la red hidráulica del monumento. En 1993 se restauró el antiguo sistema de distribución mediante vasos comunicantes (Malpica-Cuello, 1991). Se trata de aguas bicarbonatadas cálcicas con bajo contenido en cloruro sódico y un pH medio de 8.1 (Castillo-Martín, 1986). Estudios recientes confirman que el agua además de contener lodos y barro en suspensión, posee una cantidad apreciable de contaminantes orgánicos procedentes de residuos urbanos vertidos a la presa, lo que explicaría el aumento creciente de formas de alteración, incluyendo las costras biogénicas (Vilches-Quero, 1998).

El principal material constructivo de fuentes y pilares es mármol blanco, de Macael en el caso de la fuente del Patio de los Leones (Galán y Martín-Pérez, 1989). No obstante existen algunas de ellas o elementos de las mismas elaborados con caliza microesparítica (e.g. taza inferior de la fuente del Patio de Lindaraja o fuste de la fuente del Patio de la Reja). Las costras carbonatadas constituyen la principal forma de alteración, comprobándose que su adherencia al material pétreo está condicionada por el modo en que el agua se desborda en el elemento ornamental. Así, allí donde la afluencia de agua es mayor —bordes de las tazas— la costra es más fina y dura. Por el contrario, en donde el agua gotea o queda estancada, la costra es más gruesa, porosa y blanda, siendo su eliminación más sencilla.

Estos desarrollos de costras carbonatadas se deben a factores de deterioro intrínsecos y extrínsecos. Entre los primeros destacar la composición química y textura del mármol y la caliza micrítica. La textura controla el comportamiento mecánico de estos materiales ante las variaciones ambientales diarias (T y HR), así como la accesibilidad del agua en su seno según el sistema poroso que posean. En cuanto a los factores extrínsecos, la influencia de la orientación geográfica y las horas de asoleo es decisiva en el desarrollo de costras biogénicas y la proliferación de algas, como es el caso de la fuente del Patio del Cuarto Dorado. Estas patologías no aparecen en las fuentes protegidas de la luz solar directa, por ejemplo las fuentes de la Sala de Dos Hermanas y la Sala

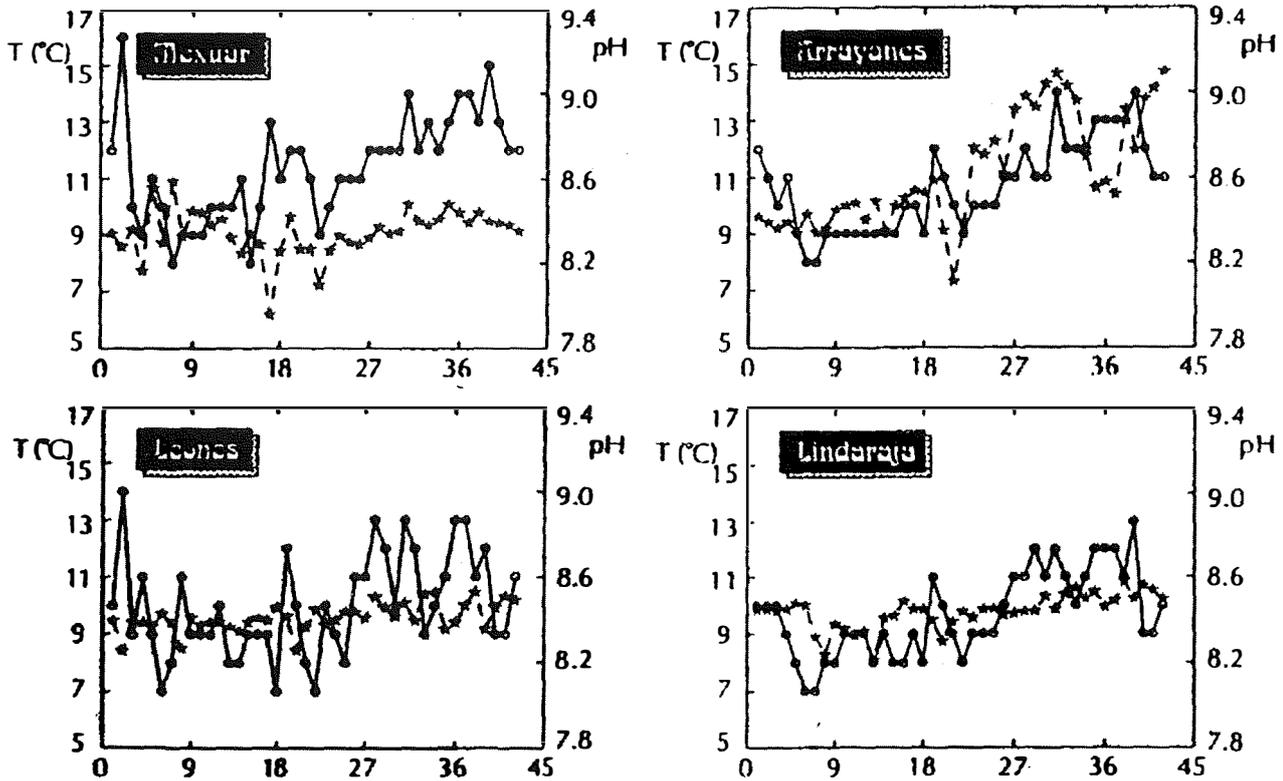


FIGURA 1. Variaciones de temperatura (círculos) y de pH (estrellas) medidos en las aguas de las fuentes de La Alhambra indicadas durante los meses de enero a marzo.

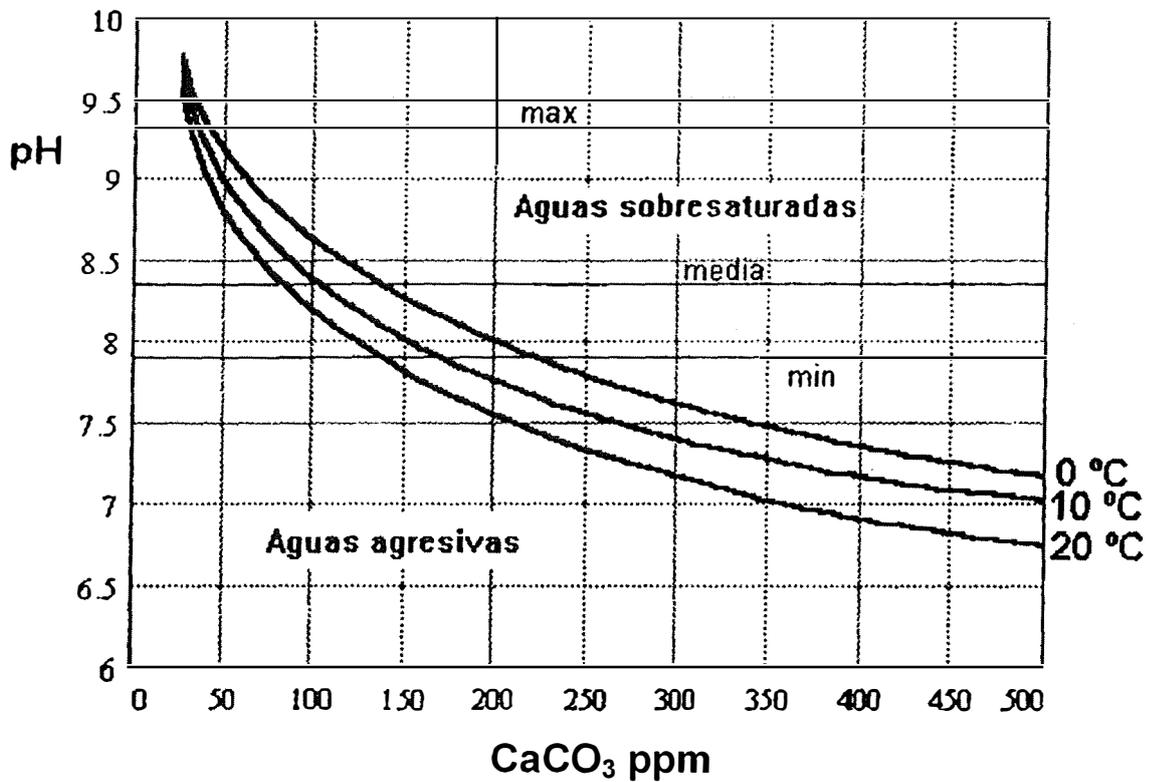


FIGURA 2. Curvas de saturación en equilibrio de CaCO<sub>3</sub> en el agua en función del pH, concentración de CaCO<sub>3</sub> y temperatura, y valores de pH máximos, mínimos y medios medidos en las fuentes de la Alhambra durante enero-marzo.

de Abencerrajes. En éstas además la costra es más fina y dura al no poseer capas alternas de costra carbonatada y costra biogénica. Los gradientes térmicos diarios localmente adquieren importancia en los leones de la fuente del Patio de los Leones, llegando a originar microfisuras por fatiga.

La costra carbonatada se origina por la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  por sobresaturación de la solución. Los procesos de disolución-precipitación de  $\text{CaCO}_3$  están condicionados fundamentalmente por el pH del agua y la concentración de iones carbonato o bicarbonato, que a su vez está determinada por la cantidad de  $\text{CO}_2$  de la atmósfera. Así, la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  incrementa rápidamente con el aumento de acidez del agua. La vegetación y la actividad biológica (e.g. descomposición de bacterias y microorganismos) proporcionan el  $\text{CO}_2$  extra necesario para que la disolución de  $\text{CaCO}_3$  tenga lugar, puesto que el ácido carbónico derivado del  $\text{CO}_2$  atmosférico no es suficiente. Por otra parte un descenso de temperatura favorece la disolución de  $\text{CaCO}_3$ . Por ello en este estudio se programó un control diario de las variaciones de temperatura y pH del agua en fuentes y pilares durante un periodo de 3 meses, cuyos valores se presentan en la figura 1.

En el gráfico de la figura 2 (en Winkler, 1973) se han proyectado las curvas de saturación en equilibrio de  $\text{CaCO}_3$  en el agua en función del pH, concentración de  $\text{CaCO}_3$  y temperatura. Además se han marcado los campos donde las soluciones son agresivas (disuelven  $\text{CaCO}_3$ ) y saturadas (precipitan  $\text{CaCO}_3$ ), así como los valores de pH máximos, mínimos y medios medidos en las fuentes del monumento (representados en la figura 1). Considerando la naturaleza bicarbonatada cálcica de las aguas, se comprueba que en condiciones próximas a la saturación, en fuentes y pilares del monumento se disolverá el carbonato cálcico de mármoles y calizas principalmente en los periodos nocturnos de invierno, y precipitará costra carbonatada sobre las mismas en los periodos restantes (especialmente en los días de verano).

## INTERVENCIONES

Considerando los resultados anteriores y tras ensayos de intervención a escala reducida en fuentes y pilares, se realizaron las siguientes operaciones de conservación diariamente: i) eliminación de sólidos en suspensión o depósitos (hojas, barros, lodos...), ii) eliminación de costras carbonatadas mediante medios mecánicos (micropercutores y bisturí), y iii) eliminación y control de materia biológica (algas y microfauna) mediante tratamiento con alguicidas. Para preservar la fauna de las albercas - cuyas aguas están en comunicación con el resto de fuentes y pilares - la concentración de alguicida empleado fue mínima. Para evitar una rápida adaptación de las algas al producto se utilizaron varios productos de manera alterna: solución de polímero catiónico de amonio cuaternario, cloruro de benzalconio, solución al 20% de cloruro de N-alquil-dimetil-bencilamonio, y mezcla del anterior y compuesto organometálico de estaño.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias a la colaboración del Patronato de la Alhambra y Generalife, y los Grupos de Investigación RNM 179 y RNM 325 de la Junta de Andalucía.

## REFERENCIAS

- Castillo-Martín, A. (1986). Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 658 pp. (inédito).
- Galán, E. y Martín-Pérez, A. (1989). Patronato de La Alhambra y Generalife, Granada.
- Malpica-Cuello, A. (1991). Cuadernos de la Alhambra, 27, 65-101.
- Vilches-Quero, A., (1998). Patronato de La Alhambra y Generalife, Granada.
- Winkler, E.M., (1973). Springer-Verlag, New York, 230 pp.

# Estudio mineralógico previo al proyecto de regeneración de una playa. Caso de Playa La Nea (Tenerife)

M. OVEJERO (1), J.M. NAVIDAD (2), C. DE LA FUENTE (2), I. QUERALT (1)

(1) Institut de Ciències de la Terra «Jaume Almera», C.S.I.C. c/ Solé i Sabarís, s/n, 08028-Barcelona

(2) Departament de Cristal·lografia, Mineralogía i Dipòsits minerals, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franqués, s/n, 08028-Barcelona

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, la regeneración de playas supone uno de los principales impactos ambientales que sufren nuestras costas. En la Isla de Tenerife abundan las playas naturales constituidas por diversas granulometrías de minerales máficos, y cuando se trata de regeneración, son frecuentes los vertidos de arenas importadas con mayoría de minerales leucocráticos para satisfacer objetivos lúdicos.

La regeneración de Playa La Nea, formada por arenas negras, utilizando arenas blancas, no sería el primer caso en Tenerife. Son muchos los ejemplos en los que se ha añadido arena blanca, como requisito exigido en gran medida, directa o indirectamente, por el turismo. Los resultados finales no han sido los deseados en algunos casos, pero en otros sí, como en la playa de Las Teresitas (Tenerife). Los problemas más frecuentes que se presentan frente a la regeneración de una playa son: los altos costes que supone la regeneración, conseguir una buena retención y estabilidad relativa de la arena una vez se ha adicionado la nueva arena sobre la original, y evitar los problemas de afectación de los fondos marinos.

La determinación precisa de la mineralogía y las propiedades físicas de los granos integrantes de los arenales costeros constituyen factores intrínsecos que condicionan la dinámica y movilidad de estos materiales. En este trabajo se estudia la mineralogía, granulometría, morfología, peso específico y comportamiento de las arenas negras originales que constituyen la playa. El peso específico medio es un parámetro de suma importancia, porque cualquier posible regeneración de la playa deberá realizarse con una arena de peso específico próximo al de la arena existente, pero a su vez suficientemente elevado como para impedir que los agentes de la dinámica litoral no la desplacen ni la hagan desaparecer.

La playa La Nea constituye la terminación litoral del barranco del mismo nombre, situado al NE de la Isla de Tenerife (Fig. 1). La playa se encuentra ubicada entre las poblaciones de Radazul y Boca Cangrejo, pertenecientes al municipio de El Rosario. Está orientada

y abierta al océano en dirección NW-SE y alcanza una longitud de unos 200 metros (Fig. 2). Se trata de una playa pedregosa que únicamente deja al descubierto, en bajamar, una zona arenosa que constituye el sustrato sobre el que asientan los cantos rodados más gruesos constituidos por rocas basálticas. El barranco de La Nea está compuesto por almagres y basaltos olivínicos escoriáceos junto con depósitos piroclásticos. Los principales procesos de la dinámica litoral que se dan en la Playa La Nea y que se asocian sobretudo al oleaje, son la abrasión y la erosión costera. La playa está afectada por dos tipos de corrientes: corrientes mareales y corrientes asociadas al oleaje. El rango mareal en Playa La Nea está entre dos y cuatro metros, por lo que se considera un rango mesomareal.

## METODOLOGÍA

Para la realización de este trabajo se realizó un muestreo representativo en las arenas de la playa de La Nea y se recogieron diversas muestras en bajamar sobre la franja arenosa de la playa de 500 g de peso aprox. cada una. Para el análisis mineralógico, se han utilizado dos métodos básicos: difractometría de rayos X y estudio petrográfico mediante microscopía óptica.

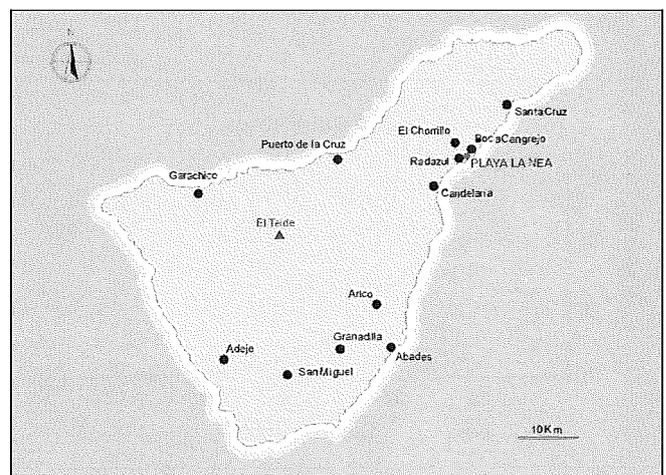


FIGURA 1. Localización de playa La Nea (Tenerife).



FIGURA 2. Vista panorámica de playa La Nea.

Para la difracción se ha utilizado un difractor de polvo Bruker/AXS modelo D-5000, disponible en el Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera del CSIC. El estudio microscópico se ha realizado mediante un microscopio petrográfico Carl Zeiss, modelo Jena, disponible en el Dpto. de Cristalografía de la Universidad de Barcelona. Previamente, para poder obtener láminas delgadas, las muestras han sido incluidas en resina para darles consistencia. El tamaño de grano se ha determinado mediante análisis granulométricos construyendo las curvas de distribución y acumulativas, y por último se determinó el peso específico medio de las arenas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por difracción de rayos X determina la presencia de los siguientes minerales: anortosita, albita, diópsido y hematites. Existe una gran uniformidad en el contenido mineralógico de todas las muestras, ya que la removilización ocasionada por el oleaje, hace que los sedimentos se mezclen homogéneamente.

El análisis petrográfico confirma la presencia de los minerales citados y con las morfologías propias de los granos de un sedimento litoral relativamente reciente, ya que están poco rodados. Además, se detecta la pre-

sencia de olivino. Entre los componentes que forman la arena es destacable la presencia de granos minerales constituidos por aglomerados de partículas unidas mediante una matriz vítrea correspondientes a fragmentos de rocas volcánicas. No se detectó la presencia de bioclastos por lo que el origen de las arenas está relacionado únicamente con los materiales rocosos del barranco de La Nea.

El tamaño de grano es muy heterogéneo en las distintas muestras. Todos ellos son de colores oscuros predominando el negro y el pardo-rojizo intenso. Generalmente los granos están poco rodados, aunque el grado de rodadura varía de unos granos a otros, de manera que es mucho más acusado en los granos compuestos, ya que el cementante de los granos es vidrio, material de dureza inferior a la de los granos que cementa.

Las curvas de distribución y acumulativas realizadas nos muestran que predominan los tamaños más gruesos y que existe un elevado grado de heterogeneidad en el tamaño de grano (Fig. 3). Esto puede atribuirse a la proximidad de la desembocadura del barranco de La Nea, justo en el centro de la playa, y a las pequeñas dimensiones de esta playa de carácter pedregoso. No obstante en aquellas muestras donde el material es más fino, el tamaño de grano llega a ser más similar. El peso específico medio obtenido de las muestras analizadas es de 1,53 g/cm<sup>3</sup>.

## CONCLUSIONES

Los sedimentos estudiados de playa La Nea están formados por arenas negras de granulometría gruesa y con carácter heterogéneo muy marcado. Mineralógicamente están compuestas por anortosita, diópsido, albita, hematites y olivino. El origen de estas arenas es el transporte y acumulación, a lo largo de la línea de costa, de restos meteorizados de las rocas que forman el barranco de La Nea. Se trata de un sedimento relativamente joven, hecho que se evidencia en que generalmente los granos están poco rodados y presentan morfologías angulosas. La analítica efectuada sobre el peso específico medio nos determina que para cualquier proyecto de regeneración de la playa que se realice me-

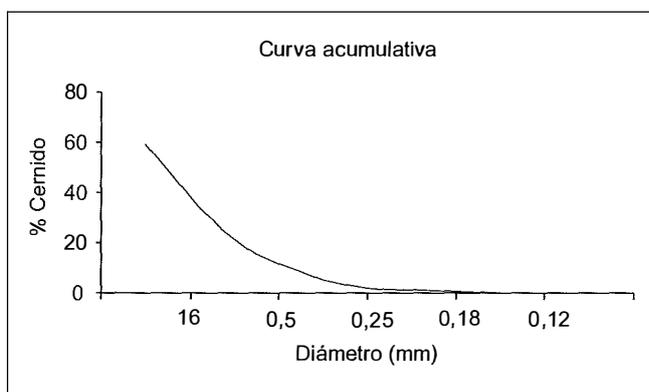
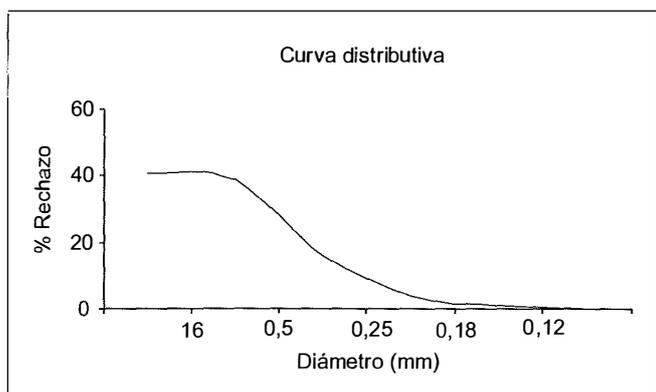


FIGURA 3. Curvas distributiva y acumulativa de una muestra de arena de playa La Nea.

diante un vertido de arenas leucocráticas debe hacerse con arenas de un peso específico próximo al obtenido, puesto que éste cuenta con una acreditada estabilidad frente a los agentes de dinámica litoral, pero a su vez debe ser ligeramente inferior para que la arena original subyacente no llegue a aflorar.

## REFERENCIAS

- Adams, A.E., Guilford, C., Mackenzie, W.S. (1994). Atlas of sedimentary rocks under the microscope. Ed. Longman, Harlow. 104 p.
- Fuster, J.M., Hernández, A., Muñoz, M., Rodríguez y García, L. (1968). Geología y volcanología de las Islas Canarias. Instituto Lucas Mallada. CSIC, Madrid. 243 p.
- Martínez, J. (1997). Procesos y efectos geodinámicos marino-costeros. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Las Palmas de Gran Canaria. 214 p.
- Serra, J. (1997). Dinámica y regeneración de playas. Gestión del litoral. En: Geología costera. Algunos aspectos metodológicos y ejemplos locales. Ed Pendon-J.G. Universidad de Huelva, 201-216.
- Travería-Cros, A. y de la Fuente-Cullell, C. (1968). Acta Geológica Hispánica, 3, 64-66.

# Caracterización microestructural de caolinita y gresificación de cuerpos cerámicos

P. PARDO (1), C. GARCÍA-PORTILLO (2), J. DE LA TORRE (3), J.M. AMIGO (1), J. BASTIDA (1)

(1) Universidad de Valencia. Dto. Geología. C/ Dr. Moliner, 50. 46100 Burjasot (Valencia)

(2) Escuela Superior de Cerámica de Manises. C/ Ceramista Alfons Blat, 22, 45940 Manises (Valencia)

(3) Universidad de Valencia. Dto. Ingeniería Química. C/ Dr. Moliner, 50. 46100 Burjasot (Valencia)

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVO

Las materias primas ricas en caolinita son ampliamente utilizadas industrialmente; Konta (1995), resume un estudio sobre dichas aplicaciones, que incluyen cargas (en papel, cauchos, plásticos), cerámicas (incluyendo refractarios, cementos especiales y fabricación de fibras de vidrio y sialones) catalíticas (en la industria química, principalmente caolinita activada) y otras (tintes, pinturas, adhesivos adsorbentes). Esta amplia gama de aplicaciones depende tanto de las características propias de los materiales caoliníticos como de aquellas que afectan o bien al proceso de tratamiento o a las propiedades del producto final elaborado.

El objetivo de este trabajo es estudiar la influencia de las características de materias primas caoliníticas y en especial de la microestructura de la caolinita, en las propiedades de productos cerámicos gresificados elaborados con dichos materiales como única materia prima.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado 13 materias primas caoliníticas de amplio uso industrial y acusada homogeneidad composicional, ampliamente utilizadas en el clúster cerámico de Manises.

Se realiza la caracterización granulométrica mediante difracción láser, el análisis químico de elementos mayores, mediante fluorescencia de rayos X, el análisis mineralógico por difracción de rayos X de polvo, técnica que se utilizó asimismo para el análisis microestructural de la caolinita.

Las propiedades tecnológicas en cocido evaluadas fueron absorción de agua, contracción (según la norma UNE-EN ISO 10545-3) y densidad aparente, conforme al procedimiento descrito en Amorós et al., 1998.

Mediante difracción de rayos X de polvo se determinaron las composiciones mineralógicas y se efectuaron asimismo determinaciones microestructurales en caolinita. Para la identificación de los filosilicatos y el

TABLA I. Caracterización química, mineralógica y granulométrica de los materiales estudiados

|    | Análisis Químico (%) |                                |                                |                  |      |      |                  |                   |       | Análisis Mineralógico (%) |      |     |     | Análisis Granulométrico |        |
|----|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|-------|---------------------------|------|-----|-----|-------------------------|--------|
|    | SiO <sub>2</sub>     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | P.F.  | Q                         | K    | I   | Fd  | %<2 μm                  | %<6 μm |
| 1  | 49                   | 31                             | 1.2                            | 0.9              | 0.2  | 0.3  | 2.1              | 0.3               | 14.5  | 42                        | 53.5 | 2.2 | 2.3 | 29.8                    | 67.7   |
| 2  | 50.5                 | 32.9                           | 1.6                            | 1.5              | 0.3  | 0.3  | 0.7              | 0.2               | 13    | 49.7                      | 45.8 | 1.5 | 3   | 29.9                    | 64.2   |
| 3  | 50                   | 32.9                           | 1.2                            | 1                | 0.2  | 0.3  | 1.6              | 0.2               | 12.6  | 81.3                      | 12.5 | 1.1 | 5.1 | 31                      | 66.5   |
| 4  | 54.1                 | 30.8                           | 1                              | 1.2              | 0.2  | 0.3  | 2.2              | 0.1               | 10.2  | 69                        | 26.6 | 1.7 | 2.6 | 33.1                    | 71.7   |
| 5  | 48                   | 37                             | 0.7                            | 0.02             | 0.07 | 0.3  | 1.7              | 0.1               | 12.5  | 48.9                      | 45.6 | 0.7 | 4.7 | 20.4                    | 58.1   |
| 6  | 67.68                | 21                             | 0.21                           | 0.23             | 0.2  | 0.24 | 3.67             | 0.1               | 6.51  | 15.2                      | 81.7 | 0.9 | 2.2 | 22.9                    | 44.7   |
| 7  | 50.34                | 35.89                          | 0.35                           | 0.13             | 0.12 | 0.14 | 0.47             | 0.01              | 12.45 | 4.4                       | 90.2 | 2.6 | 2.7 | 9                       | 31.9   |
| 8  | 47.62                | 38.2                           | 0.5                            | 0.11             | 0.07 | 0.06 | 0.6              | 0.04              | 12.8  | 38.8                      | 49.3 | 2.1 | 9.9 | 18.4                    | 55.5   |
| 9  | 55.12                | 31.37                          | 0.63                           | 0.23             | 0.11 | 0.16 | 0.36             | 0.07              | 11.61 | 10.9                      | 86.6 | 0.8 | 1.7 | 20.8                    | 51     |
| 10 | 47.5                 | 38.2                           | 0.45                           | 0.11             | 0.07 | 0.05 | 0.55             | 0.05              | 13    | 5.6                       | 93.2 | 0.8 | 0.4 | 16.5                    | 48.3   |
| 11 | 48.4                 | 37.5                           | 0.48                           | 0.13             | 0.09 | 0.06 | 0.7              | 0.05              | 12.58 | 8.9                       | 87.8 | 0.9 | 2.4 | 14.4                    | 41.5   |
| 12 | 49.8                 | 36                             | 0.58                           | 0                | 0.18 | 0.1  | 1.08             | 0.05              | 11.98 | 24.3                      | 71   | 2.4 | 2.3 | 15.3                    | 46.8   |
| 13 | 52.3                 | 33.9                           | 0.76                           | 0.2              | 0.24 | -    | 0.45             | 0.1               | 11.4  | 42.8                      | 53.7 | 1.8 | 1.7 | 19.8                    | 49.2   |

análisis semicuantitativo se emplearon los métodos de Warshaw y Roy (1961) y Davis y Smith (1989). El método de análisis microestructural utilizado fue el de la función de Voigt, (Langford, 1978). Para establecer relaciones entre las características composicionales y las propiedades en cocido se ha practicado un análisis estadístico de correlaciones bivariadas.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los datos de composición química, mineralógica y granulométrica se resumen en la Tabla I. Los valores las propiedades tecnológicas evaluadas se muestran en la Tabla II. En la Tabla III se presentan los valores de tamaño de cristalito y de deformaciones de red.

Se observan correlaciones elevadas entre los contenidos en fracciones inferiores a 6 y 2 µm y la densidad aparente y la absorción de agua, directas en el primer caso e inversas para la absorción. Se aprecia también una correlación negativa significativa entre el tamaño de cristalito y la densidad aparente; y positiva entre el tamaño de cristalito y la absorción de agua. Estos

TABLA II. Propiedades en cocido de los materiales

|    | Contracción<br>1200°C (%) | Dens. Ap.<br>1200°C (g/cm³) | Abs. Agua<br>1200°C (%) |
|----|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 1  | 7.6                       | 2.04                        | -                       |
| 2  | 1.53                      | 2.01                        | 7.5                     |
| 3  | 10.36                     | 2.13                        | 0.19                    |
| 4  | 9.96                      | 2.13                        | 0.23                    |
| 5  | 8.89                      | 2.02                        | 5.13                    |
| 6  | 7.6                       | 1.66                        | 19.23                   |
| 7  | 7.5                       | 1.52                        | 25.27                   |
| 8  | 3.82                      | 1.81                        | 15.94                   |
| 9  | 7.64                      | 2.03                        | 8.63                    |
| 10 | 4.1                       | 1.6                         | 23.09                   |
| 11 | 3                         | 1.51                        | 22.25                   |
| 12 | 5.2                       | 1.71                        | 21.49                   |
| 13 | 6.74                      | 1.89                        | 10.49                   |

TABLA III. Análisis microestructural de los materiales. (<Dv>, tamaño de cristalito; e, deformaciones de red)

|    | Análisis microestructural |        |
|----|---------------------------|--------|
|    | <Dv> (Å)                  | e      |
| a1 | 232.6                     | 0.0052 |
| a2 | 216.1                     | 0.0057 |
| a3 | 161.9                     | 0.0084 |
| a4 | 230.6                     | 0.0053 |
| k1 | 313.4                     | 0.0030 |
| k2 | 267.5                     | 0.0040 |
| k3 | 295.9                     | 0.0035 |
| k4 | 272.0                     | 0.0039 |
| k5 | 279.7                     | 0.0038 |
| k6 | 275.4                     | 0.0040 |
| k7 | 271.4                     | 0.0041 |
| k8 | 280.2                     | 0.0036 |
| k9 | 258.1                     | 0.0044 |

hechos pueden interpretarse en el sentido de que en el conjunto considerado, las muestras cuya caolinita presenta menor tamaño de cristalito presentan mayor gresificación (disminución de porosidad o aumento de densidad aparente) a una temperatura dada.

## REFERENCIAS

- AENOR, Norma Española UNE-EN ISO 10545-3. «Baldosas cerámicas Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente y de la densidad aparente».
- Amorós J.L, Sánchez E., García-Ten J., Sanz V., Monzó M. (1998). «Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas». Instituto de Tecnología Cerámica-AICE,, Castellón, 178 pp.
- Davis B.L., Smith D. (1989). Powder Diffr. 3, 201-205.
- Davis B.L., Smith D. (1989). Powder Diffr. 4, 206-209.
- Konta J. (1995). Appl. Clay Sci. 10, 275-335.
- Langford J.I. (1978). J. Appl. Crystallogr. 11, 50-55.
- Warshall, C., Roy R. (1961). Geol. Soc. Am. Bull. 72, 1455-1492.

# Procesos de atenuación de la oxidación de sulfuros en residuos mineros de la Faja Pirítica Ibérica

R. PÉREZ-LÓPEZ (1), J. CAMA (2), J.M. NIETO (1), C. AYORA (2), G.R. ALMODÓVAR (1)

(1) Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Huelva 21071

(2) Instituto de Ciencias de la Tierra «Jaume Almera» (CSIC). Lluís Solé i Sabarís s/n, Barcelona 08028

## INTRODUCCIÓN

En residuos mineros ricos en sulfuros, la oxidación de pirita y del resto de sulfuros metálicos origina un drenaje extremadamente ácido de elevadas concentraciones de sulfato, hierro y otros metales pesados, denominado Drenaje Ácido de Mina (AMD). El tratamiento más común para prevenir la producción de AMD es la adición de sustancias alcalinas a este tipo de residuo. A medida que el pH aumenta, el hierro férrico liberado en solución por la disolución de pirita precipita. Este proceso produce la atenuación de los procesos de oxidación mediante dos mecanismos: (1) la disminución del contenido de Fe(III) en solución, que es el principal agente oxidante en residuos mineros (Singer y Stumm, 1970) y (2) el revestimiento de los granos de pirita por precipitación de hidróxido férrico (i.e. microencapsulación; Evangelou, 1995). En este trabajo, a partir de los resultados obtenidos mediante experimentos de laboratorio, se muestra la eficacia de la utilización de cenizas volantes (residuo alcalino procedente de la combustión del carbón) en los procesos de atenuación de la oxidación de residuos piríticos.

## MATERIALES

En los experimentos se ha utilizado dos materiales químicamente distintos: lodo pirítico y cenizas volantes. El lodo pirítico procede de una balsa de lodos situada en Cueva de la Mora (Faja Pirítica Ibérica). Es un residuo potencialmente productor de acidez y se caracteriza porque está constituido fundamentalmente por pirita (71.6%) y otros sulfuros metálicos como calcopirita (0.2%), galena (0.9%), arsenopirita (0.2%) y esfalerita (0.2%). El tamaño medio de partícula es de 25  $\mu\text{m}$  y la superficie específica es de  $1.44 \pm 0.035 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Las cenizas volantes son un residuo neutralizador de acidez. Proceden de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz) y están constituidas por vidrio (69.4 %), mullita (20.8 %), cuarzo (4.5 %), portlandita (4.1 %) y anhidrita (4.3 %), y se caracterizan por presentar un elevado contenido en álcalis (5.3% CaO), y un elevado potencial de neutralización.

## DISEÑO EXPERIMENTAL

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos: experimentos de flujo continuo y columnas saturadas. El diseño experimental consistió en hacer circular agua desde un reservorio (solución inicial) a través del material del reactor o columna con una velocidad de flujo constante ( $0.050 \pm 0.005 \text{ ml/min}$ ), controlada con una bomba peristáltica. Las soluciones de salida se recogieron cada 24 h.

### Experimentos de flujo continuo

La cinética de disolución del lodo pirítico a pH básico se ha investigado mediante experimentos de flujo continuo. El experimento se realizó en un reactor de metacrilato de 40  $\text{cm}^3$  de volumen en el que se coloca aproximadamente 1 g de lodo pirítico. Para simular la oxidación del lodo pirítico a pH básico la solución de entrada se preparó con un pH de 9 con agua Millipore MQ (18.2 M $\Omega$ ), tetraborato sódico decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) y ácido clorhídrico (HCl). Se realizaron dos ensayos, uno agitado magnéticamente y el otro sin agitación.

En el experimento de flujo continuo, la velocidad de disolución del lodo pirítico,  $R$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), se calcula en función de la tasa de liberación de S (sulfato acuoso) cuando el estado estacionario es alcanzado de acuerdo con la expresión (Nagy et al., 1991):

$$R = \frac{q}{A_{\text{lodo}} \cdot v_{\text{sulf}}} (C_{\text{sulf,out}} - C_{\text{sulf,inp}}) \quad (1)$$

donde  $q$  es la velocidad de flujo ( $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ),  $C_{\text{sulf,inp}}$  y  $C_{\text{sulf,out}}$  son las concentraciones de sulfato en la solución de entrada y salida ( $\text{mol m}^{-3}$ ),  $A_{\text{lodo}}$  es el área superficial total del lodo ( $\text{m}^2$ ) y  $v_{\text{sulf}}$  es el coeficiente estequiométrico del sulfato en la pirita.

### Experimentos de columna saturada

Los experimentos de columna saturada son: (i) Columna I: presenta 2.5 cm de diámetro y 18 cm de longitud y está rellena de una mezcla de lodo pirítico y arena silíceo en proporciones 1:10 y (ii) Columna II: de 2.5 cm de diámetro y 24 cm de longitud rellena con un

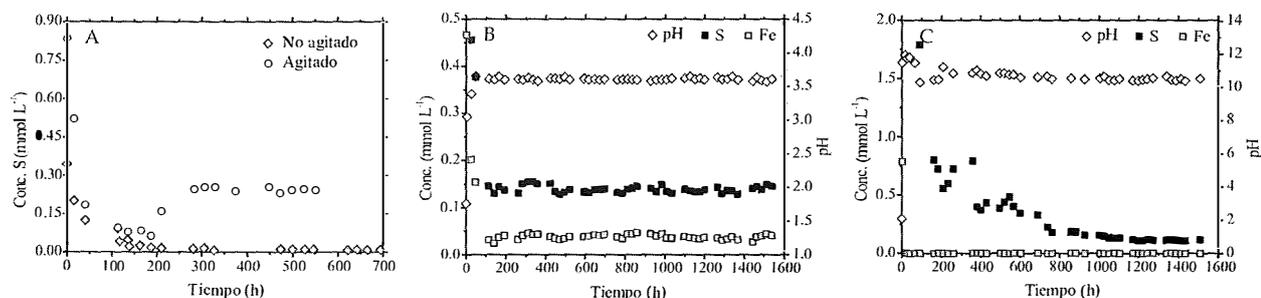


FIGURA 1. (a) Variación de la concentración de sulfato en los experimentos de flujo continuo. Variación del pH y de la concentración de sulfato y hierro en (b) la columna I y en (c) la columna II.

nivel inferior de cenizas volantes de 6 cm de altura y el resto de la mezcla de lodo pirítico y arena silíceo en proporciones 1:10. En estos experimentos, la solución de entrada fue agua Millipore MQ (18.2 M $\Omega$ ) que circula desde la parte inferior a la superior.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Experimentos de flujo continuo

La variación temporal de la concentración de sulfato en los experimentos de flujo continuo se observa en la figura 1a. En el experimento de flujo continuo agitado magnéticamente, la concentración de sulfato en el estado estacionario es de  $0.25 \times 10^{-3}$  mmol l $^{-1}$  y la velocidad de oxidación calculada a partir de la Eq. 1 es de  $6.05 \times 10^{-11}$  mol m $^{-2}$  s $^{-1}$ . En cambio, en el reactor no agitado, la concentración de sulfato acuoso en el estado estacionario está por debajo del límite de detección del ICP-OES (Fig. 1a.), siendo la disolución del lodo prácticamente nula.

La oxidación de pirita a pH alcalinos favorece la precipitación del hierro liberado como ferrihidrita y/o fases amorfas de Fe(III). En el experimento de flujo continuo no agitado la ferrihidrita precipita en la superficie de la pirita, y con el tiempo se forma un revestimiento que impide la interacción entre los granos y los agentes oxidantes, anulándose de esta forma el proceso de oxidación (Fig. 2). Sin embargo, la agitación constante en el otro ex-

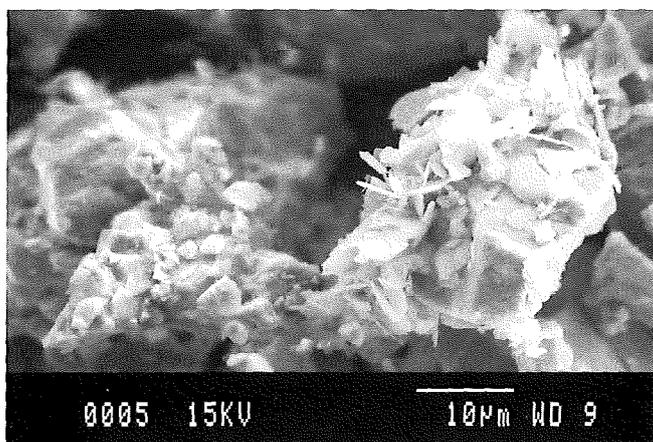


FIGURA 2. Fotografía de SEM de los precipitados (ferrihidrita) originados sobre la superficie de la pirita en el experimento de flujo continuo no agitado.

perimento de flujo continuo impide el proceso de encapsulación de los granos de pirita. Aunque, la ferrihidrita también precipita, ésta se desprende de la superficie de los granos sin que se interrumpa la oxidación.

### Experimentos de columna saturada

La variación del pH y de la concentración de sulfato y hierro en las columna I y II se muestra en la Figura 1b y c respectivamente. En la columna I, el valor medio de pH es de 3.7 y las concentraciones de sulfato y hierro en el estado estacionario son de 0.140 y 0.039 mmol l $^{-1}$ , respectivamente. El pH ácido y las concentraciones de sulfato evidencian que el proceso de oxidación de pirita se produce favorablemente en un medio saturado.

Sin embargo, en la columna II los lixiviados se caracterizan por presentar elevados valores de pH ( $\approx 10.45$ ), una concentración de sulfato en el estado estacionario de aproximadamente 0.113 mmol l $^{-1}$  y ausencia de hierro y otros metales en solución. El proceso de oxidación está siendo favorablemente neutralizado. En el interior de esta columna, el agua Millipore MQ (18.2 M $\Omega$ ) primero lixivia el nivel de cenizas volantes, adquiriendo elevados valores de pH. Por tanto, la disolución del nivel de lodo pirítico se produce a pH alcalinos, lo que favorece la precipitación del hierro como ferrihidrita. Al igual que el experimento de flujo continuo a pH 9 no agitado, la ferrihidrita forma un revestimiento sobre los granos de pirita. La encapsulación de pirita impide el contacto entre los agentes oxidantes y los granos piríticos, y la oxidación es interrumpida. En un principio, la concentración de sulfato de los lixiviados de la columna II en el estado estacionario parecería proceder de la oxidación de pirita. Sin embargo, el proceso de oxidación de pirita se va atenuando con el tiempo, y la mayor parte de los sulfatos proceden de la lixiviación de las cenizas volantes que también tienen azufre (en la matriz vítrea y como anhidrita).

## REFERENCIAS

- Evangelou V. P. (1995). Pyrite Oxidation and Its Control. CRC Press, Boca Raton, FL.  
 Nagy K.L., Blum A.E. and Lasaga A.C. (1991). American Journal of Science 291, 649-686.  
 Singer, P.C. and Stumm, W. (1970). Science 167, 1121-1123.

# Geocronología y geoquímica del complejo ofiolítico de Morais (Portugal). Origen e implicaciones geodinámicas

C. PIN (1), J. L. PAQUETTE (1), B. ÁBALOS (2), F. J. SANTOS (3), J.I. GIL IBARGUCHI (3)

(1) Département de Géologie, CNRS, Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France

(2) Dpto. de Geodinámica, Universidad del País Vasco, Aptdo. 644, E-48080 Bilbao, España

(3) Dpto. de Mineralogía-Petrología, Universidad del País Vasco, Aptdo. 644, E-48080 Bilbao, España

El Complejo Alóctono de Morais (N Portugal) está constituido por un Alóctono Superior (granulitas máficas, ortogneises y metasedimentos), un Alóctono Inferior (metasedimentos y metavulcanitas ácidas y básicas) y un Complejo Ofiolítico en posición intermedia. Las metabasitas y rocas asociadas del Complejo Ofiolítico de Morais conforman una estructura imbricada constituida por dos láminas principales, una inferior o Unidad de Izeda-Remondes y otra superior o Unidad de Morais-Talhinhas, separadas por el cabalgamiento de Limãos. Ambas láminas presentan una litostratigrafía ofiolítica que, de base a techo, incluye peridotitas serpentinizadas, acumulados máficos, flaser gabros, complejos de diques/gabros y anfibolitas. El conjunto de unidades presenta una foliación principal subhorizontal penetrativa desarrollada en condiciones de facies de las anfibolitas de grado alto, conteniendo lineaciones minerales y de estiramiento orientadas ONO-ESE que indican un sentido de desplazamiento tectónico hacia el ESE de los bloques cabalgantes. La Unidad de Izeda-Remondes está formada mayoritariamente por anfibolitas, apareciendo los términos basales de la estratigrafía ofiolítica de forma discontinua en la parte SE del complejo. Las condiciones de P-T para el metamorfismo de esta unidad se han estimado en ca. 650 °C, > 0.5 Gpa. La Unidad de Morais-Talhinhas se caracteriza por la mayor abundancia de litotipos ofiolíticos,

pudiéndose diferenciar una lámina de serpentinitas en la parte inferior (tectonic horse) y una secuencia ofiolítica relativamente bien preservada en la parte superior. Esta unidad registra condiciones más propias de zonas de subducción: hasta 720 °C y 1.4 GPa.

Se han datado por el método U-Pb y mediante técnicas de espectrometría de masas y dilución isotópica los circones procedentes de 3 muestras de la Unidad de Morais-Talhinhas. Los resultados obtenidos para la edad de los protolitos se resumen como sigue (Fig. 1): (1) metaplagiogranito en metabasitas (muestra MO974), ca. 404.5 ± 0.5 Ma; (2) metaplagiogranito en peridotita (muestra MO97-5), ca. 396.5 ± 0.5 Ma; (3) metagabro (muestra MO97-7), ca. 400 ± 0.5 Ma.

Para la Unidad de Izeda-Remondes no se dispone de datos U-Pb. Sin embargo, los datos isotópicos de Sm-Nd de 9 muestras de roca total de esta unidad definen en el diagrama  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs.  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  una alineación (MSWD=1.04) que, si se interpreta como una isocrona, proporciona una edad de ca. 463 ± 43 Ma para los protolitos de la misma (Fig. 2a.). Otras dos muestras, no incluidas en el cálculo y cuyos valores de  $\epsilon\text{Nd}_{460}$  son de +9.2 y +9.5, respectivamente, podrían tener un origen a partir de un dominio mantélico algo más empobrecido en REE que el resto.

En cuanto a los datos de geoquímica, a partir de la proyección de los resultados obtenidos en diagramas

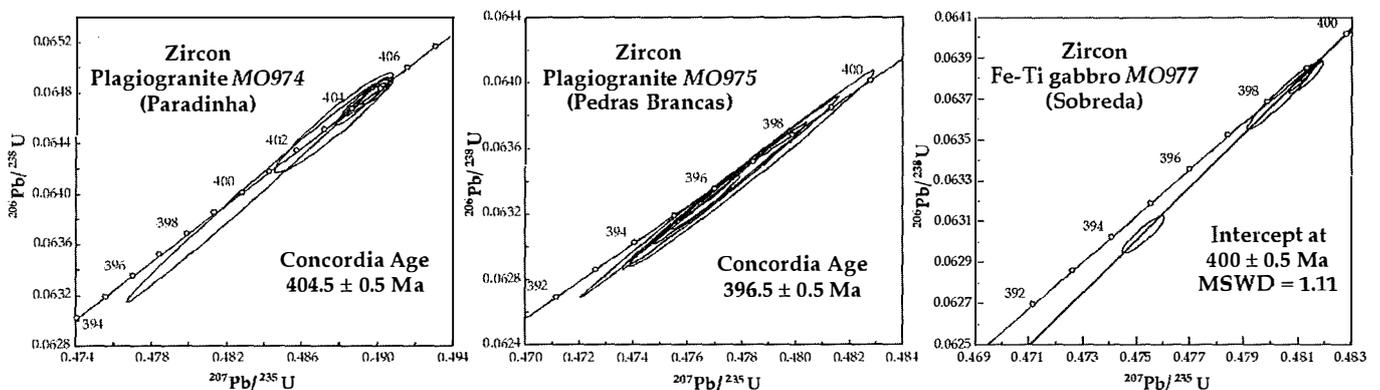


FIGURA 1. Edades U-Pb de circones procedentes de 3 muestras de la Unidad de Morais-Talhinhas del Complejo Ofiolítico de Morais (N Portugal).

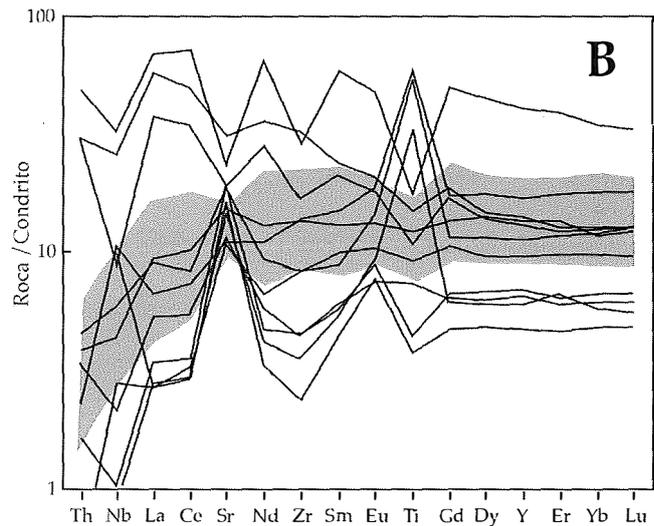
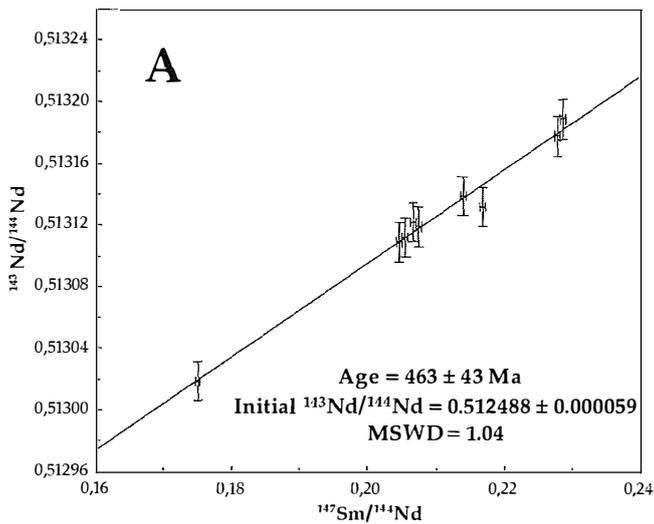


FIGURA 2a. Diagrama  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs.  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  para 9 muestras de roca total de la Unidad de Izeda-Remondes. B. Diagrama multielemental para las muestras del Complejo Ofiolítico de Morais. Zona sombreada: Grupo 1 (11 muestras de la Unidad de Izeda-Remondes); líneas: Grupo 2 (9 muestras de la Unidad de Morais-Talhinhas y 2 muestras de la Unidad de Izeda-Remondes).

multielementales normalizados y de la relación entre los valores de los elementos más significativos es posible diferenciar dos grupos de metabasitas que, a grandes rasgos, coinciden con las dos unidades mencionadas (Fig. 2b.). El primer grupo está formado exclusivamente por diferentes tipos de anfibolitas de la Unidad de Izeda-Remondes, tanto anfibolitas prístinas de las partes intermedias como anfibolitas variablemente retrogradadas de los niveles inferiores de dicha unidad. Se trata de un grupo relativamente homogéneo (Fig. 2b, zona sombreada) con composición de líquidos basálticos con bajos contenidos en  $\text{K}_2\text{O}$  (< 0.2 wt %) y moderados en elementos compatibles como Ni o Cr (< 100 y < 350 ppm, respectivamente). Las características son las típicas de N-MORBs con empobrecimiento relativo en los elementos más incompatibles reflejado p. ej. en bajas relaciones Th/Nb y La/Sm y, en términos generales, composiciones isotópicas homogéneas con valores altos de Nd radiogénico ( $\epsilon\text{Nd} + 8$  a + 9). El segundo grupo está constituido por las rocas de la Unidad de Morais-Talhinhas y por algunas muestras de la Unidad de Izeda-Remondes (Fig. 2b.). Este grupo presenta una mayor variabilidad geoquímica reflejando, en parte, el carácter acumulativo de algunos protolitos así como la presencia de diferenciados ácidos. Las metabasitas se caracterizan por relaciones Th/Nb significativamente más altas lo que, en la mayoría de las muestras, se traduce en anomalías negativas en Nb, así como por una signatura isotópica más variada con valores de Nd radiogénico más bajos ( $\epsilon\text{Nd} + 7$  a + 8, e incluso 5 en algún caso). Algunas rocas gabroicas de este grupo presentan anomalías positivas de Nb y de Ti, probablemente relacionadas con el origen acumulativo.

Los datos disponibles indican, por lo tanto, que el Complejo Ofiolítico de Morais incluye dos unidades con diferente origen y evolución previos a su imbricación tectónica: la unidad inferior reflejaría un origen en

un contexto tipo dorsal oceánica formada hace ca. 460 Ma, mientras que la unidad superior se habría formado por encima de una zona de subducción intra-oceánica entre ca. 395 y 405 Ma.

A partir de los datos publicados de Ar/Ar se sabe que el metamorfismo anfibolítico del Complejo Ofiolítico de Morais, incluyendo su imbricación con otras unidades metamórficas, algunas de alto grado y afinidad continental, tuvo lugar con anterioridad a los 385 Ma. Este proceso fue aproximadamente contemporáneo, a escala regional, con el metamorfismo en facies de las eclogitas y granulitas de alta presión documentado en diversas unidades de los complejos alóctonos del NO de Iberia. Para explicar la disposición actual de todos estos materiales se propone un modelo de colisión arco-continente durante las etapas tempranas de la evolución de los complejos (ca. 410-390 Ma). Este modelo involucraría un canal de subducción relacionado con un sistema subductivo-colisional eo-hercínico que se iría bloqueando progresivamente al tiempo que experimentarían procesos de exhumación y levantamiento sinorogénicos. Las deformaciones relacionadas con el progreso de la colisión darían lugar a la amalgamación de láminas tectónicas originadas a diferentes profundidades, tanto del bloque litosférico cabalgante como del cabalgado, así como al subsiguiente colapso del apilamiento. El emplazamiento final de las unidades metamórficas alóctonas que constituyen el Complejo de Morais sobre el margen del paleocontinente Gondwana (concretamente sobre la Zona Centro-Ibérica) y la suturación completa de los dominios oceánicos implicados habría tenido lugar posteriormente, durante los estadios finales de la colisión continental. Dichos procesos son reconocibles en la actualidad a través de su impronta en las fases de deformación hercínica más modernas (Variscas en sentido estricto), que han sido datadas en torno a 360-330 Ma.

# Fenómenos de reemplazamiento en los sistemas KBr-KI-H<sub>2</sub>O y KBr-KCl-H<sub>2</sub>O

C. M. PINA, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ, L. ANGUITA

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid. España

El reemplazamiento mineral es un fenómeno que puede producirse en cualquier ambiente geológico (ígneo, metamórfico o sedimentario). La sustitución de un mineral por otro es una respuesta de los materiales geológicos a las variaciones en las condiciones fisicoquímicas circundantes. Por tanto, el estudio de los fenómenos de reemplazamiento mineral resulta esencial para descifrar cualquier historia geológica. Salvo en casos excepcionales, los reemplazamientos minerales implican la participación de fluidos, generalmente acuosos, y se caracterizan por cambios texturales y composicionales. Desafortunadamente, la información que se tiene de los fluidos "reemplazantes" es escasa. El geólogo o el geoquímico cuenta únicamente con el conjunto de minerales reemplazados (con sus características químicas y texturales) para interpretar lo sucedido. Por ello, la realización de experimentos en los que se conocen la mineralogía de partida y la composición química de los fluidos puede proporcionar información fundamental sobre los mecanismos básicos que controlan los

reemplazamientos minerales en la naturaleza, así como sobre la relaciones de composición entre las fases fluidas y sólidas.

Los sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA) KBr-KI-H<sub>2</sub>O y KBr-KCl-H<sub>2</sub>O son excelentes sistemas experimentales modelo para estudiar reacciones sencillas de reemplazamiento a temperatura ambiente y presión atmosférica. En estos dos sistemas las soluciones sólidas que se forman son de tipo subregular. Sin embargo, mientras que en el sistema KBr-KCl-H<sub>2</sub>O la solución sólida, KBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> es completa, en el sistema KBr-KI-H<sub>2</sub>O la solución sólida KI<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> presenta un hueco de miscibilidad entre las composiciones  $0,18 < X_{KI} < 0,87$  (en donde  $X_{KI}$  es la fracción molar de I en la solución sólida). Las diferentes restricciones composicionales que presentan estos dos sistemas resultan de interés, pues condicionarán el comportamiento de reemplazamiento.

Los experimentos de reemplazamiento se llevaron a cabo poniendo en contacto soluciones acuosas con

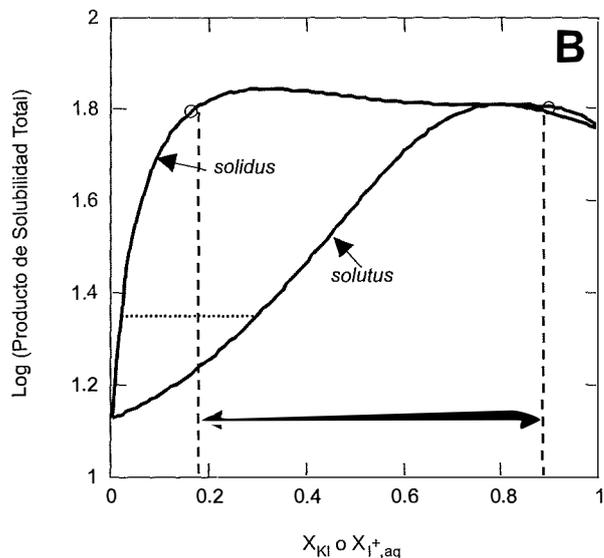
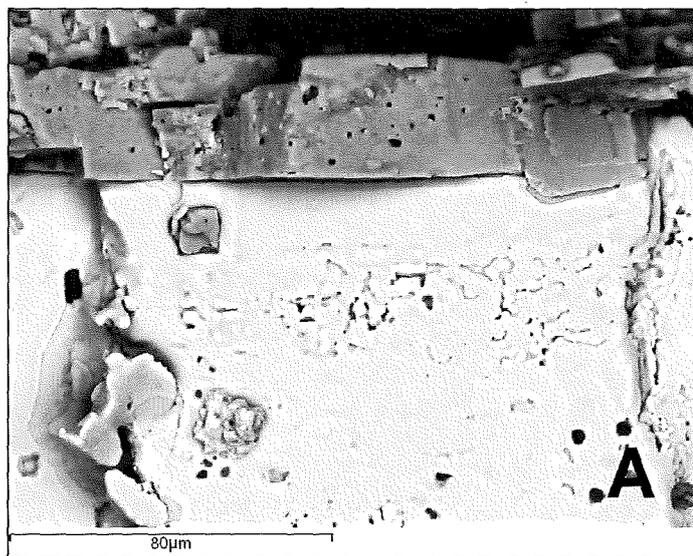


FIGURA 1. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (tomada con electrones retrodispersados) de una sección transversal de un cristal de KI parcialmente reemplazado por un conjunto de cristales de KI<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>. Obsérvese la relación entre disolución y crecimiento en las interfaces sustrato-reemplazamiento. (b) Diagrama de Lippmann del sistema SS-SA KBr-KI-H<sub>2</sub>O (Makarov & Evstrop'ev, 1960; Königsberger & Gamsjäger, 1990). En ordenadas se representa el logaritmo del producto de solubilidad total, una generalización del concepto de producto de solubilidad termodinámico, y en abscisas la fracción molar y la fracción de actividad de las soluciones sólida y acuosa respectivamente. Las curvas sólidas y solutus representan la variación de los pares composicionales solución sólida-solución acuosa en equilibrio (unidos por líneas conodales, como la línea de puntos mostrada en el diagrama). Las líneas discontinuas verticales indican los límites del hueco de miscibilidad en este sistema. Sobre la curva de solidus se han representado las composiciones medias de los reemplazamientos (círculos), tanto sobre el sustrato KBr como sobre el KI.

cristales de los términos extremos puros de las diferentes soluciones sólidas (KBr, KCl o KI). Las soluciones acuosas se encontraban en todos los casos próximas a la saturación con respecto a la composición del término extremo opuesto de cada solución sólida. Así, por ejemplo, para observar el reemplazamiento sobre un cristal de KI, éste se puso en contacto con una solución acuosa de KBr. Los pares cristal (cr)-solución (sl) estudiados fueron:  $\text{KBr}_{\text{cr}}-\text{KCl}_{\text{sl}}$ ,  $\text{KCl}_{\text{cr}}-\text{KBr}_{\text{sl}}$ ,  $\text{KI}_{\text{cr}}-\text{KBr}_{\text{sl}}$  y  $\text{KBr}_{\text{cr}}-\text{KI}_{\text{sl}}$ . El hecho de que las soluciones acuosas reemplazantes se encuentren siempre subsaturadas con respecto al sustrato cristalino conduce a la disolución de éste. Como consecuencia, el sistema se satura progresivamente con respecto a alguna composición de la solución sólida correspondiente, la cual finalmente cristalizará sobre el sustrato. Ello constituye el comienzo de una reacción acoplada de disolución-cristalización que terminará por reemplazar cada cristal de composición pura por una solución sólida.

Dado que los compuestos estudiados son altamente solubles, el grado de alejamiento del equilibrio que se puede alcanzar es muy limitado. Este hecho permite emplear los diagramas de fases de Lippmann de los dos sistemas SS-SA para justificar las relaciones composicionales sólido-fluido durante el avance de las reacciones de reemplazamiento (Lippmann, 1980; Glynn & Reardon, 1990).

En la figura 1a se muestra una sección transversal de un cristal de KI parcialmente reemplazado por cristales de la solución sólida  $\text{KI}_{0,87}\text{Br}_{0,13}$ . En la imagen se aprecia

claramente el acoplamiento de las reacciones de disolución del sustrato y cristalización de la nueva solución sólida. Los análisis de composición (EDAX) realizados sobre los cristales de la solución sólida muestran una composición aproximadamente constante  $\text{KI}_{0,87}\text{Br}_{0,13}$ . Esta composición, proyectada sobre el diagrama de Lippmann mostrado en la figura 1b, indica que los cristales del reemplazamiento son ricos en la composición de la solución acuosa reemplazante. Además, el hecho de que no se hayan analizado cristales de  $\text{KI}_x\text{Br}_{1-x}$  con fracciones molares de iodo inferiores a 0,87 es consistente con la existencia de una laguna de miscibilidad en el intervalo de composiciones  $0,18 < X_{\text{KI}} < 0,87$ .

En los otros casos estudiados, tanto en el sistema KBr-KI- $\text{H}_2\text{O}$  como en el KBr-KCl- $\text{H}_2\text{O}$  los resultados experimentales se pueden explicar empleando los diagramas de Lippmann como referencia termodinámica. Ello prueba la utilidad de estos diagramas para interpretar el desarrollo de reacciones de reemplazamiento en algunos sistemas SS-AS.

## REFERENCIAS

- Glynn, P.D., Reardon, E.J. (1990). *Am. J. Sci.*, 290, 164-201.  
 Königsberger, E., Gamsjäger, H. (1990). *Am. J. Sci.*, 292, 199-214.  
 Lippmann, F. (1980). *Neues. Jahr. Min. Abh.*, 139, 1, 1-25.  
 Makarov, L.L., Evstrop'ev, K. K. (1960). *Russ. J. Phys. Chem.*, 34, 363-364.

# Geoquímica de elementos calcófilos en el yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz)

R. PIÑA (1), F. GERVILLA (2), L. ORTEGA (1), R. LUNAR (1)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Fac. de Ciencias Geológicas, U. Complutense de Madrid, 28040 Madrid

(2) Inst. Andaluz de Ciencias de la Tierra, Fac. de Ciencias, U. de Granada, 18002, Granada

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Ni-Cu-Elementos del Grupo del Platino (EGP) de Aguablanca es el resultado de la concentración y cristalización de un fundido sulfurado segregado por un magma silicatado máfico. Durante la segregación de un magma sulfurado, el Ni, Cu, Au y los EGP (Os, Ir, Ru, Rh, Pd y Pt) se concentran en él a causa de sus altos coeficientes de partición entre el fundido sulfurado y el fundido silicatado (Naldrett, 2004). Posteriormente, el magma sulfurado se fracciona formando una solución sólida monosulfurada (mss) en equilibrio con un fundido sulfurado residual rico en Cu (Naldrett et al., 1982). Debido a los coeficientes de partición de los metales calcófilos entre la mss y el fundido sulfurado residual, el Ni, Os, Ir y Ru tienden a concentrarse en la mss, mientras que el Cu, Pd, Pt y Au se concentran en el fundido residual (Li et al., 1996).

## DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA DE LOS ELEMENTOS CALCÓFILOS

La mineralogía del yacimiento de Aguablanca está constituida por pirrotina, pentlandita, calcopirita y una asociación de minerales del grupo del platino y está distribuida en 3 tipos principales de mena: semi-masiva, diseminada y en vetas de calcopirita (Ortega et al., 2004). La mena semi-masiva presenta altos contenidos en S (entre 12.7 y 30.4% en peso) y EGP (1193-3269ppb), mayores concentraciones de Ni (2.6-6.4%) que de Cu (0.2-3.7%) y contenidos variables de Au (entre 15 y 738ppb). Con respecto a la mena semi-masiva, la diseminada muestra menores contenidos en S (2.3-8%), Ni (0.4-1.2%) y EGP (412-890ppb), y concentraciones muy similares de Cu (0.5-4%) y Au (35-911ppb). Las vetas de calcopirita presentan altas concentraciones de Cu (hasta 10.6%) y bajas de Ni (< 1%), con elevados contenidos de EGP y Au (hasta 2746ppb y 833ppb respectivamente). La relación de abundancia Ni/Cu de la mena diseminada (entre 0.09 y 1.29) es menor que la de la semi-masiva (1.01-29.14). Hay una fuerte correlación entre el Ni y el contenido total de EGP con el S ( $\rho = 0.93$  y  $0.61$ , respectivamente). El Au y el Cu

muestran correlaciones muy bajas con el S ( $\rho = 0.22$  y  $0.07$ , respectivamente), pero están relativamente bien correlacionados entre sí ( $\rho = 0.52$ ).

La geoquímica de los EGP se caracteriza por un predominio de Pd y Pt sobre Os, Ir, Ru y Rh (en más del 80% de las muestras, la razón  $(Pd + Pt)/(Os + Ir + Ru + Rh)$  es superior a 5). Os, Ir, Ru y Rh presentan una excelente correlación entre sí ( $\rho > 0.95$ ) y con el S ( $\rho > 0.82$ ). Sin embargo, los coeficientes de correlación del Pd y el Pt con el S son 0.55 y 0.21, respectivamente. El Ni, Os, Ir, Ru y Rh están ligeramente enriquecidos en la mena semi-masiva, mientras que el Pd, Pt, Au y Cu lo están en la mena diseminada y muy especialmente en las vetas de calcopirita (Fig. 1). Algunas muestras presentan anomalías negativas en Pt y Au (Fig. 1). Los valores medios de la relación  $Pd_N/Ir_N$  (normalizados al manto) son inferiores en la mena semi-masiva (9.5) que en la diseminada (19.9) y en las vetas de calcopirita (48.3). La figura 2 muestra dos aspectos distintivos: (i) las muestras se representan en el campo de intrusiones estratificadas definido por Barnes et al. (1988), y (ii) hay una disminución progresiva de la relación Ni/Pd con el aumento de la relación Cu/Ir desde la mena semi-masiva a la diseminada y a las vetas de calcopirita.

## CONSIDERACIONES FINALES

La patrones de distribución de los metales en la mena semi-masiva (Fig. 1) son típicos de la cristalización de una mss (Naldrett, 2004), como también sugiere el predominio de pirrotina, las altas relaciones Ni/Cu y los bajos valores de la relación Pd/Ir. Los patrones más fraccionados de la mena diseminada sugieren un origen a partir de un fundido sulfurado más evolucionado (del cual ya se habría fraccionado una mss) o un fundido sulfurado original no fraccionado (el cual hubiese cristalizado sin la formación previa de una mss). Las vetas de calcopirita probablemente representan un fundido sulfurado residual rico en Cu-Pd-Au. Esta interpretación está también apoyada por la tendencia de las relaciones Ni/Pd y Cu/Ir (Fig. 2), la cual probablemente responde al fraccionamiento del Ir y Ni en la mss, con el Cu y el Pd concentrándose en el fundido

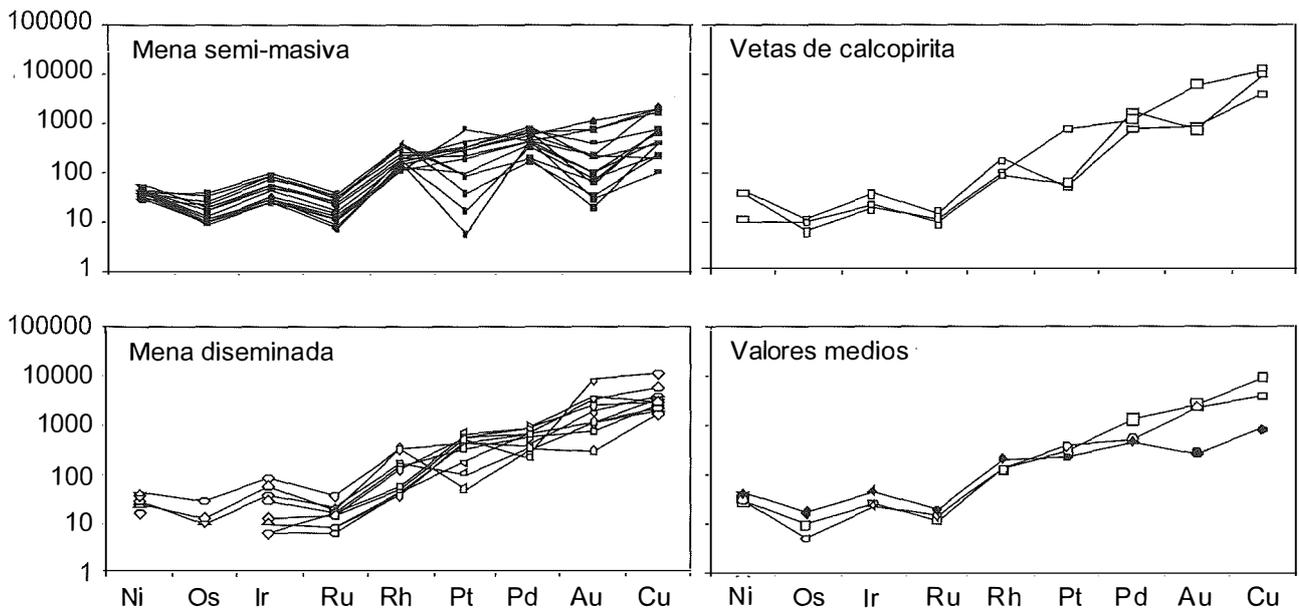


FIGURA 1. Patrones a 100% sulfuros normalizados a los valores del manto primitivo (McDonough & Sun, 1995) en los diferentes tipos de mineralizaciones.

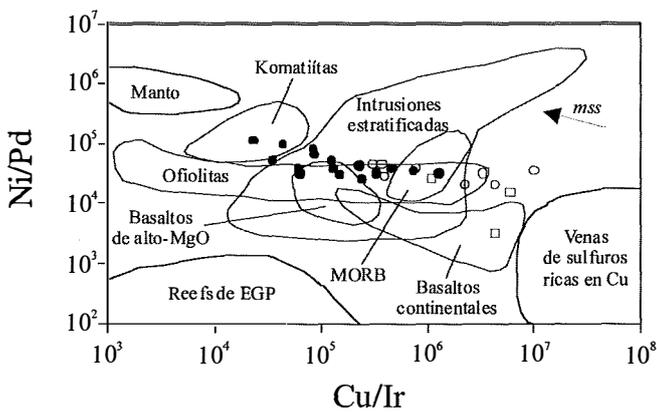


FIGURA 2. Diagrama Ni/Pd vs. Cu/Ir. Campos son de Barnes et al. (1988). Símbolos son los mismos de la Fig. 1.

sulfurado residual. Las anomalías negativas de Pt y Au (Fig. 1), y las bajas correlaciones Pt-S y Au-S pueden deberse a la removilización parcial de estos elementos

por los fluidos hidrotermales responsables de la alteración de los silicatos.

## REFERENCIAS

- Barnes, S.J., Boyd, R., Korneliussen, A., Nilsson, L.P., Often, M., Pedersen, R.B. & Robins, B. (1988). In: Geo-Platinum 87, H.M. Prichard, P.J. Potts, J.F.W. Bowles and S.J. Cribb, eds. Elsevier, London, 113-143.
- Li, C., Barnes, S.J., Makovicky, E., Rose-Hansen, J. & Makovicky, M. (1996). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1231-1238.
- McDonough, W.F. & Sun, S.S. (1995). *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- Naldrett, A.J. (2004). *Magmatic sulfide deposits: geology, geochemistry and exploration*. Springer Verlag. 727 pp.
- Naldrett, A.J., Innes, D.G., Sowa, J. & Gorton, M. (1982). *Economic Geology*, 77, 1519-1534.
- Ortega, L.; Lunar, R.; García Palomero, F.; Moreno, T.; Martín Estévez, J.R.; Prichard, H.M. & Fisher, P. (2004). *The Canadian Mineralogist*, 42, 325-350.

# Geología y geoquímica del área geotérmica de Caldes de Malavella (Girona): hidrotermalismo del Neógeno a la actualidad

À. PIQUE (1), À. CANALS (1), F. GRANDIA (2)

(1) *Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona. c/Martí i Franquès s/n, 08028 Barcelona.*

(2) *Enviros Spain S.L. Pg. de Rubí 29-31, 08197 Valldoreix, Barcelona.*

Las Cadenas Costero Catalanas (CCR, NE de la Península Ibérica) son un ejemplo de una zona tectónicamente activa con circulación de fluidos hidrotermales y precipitación mineral durante distintos periodos extensivos (Mesozoico y Cenozoico). Un ejemplo de actividad hidrotermal recurrente es el sistema de filones de F-(Pb-Zn) de mina Berta, donde las mismas estructuras tectónicas fueron mineralizadas por fluidos hidrotermales en el Jurásico inferior y en el Mioceno-Plioceno (Cardellach et al., 2002). Este último periodo parece estar todavía activo, pues muchas fuentes termales surgen a través de las principales fracturas de las CCR.

El campo geotérmico de baja entalpía de Caldes de Malavella se sitúa en el borde de la cuenca extensiva de La Selva, desarrollada durante el Neógeno en las CCR. En el área estudiada hay varias surgencias de aguas ricas en CO<sub>2</sub>, donde tiene lugar una desgasificación y precipitación de carbonato cálcico. En las inmediaciones de las fuentes afloran rocas sedimentarias de edad Pliocénica mineralizadas con sílice (ópalo y calcedonia) y barita.

Los materiales afectados por la silicificación corresponden a sedimentos lacustres del «Camp dels Ninots» y los abanicos aluviales y flujos turbidíticos que forman el «Puig de les Moleres» (Fig. 1). Los primeros rellenan una caldera volcánica extinguida y corresponden a arcillas magnésicas con algunas capas intercaladas de caliza, travertino y arena de pocos centímetros de espesor. El ópalo en esta zona, forma nódulos aplanados de hasta 15 cm de diámetro, siguiendo una disposición estratoligada, o se halla como reemplazamientos de los niveles carbonatados. Los abanicos aluviales y flujos turbidíticos, compuestos de conglomerados, gravas y arenas arcósicas, han sido afectados por un proceso de silicificación (ópalo y calcedonia) que cementa completamente la porosidad intergranular y reemplaza granos detríticos. Estos materiales presentan además filones de barita+sílice de hasta 20 cm de anchura, que rellenan un denso entramado de fracturas decamétricas casi verticales y con orientaciones N-S y E-W. En una misma fractura es habitual encontrar diferentes generaciones de ópalo y, con frecuencia, la barita crece reemplazando al mismo. En las inmediaciones de los filones

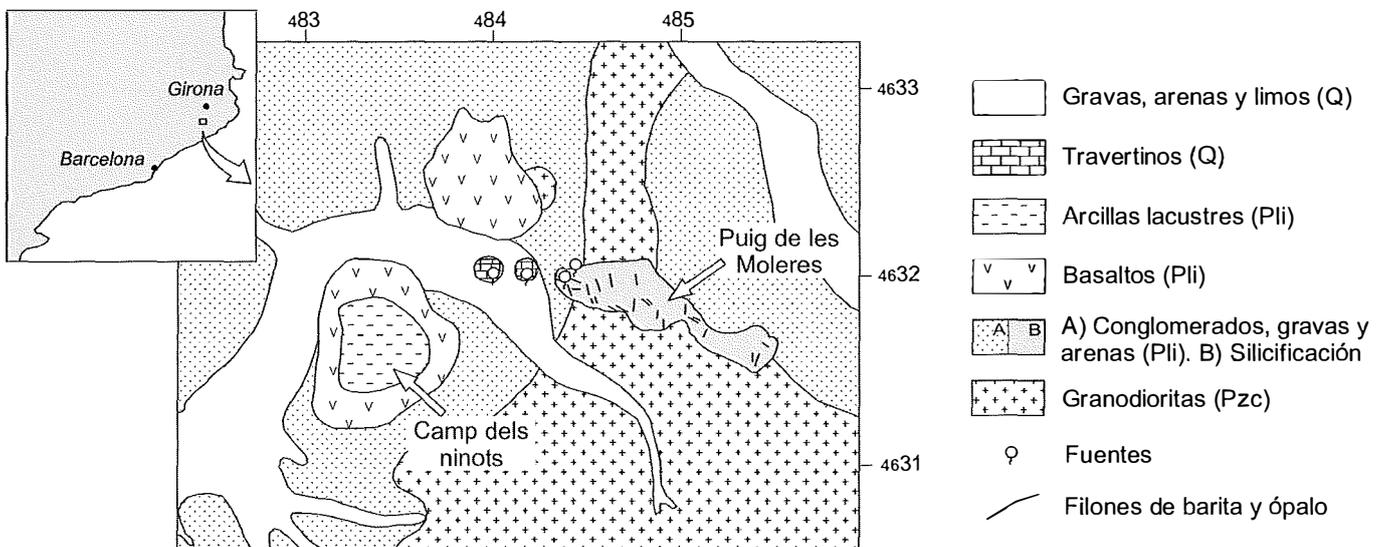


FIGURA 1. Mapa litológico del área geotérmica de Caldes de Malavella. Q = Cuaternario. Pli = Plioceno. Pzc = Paleozoico. Modificado de Vehí (2001).

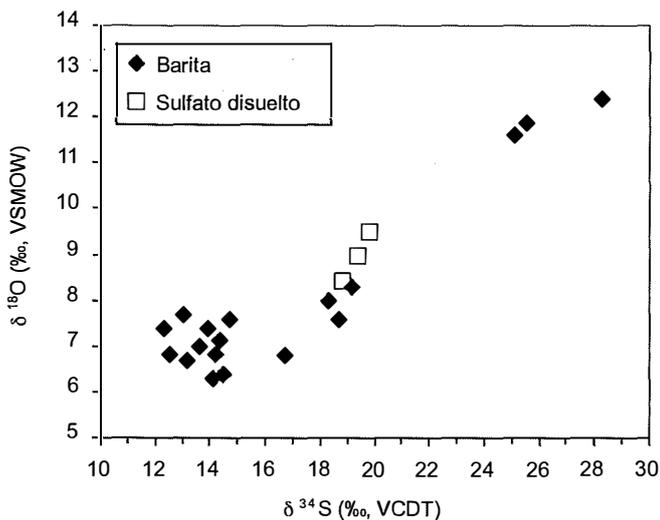


FIGURA 2. Representación gráfica de la  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{34}\text{S}$  de las baritas y del sulfato disuelto.

también puede haber pequeñas cantidades de barita diseminada, en fracturas y localmente como reemplazamientos masivos estratoligados.

Los análisis realizados en las aguas ricas en  $\text{CO}_2$  indican que son del tipo bicarbonatadas-cloruradas só-

dicas, con un TDS = 3840 mg/l, una  $\delta^{18}\text{O}$  = -6.5‰ y una  $\delta\text{D}$  = -43‰. El agua puede alcanzar los 60°C en la surgencia, temperatura que coincide con la mínima de homogenización registrada en las inclusiones fluidas de las baritas ( $T_h$  entre 60 y 70°C). La composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas ( $\delta^{18}\text{O}$  = +9‰ y  $\delta^{34}\text{S}$  = +19‰) se encuentra dentro del amplio rango de composiciones de las baritas, de +12 a +28‰ para el azufre y de +6 a +13‰ para el oxígeno (Fig. 2). La pendiente de la correlación para estas composiciones isotópicas podría reflejar procesos de oxidación-reducción durante la etapa de precipitación de las baritas, similares a los procesos responsables de la mineralización principal en la mina Berta (Canals y Cardellach, 1996).

## REFERENCIAS

- Canals, A. y Cardellach, E. (1996). *Geogaceta*, 20 (3), 696-699.
- Cardellach, E., Canals, A. y Grandia, F. (2002). *Ore Geology Reviews*, 22, 133-141.
- Vehí, M. (2001). Tesis Doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 274 pp. (inédito).

# Variabilidad geoquímica en las facies sepiolíticas de la Cuenca de Madrid

M. POZO (1), M.I. CARRETERO (2), E. GALÁN (2)

(1) Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco 28049 Madrid, (manuel.pozo@uam.es)

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Sevilla, C/ Prof. García González nº1, 41012 Sevilla, (carre@us.es, egalan@us.es)

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La existencia de importantes depósitos de arcillas magnéticas, de interés económico, es una de las características más relevantes del registro sedimentario neógeno (Unidad Intermedia del Mioceno) en la cuenca de Madrid. Al volumen de los yacimientos se une su excepcional variedad que incluye arcillas magnéticas fibrosas (sepiolita, paligorskita) y no fibrosas (bentonita, kerolita). La presencia de sepiolita se asocia a tres facies sedimentarias principales: aluviales, palustres y lacustres centrales. Especialmente relevantes, por su potencia y calidad, son los depósitos asociados a facies aluviales de la zona de Vicalvaro y los palustres del Cerro de los Batallones (Valdemoro-Torrejón de Velasco). Las condiciones de formación de sepiolita en el ambiente sedimentario, requieren una alta relación Si/Mg y un pH adecuado, mediante procesos de precipitación directa o alteración y transformación de fases precursoras.

Si el proceso es por transformación autigénica esta formación dependerá, además, de la fase precursora a partir de la cual se desarrollará el mineral fibroso y, en este caso, el origen de aquella deberá dejar una señal geoquímica identificable en la sepiolita.

El presente trabajo pretende establecer la importancia del ambiente sedimentario en las condiciones de formación de la sepiolita, en una misma cuenca de sedimentación. Para ello, se ha realizado el estudio geoquímico de muestras seleccionadas de sepiolita, procedentes tanto de yacimientos sepiolíticos como de depósitos de bentonita y kerolita en diversos puntos de la Cuenca de Madrid.

## MATERIALES Y MÉTODOS ANALÍTICOS

Se han seleccionado un total de 16 muestras (Tabla I), recogidas en los principales yacimientos de arcillas

TABLA I. Características de las muestras estudiadas

| MUESTRA  | DEPÓSITO            | DESCRIPCIÓN   | MINERALOGÍA  | AMBIENTE                  | FACIES   |
|--|---------------------|---|--|---------------------------|--|
| CP-7<br>CP-8<br>CP-9<br>B-ALFA-7                         | Vicalvaro           | Masiva, crema<br>Masiva, crema<br>Masiva, rosa<br>Laminada, rosa  | Sepiolita<br>Sepiolita<br>Sepiolita<br>Sepiolita   | Aluvial<br>(F. distales)  | Pedalizada<br>Desecación<br>Desecación<br>Laminada                           |
| BAL-14<br>BAL-20<br>BAL-24<br>BAL-27<br>JF2-3<br>ELEF-0C | Batallones          | Laminada, beige<br>Masiva, blanca<br>Laminada, gris<br>Masiva, marrón<br>Masiva, crema<br>Masiva, malva | Sepiolita>>cuarzo+feldes-<br>pato<br>Sepiolita<br>Sepiolita<br>Sepiolita>paligorskita<br>Sepiolita<br>Sepiolita>>calcita | Palustre<br>(paleosuelos) | Laminada<br>Brechoide<br>Brechoide<br>Bioturbada<br>Pedalizada<br>Desecación |
| PS-12-8<br>SAN-I-6B<br>PS-1-8F<br>BA-III-A2              | Esquivias           | Bandeada, rosa<br>Masiva, blanca<br>Masiva, gris<br>Masiva, blanca                                      | Sepiolita<br>Sepiolita<br>Sepiolita<br>Sepiolita   | Llanura<br>lutítica       | Masiva<br>Bioturbada<br>Masiva<br>Desecación                                 |
| MAG-15   | Magán               | Masiva, rosa  | Sepiolita>>estevensita   | Llanura<br>Lutítica       | Bioturbada   |
| YUN-2-SP   | Cabañas de la Sagra | Masiva, blanca  | Sepiolita  | Aluvial<br>(F. distales)  | Desecación   |

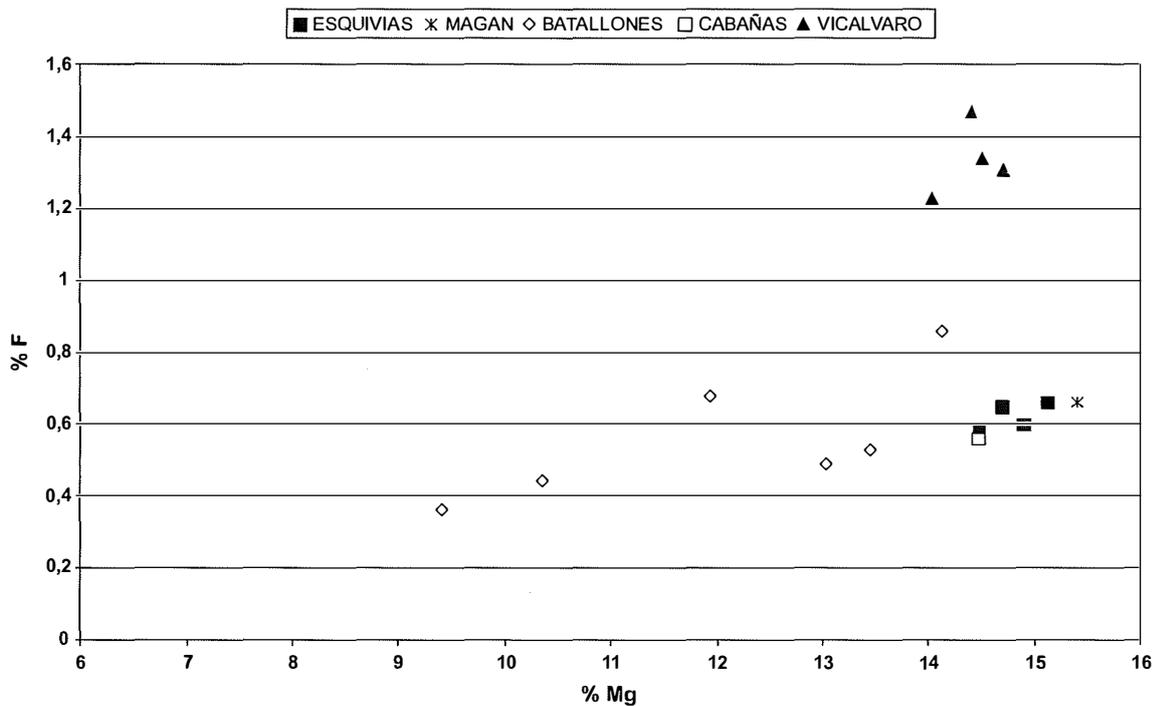


FIGURA 1. Diagrama de dispersión Mg-F.

magnésicas de la Cuenca de Madrid. Así, se han tomado muestras de los depósitos de sepiolita del Cerro de los Batallones (BAL-14, BAL-20, BAL-24, BAL-27, J2-3 y ELEF-0C) y de la zona de Vicalvaro-San Blas (CP-7, CP-8, CP-9 y B-ALFA-7). Asimismo, se han muestreado niveles sepiolíticos asociados a depósitos de kerolita-estevensita en Esquivias (PS-12-8, SAN-I-6B, PS-1-8F, BA-III-A2) y de bentonitas en Cabañas de la Sagra y Magán (YUN2-SP y MAG-15). En todas las muestras se ha realizado una caracterización mineralógica (DRX) y petrográfica. Los análisis químicos de elementos mayores, menores y trazas se efectuaron mediante ICP-masa y activación neutrónica, y mediante colorimetría para el análisis del flúor.

## RESULTADOS

El estudio mediante difracción de rayos X pone de manifiesto un elevado contenido en sepiolita (>95%) en la mayoría de las muestras seleccionadas. Solo en algunos casos se ha identificado la presencia de cuarzo y feldespato (BAL-14), calcita (ELEF-0C), paligorskita (BAL-27) o estevensita (MAG-15). Una cuestión reseñable mineralógicamente es la existencia de dos patrones de difracción en las sepiolitas estudiadas. La mayor parte de las muestras (Vicalvaro, Cabañas de la Sagra, y Batallones), presentan una secuencia de reflexiones y espaciados que se corresponde con el prototipo de Vallecas. Las sepiolitas de Esquivias, sin embargo, muestran un patrón de difracción diferente, con ausencia de reflexiones y un mayor desarrollo de bandas en lugar de picos. Todas las sepiolitas estudiadas presen-

tan rasgos texturales que indican condiciones muy someras con frecuente emersión, siendo predominantes las microfacies brechoides, pedalizadas y bioturbadas, aunque también se han observado términos masivos y laminados.

Desde el punto de vista geoquímico se han puesto de manifiesto correlaciones negativas entre Mg y Al, mostrando este último una excelente correlación positiva con Fe, K, Ti, REE, Zn, Ga, Rb, Y, Zr, Nb, Sn, Cs, Ba, Hf, Ta, Tl, Th y Sc. El Mg muestra una ligera correlación positiva con el F (Fig. 1), que permite diferenciar tres grupos dentro de las muestras estudiadas: Grupo 1. Muestras poco dispersas, caracterizadas por el elevado contenido en Mg y F (flúor > 12.000 ppm). Grupo 2. Muestras poco dispersas, con alto contenido en Mg pero bajo en F (flúor < 7000 ppm). Grupo 3. Con mayor dispersión, se presentan en una situación intermedia entre los dos grupos anteriores. El grupo 1 incluye todas las muestras del depósito de Vicalvaro, el grupo 2 comprende las muestras de Esquivias, Magán y Cabañas de la Sagra, finalmente el grupo 3 corresponde a las muestras de Batallones. Los resultados obtenidos para los elementos de las tierras raras (REE) muestran contenidos bajos, en la mayoría de los casos por debajo de 0,2 tras su normalización con el estándar NASC (Fig. 2). Sobre la base del contenido y tendencia de estos elementos se han podido diferenciar dos agrupaciones de muestras. La primera agrupación (G1) esta constituida fundamentalmente por sepiolitas de Esquivias y algunas de Batallones (BAL-20, BAL-24), que se caracterizan por presentar las concentraciones más bajas y el fraccionamiento de los elementos Tb, Ho, Tm y Lu con respecto al estándar. El otro grupo (G2) presenta ma-

SEPIOLITAS

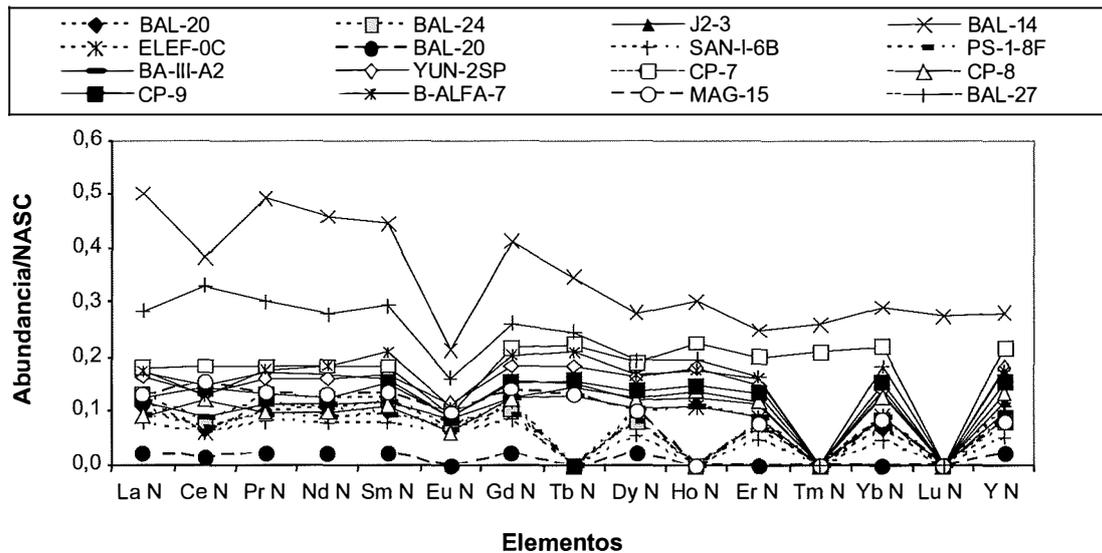


FIGURA 2. Contenido y tendencia de los elementos de las tierras raras (REE).

yores contenidos y dentro de las tierras raras pesadas (HREE) solo se ha observado el fraccionamiento de Tm y Lu. Pertenecen a este grupo las restantes muestras de Batallones y las de Cabañas de la Sagra y Vicalvaro.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Desde el punto de vista geoquímico existen diferencias significativas entre las muestras de los distintos depósitos estudiados. En los depósitos sepiolíticos hay diferencias notables entre las muestras asociadas a facies aluviales (Vicalvaro) y las correspondientes a depósitos palustres (Batallones). En las primeras destaca el mayor contenido en flúor, resultado probablemente de una interacción más directa con aguas subterráneas que, procedentes del borde de la cuenca, aportarían este elemento. También en Vicalvaro se constata una mayor influencia de los aportes detríticos que se refleja en contenidos más altos y con distribución más homogénea en tierras raras (menos fraccionados). La contaminación por detríticos y la presencia de paligorskita serían responsables del comportamiento geoquímico

de las muestras BAL-14 y BAL-27, respectivamente. Con respecto a las muestras de sepiolita asociadas a otros depósitos de arcillas magnéticas, se observa una buena agrupación en el diagrama F-Mg, sin diferencias significativas. Sí se han observado variaciones en el contenido y distribución de las REE. Así, en depósitos de bentonita las muestras de sepiolita se incluyen en G1 o G2 según se asocien a facies aluviales (Cabañas de la Sagra) o depósitos palustres sobre llanura lúftica (Magán). La sepiolita asociada al yacimiento de kerolita-estevensita de Esquivias es la más particular, no solo por presentar diagramas de DRX que indican un menor ordenamiento de su estructura, sino que además presenta las concentraciones más bajas en REE y de los elementos traza en general. Las diferencias geoquímicas en sepiolitas asociadas a bentonitas o kerolitas estarían en relación con el tipo de soporte previo que permite la sepiolitización, sea saponita o estevensita en el caso de Cabañas de la Sagra, estevensita en Magán o kerolita en Esquivias. Se concluye, por consiguiente, que además de los condicionantes de tipo hidroquímico, la composición del sustrato magnético previo condicionará el quimismo de la sepiolita autigénica formada.

# Caracterización de formaciones carbonáticas travertínicas asociadas a facies detríticas del sector Batallones - Malcovadeso (Cuenca de Madrid)

M. POZO (1), J.P. CALVO (2), J. CASAS (1,3), J.A. MEDINA (1), P.G. SILVA (4), J. MORALES (5)

(1) Dpto. Q.A. Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, (manuel.pozo@uam.es)

(2) Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas 23, 28003 Madrid, (jpc@igme.es)

(3) Centro de Ciencias Medioambientales CSIC, 28006 Madrid, (j.casassainzdeaja@uam.es)

(4) Dpto. Geología, Universidad de Salamanca, Escuela Politécnica Superior de Ávila, 05003 Ávila, (pgsilva@usal.es)

(5) Museo Nacional C. Naturales - CSIC, C/José Gutiérrez Abascal, 2, 28006 Madrid, (mcm166@mncn.csic.es)

## INTRODUCCIÓN

La existencia de cuerpos carbonáticos, con estructura de montículos (seepage mounds), que afectan a facies sedimentarias lacustres, deformándolas, han sido reconocidos en depósitos terciarios de la cuenca del Tajo y en la zona de Las Minas (Hellín), interpretándose como resultado de la acción de aguas subterráneas (Calvo et al. 1995). En la cuenca de Madrid y dentro del sector comprendido entre el cerro de los Batallones (Torrejón de Velasco) y el de Santa Bárbara (Esquivias), no son infrecuentes estas acumulaciones carbonáticas, que quedan expuestas como resultado de las actividades mineras resultantes de la extracción de arcillas especiales y carbonatos. Hasta la fecha, sin embargo, no se habían reconocido evidencias de acumulaciones de carbonatos travertínicos, también relacionados con la descarga emergente de aguas subterráneas, pero que originan espectaculares depósitos de geometría y estructura interna variada. La constatación de la interacción entre las aguas subterráneas y el registro sedimentario, dentro de la Unidad Intermedia del Mioceno, es de gran relevancia en la interpretación paleoambiental de las facies resultantes, en especial de las que contienen arcillas magnésicas. Recientemente, y como resultado de los trabajos de campo realizados en el entorno del Cerro de los Batallones, se han identificado acumulaciones de carbonatos con rasgos asimilables a depósitos travertínicos, que indicarían paleosurgencias de aguas subterráneas. En el presente trabajo se ha realizado la caracterización mineralógica, petrográfica y geoquímica de montículos de carbonatos y facies asociadas, en una sección litológica representativa, que se dispone estratigráficamente a techo de los depósitos de sepiolita existentes en la zona.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado un total de 22 muestras recogidas en una sección litoestratigráfica en la zona denominada

Valdeinfierno, próxima al yacimiento de vertebrados y sepiolita del cerro de los Batallones (Torrejón de Velasco). En la sección se han diferenciado cuatro unidades de base a techo: 1) Areniscas verdes laminadas. 2) Carbonatos con estructuras de montículos y morfologías columnares travertínicas. 3) Lutitas verdes. 4) Calizas fosilíferas con fenómenos locales de silicificación. El análisis mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos X de la muestra total, y de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  en las muestras arcillosas. Las características petrográficas de los carbonatos se han determinado mediante su estudio en lámina delgada y microscopía electrónica de barrido. El estudio geoquímico de los carbonatos se ha efectuado mediante análisis isotópico de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) y oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}$ ) tanto para calcita como dolomita.

## RESULTADOS

El estudio mineralógico pone de manifiesto el predominio de los feldespatos en las areniscas de la unidad 1. En la unidad 3 los filosilicatos son predominantes, con una asociación de minerales de la arcilla constituida por: esmectita-illita-(caolinita). Dentro de los tramos carbonáticos, los carbonatos de la unidad 4 están formados por calcita con filosilicatos subordinados (paligorskita). Petrográficamente varían de calizas palustres a micritas fosilíferas o biomicritas con restos de ostrácodos, gasterópodos y microlentículas de yeso calcitizado. En la unidad 2 destaca la existencia de dos tramos carbonáticos mineralógicamente diferentes. El tramo inferior está constituido por dolomita y calcita, presentando morfología de montículo (mound) con el techo abombado. Presenta niveles lutíticos intercalados, con una asociación de minerales de la arcilla formada por: sepiolita-esmectita-illita. El tramo superior, es exclusivamente calcítico, asociándose a morfologías columnares con estructuras de tipo «box-work», que en conjunto sugieren actividad biológica. Petrográficamente, los carbonatos del tramo inferior son dolomicri-

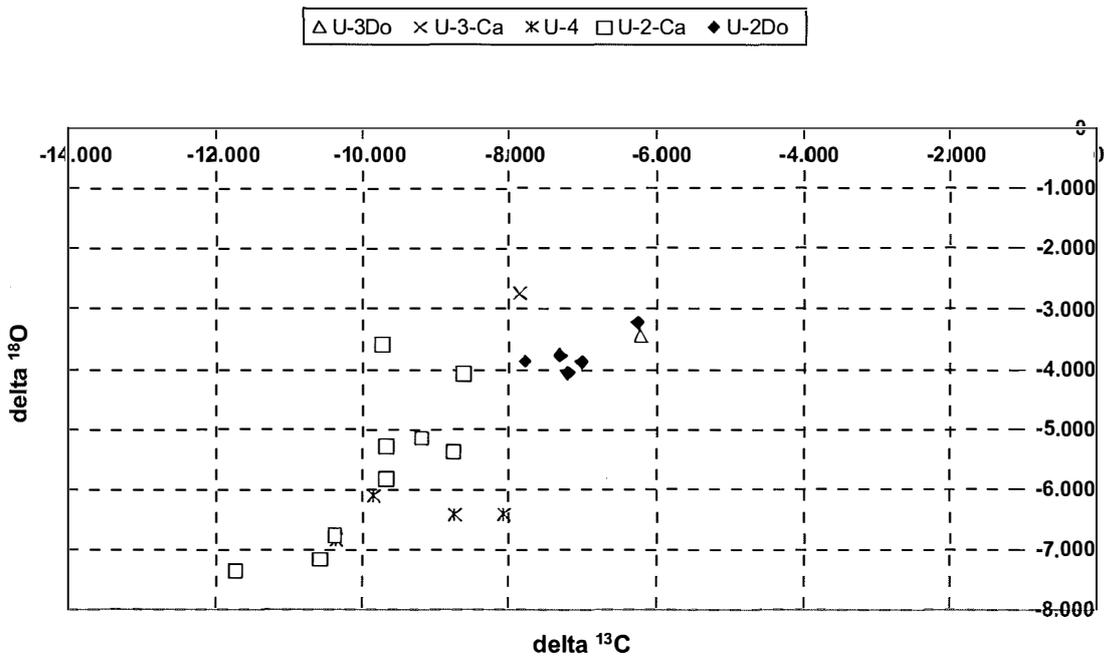


FIGURA 1. Resultados del análisis isotópico de las muestras estudiadas.

tas intensamente brechificadas y con cementos parciales de calcita esparítica relleno de grietas. En el tramo superior las texturas son alveolares con predominio de la calcita esparítica que forma paredes que engloban morfologías relictas de materiales de grano fino. El análisis isotópico muestra por un lado el agrupamiento de las muestras dolomíticas (tramo inferior de la unidad 2 y nivel intercalado en lutitas de la unidad 3) con valores que oscilan entre -6,26 y -7,85 para el  $\delta^{13}\text{C}$  y entre -3,57 y -5,81 para el  $\delta^{18}\text{O}$ . Por otro lado se diferencian los carbonatos de la unidad 4 y techo de la unidad 2, exclusivamente calcíticos, donde se han observado valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre -8,08 y -11,75, y de  $\delta^{18}\text{O}$  entre -5,27 y -7,35. La calcita ligada a los niveles dolomíticos presenta valores intermedios entre los dos grupos anteriores (Fig. 1).

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En la zona estudiada se han encontrado dos tipos de acumulaciones carbonáticas que se interpretan en relación con la surgencia de aguas subterráneas en un ambiente lacustre marginal.

El primer tipo correspondería a depósitos de tipo «seepage mound» de composición dolomítica y textura brechoide, semejante a las citadas en zonas del SW de Estados Unidos, donde como en la zona de Batallones-Malcovadeso la abundancia de magnesio permite la formación de sepiolita. El segundo tipo de acumulación carbonática correspondería a depósitos similares a travertinos con una composición exclusivamente calcítica, lo que implica un cambio sustancial en la hidroquímica, que se hace más diluida, tal y como ponen de manifiesto los datos isotópicos. La formación de estos depósitos pudo tener lugar en pequeños lagos abastecidos por manantiales. Tras el depósito de estos carbonatos, se inicia un nuevo episodio de sedimentación en el que las calizas formadas (unidad 4) presentan valores bajos de  $\delta^{18}\text{O}$  y contienen bioclastos de agua dulce, lo que confirma una fase de expansión lacustre en la zona.

## REFERENCIAS

Calvo, J. P., Pozo, M. y Jones, B.F. (1995). *Geogaceta*, 18, 67-70.

# Sorción de arseniato sobre cristales de yeso: cristalización de $\text{NaCa}_2\text{H}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , un nuevo arseniato

J. D. RODRÍGUEZ (1), A. JIMÉNEZ (1), M. PRIETO (1), L. TORRE (2), S. GARCÍA-GRANDA (2)

(1) Dpto. de Geología. C/Jesús Arias de Velasco, s/n. 33005 Oviedo.

(2) Dpto. de Química Física y Analítica. C/Julián Clavería, 8 33006 Oviedo.

## INTRODUCCIÓN

Uno de los campos de investigación más importantes dentro de la mineralogía ambiental es el estudio de la interacción de minerales con aguas naturales en condiciones de la superficie terrestre (temperaturas y presiones bajas), lo cual se traduce en la precipitación e incorporación de superficie, una serie de fenómenos agrupados bajo el término de sorción (Sposito, 1986). Aunque existen varios trabajos publicados acerca de la absorción de arsénico en arcillas y óxidos de hierro (Frost y Griffin, 1977), son muy escasos los estudios de su incorporación en superficies minerales, no existiendo datos bibliográficos sobre sorción de arsénico en la superficie de yeso. En este contexto, se propone el estudio de la sorción de iones arseniato en disolución acuosa sobre la superficie de cristales de yeso, con la finalidad de evaluar la capacidad de removilización de este ión tóxico en el medio acuoso y caracterizar la fase neoformada que cristaliza en el transcurso del proceso.

## EXPERIMENTAL

Los experimentos de sorción se llevaron a cabo en disolución libre, situando 2 g de cristales de yeso (1.0-1.5 mm) en el seno de una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  con concentraciones de 100 mM, 50 mM, 25 mM y 20 mM. Los cuatro experimentos se mantuvieron en agitación constante a presión atmosférica y a 25°C.

La metodología de estudio consistió en la extracción de muestras de 2 ml de disolución de cada cristalizador a intervalos de tiempo preestablecidos, efectuando posteriormente el análisis del contenido total en arsénico (ICP-OES) y calcio (AAE). La evolución del pH se monitorizó durante todo el proceso. En el transcurso y al final de los experimentos se recogieron muestras de los cristales de yeso para el estudio del recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y se seleccionó uno de los cristales de la fase neoformada para la resolución de su estructura mediante DRX de monocristal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos estudiados se ha observado que la concentración de arsénico experimenta una caída brusca durante las primeras 24 horas, para después decrecer más lentamente hacia un valor límite. La concentración total de arsénico disminuyó entre el 25 y 35%, siendo más efectiva su removilización en los experimentos con mayor concentración inicial. Simultáneamente a esta disminución, tuvo lugar un incremento de la concentración de calcio total debido a la disolución de los cristales de yeso, con un rápido incremento durante las primeras 24 horas y un aumento posterior muy tenue (Fig. 1).

En todos los experimentos el pH sufrió una caída desde un valor inicial de  $\approx 9.0$  hasta  $\approx 7.5$  durante las primeras 24 horas, para posteriormente decrecer lentamente hasta un valor asintótico de  $\approx 7.0$ . Cabe destacar el hecho de que los cambios del pH se correlacionan con las variaciones de composición observadas.

Los cristales de yeso extraídos mostraron la aparición de una fase neoformada constituida por cristales aciculares de longitud inferior a 500  $\mu\text{m}$ . En los experimentos realizados con concentraciones 100 y 50 mM de  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  se observó que el sustrato de yeso se recubría totalmente después de 48 horas. En ningún caso se hallaron orientaciones preferentes de los cristales neoformados sobre el yeso (Fig. 2).

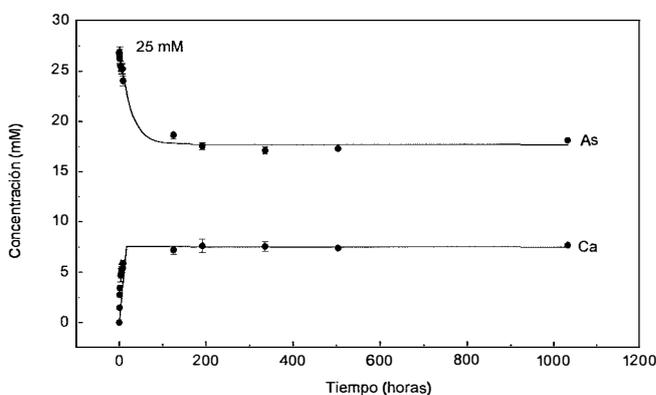


FIGURA 1. Evolución de la concentración de As y Ca en una disolución con concentración de As inicial de 25 mM.

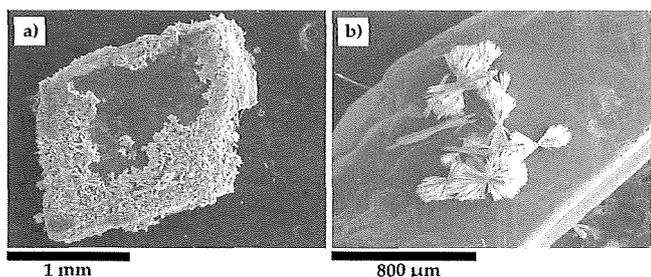


FIGURA 2. Cristales de yeso parcialmente cubiertos por la fase neoformada. a) extraído a las 24 horas del inicio del experimento (100 mM) poco antes de recubrirse completamente el sustrato. b) marcas de disolución del yeso y cristales de la fase neoformada 36 horas tras el comienzo de un experimento (20 mM).

En base a los resultados obtenidos de los análisis químicos (SEM-EDS) y a partir de los productos de solubilidad de diferentes arseniatos (Bothe y Brown, 1999; Parkhurst, 1995) se llevaron a cabo cálculos de la distribución de especies empleando el programa PHREEQC (Parkhurst, 1995) con la finalidad de conocer en qué fases se hallaba sobresaturada la disolución acuosa. Los resultados mostraron que el fluido podría encontrarse sobresaturado en  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Haidingerita). Sin embargo el estudio de las reflexiones obtenidas mediante difracción rayos X descartaron la presencia de este compuesto.

La estructura cristalina de la fase neoformada fue resuelta mediante difracción de rayos X de monocristal (Fig. 3). Los resultados obtenidos indican que se forma  $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobre el yeso. Este compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, Z=2 y parámetros de celda  $a=6.680 \text{ \AA}$ ,  $b=8.223 \text{ \AA}$ ,  $c=12.537 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.464^\circ$ ,  $\beta = 78.890^\circ$ ,  $\gamma = 87.471^\circ$ . La ausencia de relaciones cristalográficas entre la celda del nuevo arseniato y la del yeso implica la imposibilidad de que exista una relación epitaxial entre ambas fases.

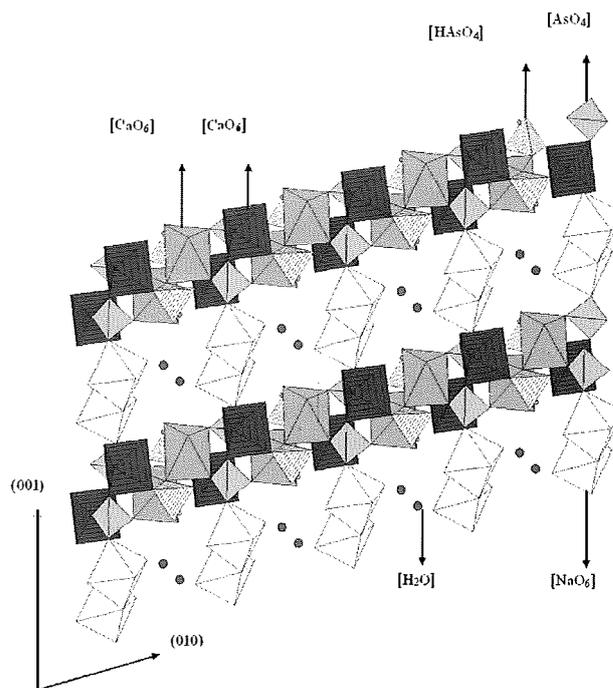


FIGURA 3. Estructura de  $\text{Ca}_2\text{NaH}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , formada por un entramado de tetraedros de  $[\text{AsO}_4]$  y octaedros de  $[\text{CaO}_6]$  dispuestos en láminas paralelas a (001). Estas laminas se conectan mediante cadenas de octaedros de  $[\text{NaO}_6]$  con dirección [100]. Una de las moléculas de agua se localiza entre las cadenas de  $[\text{NaO}_6]$  y el resto en los ápices de los octaedros de  $[\text{CaO}_6]$  y  $[\text{NaO}_6]$ .

## REFERENCIAS

Bothe, J.V. y Brown, P.W. (1999). *J. Hazard. Mat.*, **69**, 197-207.  
 Frost, R.R. y Griffin, R.A., (1977). *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**, 53-57.  
 Parkhurst, D.L. (1995). User's Guide to PHREEQC-A computer Program for Speciation, Reaction Path, Advective-Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report 143. U.S. Geological Survey.  
 Sposito, G.A. (1986). *Acs Symposium Series*, **223**, 217-228.

# Mineralogía de las partículas atmosféricas (PM10, PM2.5) y su distribución en Oviedo y en Gijón

I. RODRÍGUEZ, P. CAMBLOR, C. MARCOS

Dpto. Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco, s/n, 33005, Oviedo (Asturias)  
irene.rodriguez@geol.uniovi.es

## INTRODUCCIÓN

Las partículas atmosféricas se definen como un conjunto de partículas sólidas y/o líquidas (a excepción del agua pura) presentes en suspensión en la atmósfera (Mészáros, 1999). En función a su tamaño se pueden distinguir dos tipos, las partículas sedimentadas (diámetro superior a 10  $\mu\text{m}$ ) y las partículas en suspensión (totales, PST; con diámetro aerodinámico inferior a 10  $\mu\text{m}$ , PM10; con diámetro aerodinámico inferior a 2.5  $\mu\text{m}$ , PM2.5). Uno de los parámetros que determinan el riesgo de las partículas como contaminantes es, además de la composición, el tamaño, siendo las partículas de menor tamaño las más nocivas para la salud puesto que son las que quedan retenidas en los alvéolos pulmonares. Además en estudios previos se ha demostrado que la proporción de partículas de origen antrópico es mayor a medida que disminuye el tamaño de grano.

El objetivo de este trabajo fue el de conocer la abundancia y distribución de las partículas PM10 y PM2.5 de Oviedo y de Gijón agrupadas en función de su composición.

## RECOGIDA DE MUESTRA

Las partículas PM10 y PM2.5 se han recogido en ambas ciudades, sobre filtros de fibra de vidrio, utilizando

captadores de alto volumen ubicados en las estaciones automáticas de las dos ciudades.

La ubicación y características del entorno de las estaciones automáticas de Oviedo y Gijón se puede observar en la Tabla I.

## COMPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS PM10 Y PM2.5

Los análisis de las partículas PM10 y PM2.5 de la atmósfera de las ciudades de Oviedo y de Gijón se obtuvieron mediante un sistema de microanálisis (EDX) (Oxford Instrument y modelo INCA Energy 200) acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6100, perteneciente a los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo (Rodríguez. y Marcos, 2004; Rodríguez, 2005).

Las partículas identificadas, tanto en Oviedo como en Gijón en ambas fracciones, se componen en su mayor parte de silicatos y aluminosilicatos con Ca, Na, K, Mg, S, Cl, carbonatos cálcicos (calcita) y/o cálcico magnésicos (magnesita o dolomita), sulfatos cálcicos (yeso) o cálcico sódicos, halita, óxidos de hierro y óxidos de calcio (sólo detectados en las PM10). Algunas de estas partículas pueden contener también, aunque en una proporción más baja, Zn, Br, Sb, Ba, Ti.

TABLA I. Ubicación y características del entorno de las estaciones automáticas de Oviedo y Gijón

| Ciudad | Ubicación               | Zona             | Tipo                  | Tráfico    |
|--------|-------------------------|------------------|-----------------------|------------|
| Oviedo | Palacio de los Deportes | urbana           | residencial           | intenso    |
|        | Plaza de Toros          | urbana           | residencial           | moderado   |
|        | Purificación Tomás      | Urbana-suburbana | natural-residencial   | muy ligero |
| Gijón  | Avda. Castilla          | urbana           | residencial           | intenso    |
|        | Avda. Constitución      | urbana           | residencial-comercial | intenso    |
|        | Hnos. Felgueroso        | urbana           | residencial-comercial | intenso    |
|        | Avda. Argentina         | urbana           | residencial           | intenso    |

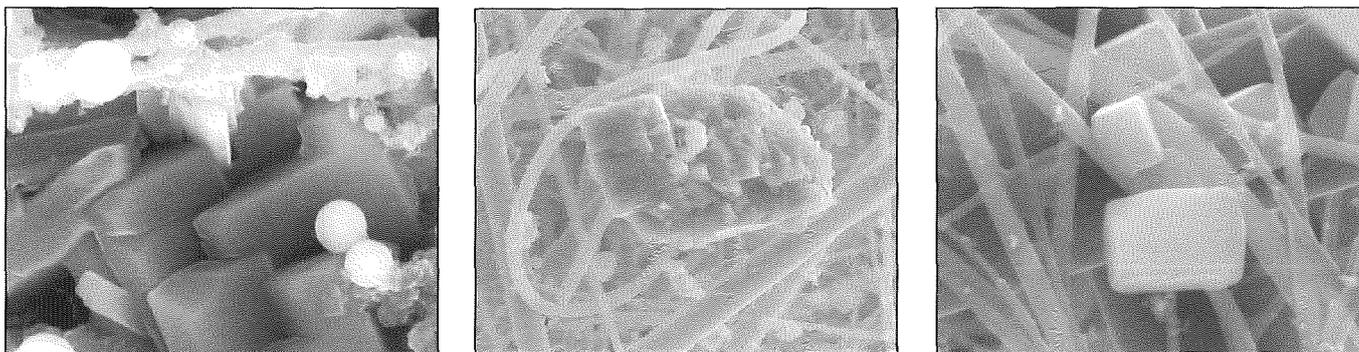


FIGURA 1. Imágenes de los filtros de Oviedo y Gijón obtenidas con SEM. Izquierda: Sulfato y esferas de aluminosilicatos (PM2.5, Oviedo). Centro: Calcita (PM10, Oviedo) PM10. Derecha: Halita (PM10, Gijón).

## DISTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS PM10 Y PM2.5

La distribución de las partículas se ha llevado a cabo a partir de los análisis químicos obtenidos con el microscopio electrónico mediante un análisis estadístico, utilizando los programas SPSS y SPAD. Para ello se realizó un análisis de componentes principales con el que se pretendió recoger la información más relevante que ofrecen las variables, para realizar un análisis cluster jerárquico. Posteriormente se aplicaron métodos jerárquicos para determinar los tipos de partículas significativos (clusters) y sus características se definieron mediante métodos no jerárquicos. El número de grupos obtenidos en las fracciones PM10 y PM2.5 fue de 13 y 15 respectivamente, aunque sólo presentan un número considerable de partículas 10 grupos en el caso de las PM10, y 8 en el caso de las PM2.5.

## CONCLUSIONES

Analizando los resultados obtenidos, se extraen las siguientes conclusiones: 1ª) Los sulfatos y los silicatos son las fases más abundantes, tanto en las PM10 como en las PM2.5 en ambas ciudades. En Oviedo están más representados en la Plaza de Toros y en Purificación Tomás, y en Gijón en la Avda. Constitución y en Hnos. Felgueroso. 2ª) Los carbonatos están presentes también en ambas fracciones, tanto en Oviedo como en Gijón,

aunque en la primera son más abundantes en Palacio de los Deportes y en la segunda en Avda. de Castilla. Los carbonatos presentes en las PM10 de Oviedo se encuentran en mayor proporción que la halita y los óxidos de Fe, al contrario que en Gijón, donde la halita es más abundante. Con las PM2.5 ocurre lo contrario, ya que en Gijón son más abundantes los óxidos de Fe, debido a que se encuentra ubicada una parte muy importante de la industria siderúrgica asturiana, causa importante del origen de estas partículas. 3ª) La halita es una fase mayoritariamente presente en las PM10 y más abundante en Gijón, donde se encuentra representada en todas las zonas, y apareciendo sólo en el Palacio de los Deportes y en Purificación Tomás en Oviedo.

## REFERENCIAS

- Mészáros, E. (1999). *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado.
- Rodríguez, I. y Marcos, C. (2004). Mineralogical characterization and environmental evaluation of PST, PM10 and PM2,5 atmospheric inorganic aerosol of Oviedo (Asturias, Spain). *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology*. ICAM 2004 Proceedings del la 8<sup>th</sup> International Congress on Applied Mineralogy ICAM, Brasil (Eds. M. Pecchio, F.R. D. Andrade, L.Z. D'Agostino, H. Kahn, L.M. Sant'Agostino, M.M.M.L. Tassinari), ISBN 85-98656-01-1, 475-477.
- Rodríguez, I. (2005). *Mineralogía y evaluación ambiental de las partículas atmosféricas de Oviedo y Gijón*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo.

# Formación de celestina dentro de un contexto microbiano en ambiente lacustre salino. Mioceno Inferior de la cuenca de Madrid

J.P. RODRÍGUEZ-ARANDA (1), M.E. SANZ-MONTERO (1), F. AYLLÓN-QUEVEDO (2,3), V. SOUZA-EGIPSY (2)

(1) Dpto. Petrología y Geoquímica. Fac. CC. Geológicas. Univ. Complutense. 28040-Madrid. mesanz@geo.ucm.es

(2) Centro de Astrobiología CSIC-INTA. Torrejón de Ardoz 28850. Madrid. souza@inta.es

(3) Av. Sabandeños, 1. Ed. Andalucía. Bloque 2, 1º B. 38650 Los Cristianos (Arona). Sta. Cruz de Tenerife. Spain.

## INTRODUCCIÓN

Aunque comúnmente la celestina se ha considerado un mineral evaporítico o bien de reemplazamiento epigenético de carbonatos o sulfato cálcico (Hanor, 2004), trabajos recientes indican que, en determinados casos, dicho mineral se genera con participación microbiana y, en este sentido, se podría considerar un *biomineral*. Así, Taberner et al. (2002) interpretan su origen como el resultado de sulfatorreducción bacteriana, Douglas (2002) la encuentra en relación con tapices microbianos y Schultze-Lam y Beveridge (1994) la describen como un producto de precipitación epicelular sobre cianobacterias.

El presente trabajo se centra en la existencia de cristales de celestina que están asociados íntimamente con dolomías microbianas (Sanz-Montero et al., 2005), por lo que se puede inducir un origen relacionado con actividad bacteriana.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

Las facies dolomíticas con cristales de celestina se hallan en los términos superiores de la Unidad Inferior del Mioceno (Aragoniense inferior) de la Cuenca de Madrid que afloran en el área de Driebes (Guadalajara) (Fig. 1). Dichos términos se incluyen en la formación denominada Yesos en Árbol de Navidad, que está constituida por una sucesión de aproximadamente 50 m de niveles de lutitas, margas y dolomías con bancos métricos de yeso. Estos últimos constan de cristales seleníticos maclados según (100) que muestran el ángulo reentrante de macla abierto sistemáticamente hacia abajo en oposición a la *Regla de Mottura*, hábito anómalo posiblemente debido a la presencia de inhibidores orgánicos en el medio (Rodríguez-Aranda et al., 1995).

El ambiente de sedimentación se corresponde con un sistema de llanura lutítica-lago salino de concentración moderadamente alta (50 g/l), tal y como revelan las inclusiones fluidas analizadas en los cristales de yeso (Ayllón et al., 2005).

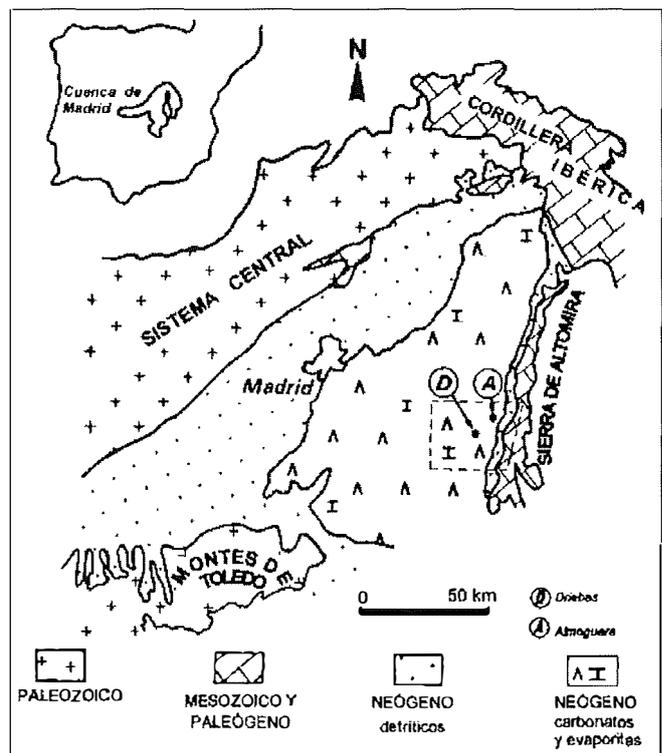


FIGURA 1. Mapa geológico simplificado de la Cuenca de Madrid indicando la situación de la zona de estudio.

## DESCRIPCIÓN DE CELESTINA

Los cristales de celestina se encuentran como un componente accesorio dentro de tres facies distintas: (1) dolomita que reemplaza yeso en árbol de Navidad, (2) niveles decimétricos de estromatolitos dolomíticos situados a base de bancos de yeso intercalados entre ellos y (3) margas dolomíticas situadas a base de bancos de yeso.

La proporción de celestina en las muestras analizadas es baja, no obstante, se puede detectar mediante difracción de rayos X con cierta frecuencia. En algunas muestras, la celestina se distingue al microscopio petrográfico, pero, generalmente, su observación se ha realizado con microscopía electrónica de barrido (electrones secundarios, retrodispersados, EDS) y mi-

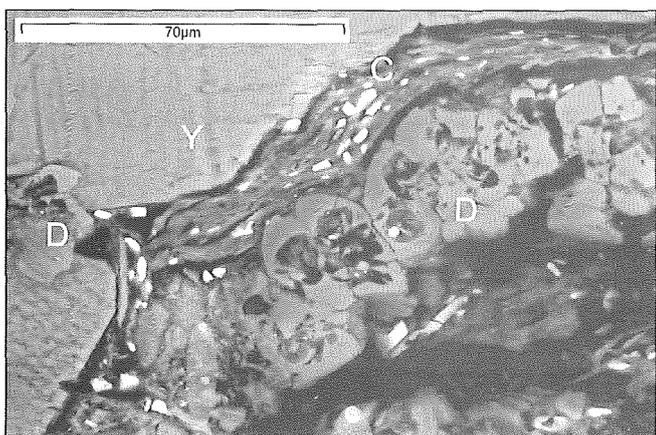


FIGURA 2. Fotografía de microscopio electrónico (retrodispersados) de una sección pulida. Y: yeso; D: cristales de dolomita microbiana con los núcleos huecos; C: cristales de celestina (blanco brillante) desarrollados sobre una matriz arcillosa y de materia orgánica.

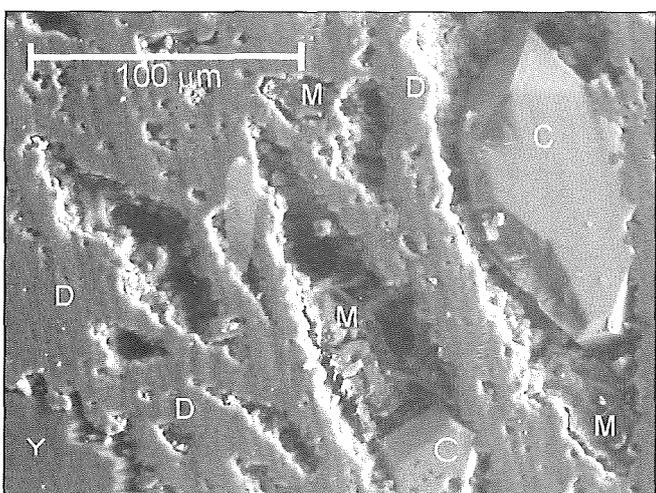


FIGURA 3. Fotografía de microscopio electrónico de una sección pulida. D: dolomita; M: restos de materia orgánica; C: cristales de celestina, obsérvese la corrosión parcial de sus límites por la dolomita.

crosonda (Fig. 2 y 3). Los análisis elementales efectuados con microsonda indican que la celestina es muy pura, no habiéndose detectado estroncianita ni baritina. Únicamente, los cristales presentes en un nivel margoso tenían una proporción de Ba algo menor del 5% respecto al Sr.

Los cristales de celestina tienen hábitos prismáticos idiomorfos y subidiomorfos de tamaño muy variable (2-200  $\mu\text{m}$ ), aunque comúnmente su longitud máxima es de algunas decenas de micras (Fig. 2 y 3). En todas las ocasiones, la celestina se halla estrechamente vinculada a los cristales de dolomita, junto con los que se conservan restos de materia orgánica y, a veces, impurezas arcillosas (Fig. 2 y 3). Las texturas dolomíticas se pueden caracterizar como dolomicrita o dolomicroparita de hábitos subsféricos o en granos de arroz y, en bastantes casos, corroen parcialmente los límites de los cristales de celestina (Fig. 3). Por otro lado, tanto los agregados de dolomita como los cristales de yeso suelen mostrar cristales submilimétricos de sulfuros y óxidos de hierro.

## INTERPRETACIÓN

Existen dos hechos principales que indican que la celestina no es un mineral puramente evaporítico en el caso estudiado. En primer lugar, no se observa celestina asociada con facies de yeso primario no diagenetizadas y, en segundo lugar, siempre se encuentra íntimamente asociada con texturas de dolomita microbiana que, en muchas ocasiones, reemplazan al yeso primario.

El Sr de la celestina deriva probablemente de la disolución del yeso en árbol de Navidad, cuya proporción media en Sr es superior a 1000 ppm, análogamente el sulfato podría tener la misma procedencia. La liberación del Sr al medio tuvo lugar posiblemente mediante diferentes procesos de microdisolución-reemplazamiento de yeso; tanto por la acción de cianobacterias endoevaporíticas, acción descrita por Rodríguez-Aranda et al. (2004), como por procesos de sulfatorreducción, deducidos, entre otras razones, de la existencia de minerales ferrosos en las texturas dolomíticas. El contexto donde precipitó la celestina como un mineral diagenético temprano sería un ambiente microbiano con una comunidad bacteriana compleja en el que también precipitaría dolomita. La formación de celestina se produjo simultáneamente, aunque en distintas fases entrelazadas, a la de dolomita. Esta interpretación que liga la celestina con comunidades microbianas ha sido señalada también en medios actuales por Douglas (2002), quién encontró que la celestina aparecía específicamente embebida dentro de los exopolímeros de las bacterias rojas sulfúreas.

En nuestro ejemplo, las celestinas muestran corrosión lo que indicaría que éstas, a su vez, han experimentado procesos de sulfatorreducción.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca dentro de las actividades del Proyecto GR/AMB/0603/2004 de la Comunidad de Madrid.

## REFERENCIAS

- Ayllón-Quevedo, F., Souza-Egipsy, V., Sanz-Montero, M.E. y Rodríguez-Aranda, J.P. (2005). The 18<sup>th</sup> Biennial Meeting of ECROFI. Abstracts.
- Hanor, J.S. (2004). Jour. Sedim. Research, 74, 168-175.
- Douglas, S. (2002). Annual meeting Geological Society of America. Abstracts.
- Rodríguez-Aranda, J.P., Rouchy, J.M., Calvo, J.P., Ordóñez, S. y García del Cura, M.A. (1995). Sedim. Geol., 95, 123-132.
- Rodríguez-Aranda, J.P., Sanz-Montero, M.E. y Calvo, J.P. (2004). Geo Temas, 5, 209-212.
- Sanz-Montero, M.E., Rodríguez-Aranda, J.P. y Calvo, J.P. (2005). Geophysical Research Abstracts, 7, 06837.
- Schulte-Lam, S. y Beveridge, S. (1994). Applied and Environmental Microbiology, 60, 447-453.
- Taberner, C., Marshall, J.D., Hendry, J.P., Pierre, C. y Thirlwall, M.F. (2002). Sedimentology, 49, 171-190.

# Recursos de rocas ornamentales en los términos de Jumilla y Yecla (Murcia)

M. A. RODRÍGUEZ-GARCÍA (1,2), M. A. GARCÍA DEL CURA (2,3), M. C. MUÑOZ-CERVERA (1,2), J.C. CAÑAVERAS (1,2)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante Ap. 99. 03080. Alicante

(2) Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA

(3) Instituto de Geología Económica. CSIC-UCM.

## INTRODUCCIÓN

El valor de la producción minera de la provincia de Murcia representó el 2,6% del total de la producción nacional en el 2002 (Estadística Minera, 2004), magnitud alcanzada fundamentalmente por las explotaciones de roca ornamental, siendo la región de Jumilla - Yecla una de las que participa en esta producción, si bien con valores cuantitativamente menos importantes que las zonas de Cehegín y Abanilla y Fortuna.

Las rocas potencialmente ornamentales conocidas (dos mármoles comerciales y una *pedra* según la terminología comercial) de los términos de Jumilla y Yecla se concentran en tres litotectos, correspondientes al ámbito prebético, los cuales se extienden por las provincias de Alicante y/o Albacete: 1) el cretácico superior, en el que se encuentran las dolomías brechoides (mármol comercial) que se comercializan como Marrón Imperial (Visemar S.L., Luis Sánchez S.A. - Levantina de Mármoles S.A., Bermarmol S.A.; etc.) y Marrón Emperador (Esteve & Mañez S.A.) (García del Cura et al 1999), 2) el eoceno que presenta las calizas de la Sierra del Carche («Mármol Rosa») y 3) el neógeno en el que encontramos facies bioclásticas del Mioceno inferior, unas de clastometría mas gruesa (biocalcirruditas), que son objeto de una explotación mas intensiva en la provincia de Albacete («Lumaquela Rosa» (pedra) de Albatana, Ordóñez et al. 1997) y otras facies de grano más fino (biocalcarenitas) que son explotadas en las proximidades de Jumilla. Las correspondientes formaciones en las que se encuadran las rocas citadas han sido definidas por Vilas et al. (2005).

En este trabajo se describen las microfacies más características de estas rocas estudiadas con el microscopio óptico de polarización (MOP).

## DOLOMIAS BRECHOIDES DEL CRETÁCICO SUPERIOR

Las dolomías de color oscuro correspondientes a la Formación Dolomías del Cuchillo, tienen gran valor estético. Las explotaciones se concentran principalmente a lo largo de la Sª de la Magdalena y Cingla (Yecla), y la

Sierra de la Fuente y el Alto del Doncel en Jumilla. Las canteras de la Sierra de la Magdalena forman parte de un lugar de interés geológico (Arana et al., 1999).

Los caracteres petrográficos de estas dolomías, especialmente los rasgos clásticos, muestran grandes variaciones, llegando a observarse en algunos puntos de la Sierra del Cingla, dolomías bandeadas, que son objeto de explotación como rocas ornamentales y que podrían constituir un tránsito gradual con la Formación Carada. No obstante el tipo petrológico predominante es el brechoide, caracterizado por vénulas claras de calcita y dolomita que definen y/o delimitan una serie de elementos («clastos» o «fragmentos») de dolomías de color marrón, más o menos claro con diferentes texturas que van desde la micritica o criptocristalina (apenas observable con el microscopio óptico al ser del orden de 2 µm), hasta mesocristalina-macrocristalina con predominio de aquellas cuyos cristales van de 40 a 80 µm (frecuentemente subeuhedrales, ver, figura 1).

Esta facies suele presentar una porosidad intercristalina. El resto de la porosidad tiene carácter secundario (desde el punto de vista temporal) y está ligada a la presencia, tanto de las fracturas que definen la estructura brechoide, como de las vénulas. Esporádicamente

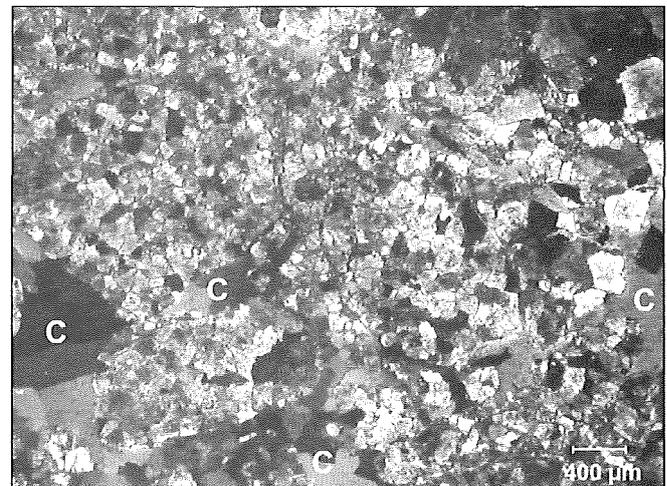


FIGURA 1. Fotomicrografía (MOP n.c.) de una dolomía politextural con vénulas de calcita (c) de la Sierra de la Magdalena. («Marrón Imperial»)

puede aparecer porosidad ligada a procesos de kárstificación.

Estos procesos de karstificación se pueden observar en algunos frentes de cantera, siendo los rasgos mas frecuentes cavidades kársticas de disposición vertical (0,1 a 1,2 m de anchura) unidas por pequeños conductos oblicuos irregulares, los cuales suelen estar rellenos de espelotemas bandeados (con predominio de bandas de 10 a 100 µm de diferentes colores) y brechas endokársticas.

Existen otras brechas de color más claro, similar al Beige Serpiente, y posiblemente diferente edad, que han sido prospectadas como rocas ornamentales en la Sierra del Molar (SO de Jumilla).

### CALIZAS DEL EOCENO

Las calizas de valor ornamental de la Sierra del Carche son unas biomicritas, (posible Formación Alberquilla y/o Formación Calizas con Nummulites), que en algunos puntos presentan gran riqueza en organismos recifales (principalmente corales), fragmentos de los cuales son relativamente abundantes en todo el conjunto rocoso (Fig. 2). Presentan tonos rosados, con ligeras variaciones cromáticas, y abundantes estilolitos. Actualmente la Sierra del Carche es un paraje protegido.

### ROCAS BIOCLÁSTICAS NEOGENAS

Se encuentran en una Formación de calizas bioclásticas y calcarenitas en la que no se han definido unidades formalmente, según el código de nomenclatura estratigráfica (Vilas et al. 2005).

Dentro de los términos de Jumilla y Yecla se han explotado las rocas bioclásticas de grano mas fino en la zona de la carretera Jumilla-Ontur, a unos 9 Km de Jumilla, donde coexisten niveles de diferente clastometría (Fig. 3), los cuales aparecen, o bien como cambios late-

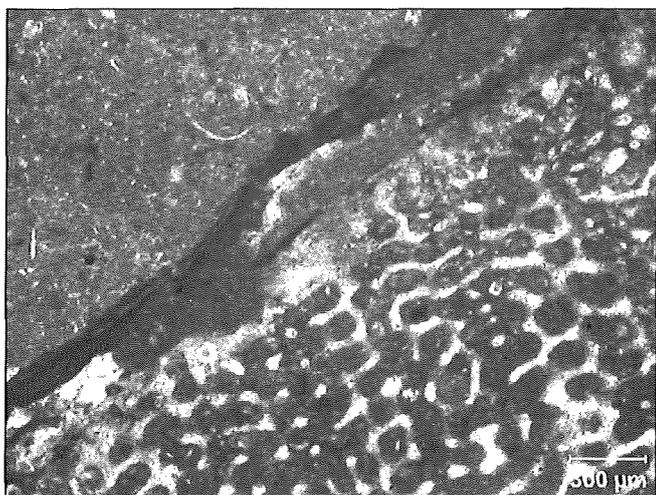


FIGURA 2. Fotomicrografía (MOP n. p.) de una caliza rosa con un fragmento de coral («Mármol Rosa») de la Sª del Carche.

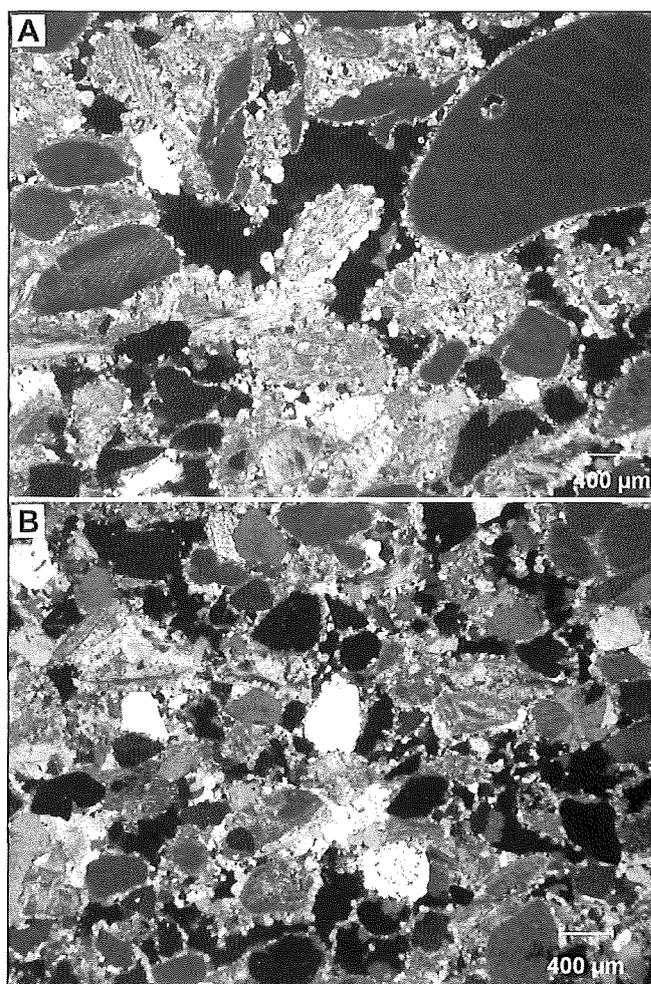


FIGURA 3. Fotomicrografías (MOP n. c.) de biocalcarenitas de la cantera de Fallos-Bermarmol S.A.: A) Facies más gruesa con abundantes fragmentos de rodofíceas, B) Facies fina más arenosa. Ambas muestran una cementación drusiforme muy característica.

rales de facies, en función de estructuras sedimentarias presentes (estratificación cruzada), o como originadas por una sedimentación gradada. Existen otras explotaciones, en la misma unidad, en la falda septentrional de la Sierra de la Pedrera. Los términos más gruesos de estos materiales tienen algunas analogías texturales (presencia de algas rojas y tipo de cemento) con la *Piedra Tosca de Javea*. Estas rocas son comercializadas con diferentes nombres incluyendo el de *Marés*, que originalmente corresponde a una roca mucho más arcillosa originaria de las Islas Baleares.

Las rocas bioclásticas más gruesas (Fig. 4), que aparecen al Norte de estos términos, actualmente no se explotan, pero existe una cantera abandonada de este tipo de rocas en la Sierra del Arabí al W de Yecla. Estas rocas bioclásticas constituyen una unidad, que podría denominarse Formación Arabí, que se extiende hasta el Sur de Albatana donde son mas intensamente explotadas y comercializadas bajo la denominación de «Lumaquela Rosa».

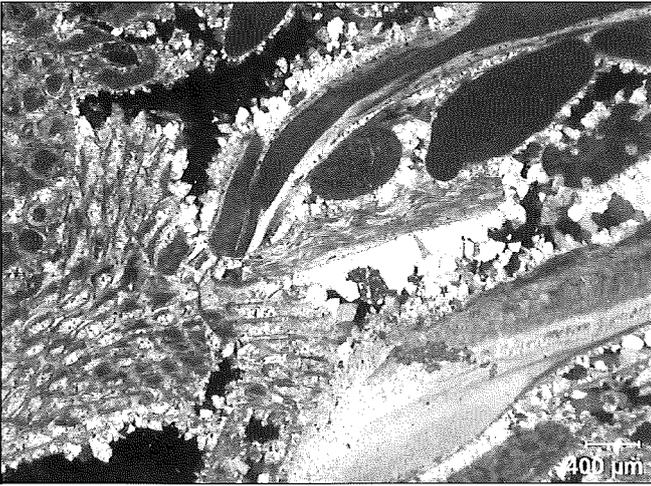


FIGURA 4. Fotomicrografía (MOP n.c.) de una biocalcirrudita con grandes fragmentos de moluscos y briozoos («Lumaquela») de una cantera abandonada de la Sª del Arabi.

## REFERENCIAS

- Arana, R. Rodríguez Estrella, T., Mancheño, M.A., Guillén Mondejar, F., Ortiz Silla, Fernández Tapia, M.T y Ramo Jiménez, A. (1999) El Patrimonio Geológico de la Región de Murcia. Fundación Séneca. Consejería de Educación y Cultura de la Región de Murcia. Murcia 399 pp.
- Estadística Minera de España (2004). Estadística Minera 2002. Dirección General de Política Energética y Minas. Min. Economía. Madrid.
- García del Cura, M.A., Rodríguez, M.A., Pina, J.A., Cañaveras, J.C., Baltuille, J.M. & Ordóñez, S. (1999). Bol. Geol. Min., 110, 67-76.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., Bernabéu, A., Rodríguez, M.A. (1997) Rocas ornamentales porosas del Mioceno marino de Levante (Alicante-Murcia-Albacete), en «Avances en el conocimiento del Terciario Ibérico».. J.P. Calvo y J. Morales eds. UCM, 141-144.
- Vilas, L. et al. (2005) Enciclopedia Divulgativa de la Historia Natural de Jumilla-Yecla. Jumilla (en prensa).

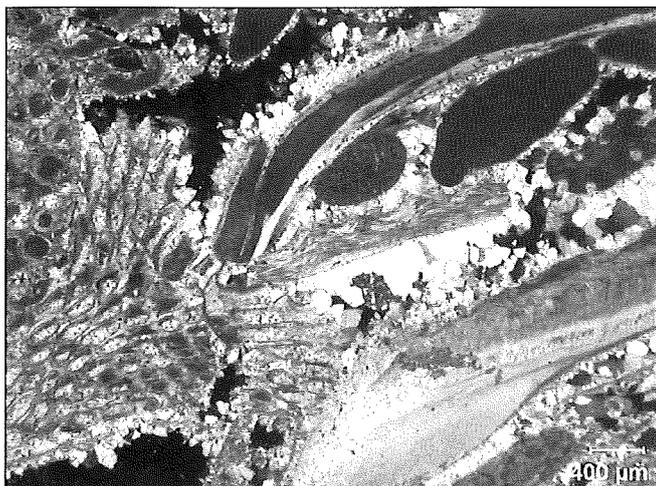


FIGURA 4. Fotomicrografía (MOP n.c.) de una biocalcirrudita con grandes fragmentos de moluscos y briozoos («Lumaquela») de una cantera abandonada de la Sª del Arabi.

## REFERENCIAS

- Arana, R. Rodríguez Estrella, T., Mancheño, M.A., Guillén Mondejar, F., Ortiz Silla, Fernández Tapia, M.T y Ramo Jiménez, A. (1999) El Patrimonio Geológico de la Región de Murcia. Fundación Séneca. Consejería de Educación y Cultura de la Región de Murcia. Murcia 399 pp.
- Estadística Minera de España (2004). Estadística Minera 2002. Dirección General de Política Energética y Minas. Min. Economía. Madrid.
- García del Cura, M.A., Rodríguez, M.A., Pina, J.A., Cañaveras, J.C., Baltuille, J.M. & Ordóñez, S. (1999). Bol. Geol. Min., 110, 67-76.
- Ordóñez, S., García del Cura, M.A., Bernabéu, A., Rodríguez, M.A. (1997) Rocas ornamentales porosas del Mioceno marino de Levante (Alicante-Murcia-Albacete), en «Avances en el conocimiento del Terciario Ibérico».. J.P. Calvo y J. Morales eds. UCM, 141-144.
- Vilas, L. et al. (2005) Enciclopedia Divulgativa de la Historia Natural de Jumilla-Yecla. Jumilla (en prensa).

# Las eflorescencias derivadas del drenaje ácido de minas como acumuladoras de elementos tóxicos. El caso de Peña del Hierro (SO de España)

A. ROMERO, I. GONZÁLEZ, E. GALÁN

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. Apdo. 553, 41071, Sevilla.

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las eflorescencias de sulfatos son características en ambientes contaminados por drenaje ácido de minas (DAM), y su precipitación ocurre debido a la evaporación de las aguas en épocas de estío. La formación y disolución de estas sales juega un papel importante en el transporte y almacenamiento de acidez y elementos traza (Alpers et al., 1994; Jambor et al., 2000). Sin embargo, lejos de constituir alternativas de remediación, su elevada solubilidad puede causar pulsos contaminantes con la llegada de las primeras lluvias otoñales, que pueden afectar a los ecosistemas drenados por la red fluvial.

La formación de estas sales es muy frecuente a partir de las aguas ácidas que drenan mineralizaciones y escombreras en la Faja Pirítica Ibérica. En este trabajo se ha investigado las eflorescencias formadas en la mina Peña del Hierro, una explotación abandonada de la Faja Pirítica Ibérica que está situada a unos cuatro km al norte de Riotinto. Los lixiviados de las escombreras afectan a varios arroyos que constituyen el nacimiento del Río Tinto, y que presentan pH entre 0.7 y 3.5, y elevadas concentraciones de Fe,  $SO_4^{2-}$  y elementos traza. Los objetivos planteados han sido caracterizar las eflorescencias, identificar los principales factores que controlan la mineralogía y valorar el papel que tienen en la acumulación de elementos traza.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En dos campañas de muestreo (septiembre 2000 y julio 2002) se tomaron 57 muestras de eflorescencias

a lo largo de los cauces de los distintos arroyos que drenan las escombreras de Peña del Hierro. En cada punto se tomaron además muestras de aguas, se midió el pH y se realizaron análisis químicos en muestras seleccionadas (González et al., 2004). Las eflorescencias fueron levemente disgregadas y homogeneizadas en el laboratorio. Los análisis mineralógicos se realizaron mediante difracción de rayos x (XRD) y los análisis químicos por activación neutrónica instrumental (INAA), espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) e infrarrojos (IR). Algunas muestras se estudiaron además por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un detector de energía dispersiva de rayos-x (EDX) e imágenes de electrones retrodispersados. Los resultados obtenidos fueron tratados estadísticamente.

## RESULTADOS

Las eflorescencias están formadas principalmente por coquimbita  $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O]$ , copiapita  $[Fe^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O]$  y halotriquita  $[FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O]$ . En ocasiones también aparecen melanterita  $[FeSO_4 \cdot 7H_2O]$ , epsomita  $[MgSO_4 \cdot 7H_2O]$ , hexahidrita  $[MgSO_4 \cdot 6H_2O]$ , starkeyita  $[MgSO_4 \cdot 4H_2O]$  y romboclasa  $[HFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ . Congruentemente con esta mineralogía, los análisis químicos muestran altos porcentajes de sulfatos, Fe, Al, Mg e importantes contenidos en elementos traza (Tabla 1). Destacan As, hasta 592 ppm, Co hasta 580 ppm, Cd hasta 28 ppm y algunos elementos como Cu, Mn y Zn, que presentaron en muchas ocasiones concentraciones superiores a 1.000 ppm. Además, en los análisis se ha

TABLA I: Resumen de los análisis químicos de las eflorescencias de sulfatos

|               | Al  | Ca  | Fe   | K   | Mg   | Mn  | Na  | S    | As  | Cd | Co  | Cr | Cu    | Mo  | Ni  | Pb  | Zn    |
|---------------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|------|-----|----|-----|----|-------|-----|-----|-----|-------|
|               | %   |     |      |     |      |     |     |      | ppm |    |     |    |       |     |     |     |       |
| Nº datos      | 38  | 38  | 38   | 38  | 38   | 38  | 38  | 38   | 38  | 38 | 38  | 38 | 38    | 38  | 38  | 38  | 38    |
| Media         | 2,1 | 0,1 | 11,8 | 0,1 | 2,4  | 0,4 | 0,3 | 17,7 | 170 | 6  | 206 | 7  | 775   | 29  | 42  | 28  | 1.810 |
| Mínimo        | 0,3 | 0   | 0,8  | 0   | 0,3  | 0   | 0   | 12,2 | 2   | 1  | 71  | 0  | 10    | 0   | 3   | 0   | 140   |
| Máximo        | 5   | 0,4 | 18,1 | 0,4 | 10,1 | 2,6 | 3,3 | 22,1 | 592 | 28 | 580 | 24 | 2.413 | 183 | 142 | 262 | 8.016 |
| Desv. Estánd. | 1   | 0,1 | 4,4  | 0,1 | 2,6  | 6,5 | 0,7 | 2,7  | 139 | 6  | 99  | 5  | 584   | 40  | 41  | 63  | 1.730 |

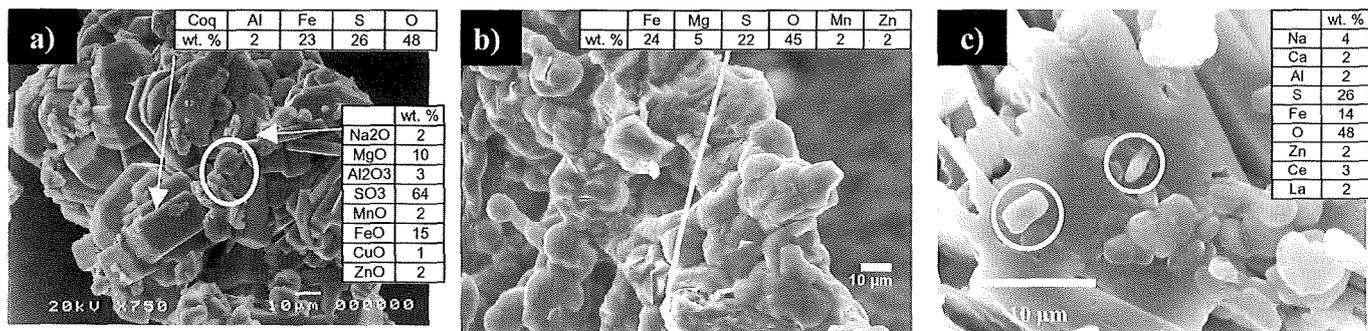


FIGURA 1. Imágenes por SEM y análisis mediante EDX. a) Coquimbite y accesorios de Cu y Zn. b) Melanterita. c) Accesorios con tierras raras.

observado la presencia de tierras raras como Ce (6-77 ppm), La (3-36 ppm) e Y (5-241 ppm).

De acuerdo con los análisis deducidos por EDX, la coquimbite puede contener hasta un 4% de Al en sustitución de Fe<sup>3+</sup> (Fig. 1a.). Copiapita, halotriquita y melanterita presentan Mg que sustituye a Fe<sup>2+</sup> (Fig. 1b.). En cuanto a elementos traza, Zn debe formar parte de la estructura de la epsomita y melanterita, que también puede contener Cu (Fig. 1b.). Estos elementos se han observado además en fases accesorias no identificadas, que precipitan en forma de grumos de varias micras de tamaño (Fig. 1a.). Las tierras raras analizadas aparecen en minerales accesorios, no documentados previamente (Fig. 1c.).

## DISCUSIÓN

El principal factor que controla la mineralogía de las eflorescencias es la composición química de las aguas (González et al., 2004). Por ejemplo, la **coquimbite** predomina en los arroyos más ácidos y con mayor contenido en Fe (probablemente Fe<sup>3+</sup>). La **halotriquita** no aparece en asociación con coquimbite, debido a que esta última reduce la concentración de Al disuelto en las aguas. La **romboclase** está asociada a la coquimbite, pero aparece principalmente al final del verano, después de la evaporación continuada que causa la mayor acidez y concentración de Fe en las aguas. La **copiapita**, uno de los principales minerales citados en este tipo de eflorescencias, aparece en casi todos los arroyos. Sin embargo, la escasez de **melanterita**, otro de los minerales más comunes, debe estar relacionada con una baja concentración de Fe<sup>2+</sup> en las aguas. Esto explica además el alto contenido en Mg que presentan melanterita, copiapita y halotriquita (Fig. 1b.). **Epsomita**, **hexahidrita** y **starkeyita** están relacionadas con aguas ricas en Mg y con los arroyos menos ácidos, donde la precipitación de minerales ocre retiene una gran cantidad de Fe.

En relación con la acumulación de elementos traza, las muestras monominerálicas o con alto contenido en coquimbite presentan altas concentraciones de **As**, mientras que otras muestras con diferente mineralogía casi no contienen este elemento. Esto sugiere que la coquimbite es el principal mineral que acumula el **As**. El **Zn** es acumulado principalmente por epsomita y melanterita (Fig. 1b.), que también puede contener **Cu**. El **Cd** debe estar también en estas fases minerales acompañando al **Zn**, como se deduce de la alta correlación que presentan los dos elementos (R=0,82). En ausencia de estos minerales, Cd, Cu y Zn son retenidos por fases accesorias que no han sido identificadas (Fig. 1a.).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por la Junta de Andalucía y por el Grupo de Investigación *Mineralogía Aplicada*, RNM 135.

## REFERENCIAS

Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K. y Jambor, J.L. (1994): Secondary minerals and acid mine-water chemistry. En: «The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes», J.L. Jambor y D.W. Blowes, eds. Mineralogical Association of Canada, 247-270.

González, I., Romero, A. y Galán, E. (2004). Environmental aspects of Waste Dumps at the Peña del Hierro Mine (Iberian Pyrite Belt SW Spain). En: «Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology», M. Pecchio, F.R.D. Andrade, L.Z. D'agostino, H. Kahn y M.M.M.L. Sant'Agostino Tassinari eds. ICAM 2004, 419-422.

Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. y Alpers, C.N. (2000). Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. En: «Sulfate minerals: crystallography, geochemistry and environmental significance», C.N. Alpers, J.L. Jambor y D.K. Nordstrom, eds. The Mineralogical Society of America, 305-350.

# Th y P en la estimación del potencial mineralizador de los granitos del Jálama, zona Centro Ibérica

C. RUIZ (1), C. FERNÁNDEZ (2), J. LOCUTURA (2)

(1) ETSI Minas (Universidad Politécnica de Madrid)

(2) Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

## INTRODUCCIÓN

El batolito granítico de Jálama está enclavado en la parte meridional de la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico, dentro del dominio de pliegues verticales (Díez Balda et al., 1990) y emplazado en los materiales del Precámbrico Superior en facies pizarroso-grauváquicas (Complejo Esquisto Grauváquico). Ha sido incluido dentro de los granitoides tipo Araya (Ramírez y González, 1999), los cuales generalmente son alóctonos, postcinemáticos, zonados, tienen volúmenes importantes de diferenciados leucocráticos enriquecidos en P y pueden estar mineralizados (Sn, W±U±Li±P).

## PETROGRAFÍA Y GEOQUÍMICA DE LAS FACIES DEL BATOLITO DE JÁLAMA

El batolito de Jálama está compuesto por las siguientes facies graníticas: granitoides inhomogéneos (GI), granitos porfídicos (GP) y leucogranitos (Lc) (Fig. 1). Los GI corresponden a granitos de dos micas de textura hipidiomórfica (localmente poikilítica), los GP tienen carácter porfídico variable (a veces equigranular) y los Lc presentan textura equigranular con tamaños de grano de medio a fino. Las tres facies están compuestas

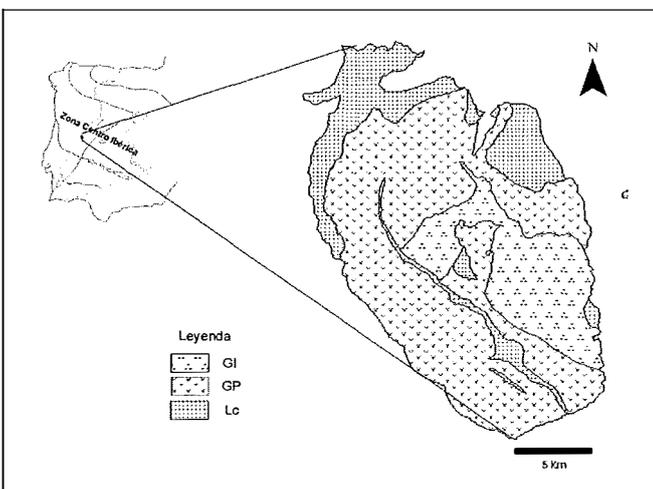


FIGURA 1. Esquema de facies del batolito de Jálama.

por cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, biotita y moscovita como componentes mayoritarios, aunque el porcentaje de cada uno de ellos varía según las facies. Los GI y GP tienen una composición mineralógica muy similar, salvo en el contenido en moscovita, que es ligeramente mayor en los GP. Los Lc tienen mayor porcentaje en cuarzo, feldespato potásico y moscovita que las restantes facies graníticas.

Todas las muestras analizadas (66) son peraluminicas, subalcalinas, con elevados contenidos en P y F. Las concentraciones de FeO, MgO, TiO<sub>2</sub> y CaO son moderadas y disminuyen con la diferenciación. Sr, Ba, V, Y, Th, Zr y Sc presentan concentraciones de moderadas a bajas y disminuyen igualmente con ésta. Por el contrario, Li, Rb, Nb, Sn, W, U y Ta tienden a aumentar con el contenido en sílice.

## VALORACIÓN DEL POTENCIAL METALOGENÉTICO DE LAS FACIES GRANÍTICAS

Se han utilizado como criterios de discriminación entre granitos especializados y granitos estériles los contenidos de Sn, W y los cocientes Ba/Rb y Sr/Rb, en cada una de las facies del batolito de Jálama (Fer-

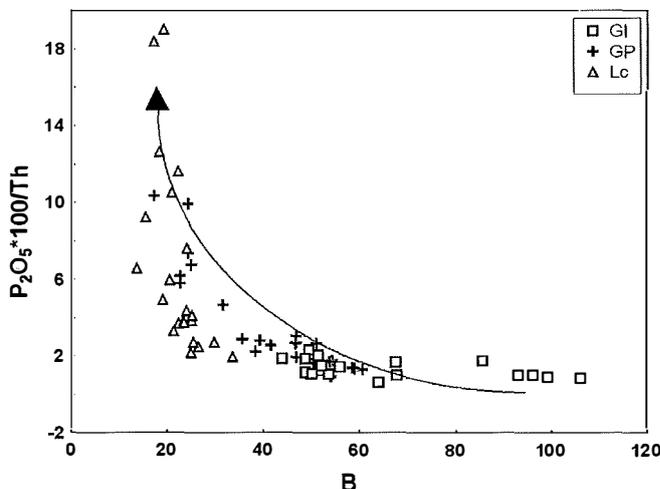


FIGURA 2. Variación del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*100/Th vs. B.

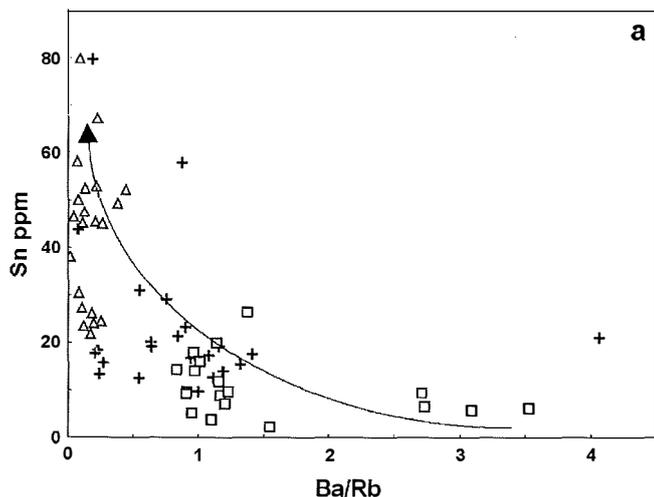


FIGURA 3a. Variación del Sn vs. Ba/Rb.

nández et al., 2004). Las aportaciones más recientes en el campo de los indicadores geoquímicos del potencial mineralizador se basan en el estudio de las variaciones de Th y P. Scheepers (2000) obtiene un modelo para discriminar entre granitos con potencial mineralizador y granitos estériles mediante la utilización del diagrama  $P_2O_5 \cdot 100/Th$  vs B ( $B=Ti+Fe+Mg$ ). De esta forma, queda reflejado el incremento en P sobre los valores de Th y P contenidos en minerales tales como apatito y monacita en el fundido de granitos tipo-S. El batolito de Jálama presenta granitos con potencial mineralizador en los que aumenta el  $P_2O_5 \cdot 100/Th$ , es decir, aquellos que siguen una línea de evolución más o menos paralela al eje al eje Y (Fig. 2), de forma similar a las obtenidas al ser representados los contenidos en Sn vs Ba/Rb y Sn vs. Sr/Rb (Figs. 3a. y b.). Por el contrario, los granitos estériles siguen una línea de evolución paralela al eje al eje X en las citadas representaciones binarias.

De esta forma se confirma que los GI y GP son granitos estériles, mientras que los Lc y la subfacies de borde del GP serán granitos con potencial mineralizador. El alto contenido de radioelementos en algunos granitos

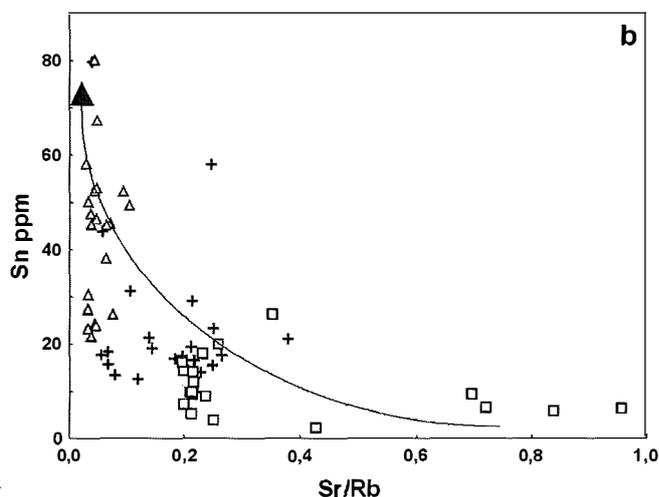


FIGURA 3b. Variación del Sn vs. Sr/Rb.

explica la presencia de mineralizaciones de Sn-W y Sn-W-U (Strong, 1985), asimismo Manning and Henderson (1984) encontraron una fuerte correlación entre elementos como W y P.

## REFERENCIAS

- Díez Balda, M.A., Vegas, R., González Lodeiro, F. (1990): Structure of the Central-Iberian Zone. In: «Pre-Mesozoic Geology of Iberia» R.D. Dallmeyer and E. Martínez García, eds. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 172-188.
- Fernández, C., Locutura, J., Ruiz, C. (2004). Macla, 2, 79-80.
- Manning, D.A. y Henderson, P. (1984). Contrib. Mineral. Petrol. 86, 286-293.
- Ramírez, J. A. y González, L. (1999). Mineralogical Magazine, 63 (1), 85-104.
- Scheepers, R. (2000). Journal of Geochemical Exploration 68, 69-86.
- Strong, D.F. (1985): A review and model for granite-related mineral deposits. In: «Recent Advances in the Geology of Granite-Related Mineral Deposits». Taylor, R. P., Strong, D.F. eds. Proc. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 424-445.

# Na-bearing white micas from the Casares Triassic (Betic Cordillera, Spain)

M. D. RUIZ CRUZ (1), C. SANZ DE GALDEANO (2)

(1) *Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos. Universidad de Málaga*

(2) *Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. 18071-Granada*

## INTRODUCTION

Diocahedral sodium-potassium and sodium-calcium micas are common constituents in lower Triassic sequences from the internal zone of the Betic Cordillera. This zone is formed of three tectonically superimposed complexes that from bottom to top are: the Nevado-Filábride, the Alpujárride and the Maláguide. In addition, transitional units with tectonic positions intermediate between the Alpujárride and the Maláguide complexes have been described in some areas of the Cordillera (Sanz de Galdeano et al., 2001). The intermediate sodium-potassium and sodium-calcium micas are especially well developed in these intermediate units.

At the westernmost part of the Betic Cordillera the intermediate units were sampled in the Casares area. Four units were distinguished by Sanz de Galdeano et al. (1999) in this area, which from bottom to top are: Jubrique (clearly belonging to the Alpujárride complex), Rozalejo, Albarrán, and Rosales-Crestellina unit (this later with clear Maláguide affinity).

These units were extensively sampled, and the samples systematically studied by X-ray diffraction and microprobe analysis. These studies revealed an evolution of the mineral assemblages. The upper slices show assemblages consisting of phengite + Na-K mica ± pyrophyllite ± sudoite + chlorite, which are replaced, at increasing tectonic depth by the simpler muscovite ± chlorite assemblage, and these by assemblages containing paragonite and margarite, in addition to muscovite. Parallely, the pressure character of the metamorphism showed a marked evolution, as deduced from the b values of the phengites: The Crestellina unit shows a low-pressure facies (according to the nomen-

clature by Guidotti and Sassi (1986), reaching up to the high-pressure facies in the Jubrique unit. The lower temperature dickite-bearing assemblage characteristic of the upper units in the central zone of the Cordillera (Ruiz Cruz et al., 2005) is not present in the Casares area.

Three samples belonging to late diagenesis, and the upper and lower part of the low anchizone were selected for this study (Table I).

## RESULTS

Na-bearing micas appears as packets parallely intergrown with muscovite and occasional chlorite. Textural evolution, at increasing grade is toward larger more defect free grains. The diagenetic sample contains mus-

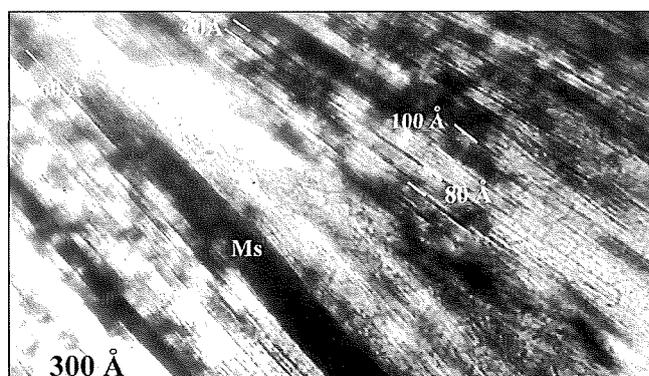


FIGURE 1. Lattice-fringe image of a mica packet with intermediate composition from sample CL-113. Dark fringes reveal the presence of high periodicities (from 40 to 100 Å), probably corresponding to Prg/Ms randomly ordered mixed-layers. Ms: Muscovite.

TABLE I. Lithology and mineralogy of the selected samples

| Samples | Lithology       | Mineralogy |     |     |    |      |     |     |     |           |
|---------|-----------------|------------|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|-----------|
|         |                 | Qtz        | Ab  | Cld | Ms | Na-K | Prg | Chl | Sud | KI        |
| CL-113  | Green sandstone | x          |     | (x) | x  | x    | (x) | x   | x   | 0.38-0.46 |
| CL-126  | Blue slate      | x          |     | (x) | x  | x    | (x) |     |     | 0.32-0.43 |
| CL-135  | Blue phyllite   | x          | (x) |     | x  |      | x   | x   |     | 0.30-0.34 |

Mineral symbols according to Kretz (1983) except for Na-K: Intermediate Na-K white mica; Sud: Sudoite; (x) In traces. KI: Range of the Kübler index in the tectonic slice.

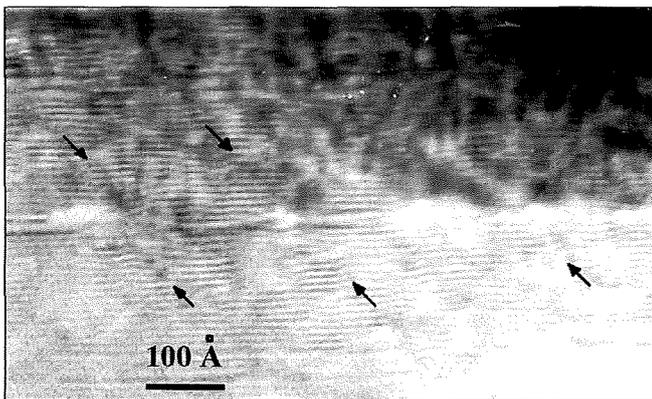


FIGURE 2. Lattice fringe image of a packet with Na-Ca intermediate composition. It shows wavy fringes with abundant structural defects. Arrows point to organization of fringes forming oblique angles with the basal planes.

covite, minor paragonite and two main populations of intermediate Na-K micas, with compositions close to  $Ms_{60}Prg_{40}$  and  $Ms_{35}Prg_{65}$ . The lattice-fringe images of mica packets with intermediate compositions suggest that they are randomly ordered mixed-layers paragonite/muscovite (Fig. 1).

At low anchizonal conditions the paragonite content increases and the Na-K intermediate micas have compositions close to  $Ms_{40}Prg_{60}$ . The transmission electron microscopic images indicate that the packets with intermediate composition include both mixed-layer paragonite/muscovite and homogeneous, composi-

tionally intermediate solid solution of paragonite and muscovite.

Micas with Na-K intermediate composition are lacking in the sample with higher metamorphic grade. On the contrary, paragonite and muscovite coexist with micas with composition intermediate between paragonite and margarite. The lattice fringe images of these intermediate packets suggest that they consist of irregularly shaped domains enriched either in Na or in Ca (Fig. 2).

## CONCLUSIONS

The data support that intermediate Na-K micas initially formed from detrital Na-rich muscovite and biotite, probably through an exsolution process. Later coarsening of discrete paragonite probably occurred through a dissolution-precipitation mechanism. Intermediate Na-Ca micas appear to have grown from paragonite, with calcite as source of Ca.

## REFERENCES

- Guidotti, C.V., Sassi, F.P. (1986) N. Jah. Min. Abh., 153, 363-380.
- Ruiz Cruz, M.D., Sanz de Galdeano, C., Lázaro, C. (1995) Eur. J. Mineral.
- Sanz de Galdeano, C., López Garrido, A.C., Andreo, B. (1999) C.R. Acad. Sci. Paris, 328, 113-119.
- Sanz de Galdeano, C., Andreo, B., García-Tortosa, F.J., López-Garrido, A.C. (2001). Palaeo, 167, 157-173.

# Paragénesis de sepiolita en el área de Barajas (Madrid): primeras hipótesis sobre sus mecanismos de formación

D. RUIZ DE LEÓN, J. CUEVAS, R. VIGIL DE LA VILLA, L. SÁNCHEZ, R. FERNÁNDEZ, S. LEGUEY

Universidad Autónoma de Madrid. Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco (28049) Madrid.

## INTRODUCCIÓN

Se ha estudiado la composición mineralógica de diversos sondeos de unos 40-50 m de profundidad, realizados en los materiales arcillosos de la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid, en la zona de Barajas, donde se encuentra una antigua concesión minera de sepiolita.

Los materiales estudiados muestran un predominio de sedimentos detríticos (arcosas y lutitas arcósicas) con intercalaciones de episodios fluvio-lacustres, donde aparecen niveles de lutitas y carbonatos de carácter dolomítico. La representación tridimensional de la composición de estos sondeos muestra un mayor desarrollo de los niveles lacustres a medida que nos desplazamos hacia el sur.

La sepiolita se encuentra de manera dispersa asociada a los niveles de carbonatos, aunque las mayores concentraciones, con espesores superiores a 1 m, se localizan en tres o cuatro capas que coinciden con la transición entre margocalizas a muro y lutitas grises o verdosas con algo de carbonatos a techo. Característica común de los niveles de sepiolita es la escasa correlación existente entre la textura de la sepiolita, los minerales acompañantes y la evolución horizontal y vertical de los mismos.

## OBJETIVOS

Este trabajo pretende aportar nuevos datos que permitan dilucidar los mecanismos de formación de sepio-

lita en términos de diagénesis temprana de sedimentos lacustres en la zona de Barajas. Para ello, nos hemos centrado en un estudio mineralógico detallado de las paragénesis de sepiolita asociadas a la capa inferior.

## RESULTADOS

La capa inferior aparece a profundidades situadas entre 37 y 47 m. En la zona más al sur la capa tiene una potencia de 2.5 m con contenidos en sepiolita que oscilan entre el 50 y 80 % acompañados de dolomita 0-40 % y minerales detríticos. Intercalado entre la sepiolita aparece un pequeño nivel de sílex con abundante microcuarzo. La Tabla I muestra algunas de las composiciones mineralógicas típicas de éstos.

Hacia el Norte la capa aumenta de potencia hasta los 4 m. reduciéndose después hasta los 2 m. coincidiendo con un aumento del espesor de los niveles lutíticos. El estudio en detalle de la composición de los niveles lutíticos nos permite estudiar su influencia como posibles precursores de la sepiolita.

La caracterización de los filosilicatos de los niveles lutíticos muestra cierta complejidad a la hora de diferenciar la abundancia relativa de minerales di- o tri-octaédricos, debido a la superposición con las reflexiones de la sepiolita (muestra 7283, Fig. 1). Para resolver este problema se ha procedido al análisis de las áreas de las reflexiones (060) (1.53Å/1.50Å) correspondientes a los filosilicatos trioctaédricos y dioctaédricos respectivamente en las muestras con mayor porcentaje de sepiolita.

TABLA I. Mineralogía de distintas muestras de los tres sondeos estudiados. tri/di: relación de áreas de los picos 1.53 Å/ 1.50 Å

|                     | Muestra 4285       | Muestra 7283      | Muestra 7252       | Muestra 10302 |
|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------|
| Sepiolita           | 30                 | 17                | 27                 | 93            |
| Otros Filosilicatos | 18 (dioctaédricos) | 20 (Tri/di: 1.90) | 10 (dioctaédricos) | -             |
| Dolomita            | 35                 | 1                 | 44                 | -             |
| Ópalo               | -                  | 56                | 12                 | -             |
| Cuarzo              | 6                  | 6                 | 3                  | 4             |
| Feldespató Na       | 8                  | -                 | 2                  | 3             |
| Feldespató K        | 3                  | -                 | 2                  | -             |

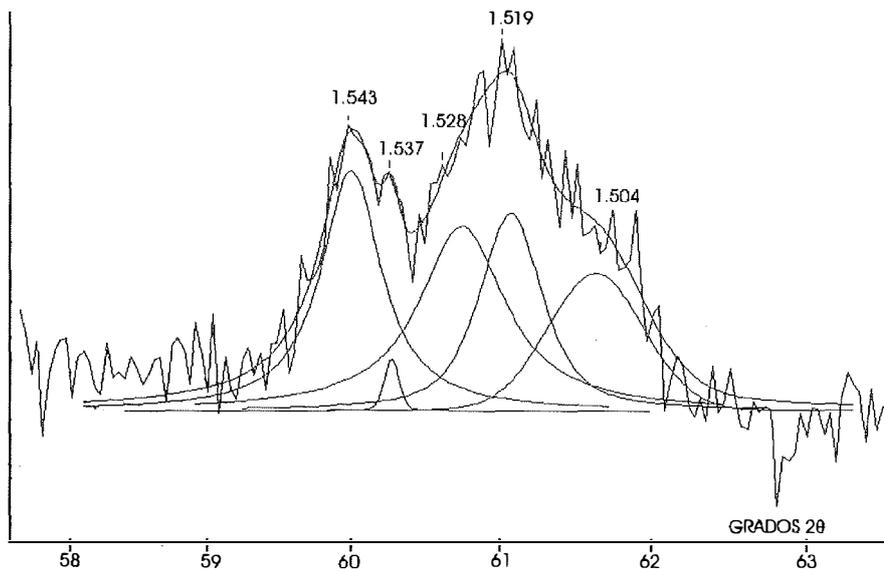


FIGURA 1. Deconvolución de la reflexión 060 de la muestra 7283. La mineralogía se recoge en la Tabla I.

La relación 1.53Å/1.50Å aumenta a medida que aumenta el contenido en sepiolita hasta llegar a un valor aproximado del 50% de sepiolita en la muestra, disminuyendo a partir de ese punto.

## DISCUSIÓN

La hipótesis de formación considerada como característica de esta zona apunta a la diagénesis de la dolomita como principal mecanismo de formación de la sepiolita (Ruiz de León et al. 2004). Sin embargo, la ausencia de esmectitas trioctaédricas asociadas a las muestras de mayor riqueza en sepiolita hace pensar en una posible reacción de éstas para formar sepiolita. La presencia de ópalo, y puntualmente analcima, en las secuencias estudiadas, implica considerar altas concentraciones de sílice y, eventualmente, de cationes

alcalinos en etapas más evaporativas en un sistema lacustre. Estos sistemas se caracterizan por la formación de esmectitas trioctaédricas (Hover y Ashley, 2003), hecho que estaría de acuerdo con la segunda hipótesis de formación. No obstante, se están estudiando algunos indicadores geoquímicos tales como la transferencia de flúor entre la esmectita trioctaédrica y la sepiolita y las variaciones de la relación Ca/Mg en la interfase dolomita/sepiolita para concretar los procesos que han conducido a la formación de sepiolita.

## REFERENCIAS

- Hover, V.C. y Ashley, G.M. (2003). *Clays and Clay Minerals* 51(3), 231-251.  
 Ruiz de León, D., Cuevas, J., Vigil de la Villa R., Fernández, R., Sánchez, L. y Leguey, S (2004). *Macla* 2, 85-86.

# Aplicaciones de la Espectroscopia Raman Remota en mineralogía

F. RULL (1,2), T. ACOSTA (1), A. SANZ (1), J. MEDINA (1,2), J. MARTÍNEZ-FRIAS (2)

(1) *Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, 47006-Valladolid*

(2) *Unidad Asociada Universidad de Valladolid, Centro de Astrobiología CSIC-INTA*

El desarrollo de nuevas técnicas instrumentales para el análisis in-situ de minerales ha experimentado un enorme impulso en los últimos años. Gran parte de este impulso ha estado relacionado con la exploración espacial y en particular con la exploración de Marte.

Dos tipos de aproximaciones fundamentales guían los esfuerzos que se han venido realizando, por un lado, el desarrollo de técnicas de contacto o aproximación en las que un determinado instrumento, como por ejemplo, el microscopio óptico, espectrómetro Mössbauer, APXS, DRX, entran en contacto con la muestra a analizar (Véase por ejemplo <http://marsrovers.jpl.nasa.gov> y <http://www.spaceflight.esa.int/users/pasteur/>). Y por otro, técnicas remotas, en las que un instrumento analiza las muestras a una determinada distancia, que puede variar entre centímetros o kilómetros.

Las técnicas de contacto tienen numerosas ventajas en cuanto a su capacidad de resolución espacial, de la que se deriva su precisión, siendo posible el análisis de granos minerales individuales en algunos casos. Tienen, no obstante, el inconveniente del enorme tiempo que consumen, de la energía que es necesario emplear en el desplazamiento y aproximación de un vehículo mas un brazo robotizado a la muestra y de la limitada información que sobre un determinado contexto mineral se obtiene, ya que son necesarios muchos análisis microscópicos para obtener una composición química y mineral fiable.

Por otro lado, las técnicas remotas de largo alcance, permiten estudios globales que son de enorme interés (análisis mineral, detección de agua y metano en Marte por ejemplo [http://www.esa.int/SPECIALS/Mars\\_Express/](http://www.esa.int/SPECIALS/Mars_Express/))

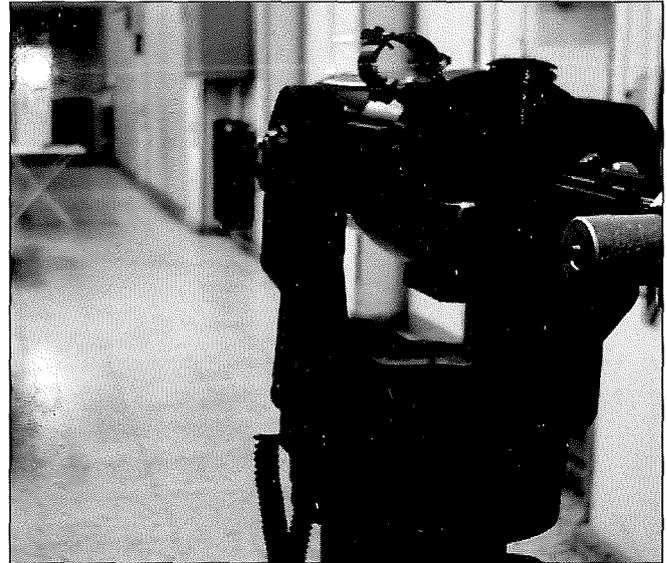


FIGURA 1. *Dispositivo experimental usado para realizar espectros Raman en el rango 10-15 metros de distancia.*

pero que carecen totalmente de las propiedades de resolución de las de contacto.

En los últimos tiempos, se ha comenzado el desarrollo de técnicas remotas de medio alcance, en las cuales se mantiene un razonable compromiso entre la facilidad, rapidez y simplicidad del análisis remoto, pero guardando una cierta precisión en la resolución espacial que las aproxima a las microscópicas.

De entre estas técnicas, las que dependen de la excitación de un láser, ya sea continuo o pulsado, son las

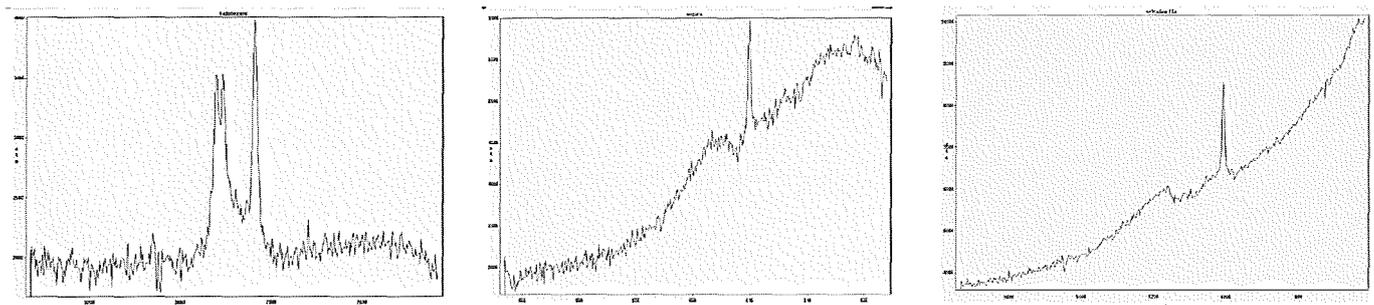


FIGURA 2. *Espectros Raman obtenidos a 10 metros de distancia. De izquierda a derecha: Ciclohexano, calcita y barita.*

mas interesantes porque es posible focalizarlo a unos metros, con una resolución inferior al milímetro.

En este trabajo se presentan los fundamentos, el desarrollo y las aplicaciones para el análisis mineral de un Raman remoto operando en el rango de los 10-15 metros.

Se discuten también sus potenciales aplicaciones futuras en conexión con técnicas complementarias como LIBS o fluorescencia sobre las cuales es posible construir, en el futuro, instrumentos de gran potencial analítico y estructural para el estudio in-situ y en condiciones reales de campo de minerales y fluidos geológicos.

# Datos de inclusiones fluidas e isótopos de Sm, Nd y Sr en fluoritas de los depósitos de Asturias Oriental

V. SÁNCHEZ (1), E. VINDEL (1), J.M. FUENLABRADA (2), M. CORBELLA (3), T. MARTÍN CRESPO (4), À. CANALS (5), E. CARDELLACH (3)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, F. C.C. Geológicas, U. Complutense, 28040 Madrid)

(2) C.A.I. de Geocronología. U. Complutense, 28040 Madrid

(3) Departament de Geologia. Facultat de Ciències. U. Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra

(4) Dpto. Matemáticas y Física Aplicadas y Ciencias de la Naturaleza. U. Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles (Madrid)

(5) Dept. Cristalografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. U. Barcelona. 08028 Barcelona  
visanche@geo.ucm.es; evindel@geo.ucm.es; isotopo@geo.ucm.es; merce.corbella@uab.es; tomas.martin@urjc.es; angels@geo.uab.es; esteve.cardellach@uab.es

## INTRODUCCIÓN

En Asturias, las mineralizaciones de fluorita más importantes se encuentran en las localidades de Caravia-Berbes, Villabona y La Collada. Se trata de depósitos en forma de filones en el zócalo paleozoico y de capas y mantos en la discordancia entre el zócalo y la cobertera permotriásica y que responden a la tipología MVT. Mineralizaciones similares, aunque preferentemente filonianas, aparecen en el NE de la Península Ibérica (Pirineos y Cordilleras Costeras Catalanas) y cuya edad ha sido estimada dentro del período comprendido entre el Triásico superior y Jurásico medio (Canals y Cardellach, 1993). Eventos hidrotermales de edad Pérmica han sido identificados en el Sistema Central por Tornos et al. (2000) y Martín Crespo et al. (2004). Así, el período comprendido entre el Permotriásico y el Jurásico parece ser especialmente importante en la movilización de fluidos hidrotermales y generación de depósitos de F-Ba-Zn-Pb. Si bien las condiciones de formación de los depósitos de F-Ba de la zona oriental asturiana son conocidas (García Iglesias y Loredó, 1994; González Laguna, 1996), la edad de las mismas continúa siendo uno de los problemas más importantes a resolver. En base a la posible relación entre hidrocarburos atrapados en inclusiones fluidas y los indicios de hidrocarburos en materiales de edad Mesozoica, García Iglesias y Loredó (1994) sugieren una posible edad liásica para dichos depósitos. De acuerdo con estos autores, los fluidos mineralizantes lixiviaron el F de las rocas volcánicas de edad Pérmica y depositaron la fluorita a temperaturas entre 120 y 150°C durante un proceso de mezcla entre soluciones de salinidades contrastadas.

En este trabajo se presentan los primeros datos isotópicos de Sm, Nd y Sr obtenidos en fluoritas de los yacimientos de la zona oriental de Asturias con los siguientes objetivos: 1) conocer la edad de los depósitos; 2) aportar información adicional sobre el origen de los

fluidos, y 3) comparar estos datos con los de otros depósitos similares tanto de la Península como del orógeno Hercínico europeo. Por otro lado se presentan también datos microtermométricos de inclusiones fluidas atrapadas en las muestras de fluorita analizadas.

## RESULTADOS

### Inclusiones fluidas

El estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas ha permitido distinguir dos tipos de fluidos: (i) un fluido acuoso H<sub>2</sub>O-NaCl de baja salinidad y representado en los tres yacimientos (Caravia-Berbes, Villabona y La Collada) y (ii) un fluido acuoso H<sub>2</sub>O-NaCl-(CaCl<sub>2</sub>) de alta salinidad encontrado únicamente en los depósitos de Caravia-Berbes y La Collada, caracterizado por temperaturas eutécticas bajas (alrededor de -50°C). Los rangos de temperaturas de homogenización de ambos tipos de fluidos son similares en Caravia-Berbes y La Collada (115 a 175°C) y algo inferiores en el único tipo de fluido (H<sub>2</sub>O-NaCl) reconocido en Villabona (80 a 125°C). Estos datos coinciden con los aportados por García Iglesias y Loredó (1994), y sugieren también que la mezcla de fluidos pudo ser uno de los mecanismos clave para la formación de los depósitos. En el diagrama Tfhielo-Th (Fig. 1) se observa que los fluidos de baja salinidad (Tfh > -4°C) abarcan un intervalo amplio de Th (80 a 175°C) mientras que en los de alta salinidad (Tfh < -4°C) dicho intervalo es más reducido (125 a 150°C). La distribución de estos valores sugieren una mezcla entre dos fluidos (H<sub>2</sub>O-NaCl y H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>) para un intervalo aproximado de temperaturas entre 100 y 150°C, en los depósitos de Caravia-Berbes-La Collada. El reducido número de datos disponibles no permiten de momento confirmar la presencia de este fenómeno en el depósito de Villabona.

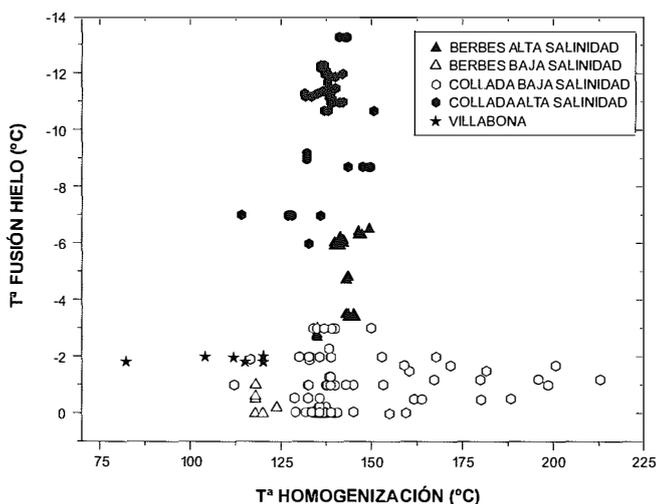


FIGURA 1. Diagrama Th-Tfhielo de las inclusiones fluidas de los yacimientos de fluorita.

### Isótopos de Sm, Nd y Sr

Para el análisis de las relaciones isotópicas de Sm, Nd y Sr se seleccionaron 20 muestras procedentes de los tres depósitos para ser utilizadas para la potencial definición de una isocrona. Las muestras de fluorita seleccionadas pertenecen a las variedades amarilla, incolora y violeta. Únicamente se han obtenido concentraciones de Sm y Nd suficientemente altas para elaborar una isocrona en el depósito de Villabona. Estas concentraciones varían entre 1,68 y 2,09 ppm para el Sm, y entre 4,70 y 8,90 ppm para el Nd. A partir de las relaciones Sm/Nd se ha podido obtener una isocrona que determina una edad de  $180 \pm 36$  M.a. con una relación inicial de  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de  $0.511918 \pm 0.000065$  (Fig. 2), edad que corresponde al límite entre el Jurásico Inferior y Medio. Esta edad es coherente con la de otros eventos hidrotermales en la Península Ibérica y en otras zonas de Europa (ej. Sizaret et al. 2004), relacionados con la apertura del Atlántico Norte durante el Mesozoico.

Las relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  son poco variables en las fluoritas de Villabona (0,70826-0,70881) mientras que la variación es mayor en las de La Collada (0,70945-0,71052) y en las de Caravia-Berbes (0,70802-0,70956). Los valores muy constantes en Villabona serían compatibles con la ausencia de claros fenómenos de mezcla de fluidos en este depósito, tal y como parecen indicar los pocos datos disponibles de inclusiones fluidas, y sugeriría una única fuente de Sr con relaciones isotópicas parecidas a las atribuidas a la de las aguas oceánicas durante el Jurásico Inferior (Koepnick et al., 1990). Por

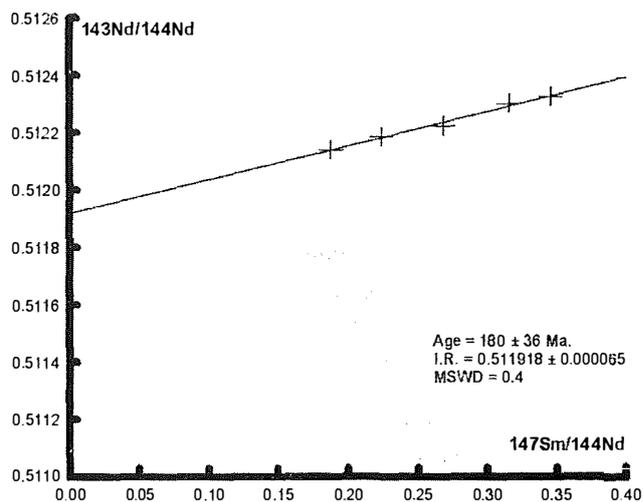


FIGURA 2. Isocrona Sm-Nd de las fluoritas del yacimiento de Villabona.

el contrario, los rangos observados en La Collada y Caravia-Berbes confirmarían la presencia de dos fluidos con relaciones en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  distintas. Uno de ellos podría ser el mismo que se ha descrito para Villabona mientras que el otro, más radiogénico, resultaría de la interacción con los materiales, tanto del basamento Paleozoico como del Pérmico (especialmente rocas volcánicas).

### AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado con el Proyecto BTE-2003-01346 del Ministerio de Ciencia y Tecnología.

### REFERENCIAS

- Canals, À.; Cardellach, E. (1993). *Chemical Geology*, 104, 269-280.
- García Iglesias, J.; Loredó, J. (1994). *Explor. Mining Geol.*, 3, 31-37.
- González Laguna, R.; Banks, D.; López García, J.A.; Vindel, E. (1996). *Geogaceta* 20 (7), 1571-1572.
- Koepnick, R.B.; Denison, R.E.; Burke, W.H.; Hetherington, E.A.; Dahl, D.A. (1990). *Chemical Geology*, 80, 327-349.
- Martín Crespo, T.; Vindel, E.; López-García, J.A.; Cardellach, E. (2004). *Ore Geology Reviews*, 25, 199-219.
- Sizaret, S.; Marcoux, E.; Jébrak, M.; Touray, J.C. (2004). *Economic Geology*, 99(6), 1107-1122.
- Tornos, F.; Delgado, A.; Casquet, C.; Galindo, C. (2000). *Mineralium Deposita*, 35, 551-569.

# Relación entre cinética de crecimiento cristalino a escala molecular y hábito de los cristales de la solución sólida $Ba_xSr_{1-x}SO_4$

N. SÁNCHEZ-PASTOR, C. M. PINA, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid. España.

La morfología cristalina se utiliza con frecuencia como criterio para determinar el origen de algunos minerales. La barita es un buen ejemplo de ello. Debido a las grandes diferencias de hábito existentes entre los cristales diagenéticos, hidrotermales y marinos de barita, el criterio morfológico es de gran utilidad para distinguir el origen de este mineral (Dehairs et al., 1980; Bishop, 1998; Paytan et al., 2002).

En esta comunicación presentamos un estudio experimental en el que se correlaciona la evolución morfológica y composicional de los cristales  $Ba_xSr_{1-x}SO_4$  durante el proceso de crecimiento en medio gel. Los cristales  $Ba_xSr_{1-x}SO_4$  han sido obtenidos mediante experimentos de contradifusión de  $SrCl_2/BaCl_2$  y  $Na_2SO_4$  a través de una columna de gel de sílice. La fracción molar de bario de las soluciones  $SrCl_2/BaCl_2$  ha variado entre 0 y 1. La reacción de las soluciones en el interior del gel da como resultado el desarrollo de secuencias de cristalización espacio-temporales. Los cristales que nuclean en primer lugar muestran un hábito tabular definido principalmente por la combinación de las formas {001} y {210}. En segundo lugar, aparecen cristales en los que se observa una disminución de la importancia de las formas {001} y un desarrollo de la forma {011}. Por último, se forman

cristales elongados con un hábito dominado por las caras {011} y {210} (Fig. 1). Esta secuencia morfológica se relaciona con un progresivo aumento del contenido de Sr en los cristales.

La evolución morfológica de los cristales obtenidos se puede interpretar como una consecuencia de los cambios en las velocidades de crecimiento relativas de las distintas caras cristalinas cuando incorporan Sr. Para cuantificar la variación de velocidad de las distintas caras se ha estudiado la cinética de crecimiento de celestina pura sobre la superficie (001) de barita a escala molecular. Se han realizado experimentos de crecimiento con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) utilizando soluciones con distintas sobresaturaciones con respecto a celestina. Las medidas de velocidad de crecimiento de las caras (100), (210), (001) y (011), obtenidas a partir de las imágenes de AFM, son consistentes con las variaciones de hábito de los cristales crecidos en gel (Fig. 2).

El aspecto más relevante mostrado por la Figura 2 (b) es el rápido incremento de la velocidad de crecimiento de la cara (001) con respecto a la de la (011) al aumentar la sobresaturación. Esto justifica la progresiva desaparición de la cara (001) y el aumento de la importancia relativa de la cara (011), que se observa en

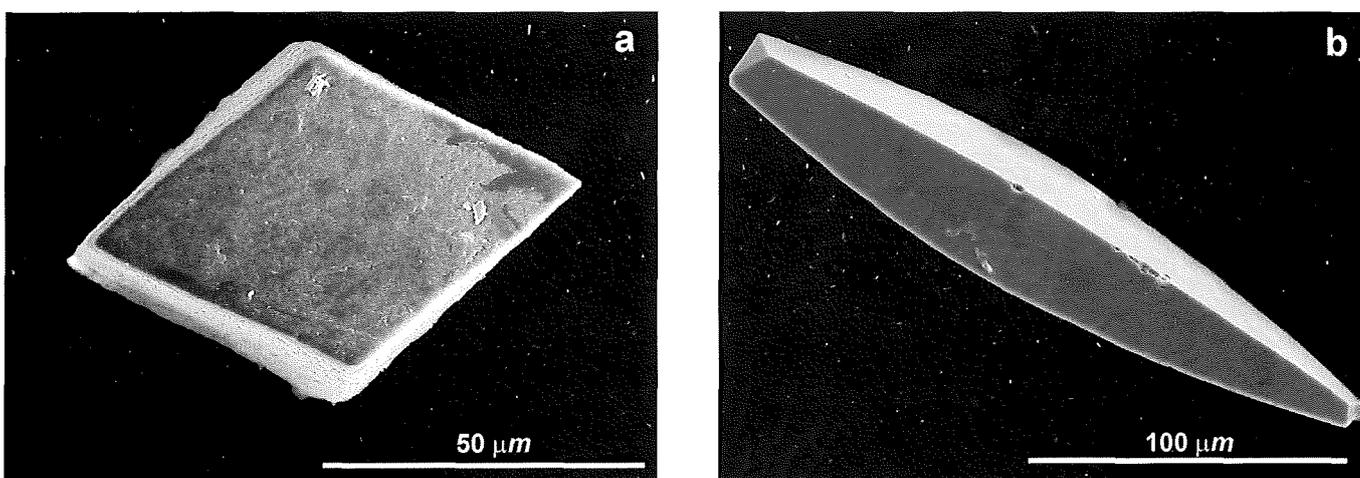


FIGURA 1. (a) Cristal tabular correspondiente al primer evento de nucleación. La composición de la superficie del cristal es  $Ba_{0,92}Sr_{0,08}SO_4$ . (b) Cristal elongado correspondiente al último evento de nucleación. La composición de la superficie del cristal es  $Ba_{0,02}Sr_{0,98}SO_4$ . (Imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido).

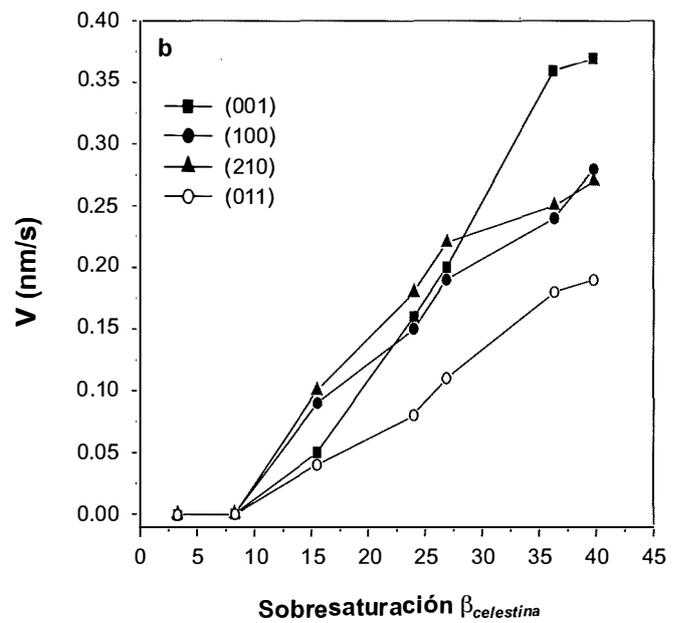
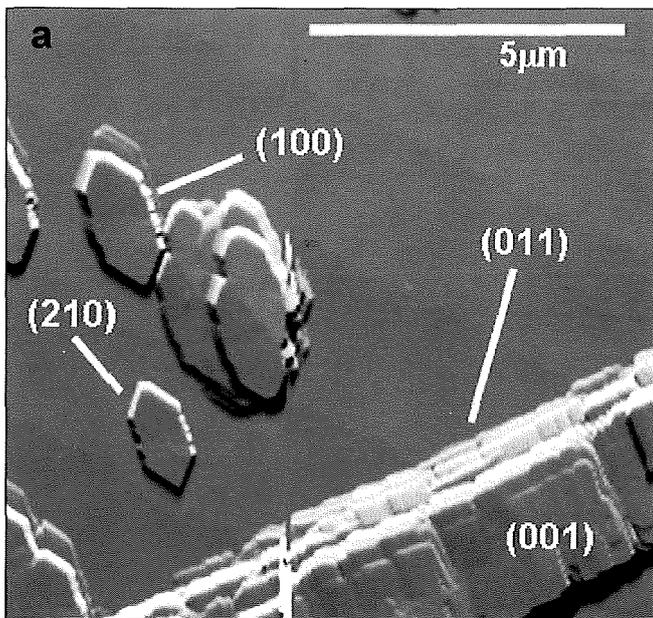


FIGURA 2. (a) Imagen de AFM de celestina creciendo sobre la superficie (001) de barita. Las caras cristalinas en las que han sido realizadas las medidas de velocidad aparecen indicadas. (b) Variación de las velocidades de crecimiento de las distintas caras en función de la sobresaturación.

la morfología de los cristales crecidos en medio gel al aumentar su contenido en Sr.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto BTE2002-00325 (MEC). N. Sánchez-Pastor y C.M. Pina agradecen la financiación (beca FPI y contrato Ramón y Cajal, respectivamente) al Ministerio de Educación y Ciencia. Los experimentos de Microscopía de Fuerza

Atómica han sido realizados en el Institut für Mineralogie (Universidad de Münster, Alemania).

## REFERENCIAS

- Bishop, J.K.B. (1988). *Science*, 332, 341-343.  
 Dehairs, F., Chesselet, R., Jedwab, J. (1980). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49, 528-550.  
 Paytan, A., Mearon, S., Cobb, K., Kastner, M. (2002). *Geology*, 30, 747-750.

# Recuperación del crecimiento cristalino sobre la superficie (001) de Barita previamente inhibida por incorporación de carbonato

N. SÁNCHEZ-PASTOR, C.M. PINA, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ, J.M. ASTILLEROS

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid. España.

Los cristales de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) crecidos experimentalmente en sistemas difusión-reacción a partir de soluciones acuosas y en presencia de iones  $\text{CO}_3^{2-}$  muestran de forma invariable hábitos cristalinos conocidos como «rosas del desierto» (Sánchez-Pastor, 2004; Sánchez-Pastor et al., 2004). En este caso, la formación de rosas del desierto puede atribuirse a la sustitución de  $\text{SO}_4^{2-}$  por  $\text{CO}_3^{2-}$  en los planos (001) de los cristales barita. Por un lado, los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  inhiben de forma muy efectiva el crecimiento de la cara (001) de la barita, lo que implica que para que éste continúe es necesario alcanzar elevados niveles de sobresaturación en el medio de cristalización. Por otro lado, la sustitución de algunos grupos tetraédricos  $\text{SO}_4^{2-}$  por grupos triangulares  $\text{CO}_3^{2-}$  tiene como consecuencia la acumulación de defectos cristalinos, lo que provoca la progresiva desorientación de los planos (001) durante el crecimiento. Tanto la inhibición del crecimiento como la progresiva desorientación de los planos (001) de la barita durante la cristalización contribuyen a la generación de las morfologías en rosa del desierto.

En este trabajo presentamos un estudio preliminar del crecimiento a escala molecular de la cara (001) de barita a partir de soluciones acuosas sobresaturadas y con distintas concentraciones de carbonato. Los obje-

tivos principales del trabajo han sido determinar: (i) la concentración de carbonato necesaria para inhibir totalmente el crecimiento sobre la cara (001) de la barita y (ii) la sobresaturación mínima con respecto a barita que se requiere para recuperar el crecimiento de las caras (001) previamente inhibidas.

## INHIBICIÓN DEL CRECIMIENTO DE LA CARA (001) DE LA BARITA POR INCORPORACIÓN DE $\text{CO}_3^{2-}$

Los experimentos de crecimiento se han realizado empleando un microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscope) equipado con una celda de fluidos. Se han utilizado soluciones acuosas conteniendo  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  con concentraciones de carbonato total que han variado entre 0,01 y 0,3 mmol/l. La sobresaturación de cada solución con respecto a barita fue, aproximadamente,  $\beta_{\text{barita}} = [a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-})] / K_{\text{sp, barita}} = 12$ . Esta sobresaturación es lo suficientemente alta como para garantizar la formación de núcleos bidimensionales. Estos experimentos a nanoescala muestran que, una vez superado cierto umbral de concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$ , el avance de escalones mono-

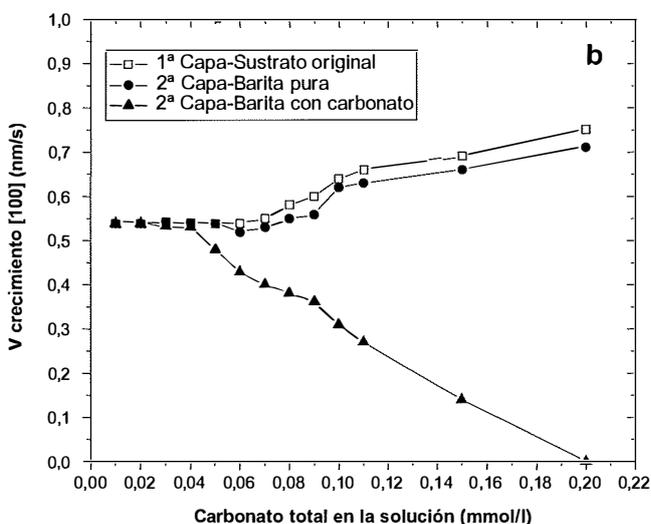
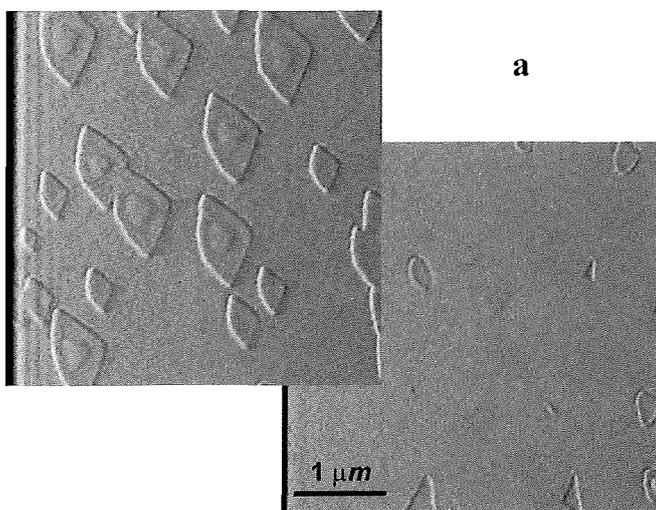


FIGURA 1. (a) Imágenes de AFM donde se puede observar la inhibición del crecimiento en la segunda monocapa. (b) Velocidades de crecimiento sobre la superficie (001) de un cristal de barita en presencia de carbonato.

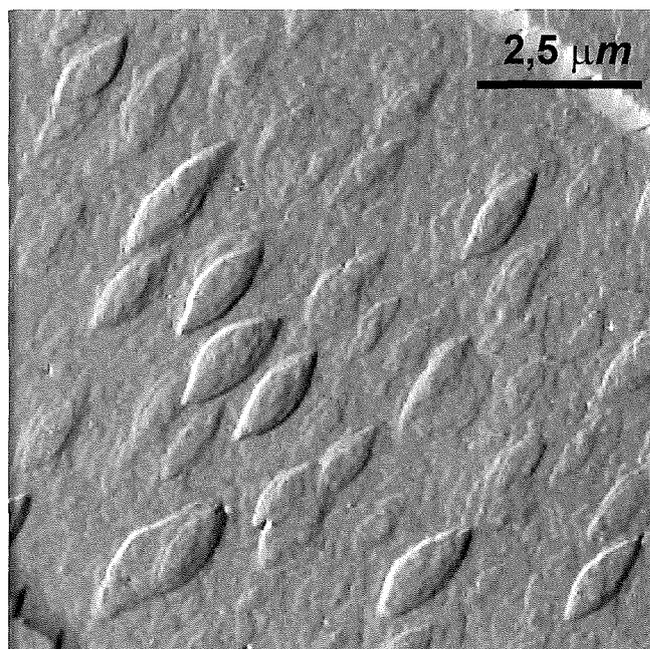
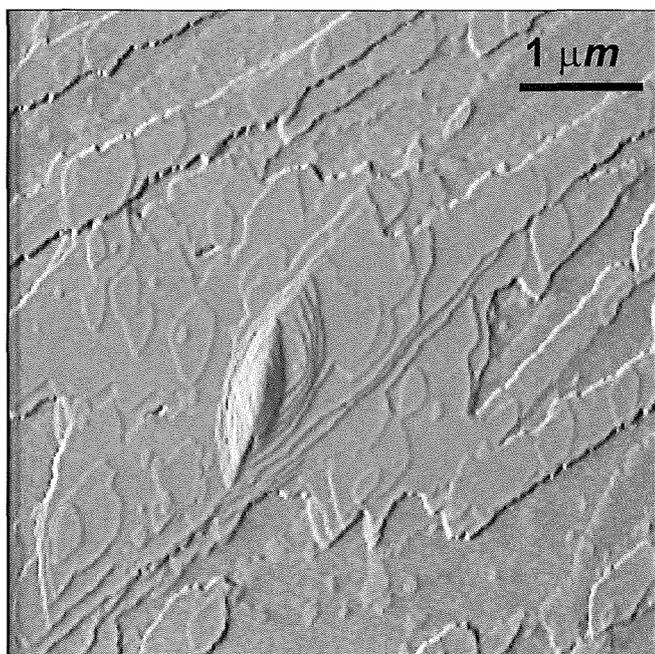


FIGURA 2. Espirales sobre la cara (001) de la barita, formadas durante la recuperación del crecimiento sobre la superficie previamente inhibida por los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ .

moleculares sobre la superficie (001) de la barita se ve fuertemente inhibido. Esta inhibición no tiene lugar para la primera monocapa que avanza sobre barita pura. Sin embargo, las siguientes monocapas reducen su velocidad de avance. Esta reducción depende fuertemente de la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  en la solución. Así, para concentraciones de carbonato superiores a 0,2 mmol/l la inhibición del avance de los escalones monomoleculares es total (Fig. 1).

## RECUPERACIÓN DEL CRECIMIENTO DE LA CARA (001) DE LA BARITA

Una vez inhibido totalmente el crecimiento, su recuperación (salida de lo que se denomina «zona muerta») requiere aumentar considerablemente la sobresaturación de la solución con respecto a barita. Para observar la recuperación de la superficie (001) de barita se han realizado experimentos en los que se han utilizado soluciones con concentraciones de carbonato total de 0,2 y 0,3 mmol/l. La elevada concentración de estas soluciones inhibe totalmente el avance de los escalones monomoleculares. Seguidamente, se inyectan soluciones con crecientes sobresaturaciones con respecto a barita hasta observar la recuperación del crecimiento sobre la superficie. Se ha observado que, cuanto mayor fue la

concentración de carbonato en la solución que inhibió el crecimiento, mayor es la sobresaturación necesaria para la recuperación del crecimiento. Así, mientras que para el caso de la solución con 0,2 mmol/l de carbonato dicha sobresaturación fue  $\beta_{\text{barita}} = 31,62$ , para el de la solución con 0,3 mmol/l de carbonato la sobresaturación fue  $\beta_{\text{barita}} = 36,30$ .

Cuando se utilizan soluciones con una concentración de carbonato total de 0,3 mmol/l, la inhibición del avance de las monocapas sobre la superficie de la barita se produce rápidamente después de completarse la primera monocapa. En este caso, se ha observado que la recuperación del crecimiento va acompañada por la aparición de numerosas dislocaciones helicoidales (Fig. 2). Esto evidencia que la incorporación de grupos carbonato sustituyendo a grupos sulfato en la estructura de la barita da lugar a la formación de defectos en el cristal.

## REFERENCIAS

- Sánchez-Pastor, N. (2004). Cristalización secuencial de carbonatos y sulfatos de Sr y Ba. Trabajo para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados. Universidad Complutense de Madrid.
- Sánchez-Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L. (2004). *Macla*, 2, 111-112.

# Texturas diagenéticas de calcita desarrolladas sobre facies dolomíticas microbianas en el Mioceno de la Cuenca del Duero (Zona de Cuéllar)

M.E. SANZ MONTERO (1,2), J.P. RODRÍGUEZ ARANDA (1), M.A. GARCÍA DEL CURA (2,3)

(1) Dpto. Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. C/ Antonio Novais, 2 UCM.28040. Madrid.

(2) Inst° de Geología Económica. C.S.I.C.-UCM. Facultad de Geología. 28040 Madrid.

(3) Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA. Alicante.

## INTRODUCCIÓN

La presencia de agregados de cristales de calcita predominantemente subesféricos y prismáticos, que semejan determinadas estructuras de *microcodium*, ha sido citada con cierta frecuencia en distintos ámbitos y, específicamente, en el registro geológico de las cuencas terciarias españolas del Tajo, Duero y Áger (Calvo et al., 1980; Armenteros, 1991; Rossi y Cañaveras, 1999; ...). En el trabajo de Rossi y Cañaveras (1999) se revisan los antecedentes e interpretaciones previas y se señala la posibilidad de que estos cristales neomórficos crecieran en relación con un sustrato dolomítico durante rupturas sedimentarias. En el presente trabajo se describen agregados seudoesparíticos de esta naturaleza en la Cuenca del Duero, haciendo hincapié en las características de la facies dolomítica encajante. Además, se sugiere que el origen posiblemente microbiano de la dolomita ha podido influir en el posterior desarrollo de las texturas cristalinas consideradas.

## CONTEXTO GEOLÓGICO

La zona de estudio se localiza en el sector central de la Cuenca del Duero en las proximidades de la localidad de Cuéllar (Segovia) (Fig. 1). Desde el punto de vista geológico, los materiales estudiados se encuentran dentro de la secuencia Aragoniense superior-Vallésense inferior del Mioceno, conocida como unidad Cuestas, que está coronada por las Calizas del Páramo Inferior (Alonso-Gavilán et al., 2004). En esta zona, la secuencia estratigráfica aflorante consta, de base a techo, de cinco tramos. El presente trabajo se centra en el segundo de ellos, que consiste en una alternancia de 40 m definida por bancos tabulares de margas dolomíticas y dolomías margosas, que presenta desarrollo intrasedimentario de rosetas de yeso de tamaño centimétrico a decimétrico calcitizadas, más abundantes hacia techo, donde pueden constituir niveles decimétricos lateralmente discontinuos.

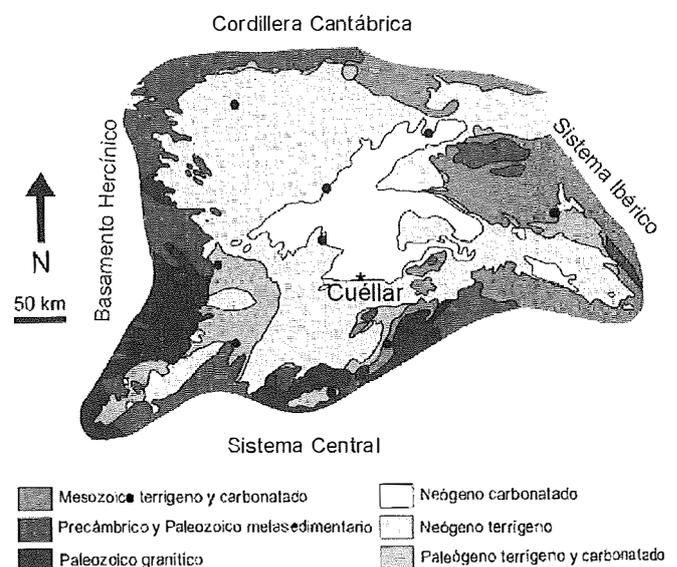


FIGURA 1. Mapa de localización geológica.

El tramo ha sido interpretado como correspondiente a un sistema sedimentario de llanura lutítica-lago en el que alternaban periodos de inundación y episodios de exposición subaérea (Armenteros, 1991; Alonso-Gavilán et al., 2004).

## CARACTERÍSTICAS PETROLÓGICAS E INTERPRETACIÓN

Las facies de dolomicritas están constituidas por una trama de cristales de dolomita que se organizan en torno a fibras de naturaleza orgánica y/o silíceas (Figs. 2 y 3). En los agregados cristalinos se da una gran heterogeneidad de formas y tamaños, puesto que coexisten cristales submicrométricos con otros que raramente superan las 3  $\mu\text{m}$ . Los mayores aparecen formados, a su vez, por apilamientos de cristales menores (Figs. 3 y 4). Desde el punto de vista morfológico, alternan

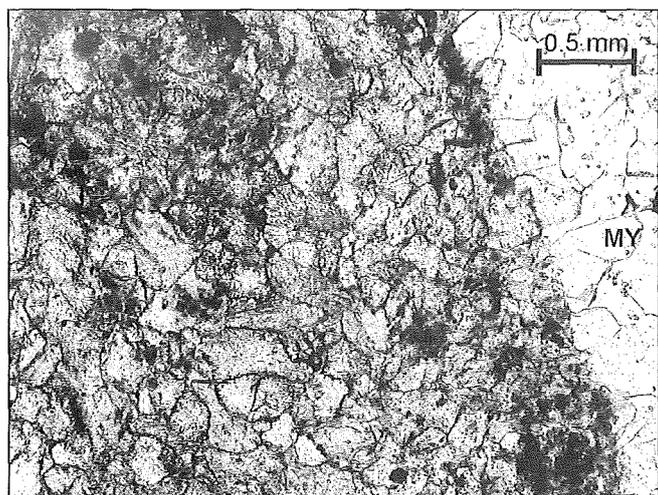


FIGURA 2. Microfotografía (MOP, NP) donde se muestra un molde de yeso relleno por cemento esparítico (MY) y un aspecto general de los agregados seudoesparíticos. La trama oscura de filamentos y peloides que coexiste con estos últimos se corresponde con dolomicrita asociada a fibras orgánicas y/o silíceas (Fig. 3).

cristales con formas de bastón, cristales redondeados, romboedros subidiomorfos, rosetas y, en ocasiones, asemejan formas bacterianas. Con frecuencia se observan huecos irregulares en los cristales. Los cristales de dolomita presentan un grado de orden bajo (varía de 0,2 a 0,5) y hasta un 5% de exceso de Ca. La dolomicrita se caracteriza como fluorescente cuando se observa con microscopía de fluorescencia, lo que podría deberse a la inclusión de impurezas orgánicas.

Los rasgos petrológicos y sedimentológicos permiten considerar que la génesis de la facies tuvo lugar dentro de un ambiente lacustre con participación microbiana. En este sentido apuntan también la ausencia de precursores para la dolomita y sus valores isotópicos (que oscilan entre  $-2,52$  y  $-5,06$  para  $\delta^{13}C_{PDB}$ ).

En determinados niveles, las facies dolomíticas se encuentran transformadas en calizas diagenéticas. Así, las rosetas y cristales de yeso intrasedimentarios se hallan

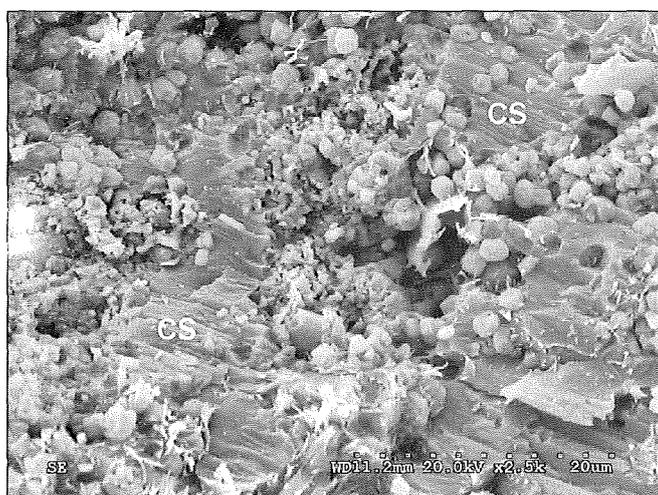


FIGURA 4. Microfotografía (MEB-ES) que ilustra cómo la facies dolomicrita es incorporada, reemplazada y/o desplazada por los cristales de seudoesparita (CS).

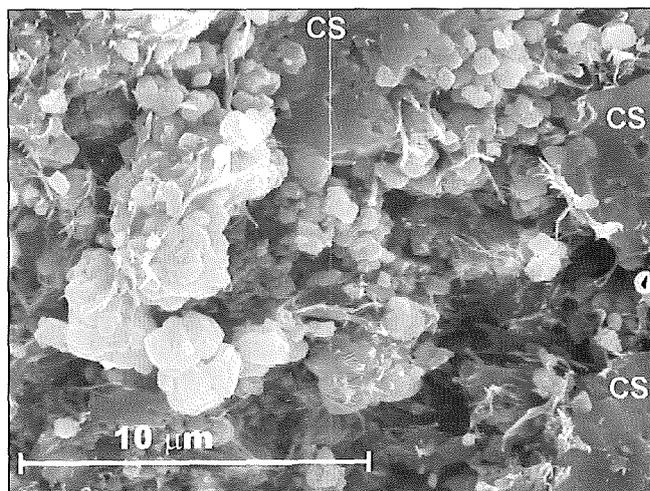


FIGURA 3. Microfotografía (MEB-ES) que muestra algunos rasgos texturales de la dolomicrita, las fibras asociadas así como su relación con los cristales de seudoesparita (CS).

seudomorfizados por cristales de calcita que se disponen como mosaicos equigranulares o empalizadas (Fig. 2). Mientras que la dolomita se conserva como retazos dentro de un agregado de cristales seudoesparíticos que muestran morfologías subsféricas, troncopiramidales o troncocónicas. El tamaño de éstos varía de 0,3 a 0,6 mm en las secciones subsféricas y de 0,4 a 1,5 mm en las restantes. Los cristales incluyen dolomicrita y fibras constituidas por materia orgánica, sílice y/o arcillas, lo que origina comúnmente una apariencia fibrosorradiar o suturada. La seudoesparita puede constituir agregados en mosaico, empalizada, alineaciones de varios individuos, parejas y rosetas (Figs. 2 y 5). Estas morfologías son algo similares a ciertas tipologías de *microcodium*, concretamente a los agregados cilíndricos en «corn-cob», a los agregados esferoidales en roseta y a las morfologías laminares (Kosir, 2004). Los valores isotópicos de la calcita son más bajos que los de la do-



FIGURA 5. Microfotografía (MEB-ES) de seudoesparita dispuestos en empalizada, incluyendo cristales de dolomita.

lomita asociada (medias  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-8,48$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}=-4,38$ ).

Se interpreta que las pseudoesparitas se originaron por crecimiento reemplazativo-desplazativo dentro de un fango dolomítico con una cierta proporción de materia orgánica. Este sustrato se correspondería con tapices microbianos parcialmente mineralizados en dolomita. La porosidad y permeabilidad de dicho material favorecería el crecimiento intrasedimentario de rosetas de yeso en el límite entre las zonas vadosa y freática coincidiendo con episodios de exposición subaérea.

Posteriormente, en el propio ambiente de sedimentación y, coincidiendo con un cambio a condiciones hidroquímicas de mayor dilución, se generarían las texturas diagenéticas de calcita en un medio freático. Por tanto, en este caso, dichas texturas no están relacionadas con rupturas sedimentarias importantes como se ha descrito para otras cuencas. La calcitización del sustrato dolomítico sería responsable de su litificación y se produciría simultánea a la disolución de las rosetas de yeso. La presencia de materia orgánica en el sustrato de las texturas de *seudomicrocodium* quedaría patente en el enriquecimiento de  $^{13}\text{C}$  de las calizas respecto a las dolomías. Este enriquecimiento pudo originarse a partir del  $\text{CO}_2$  derivado de la putrefacción de los fangos orgánicos del sustrato. En este mismo sentido, redonda la morfología esferulítica de algunas secciones de los cristales, que se propiciaría por la presencia en el medio de moléculas orgánicas (Yu et al., 2002). A pesar de las analogías morfológicas que los cristales analizados

mantiene con ciertos tipos de *microcodium*, se descarta un origen edáfico relacionado con raíces (Kosir, 2004) atendiendo a criterios sedimentológicos y petrológicos ya referidos y, fundamentalmente, porque se desarrollan sólo en la matriz dolomítica y no en los yesos asociados.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del Proyecto BTE 2001-1443 financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología.

## REFERENCIAS

- Alonso-Gavilán, G., Armenteros, I., Carballeira, J., Corrochano, A., Huerta, P. y Rodríguez, J.M. (2004). Cuenca de Duero. In: Geología de España. J.A. Vera, ed. Soc. Geol. España, 550-556.
- Armenteros, I. (1991). Acta Geol. Hisp., 26, 91-131.
- Calvo, J.P., García del Cura, M.A. y Ordóñez, S. (1980). Revista del Instituto de Investigaciones Geológicas, 34, 135-148.
- Kosir, A. (2004). J. Sedim. Research, 74, 845-857.
- Rossi, C. y Cañaveras, J.C. (1999). J. Sedim. Research, 69, 224-238.
- Yu, S.H., Colfen, H., Hartmann, J. y Antonietti, M. (2002). Advanced Functional Materials, 12, 541-545.

# Type depositional mineral assemblages in an evaporitic Neogene Iberian Basin: the Calatayud Basin

E. SANZ-RUBIO (1), S. SÁNCHEZ-MORAL (1), J.C. CAÑAVERAS (2,3)

(1) Museo Nacional de Ciencias Naturales - CSIC, c/ José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, Spain.

(2) Departamento Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante. Campus San Vicente del Raspeig, 03080 Alicante, Spain.

(3) Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA.

## INTRODUCTION

The sedimentary evolution of an evaporitic basin, as the largest Neogene continental basins of the Iberian Peninsula, may be defined by Type Depositional Mineral Assemblages (TDMA), these being distinct depending on environmental (climate parameters) and geological context (source areas). Evaporite minerals are probably the most suitable mineral phases to record environmental changes. Continental saline deposits formed in closed arid to semi-arid lacustrine basins frequently show vertical lithological changes in response to hydrochemical changes depending on the precipitation/evapotranspiration ratio. The most common neoformed mineral phases in lacustrine basins (clay minerals, carbonates and evaporites) present a high sensitivity to hydrochemical changes that can be finally controlled by oscillations of environmental parameters. In closed subsident basins those mineral phases can be used as paleoclimatic markers of the evolutionary trend of sedimentary sequences if the effect of diagenesis, sedimentary hiatuses and disturbing lateral facies changes is well-defined.

The Neogene Calatayud Basin (Zaragoza, Spain) has one of the most complete continental neogene sedimentary records of the Iberian Peninsula and Europe. This depression is filled in its central part by an up to 1,200 m thick succession of lacustrine and alluvial sediments. Three main Neogene units (Lower, Intermediate and Upper) separated by two major sedimentary discontinuities are recognized in the basin. The Lower and Intermediate units display a concentric facies distribution with clastics deposits in the margins passing progressively into lacustrine evaporites and carbonates towards the central part of the basin. Upper Unit contains mainly alluvial and fluviolacustrine carbonate deposits. The Lower Unit (Upper Oligocene?-Lower Miocene) is composed of more than 500 m of evaporites in the central part of the basin. Thick halite bodies have been described in deep boreholes (Marín, 1932), whilst anhydrite and gypsum dominate towards the top of the unit with glauberite as subordinated mi-

neral and magnesite as associated carbonate. Although no glauberite and anhydrite are found at the surface, they appear to be replaced by secondary gypsum. The Intermediate Unit (Middle Miocene), up to 120 m in thickness in the central part of the basin, comprise mainly laminated primary gypsum and dolomite deposits. Diagenetic carbonate bodies resulting from calcitization of Mg/Ca carbonates and Ca-sulphates are also largely developed in the central areas (Sanz-Rubio et al., 2001). The Upper Unit (Upper Miocene to Lower Pliocene) ranging from 25 to 85 m in thickness consists of terrigenous alluvial-fluvial deposits underlying well-developed fluviolacustrine carbonates. The sedimentary break between Lower and Intermediate units is marked by a paleokarstic surface in the central part of the basin, but lithological changes in marginal areas of the basin. The boundary between Intermediate and Upper Units is recognized as a sedimentary discontinuity where paleokarstic and diagenetic features are also present on carbonates and it is characterized by an extensive and net progradation of alluvial-fluvial deposits over lacustrine sediments.

## TYPE DEPOSITIONAL MINERAL ASSEMBLAGES (TDMA)

A widespread range of distinct evaporite and carbonate mineralogies are represented throughout the Neogene sedimentary record of the Calatayud Basin. Laterally rapid facies changes and high sensibility to both short and long term changes of environmental parameters (expressed as sedimentary cycles and vertical lithological variations) favour these varied mineralogies.

Diagenetic overprints have been widely described affecting to evaporites and carbonates of the Lower and Intermediate units (Sanz-Rubio et al., 2001). Although many evaporitic basins appear to be relatively stable depositional environments, lacustrine evaporitic systems are influenced by precipitation-dissolution processes and early diagenesis of mineral phases. The understand-

TABLE I. Mineral assemblages. From I to VI are representing the neogene evolution of the basin

| Mineral Assemblage | TDMA  | Surface Occurrence (Postdepositional) | Litostratigraphic Unit    | Sedimentary Environment | Salinity                                    | Age            |
|--------------------|---|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------|---|----------------|
| VI                 | <i>Calcite</i>  | Calcite                               | Upper Unit                | Fluviolacustrine        | Low (freshwater)                            | Upper Miocene  |
| V                  | <i>Gypsum<br/>Magnesite<br/>Dolomite<br/>Celestite</i>                                  | Calcite<br>Celestite                  | Intermediate Unit         | Central Lake            | Low to Moderate (freshwater input in basin) | Middle Miocene |
| IV                 | <i>Gypsum<br/>Magnesite<br/>Dolomite</i>  | Gypsum<br>Magnesite<br>Dolomite       | Intermediate Unit         | Central Lake            | Moderate                                    | Middle Miocene |
| III                | <i>Gypsum<br/>Magnesite</i>   | Gypsum<br>Magnesite                   | Lower Unit (top unit, SE) | Central Lake            | Moderate to High                            | Lower Miocene  |
| II                 | <i>Anhydrite<br/>Glauberite<br/>Magnesite<br/>Aragonite<br/>±Thenardite<br/>±Halite</i> | Gypsum<br>Magnesite<br>Aragonite      | Lower Unit                | Margin to central lake  | High  | Lower Miocene  |
| I                  | <i>Halite<br/>Anhydrite<br/>±Magnesite</i>  | No                                    | Lower Unit                | Central Lake            | High  | Pre-Miocene    |

ding of these diagenetic processes and elimination of diagenetic overprints are considered fundamental in the interpretation of TDMA. Therefore, the Neogene evolution of the basin can be expressed as six TDMA (from bottom to the top, Table I):

**TDMA I. Halite+Anhydrite±Magnesite.** Below the lowermost outcropping evaporites of the Lower Unit, a thick evaporite succession consisting of halite/anhydrite has been described in deep boreholes and traditionally has been included into the Lower Unit. Mineralogy of associated carbonate is inferred by the study of overlying units. **TDMA II. Anhydrite+Glauberite±Thenardite±Halite+Magnesite.** The evaporitic outcropping sequences of the Lower Unit consists of laminar-nodular and nodular lithofacies of secondary gypsum after anhydrite, glauberite, and minor halite with magnesite as dominant associated carbonate. Aragonite is occasionally described in marginal facies. Shallow boreholes (MYTA, less than 100 m) at the northern paleomargin of the saline lake proved the existence of glauberite, thenardite, anhydrite, gypsum and magnesite under the superficial cover of secondary gypsum. **TDMA III. Gypsum+Magnesite.** The top of the Lower Unit towards the SE of the basin consists of primary gypsum with magnesite as associated carbonate. **TDMA IV. Gypsum+Magnesite/Dolomite.** The Middle Miocene in the central part of the basin (above the paleokarstic surface between on top of Lower Unit) consist of laminated primary gypsum and magnesite/dolomite mudstones. **TDMA V. Gypsum+Magnesite/Dolomite+Celestite.** Diagenetic carbonate bodies are also relatively abundant in the Intermediate Unit as a result from calcitization of Mg/Ca carbonates and Ca-sulphates. They are basically associated with the

two major sedimentary breaks recognized in the basin and were interpreted as formed through early calcitization of evaporite (gypsum, anhydrite) and/or magnesium carbonate (dolomite, magnesite) (Sanz-Rubio et al., 2001). Celestite is mainly found in association to diagenetic carbonates, above the paleokarstic surface (L.U. – I.U.) **TDMA VI. Calcite.** Depositional calcites, as massive, bioclastic, carophyte tuffa, autochthonous and detrital tuffa and nodular carbonates, are well-developed in the Upper Unit.

Significant lithological changes between thick evaporite successions evolving to sequences dominated by alluvial, carbonate and gypsum deposits, have been recognised in the Ebro and Madrid Miocene basins (Calvo et al., 1993) or Calatayud-Montalbán (Sanz-Rubio et al., 2003). The incorrect interpretation of diagenetic overprints, sedimentary breaks and lateral facies change can result in a wrong idea about the evolutionary trend of an evaporite basin. Taking into account these factors, the evolution of most of the neogene evaporite basins of the Iberian Peninsula showing similar evolutionary trends can be expressed as Type Depositional Mineral Assemblages (TDMA).

## REFERENCIAS

- Calvo, J. P.; Daams, R.; Morales, J.; López-Martínez, N.; Agustí, J. et al. (1993). Rev. Soc. Geol. España, 6: 29-40.  
 Marin, A. (1932). Boletín de sondeos. Tomo III.  
 Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Calvo, J.P. y Rouchy, J.M. (2001). Sedimentary Geology, 140: 123-142.  
 Sanz-Rubio, E.; Sánchez-Moral, S.; Cañaveras, J.C.; Abdul-Aziz, H.; Calvo, J.P.; Cuezva, S.; Mazo, A.V.; Rouchy, J.M.; Sesé, C. y Van Dam, J. (2003). Estudios Geológicos, 59 (1-4), 83-107.

# Estudio espectroscópico y termodinámico del equilibrio sulfúrico-sulfato en solución acuosa: aplicación a las soluciones ácidas de Río Tinto (Huelva)

P. SOBRÓN (1), A. SANZ (1), F. RULL (1,2), F. SOBRÓN (1,2), J. MEDINA (1,2)

(1) *Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, 47006-Valladolid*

(2) *Unidad Asociada Universidad de Valladolid, Centro de Astrobiología CSIC-INTA*

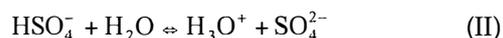
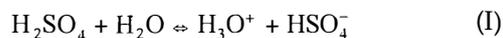
## INTRODUCCIÓN

El área del Río Tinto es considerada un importante laboratorio natural donde la actividad biogénica condiciona de forma muy importante la fisico-química y la mineralogía del entorno. Este entorno, altamente ácido, está hoy ampliamente reconocido como un posible análogo terrestre para la búsqueda de vida presente o pasada en el Planeta Marte.

La caracterización físico-química de las soluciones acuosas ácidas es por tanto de gran importancia en el conocimiento de los procesos biogénicos en el ecosistema de Río Tinto. Esta caracterización se está llevando a cabo mediante el uso combinado de técnicas analíticas, espectroscópicas y de simulación de procesos en ordenador. El objetivo final de la investigación es el desarrollo de un dispositivo instrumental basado en la espectroscopia Raman capaz de analizar in-situ las especies químicas en solución y a partir de estos datos, poder establecer modelos de precipitación mineral.

En el presente trabajo se presentan los resultados relacionados con la primera parte de esta investigación: el estudio de la composición química y equilibrio de soluciones acuosas de ácido sulfúrico en el rango 2-80 wt% de  $H_2SO_4$  a temperatura constante (20° C) mediante espectroscopía Raman.

La disociación del  $H_2SO_4$  tiene lugar en dos etapas:



El grado de disociación se define mediante las constantes de disociación  $\alpha_1$  para el equilibrio I y  $\alpha_2$  para el equilibrio II. Las estimaciones del grado de disociación del primer paso varían, pero se sabe que es muy próximo a 1 en la mayoría de rangos de concentración (Walafren et al., 1961). La constante de disociación termodinámica del segundo paso se define como:

$$K_2(T) = K_c(T) \cdot K_\gamma(T) = \frac{\alpha_2^2 \cdot m}{1 - \alpha_2} \cdot K_\gamma(T) \quad (1)$$

siendo  $K_c(T)$  y  $K_\gamma(T)$  el cociente molal de disociación y el producto de coeficientes de actividad, respectivamente.

## RESULTADOS

El grado de disociación del segundo paso de la disociación se ha calculado a partir de las intensidades relativas de las bandas de los espectros Raman correspondientes a las especies disociadas. Las bandas asignadas a cada una de estas especies se aíslan mediante la resolución de los espectros Raman de las disoluciones con funciones de Voight (Figs. 1 y 2). Se asume que el área de la banda es directamente proporcional a la concentración de la especie correspondiente.

A partir de medidas experimentales de propiedades macroscópicas y de predicciones basadas en modelos termodinámicos, se encuentran en la literatura numerosas referencias al cálculo del valor de la constante termodinámica del segundo paso de la disociación del ácido sulfúrico. Este valor es de 0,012 a 20°C (Lietzke, M. H. et al., 1961).

Utilizando este dato contrastado en conjunción con el obtenido mediante espectroscopía Raman del cociente molal de disociación en función de la concentración de ácido sulfúrico, se ha derivado un perfil experimental del producto de coeficientes de actividad en función de la acidez de la disolución, usando la Ecuación 1.

Estos datos se han intentado contrastar con los obtenidos mediante modelos generalizados de predicción de coeficientes de actividad.

Un modelo adecuado al rango de concentraciones que nos ocupa es el *Generalized Electrolyte Non-Random Two-Liquid (Elec-NRTL)* (Chen, C. C et al., 2004). La representación del producto de coeficientes de actividad generado con este modelo sigue la misma tendencia que el deducido experimentalmente, aunque presentan ciertas discrepancias numéricas.

Aunque la explicación a esto no es simple, en el presente trabajo se discuten los factores principales que condicionan los resultados experimentales y teóricos.

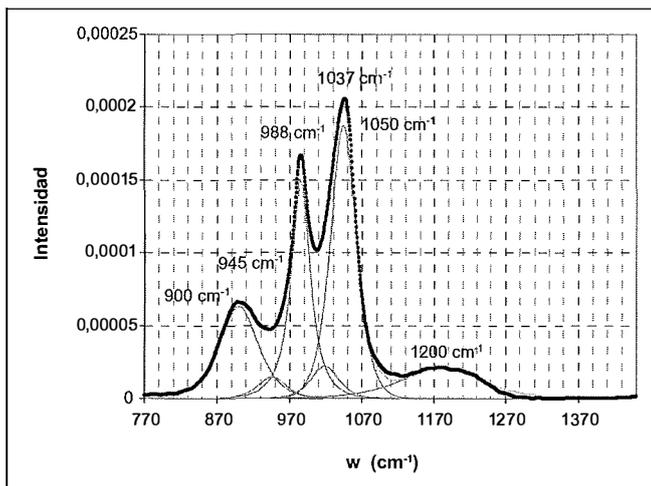


FIGURA 1. Espectro Raman de una disolución acuosa de  $H_2SO_4$  al 62,96 wt % a temperatura ambiente. Se muestra deconvolución en seis bandas.

Por un lado la asignación y deconvolución de las bandas componentes en los espectros, que es un factor determinante en los resultados experimentales, y por otro, el modelo Elec-NRTL, que se basa en propiedades termodinámicas pero, no tiene en cuenta los pares iónicos de asociación entre las especies químicas, las cuales, sin embargo, son claramente detectables en los espectros Raman.

### CONCLUSIONES

La espectroscopía Raman se muestra como una herramienta muy poderosa de análisis, que permite un preciso análisis cuantitativo de la concentración de cada una de las especies presentes en el sistema

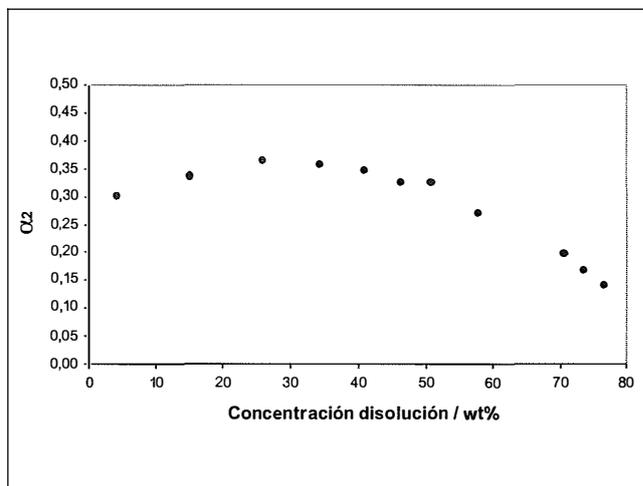


FIGURA 2. Grado de disociación  $\alpha_2$  de ácido sulfúrico acuoso a 293 K en función de la concentración de ácido.

$H_2SO_4 - H_2O$ . Los dos equilibrios del sistema han sido perfectamente caracterizados mediante sus constantes de equilibrio. Este trabajo supone un primer paso en el conocimiento de la compleja físico-química del Río Tinto continuándose con el estudio del sistema  $FeSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ , que se abordará desde las bases espectroscópicas del presente trabajo.

### REFERENCIAS

Chen, C-C. y Song, Y. (2004). *AIChE Journal*, 50(8), 1928.  
 Lietzke, M. H., Stoughton, R. W. y Young, T. F. (1961). *J. Phys. Chem.*, 65, 2247.  
 Walfren, G. E. y Dodd, D. M. (1961). *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1286.

# Caracterización química y mineralógica de suelos en el yacimiento magmático Ni-Cu de Aguablanca, Badajoz (España)

S. SUÁREZ, F. VELASCO, I. YUSTA

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, 48940 Lejona (Vizcaya)

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento Ni-Cu de Aguablanca (Badajoz), descubierto en 1993 y en producción desde 2004, es un depósito de sulfuros de origen magmático con morfología *breccia pipe* discordante, modificado por varias etapas de alteración hidrotermal superpuestas (Casquet et al., 1998). Representa el único depósito de estas características conocido en Europa, con reservas estimadas en 15,7Mt@0.66% Ni, 0.46% Cu y 0.47g/t EGP (Río Narcea, 2003). Está localizado en el flanco sur del antiforame Olivenza-Monesterio (Zona de Ossa Morena), en el stock gabro-norítico de Aguablanca. Este cuerpo ígneo incluye las facies más máficas del Complejo Plutónico de Santa Olalla (Tornos et al., 2002). La mineralización se concentra fundamentalmente en dos cuerpos de sección elongada E-W, subverticales, y cortados por fallas NE y NW. En superficie ha desarrollado un gossan de hasta 8-10 m de espesor dominado por la goethita. La mineralogía primaria está formada por pirrotita, pentlandita y calcopirita, con piritita y magnetita subordinadas. Localmente aparecen marcasita, covellita, oro y minerales del grupo del platino asociados a los sulfuros. La mineralización se presenta en facies masiva-semimasiva (asociada a brechas magmáticas), diseminada o irregular (parches). Las asociaciones formadas por actinolita ± epidota ± clorita ± albita ± serpentina (temprana) y talco ± carbonatos ± clorita (tardía) se deben a la evolución postmagmática del depósito (Ortega et al., 2004).

Los recientes trabajos de explotación a cielo abierto, han permitido la exposición de numerosos perfiles del gossan y suelos relacionados. Se trata de suelos residuales, poco evolucionados y con un grado bajo de alteración. En la mayoría de los perfiles se pueden distinguir cuatro horizontes edafológicos: A0, A, B y C (Fig. 1). Estos suelos se caracterizan por presentar un horizonte B arcilloso, verde-grisáceo, húmedo, de textura homogénea, bien alineado sobre el gabro alterado o, en ocasiones, ocupando fracturas. En las diferentes campañas de campo se ha observado que este horizonte, notablemente enriquecido en Ni, sólo se desarrolla en aquellas zonas con concentraciones por encima de la ley de corte (>0.2%Ni). Sin embargo, está ausente en las zonas distales de baja ley o se interrumpe al

contacto con las litologías estériles. Por tanto, podría ser utilizado como nivel guía de la mineralización. La finalidad del estudio es la de identificar la mineralogía y composición química de estos suelos y concretar qué fases retienen favorablemente el Ni en estos horizontes (hasta 0.9% Ni).

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se describe un perfil (Fig. 1) representativo de los suelos muestreados en el área de explotación (abril y julio de 2004). Se trata de un corte transversal a la galería de exploración, próximo al desarrollo del gossan y localizado sobre una mineralización irregular de tipo «parcheada».

Para la caracterización del perfil se han aplicado diferentes métodos analíticos: estudios de visu y lupa binocular; microscopio petrográfico; y análisis por XRD de muestra total en polvo (n=60) y series de agregados orientados (separando la fracción <2µm por centrifugación). Además, de diversas muestras representativas (n=9), se han realizado análisis químicos por ICP-MS y XRF (ActLabs y UPV).

Para el estudio mineralógico de la fracción <2µm, las muestras han sido sometidas a los tratamientos habituales de solvatación con etilenglicol, dimetil sulfóxido, y tratamiento térmico (550°C). Ha sido necesaria la aplicación de tratamientos especiales por homoionización con diferentes cationes (Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) a través de la resina intercambiadora *Amberlita IR-200*: saturación en Mg con posterior solvatación en glicerina, test de Greene-Kelley (Li, 300°C) (Greene-Kelley, 1955) y saturación en K, 300°C. Por último, las muestras han sido sometidas a un ataque ácido con reflujo (Moore y Reynolds, 1989). Sobre los difractogramas obtenidos, se ha realizado la identificación y estimación semicuantitativa de las fases presentes.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La mineralogía presente a lo largo del perfil está formada por anfíboles cálcicos y alcalinos, plagioclasas, piroxenos minoritarios, óxidos de Fe y trazas de cuar-



# Rocas ornamentales en el patrimonio artístico: El Palacio Real de Madrid

M. L. TÁRRAGA BALDÓ

*Instituto de Historia. Departamento de H<sup>a</sup>. del Arte del C.S.I.C.*

Las grandes construcciones emprendidas por los Borbones a lo largo del s. XVIII y, especialmente, la decoración del Palacio Real de Madrid (Fig. 1) propició una exhaustiva exploración y explotación de nuestra orografía y la utilización en su decoración de rocas ornamentales de procedencia nacional. Nos puede dar idea del alcance de las exploraciones llevadas a cabo y de la riqueza y variedad de nuestras canteras las colecciones de lapidarios que aún hoy conservamos, algunas inéditas, así como la mesa existente en el Palacio, cuyo tablero está realizado con más de 800 variedades de rocas españolas (Fig. 2).

Hay dos grandes momentos en la utilización de mármoles y materiales lapídeos en el Arte Español: el primero de ellos en el siglo XVI, bajo el reinado de Felipe II, con la construcción del tabernáculo y retablo de El Escorial; el segundo, en el s. XVIII bajo la dinastía borbónica con la reedificación del Palacio Real de Madrid. En este caso las rocas ornamentales fueron materiales preferentes para la ornamentación de las distintas estancias palaciegas. En parte, por influjo del arte italiano, pero, también, por la belleza de su colorido o por la rareza de las mismas.

Es tal el atractivo que suscitaron las rocas ornamentales en el XVIII que se tenía previsto cubrir con ellas todas las paredes sin dejar un solo hueco. Si se renunció, en el caso de las habitaciones reales a poner en práctica esta idea la decisión no obedeció a motivos de naturaleza económica, sino al deseo de conseguir mayor confort, pues únicamente preocupaba que en el invierno la frialdad e incluso la posible humedad

que pudiesen producir fuese un inconveniente para la comodidad de los reyes. Se alega, también, en el caso del llamado Salón de Funciones que, según la función, era preciso variar sus adornos, ya que debían guardar correspondencia con cada una de las ceremonias y el revestimiento de sus muros podía impedir esas variaciones o, previsiblemente, quedar dañados con ellas.

Por resolución real las rocas ornamentales se utilizaron en el Palacio para resaltar elementos arquitectónicos del edificio tales como: cornisas, frisos, arquivadros, dinteles y jambas de puertas, pavimentos, chimeneas, consolas y tableros de mesas, pedestales, basas de estatuas, relojes, marcos, etc.

En la elección de los materiales pétreos para el Palacio primaron razones de tipo estético, técnico y de naturaleza económica y, fundamentalmente, el deseo real de dar a esta decoración un marcado carácter nacional. Se deseó imitar el ejemplo que dos siglos antes habían dejado los lapidarios italianos al servicio de Felipe II en el tabernáculo y retablo de El Escorial, motivo de orgullo nacional, pues se habían hecho, según manifestaba el propio marmolista «*de jaspes finos y duros hallados y sacados en estos reinos de España*» y así se hizo constar en la inscripción del tabernáculo: «*totum hispano e lapide*».

Los Borbones pretendieron localizar las canteras de donde procedían los materiales empleados en las citadas obras. Especialmente, el admirable «*Diáspero sanguíneo*» de las ocho columnas del tabernáculo.

Los comisionados en las exploraciones debían de enviar muestras a Madrid con información precisa de la cantera: distancia a Madrid, abundancia, colorido, dureza, posibilidad que ofrecían en cuanto a tamaño de piezas, etc. Así se dispuso de una completa información sobre rocas ornamentales españolas. Sobre estos muestrarios los artistas y los propios reyes llevaron a cabo la elección.

Una orden de Fernando VI, (17-IX-1748), resolvió que las canteras «*sean y se mantengan como propias y privativas de la Fábrica del Real Palacio*».

En 1747 llegaban a la Corte muestras de la Puebla de Cazalla, de Santa Olalla, Campofrío, de Valverde del Camino y de otras de la provincia de Sevilla; de Morón y Antequera, de la provincia de Almería, de Córdoba, Granada y Jaén. En junio de 1749 se tenía disponible un Arca de muestras y algunas sueltas, que fueron enviadas al arquitecto, para que éste propusiese su utilización en las distintas dependencias del Palacio y presentase a los Reyes «*el Proyecto de casamiento*



FIGURA 1. *Palacio Real de Madrid.*

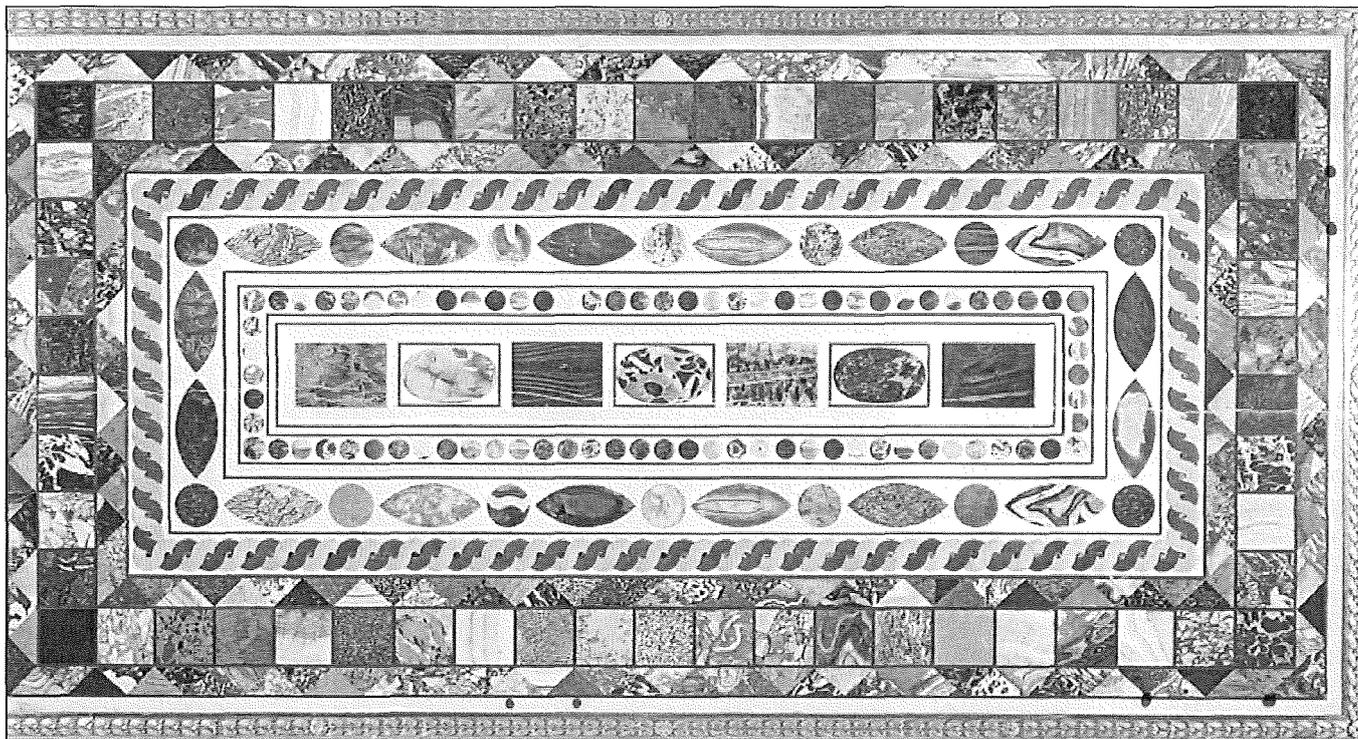


FIGURA 2. Lapidario correspondiente al tablero de una mesa existente en el Palacio cuyo realizado con más de 800 variedades de rocas españolas.

de mármoles para el Palacio». Éste fue remitido el 18 de marzo de 1748.

Según este Proyecto, hasta ahora inédito, en las habitaciones y piezas públicas del Rey, en el adorno de puertas, ventanas, jambas, dinteles, cornisas etc., hay una preferencia por las tonalidades denominadas pajizas o color amarillo, de diversa procedencia: canteras de Saceda de Trasierra, San Jerónimo de Espeja, Espejón, etc., Dentro de esta preferencia por las tonalidades amarillas fue elegido, asimismo, el «pajizo con manchas blancas» procedente de Borja, el de «color caña con manchas negras» de Tudela; los pajizos y amarillos de Alcadrete. Completando y casando estas tonalidades doradas se eligió el negro o negro y blanco de San Pablo de los Montes (Toledo); verde de Granada, el «encarnado con vetas blancas» de Lérida.

Por el contrario, en las habitaciones de la Reina se inclina por los tonos rojizos: «encarnados con vetas blancas» de Saceda, «blancos con vetas encarnadas» de Alcadrete, el «encarnado bajo con vetas agatadas» de Náquera, el

«encarnado almendrado» de Villamayor, y «el jaspe blanco y encarnado» de Pamplona, sin olvidar algunas otras variedades procedentes de Tortosa, León, Granada, Novelda, Museros y Náquera en el reino de Valencia.

Posteriormente, la Junta de Obras, compuesta por el pintor Giaquinto, dos escultores, y cuatro arquitectos, aparte de intendente, tesorero etc. elegían el 17 de marzo de 1757 aquellos materiales de los dominios de España que debían aplicarse en su ornamentación. Se seleccionaron de Granada, de Espeja, de Cabra, de Pamplona, de Málaga, el «brocatello» de Tortosa, cinco variedades de la Sierra de Molina de Aragón, otros dos «agatado» de la Serranía de Mijas y otro de tono amarillo, de Cuenca. La elección definitiva correspondió a Fernando VI y a su esposa, teniendo delante los muestrarios.

El presente trabajo forma parte de los resultados de varios Proyectos de Investigación subvencionados por la Consejería de Cultura de la Comunidad de Madrid y dirigidos por la Dra. M<sup>ª</sup>. Luisa Tárraga Baldó.

# Mineralogical, material technical and geochemical investigations on marbles of Northern, Eastern and South Tyrol, Austria – an interdisciplinary project

M. UNTERWURZACHER, P.W. MIRWALD

*Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Austria*

## INTRODUCTION

Marble is a widely used working material, that has been used since the Neolithicum (Cramer, 1998).

In the Tyrolean region the Laas marble was the most employed material. However, also that one of Sterzing was well known. Müller (1990) reports its particular use for tiles as well as tombstone material. Both marbles are still being quarried today and are exported worldwide. Marble occurrences are found in all metamorphic rock series in Tyrol. Some of them had considerable local significance as working material (Schulz, 1980), but are not quarried today anymore. However, number of them may be considered a potential reserve what may be of particular interest for restoration purposes.

Other marble occurrences which have gained importance for Tyrol are located in western Carinthia (especially the marble of Gummern).

Marble is a stone material which sensitively reacts on environmental influences what results into very specific weathering forms and mechanisms. Generally, the weathering behaviour of stone is related to its mineralogical and fabric features on one side and to the external environmental load factors on the other. Alpine marbles are in their properties very variable metamorphic rocks. Depending on the protolith composition and the kind of metamorphic history

the stone properties vary considerably. Moreover, taking into account the alpine climate and different environmental influences (e.g. pollution, exposure) one obtains a rather complex spectrum of very different load parameters.

Since neither the material properties of alpine marbles nor their interactions with the environment are reliably recognised and determined, correlations between the various parameters are not clear.

In recent years some material and geochemical informations on marbles in Carinthia as well as in some parts of South Tyrol have been collected (Müller und Schwaighofer, 1999).

The North- and East-Tyrolean marbles are in this respect largely unknown materials.

## AIM OF THE PROJECT AND METHODOLOGY

Aim of this project is to gain a comprehensive survey on the marbles of the Tyrolean area. A data body will be created under the following three topics:

- Marble as a geologically and petrologically interesting stone in the East Alpine metamorphic region
- Marble as a manifold used working material
- Weathering of marble due to environmental influences

These three topics comprise the following tasks:

- a) Documentation of the marble occurrences, in particular of the quarries, including a detailed literature recherche. Therefore detailed mapping and sampling in all previous and active quarries is made. The marbles of Laas and Sterzing have already been studied in a previous project (Fimmel et al., 1996). This detailed work seems important with regard to provenance determination of marble artefacts.
- b) Representative sampling in the fields for the working program.
- c) Documentation of marble as working material at historic objects (buildings, building ornaments, monuments, another kind of artefacts and nowadays industrial uses)

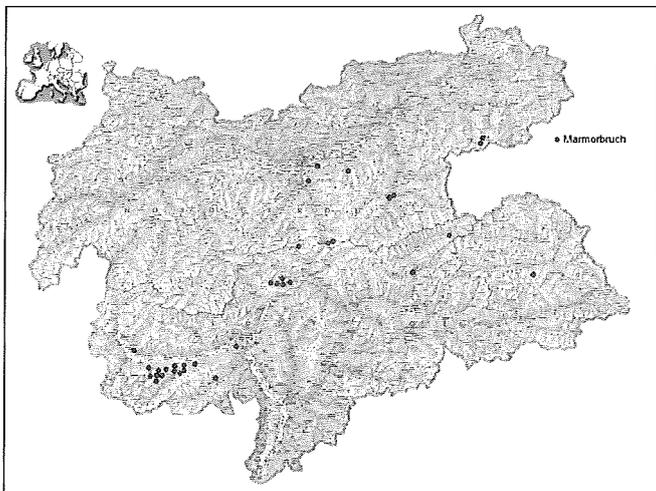


FIGURA 1. Tyrolean marble quarries (after Schulz, 1980, modi-

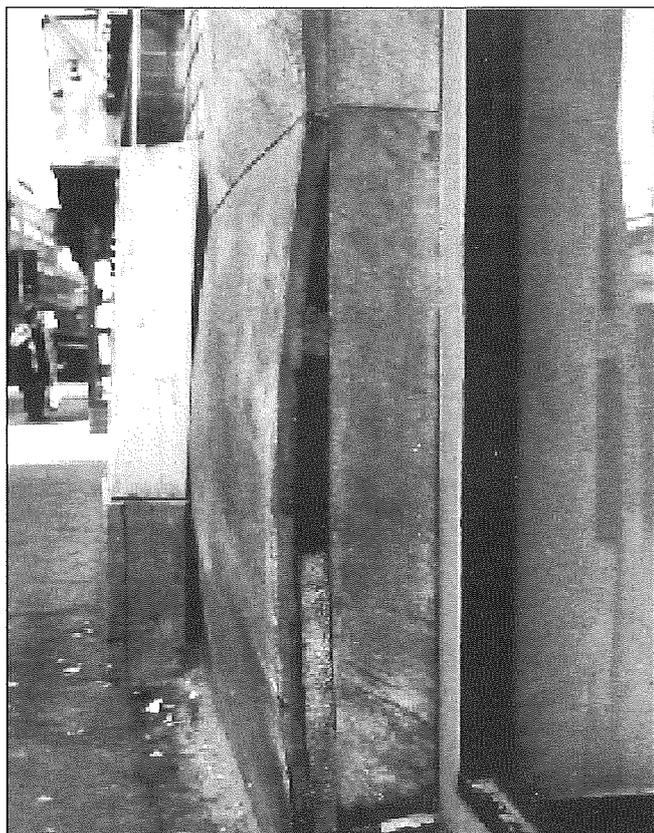


FIGURA 2. Bowing of marble panels, Vienna.

d) Characterisation of the different marbles by mineralogical, geochemical and material technical methods. Therefore thin sections are analysed, grain sizes measured, grain contacts and grain

boundaries characterised. Furthermore trace element contents (by EMP, ICP and AAS) and stable isotopes (by MS) are used to characterise the different marbles. These data are also used for provenance studies.

- e) Study of weathering forms and processes on objects and in the field under consideration of the locally given environmental conditions. Therefore objects, quarries and archaeological sites were selected and sampled.
- f) Comprehension of the data in a marble data bank system in order to make them available and useable for practical users, such as the Monument Service, restorers and art scientists.

### PRELIMINARY RESULTS

The Tyrolean marble quarries have been mapped and sampled. The first geochemical and petrological data already exist and with the additionally aid of grain size distribution and isotopic signatures we have been able to point out the provenance of some archaeological objects.

Fig. 3 shows the maximum grain size of Tyrolean and Carinthian marbles in comparison to the marbles from the archaeological site of Faschendorf, Carinthia.

Fig. 4 shows the isotopic cluster of these marbles in comparison to the marbles from the archaeological site of Faschendorf, Carinthia.

Experiments on weathering of marble in ancient quarries did not yield any results yet. This might be, because the quarries are situated in clean air areas and

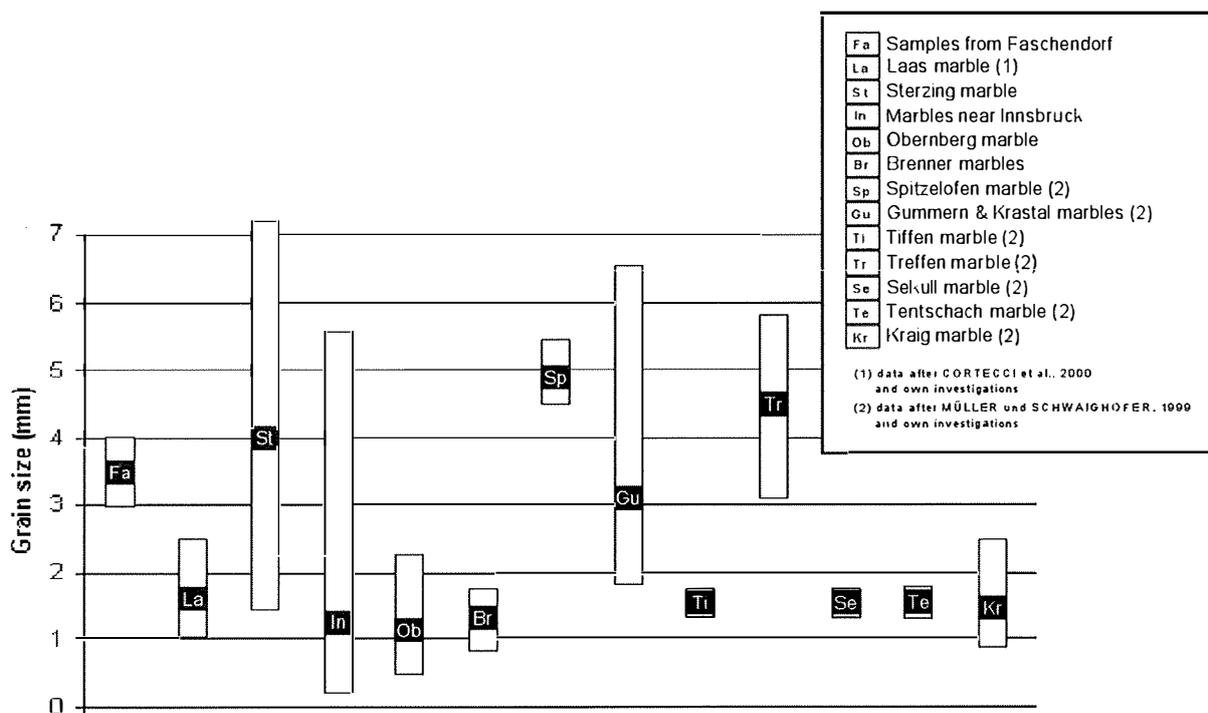


FIGURA 3. Maximum grain size (MGS) of the investigated marbles. White Boxes: range of the MGS, Black bars: mean MGS (Untertwurzacher et al., 2005)

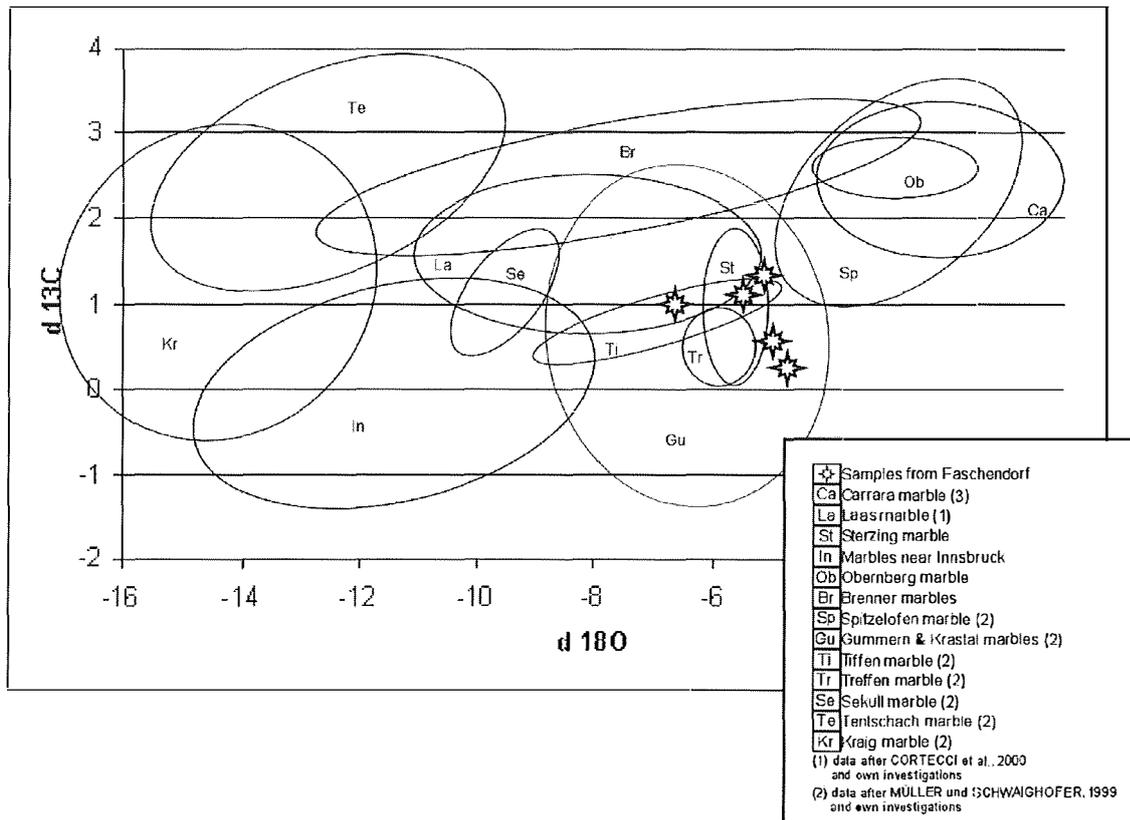


FIGURA 4. Isotopic clusters of the investigated marbles (Unterwurzacher et al., 2005)

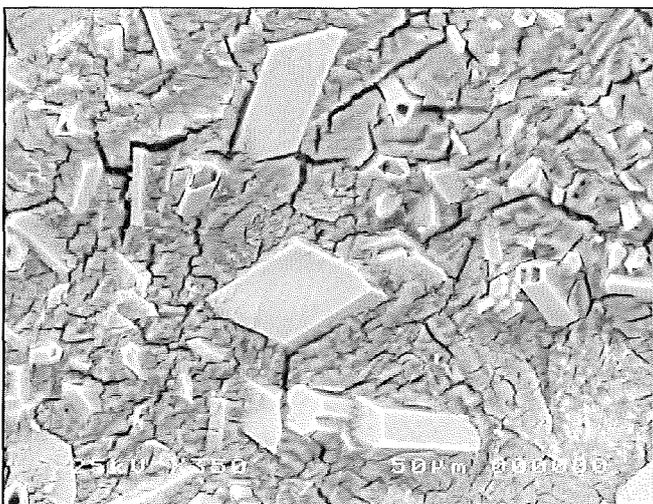


FIGURA 5. Formation of gypsum crystals on marbles in the weathering chamber

are only inactive for the short time of some ten to about hundred years.

The experiments in the climatic chamber show reactions of the carbonates with polluted air already

after a few weeks. The formation of gypsum appears very rapidly (Fig. 5).

Further investigations hopefully will lead to more results soon.

## REFERENCES

- Cramer, T. (1998). Berliner Beiträge zur Archäometrie, 15: 95-198.
- Herz, N. (1988). The oxygen and carbon isotopic data base for classical marble; in: Herz and Waelkens, Classical Marble: Geochemistry, Technology, Fimmel, R. (1996): Verwitterungsverhalten der alpinen Marmore von Laas und Sterzing (Dissertation an der Universität Innsbruck, unveröffentlicht). Trade; NATO ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 153.
- Müller, F. (1990). Internationale Naturstein Kartei; Ebner Verlag, Ulm.
- Müller, H. und Schwaighofer, B. (1999). Carinthia II/2, Seiten 549-572.
- Schulz, O. (1980). Gesteinsrohstoffe; in Tirol-Atlas, Begleittexte VI, Sonderdruck aus Tiroler Heimat, Jb. Für Geschichte und Volkskunde, 43./44. Band, Innsbruck.
- Unterwurzacher, M., Polleres, J., Mirwald, P.W. (2005). Archaeometry (in press).

# Identificación de la contribución antrópica de metales en serrines de corte de granito

A. VÁZQUEZ, J. DELGADO, R. JUNCOSA, V. BARRIENTOS

*E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad de La Coruña, Campus de Elviña s/n, 15192. La Coruña*

## INTRODUCCIÓN

Los serrines de granito son los residuos de grano fino resultantes de las distintas operaciones de elaboración de rocas ornamentales cuya litología es predominantemente granítica. Dichas operaciones de elaboración consisten en la transformación de los bloques de roca en bruto mediante su corte en lascas y pulido posterior, así como en la aplicación de diversas técnicas cuya finalidad es modificar el aspecto superficial del producto. El proceso de corte suele realizarse mediante telares de corte los cuales consisten en un bastidor pesado en el que se fijan flejes de acero y al que se imprime un movimiento oscilante mediante una transmisión mecánica. La fricción entre los flejes y la roca provoca su abrasión. Para evitar el gripado del sistema y favorecer el corte, sobre el bloque se chorrea un fluido acuoso viscoso cuyo depósito forma parte de un circuito cerrado. Este líquido está constituido por agua, hidrato de cal, granalla de acero y lodos del corte con una proporción típica, expresada como porcentaje en peso, de 36,5:0,5:16,0:47,0, respectivamente. De acuerdo con una cierta pauta de mantenimiento, la carga de lodos del fluido de recirculación disminuye mediante su paso a través de filtros-prensa. Éstos producen unas tortas de material húmedo ( $w \approx 38\%$ ) al que anteriormente hemos identificado como serrines de granito.

Desde hace varios años, el grupo de Hidrogeoquímica de la Universidad de La Coruña investiga estos materiales desde el punto de vista de su caracterización como tipo de residuo así como sus potenciales usos, en especial, como material de préstamo en obras de ingeniería civil (Barrientos et al., 2004; Delgado et al., 2005). Dentro de este contexto, hemos desarrollado una exhaustiva caracterización físico-química que abarca tanto serrines de diversos elaboradores así como de otros materiales relacionados con su ciclo productivo.

Uno de los objetivos de la caracterización, y que atañe a la clasificación como tipo de residuo de los serrines, es la identificación de procesos y mecanismos potencialmente contaminantes, entre ellos, la potencial liberación de metales susceptibles de afectar la calidad de las aguas superficiales o subterráneas. Puesto que las propias rocas son susceptibles de contribuir con una cierta concentración de metales a los serrines, tiene interés el separar esta contribución «natural» de la «antrópica», es decir, aquella debida al aporte de metales

por parte de los elementos del ciclo productivo distintos de la roca natural. Esta comunicación se centra en ese análisis.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Nuestro estudio se ha basado en el análisis de muestras de serrín de granito moderno procedentes de tres importantes centros de elaboración de O Porriño. De entre estos últimos, hemos seleccionado aquél cuya producción es mayor a fin de caracterizar los principales componentes del ciclo productivo (granalla, hidrato de cal, agua de recirculación, agua de abastecimiento) así como el litotipo aserrado más característico (*Rosa Porriño*). La empresa propietaria de este centro de elaboración posee, asimismo, un vertedero de serrines que, en la actualidad, alberga más de 350.000 m<sup>3</sup> de este material, resultantes de su vertido ininterrumpido a lo largo de un periodo de más de siete años. Aprovechando esta circunstancia, se procedió a la realización de un sondeo con recuperación de testigo ( $\Phi=110$  mm) a partir del cual se extrajo un total de 23 muestras correspondientes a un espesor de serrín de unos 17 m.

Tanto las muestras de serrín moderno como las del sondeo fueron sometidas a la misma batería de ensayos de caracterización, la cual incluyó determinaciones mineralógicas (DRX, SEM, ATD-TG), químicas (FRX, digestión ácida, lixiviación acuosa tipo DIN 38414) y físicas (superficie específica BET, densidades, límites de Atterberg, etc.).

En una primera etapa estudiamos la variabilidad de la composición y propiedades de los serrines de granito con el tiempo, tomando como indicación de éste la profundidad a lo largo del eje del sondeo. Por otro lado, se comparó la composición de elementos mayores y traza de los serrines modernos y antiguos con el litotipo de referencia. A partir de dicha comparación se identificaron una serie de tendencias que permiten atribuir distintos elementos químicos a la litología original o a alguno de los elementos del ciclo productivo.

## RESULTADOS

Las técnicas de caracterización aplicadas a las muestras del sondeo permiten establecer, sin lugar a dudas,

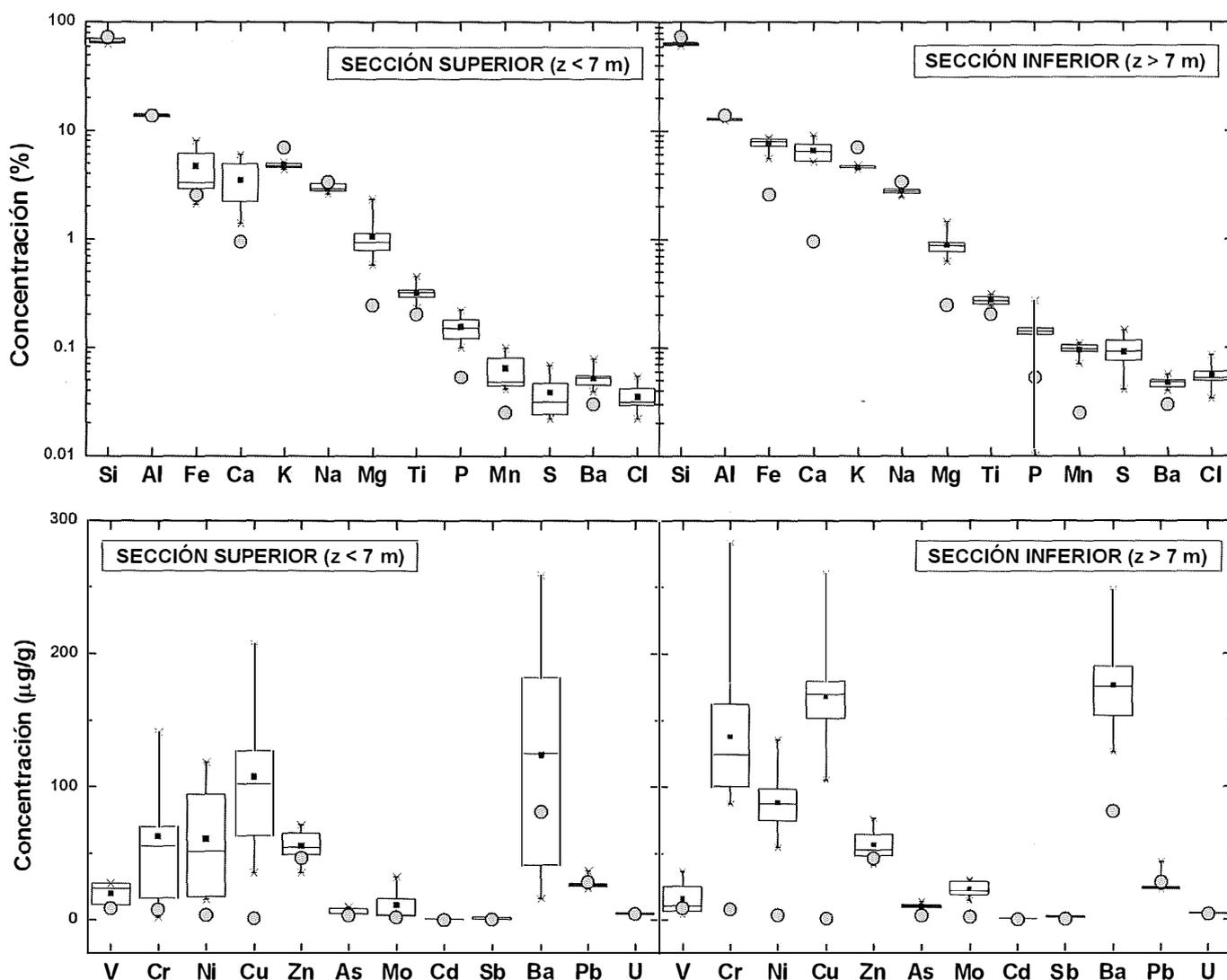


FIGURA 1. Concentración de elementos mayores y traza en los serrines del sondeo realizado. Los círculos grises corresponden a la composición del granito tipo Rosa Porriño. Para cada elemento, el rectángulo engloban los percentiles 25 y 75 % mientras que las líneas que parten de ellos son para el 5 y 95 %. La línea horizontal que atraviesa los rectángulos es la media de la población y el cuadrado negro su mediana. Los valores máximo y mínimo se indican mediante una cruz

que el vertedero está constituido por dos paquetes de serrines cuya separación física se produce a unos 7 metros de profundidad. El origen de esa diferenciación cabe atribuirlo al cambio en las técnicas de producción y una consiguiente optimización en los consumos de granalla e hidrato de cal.

### CONCLUSIONES

En la figura 1 se puede apreciar que, a partir del granito de referencia, es posible identificar el aporte de metales producto del proceso de elaboración. Así, en cuanto a componentes mayores, el aumento más significativo se produce en el Ca y el Fe. Se observa también que, comparando la sección inferior y la superior, el aporte de esos dos elementos es mayor en la primera

de ellas. En relación con el Mg, se observa que el valor medio de los serrines es mayor que el del granito de referencia. Sin embargo, no se identifica una acusada variación en cuanto a las dos secciones de serrín investigadas. Ello sugiere que el Mg no es necesariamente aportado por el proceso de corte y pulido (ya que cabría esperar un comportamiento análogo al de Ca y Fe) sino que sería atribuible a las múltiples litologías aserradas, mezcladas en los serrines.

Aplicando criterios análogos a los elementos traza, podemos comprobar que en el caso del Cr, Ni, Cu, Mo y Ba se reconoce un aporte netamente antrópico, mientras que en el del resto de metales la fuente sería natural.

La idea de que aquello que está en la roca, por ser natural, no es susceptible de dañar el medio ambiente es una premisa que debe ser aplicada con cautela. En

nuestro caso, si bien es cierto que una parte significativa de los metales presentes en los serrines tienen una clara adscripción con la roca aserrada, no lo es menos que estos metales están vinculados a partículas mucho más desagregadas que el material original. La trituración de la roca, como producto de su corte y pulido, aumenta la superficie reactiva de los minerales que la constituyen, lo cual estimula su reactividad. Sin embargo, las particulares condiciones físico-químicas asociadas a los serrines de granito determinan que esa mayor reactividad no se traduzca en una mayor liberación de metales (de origen natural o antrópico), motivo por el cual se concluye que los serrines de granito no suponen una amenaza para el medio ambiente, al menos desde el punto de vista de la eventual liberación de metales.

## REFERENCIAS

- Barrientos, V.; Juncosa, R.; Vázquez, A.; Delgado, J. y Navarro, V. (2004) Caracterización de las propiedades morfológicas, físico-químicas y geotécnicas básicas de los serrines de corte de granito de O Porriño, Pontevedra. En SEMS (Ed.) Geotecnia Ambiental y Mejora del Terreno, p. 125-136.
- Delgado, J.; Vázquez, A.; Juncosa, R. y Barrientos, V. (2005). Journal of Geochemical Exploration (aceptado, en prensa).

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con fondos FEDER y con cargo a los proyectos de investigación REN2001-0832-C01/02 (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y PGIDIT02PXIC16201PN (Xunta de Galicia).

# Procesos progradados y retrógradados de baja temperatura en metapelitas paleozoicas asociadas a zonas de cizalla del Macizo Ibérico (W Portugal)

M. VÁZQUEZ (1), I. ABAD (2), J. JIMÉNEZ-MILLÁN (2), F.T. ROCHA (1), P.E. FONSECA (3), H.I. CHAMINÉ (4,1)

(1) Centro de Minerais Industriais e Argilas (MIA), Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193, Portugal.

(2) Departamento de Geología, Universidad de Jaén, España.

(3) Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal.

(4) Departamento de Engenharia Geotécnica, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal.

En este trabajo se realiza una comparación de la mineralogía y de los parámetros cristaloquímicos (Índice de Kübler, KI; espaciado basal,  $d_{001}$  y parámetro **b**) de las micas de las metapelitas de dos cuencas tectónicas (de edad devónica y carbonífera, respectivamente) asociadas a la zona de cizalla de Porto-Coimbra-Tomar (Macizo Ibérico, W Portugal), con el objetivo de identificar los efectos de la deformación en el progreso de las reacciones en ambientes de baja temperatura y contribuir a la caracterización del contexto geodinámico en el que se desarrollaron.

Las cuencas tectónicas se encuentran limitadas por cabalgamientos regionales y contienen metapelitas negras moderadamente deformadas de las unidades del Paleozoico Superior de Albergaria-a-Velha y de Sernada do Vouga (Chaminé *et al.*, 2003). La cuenca devónica se halla más próxima a la zona de cizalla que la de edad carbonífera.

El estudio petrográfico muestra que ambas cuencas contienen rocas foliadas de grano muy fino y aspecto homogéneo. La mineralogía, determinada mediante difracción de rayos-X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM), comprende cuarzo, mica blanca, clorita, albita y óxidos de Fe y Ti y en algunos casos, además, feldespato-K, como minerales comunes a ambas cuencas. Vermiculita, mica Na-K, interestratificados clorita/esmectita y clorita/vermiculita y caolinita se han descrito sólo en la cuenca devónica, mientras que la pirofilita sólo aparece en la carbonífera.

Respecto a los parámetros cristaloquímicos (Tabla I) el  $d_{001}$  de las micas tiene un valor medio de 9,99 Å ( $\sigma < 0,01$ ) en ambas cuencas y el parámetro **b** de la celdilla unidad presenta un valor medio de 8,99 Å ( $\sigma < 0,02$ ). Los valores correspondientes a la cristalinidad de la ilita (KI), obtenidos siguiendo las recomendaciones de Kisch (1991), son en ambas cuencas inferiores a 0,25  $\Delta^{\circ}2\theta$ . Por último, se ha estimado la proporción de los politipos de la ilita concluyendo que el politipo característico en las muestras devónicas es el  $2M_1$  mientras que en la cuenca carbonífera están presentes el  $1M_d$  y el  $2M_1$ .

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

### Contexto geodinámico

El parámetro **b** de las micas presenta valores coherentes con un metamorfismo de baja presión típico de contextos geotectónicos extensionales (Merriman y Frey, 1999). Este dato junto al  $d_{001}$  de las micas indican un componente paragonítico de las micas muy bajo (Guidotti *et al.*, 1992), que ha sido confirmado en el SEM (EDX) y que además es coherente con la presencia abundante de albita en las muestras.

Es decir, los datos cristaloquímicos son coherentes con un ambiente de baja temperatura y presión característico de un contexto extensional como el propuesto por Chaminé *et al.* (2003), que favoreció el desarrollo de cuencas tectónicas «pull-apart» asociadas a una megazona de cizalla.

### Efecto de la deformación en la evolución metamórfica

En ambas cuencas, el KI indica unas condiciones de metamorfismo de anquizona intensa-epizona, lo que sugiere la existencia de una etapa metamórfica que debió de alcanzar entre 300 y 400 °C de temperatura. El desarrollo de esta fase dió lugar a la formación de algunos minerales índice tales como la mica Na-K, en alguna de las muestras estudiadas en la cuenca devónica, y la pirofilita, en la cuenca carbonífera, los cuales también permiten inferir temperaturas de metamorfismo superiores a 300° C. Estos resultados son coherentes con los datos preliminares propuestos por Rocha *et al.* (2002).

La proximidad de la cuenca devónica a la zona de cizalla debió de ser el factor determinante para la formación de vermiculita y clorita/vermiculita. De este modo, la deformación más intensa debió de generar un aumento de la porosidad que favoreciera

TABLA I. Parámetros cristaloquímicos determinados por DRX

| Muestras           | Mica blanca      |        |       | KI   |       |
|--------------------|------------------|--------|-------|------|-------|
|                    | d <sub>001</sub> |        | b     | <•µm | total |
|                    | <•µm             | total  |       |      |       |
| Cuenca devónica    |                  |        |       |      |       |
| ST-5               | 9,986            | 10,005 | 8,991 | 0,14 | 0,17  |
| ST-8               | 9,984            | 10,000 | 9,011 | 0,23 | 0,13  |
| ST-9               | 9,996            | 9,992  | 8,977 | 0,22 | 0,19  |
| ST-10              | 9,994            | 9,994  | 9,015 | 0,18 | 0,16  |
| ST-13              | 9,982            | 9,984  | -     | 0,34 | 0,32  |
| ST-16              | 9,991            | 9,994  | 8,973 | 0,22 | 0,20  |
| ST-17              | 9,990            | 9,999  | 8,995 | 0,21 | 0,23  |
| ST-19              | 9,993            | 9,984  | 8,991 | 0,18 | 0,16  |
| ST-20              | 9,987            | 9,985  | 8,993 | 0,22 | 0,18  |
| Cuenca carbonífera |                  |        |       |      |       |
| SV-6               | 9,996            | 9,992  | 8,993 | 0,18 | 0,15  |
| SV-7               | 9,992            | 9,990  | 8,999 | 0,25 | 0,15  |
| SV-8               | 9,989            | 9,990  | -     | 0,27 | 0,18  |
| SV-9               | 9,994            | 9,992  | 8,990 | 0,22 | 0,18  |
| SV-10              | 9,988            | 9,995  | 8,967 | 0,20 | 0,16  |
| SV-11              | 9,992            | 9,901  | -     | 0,21 | 0,13  |
| SV-12              | 9,992            | 9,992  | 8,995 | 0,23 | 0,17  |
| SV-13              | 9,999            | 9,994  | 8,986 | 0,29 | 0,16  |
| SV-14              | 9,994            | 9,999  | 8,981 | 0,24 | 0,15  |
| SV-15              | 9,994            | 9,994  | 8,978 | 0,25 | 0,18  |
| SV-16              | 9,990            | 9,992  | 8,978 | 0,23 | 0,17  |
| SV-17              | 9,990            | 9,990  | 9,001 | 0,18 | 0,17  |

la circulación de fluidos ejerciendo un efecto catalizador sobre la reacción de clorita con feldespatos-K para producir vermiculita. Este hecho influyó en el mayor desarrollo de micas con el politipo 2M<sub>1</sub> de alta temperatura.

Tras el pico metamórfico, la mayor permeabilidad de los materiales de la cuenca devónica facilitó que prosiguiera la circulación de fluidos de menor temperatura propiciando la cristalización retrógrada de caolinita.

## REFERENCIAS

Chaminé, H.I. (2000). Tesis Doctoral, Universidade do Porto, 497 pp. (inédito).

Chaminé, H.I., Gama Pereira, L.C., Fonseca, P.E., Moço, L.P., Fernandes, J.P., Rocha, F.T., Flores, D., Pinto de Jesus, A., Gomes, C., Soares de Andrade, A.A. y Araújo, A. (2003). *Geobios*, 36, 649-663.

Guidotti, C.V., Mazzoli, C., Sassi, F.P. y Blencoe, J.G. (1992). *Eur. J. Mineral.*, 4, 283-297.

Kisch, H.J. (1991). *J. Metamorphic Geol.*, 9, 735-750.

Merriman, R.J. y Frey, M. (1999): Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks, In: «Low grade metamorphism», M. Frey and D. Robinson, eds. Blackwell Science, Oxford, 61-107.

Rocha, F.T., Chaminé H. I., Moço, L.P., Fernandes, J.P., Fonseca, P.E., Flores, D. y Gomes C. (2002). Out-of-sequence metapelitic rocks along major shear zones (Ossa-Morena zone, Iberian Terrane, Portugal): clay mineralogy, organic petrology and palynology overview, In: Sanfeliu, T. & Jordán, M. M., eds. Resúmen, Sociedad Española de Arcillas, España, 117-120.

# Espectroscopía de infrarrojo de onda corta (SWIR) portátil en la identificación de suelos ácidos de yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica

F. VELASCO, A. ALVARO, S. SUÁREZ, J. M. HERRERO, I. YUSTA

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, 48940 Leioa (Vizcaya)

## INTRODUCCIÓN

En general, los procesos de oxidación de la piritita en superficie (suelos ácidos, escombreras, balsas de lodos), producen aguas ácidas de mina que son gradualmente neutralizadas con el drenaje, precipitando diferentes asociaciones de minerales ricos en hierro. Estos minerales (mayormente sulfatos solubles) suelen aparecer en zonas aproximadamente concéntricas alrededor de los focos ácidos, variando con el grado de oxidación, deshidratación y neutralización de las soluciones y de sus precipitados. La identificación de estas fases minerales, su distribución y la estimación de sus proporciones relativas pueden utilizarse como un indicador de las condiciones geoquímicas de formación y ayuda en el diseño eficaz de futuras actuaciones de restauración medio-ambiental.

Esta información pueden obtenerse de una manera sencilla, rápida y barata con la medición en el campo de espectros de reflectancia de infrarrojo de onda corta (SWIR) con un equipo PIMA (Portable Infrared Mineral Analyser). Este instrumento ha sido aplicado con éxito en la caracterización de zonas de alteración hidrotermal de yacimientos minerales (VMS, Sedex, Epitermales, Pórfidos Cupríferos, etc.) y en arqueología, proporcionando información sobre arcillas, carbonatos, sulfatos y otros minerales cuya composición es sensible en esta banda del infrarrojo.

## MÉTODOS

El PIMA registra la energía generada por las vibraciones de determinados enlaces, dentro de la banda 1300 a 2500 nm del espectro electromagnético. Es especialmente sensible a la presencia de moléculas y radicales del tipo OH, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub> y a los enlaces Al-OH, Mg-OH y Fe-OH, y puede generar espectros específicos para cada mineral en función de los cambios de composición química y cristalinidad. Cada espectro SWIR de un mineral presenta bandas de absorción características cuya posición, anchura, profundidad, pendiente y forma total pueden ser utilizadas como diagnóstico para su distinción.

Para el análisis espectral utilizamos software específico que identifica automáticamente las fases minerales presentes y su abundancia relativa, con la ayuda de bases de datos con los espectros de referencia. No obstante, este método sólo es aplicable a mezclas sencillas de minerales activos al IR (no más de tres o cuatro fases) con contenidos por encima del 10%.

La espectroscopía SWIR se ha ensayado para identificar la mineralogía de los suelos ácidos y definir áreas de alteración supergénica en dos zonas muy contaminadas del yacimiento de sulfuros masivos San Miguel (Almonaster la Real, Huelva): Corta y Charca-seca. Fueron seleccionadas 58 estaciones de muestreo y se realizaron más de 700 espectros de PIMA y 250 de XRD. Previamente, se llevó a cabo la identificación mineralógica completa (ayudada por XRD y SEM-EDS) de las fases presentes en los diferentes tipos de muestras. Para cada una de ellas, obtuvimos su signatura espectral SWIR característica. Estos espectros (Fig. 1) han permitido formar la base de datos de referencia (MultiEflo.los), específica para este tipo de problemas, a partir de la cual hemos realizado la identificación automática de todos los minerales «virtuales» (software PimaView 3.1; Integrated Spectronic, 1999).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La espectroscopía SWIR ha permitido la identificación de la mayoría de los sulfatos secundarios y terciarios precipitados sobre rocas, suelos con eflorescencias y barros de charcas desecadas. Entre ellos se encuentran muchos de los típicos productos de la oxidación subaérea de la piritita que aparecen distribuidos de manera secuencial, desde zonas proximales a distales, respecto a los focos ácidos. *Grosso modo* se distribuyen de la manera siguiente: melanterita → rozenita → hallotrichita → copiapita → coquimbita → romboclasa → butlerita → hidronio-jarosita → pickeringita, siguiendo una secuencia similar a la encontrada por Nordstrom y Alpers (1999) en otras minas con sulfuros.

Como resultado de este estudio se han podido cartografiar tres zonas con importantes diferencias de mi-

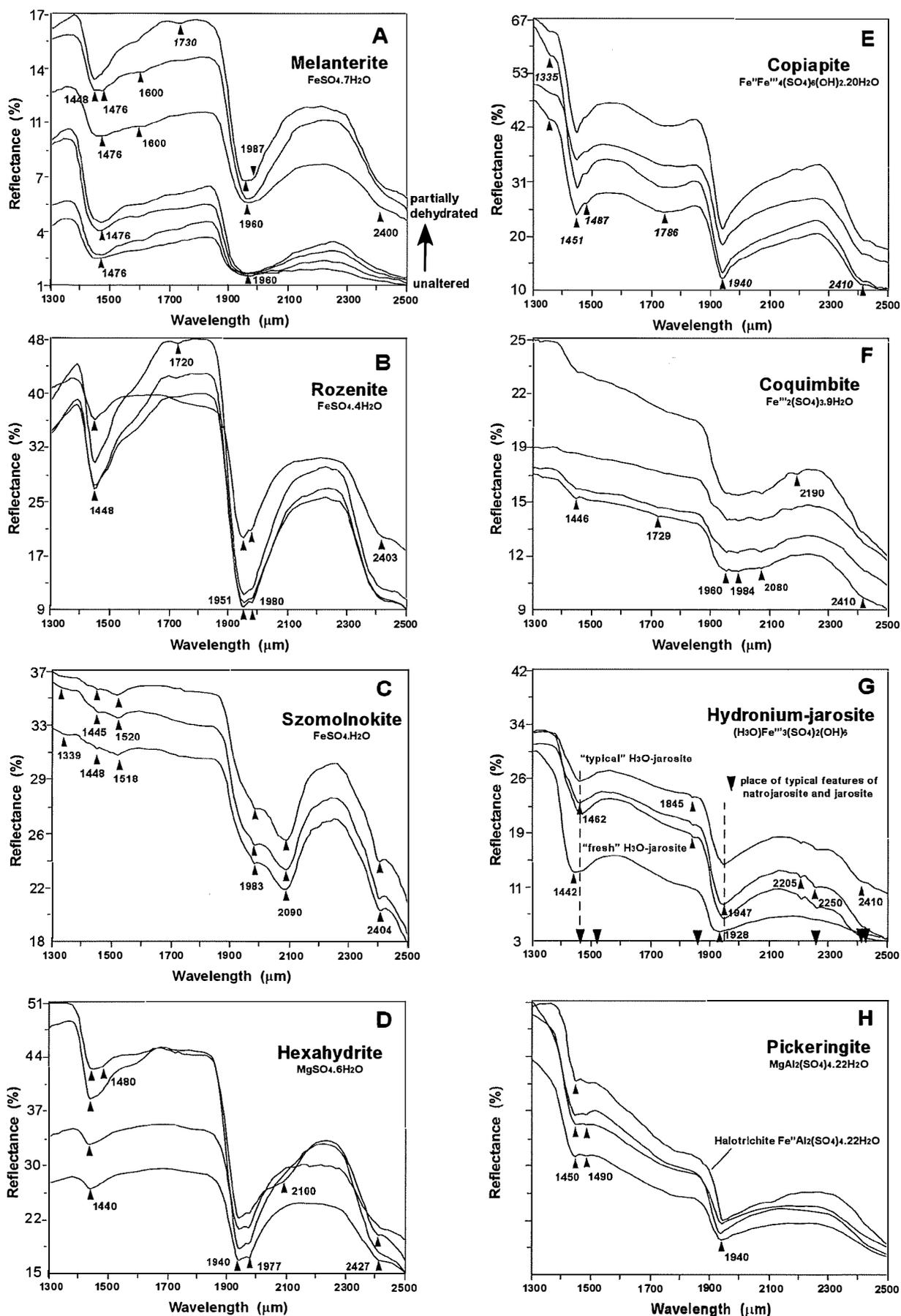
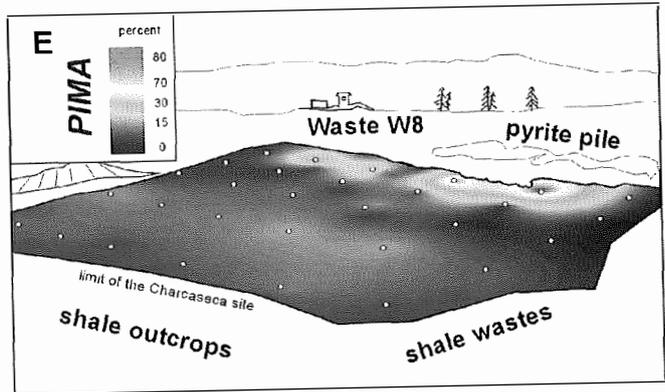
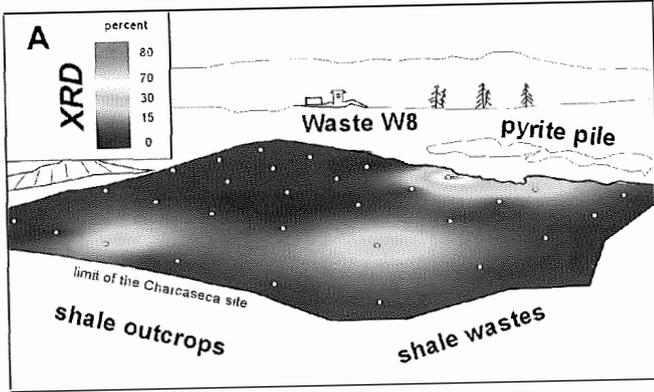
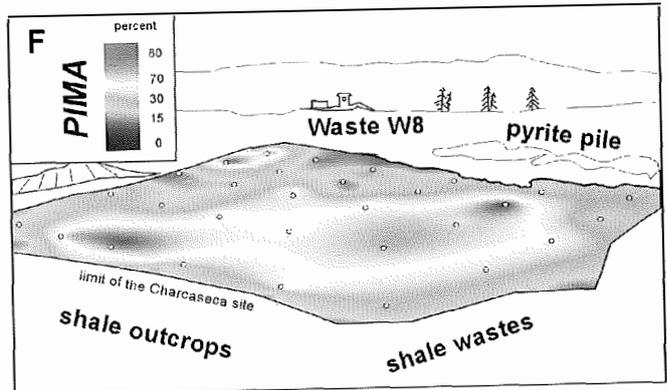
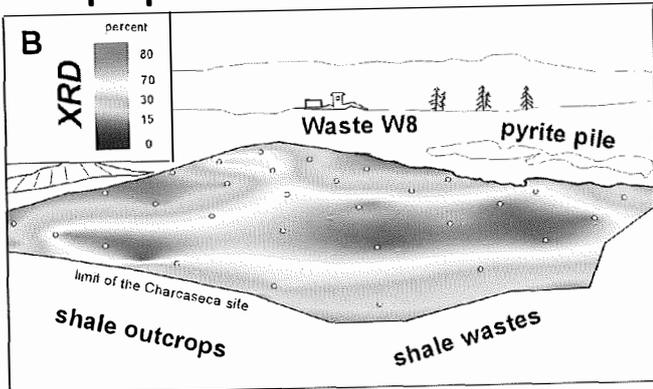


FIGURA 1. Espectros SWIR característicos de los principales sulfatos típicos de suelos ácidos de áreas mineras de la Faja Pirítica: (A) melanterita, (B) rozenita, (C) szomolnokita, (D) hexahidrita, (E) copiapita, (F) coquimbite, (G) hidronio-jarosita y (H) pickeringita. Los pequeños triángulos en los gráficos indican la posición de las bandas de absorción observadas antes de la eliminación del fondo.

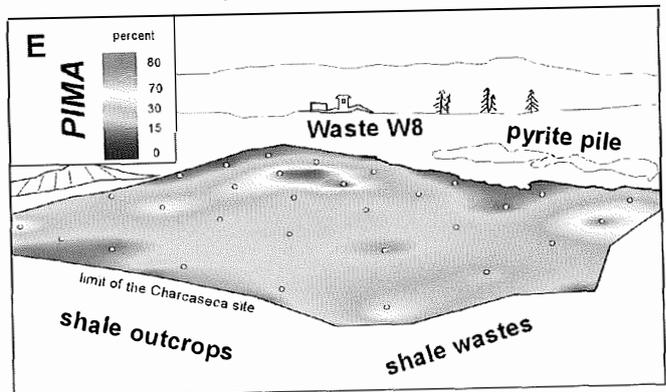
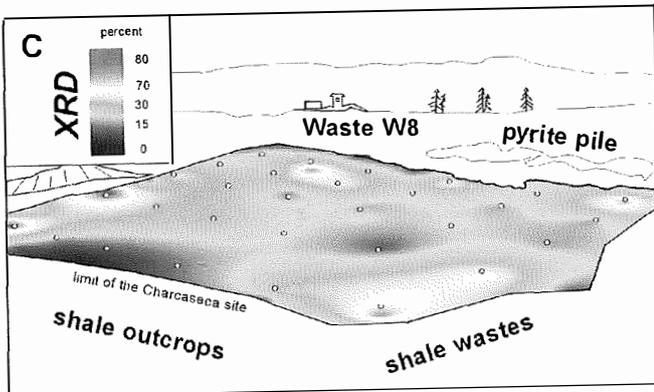
“Rozenite” zone



“Copiapite” zone



“Jarosite” zone



“Gypsum” zone

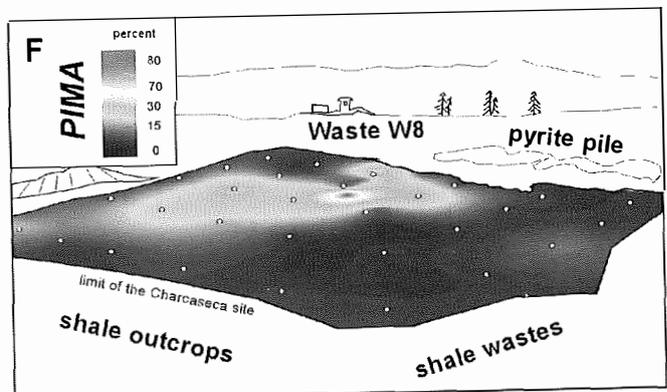
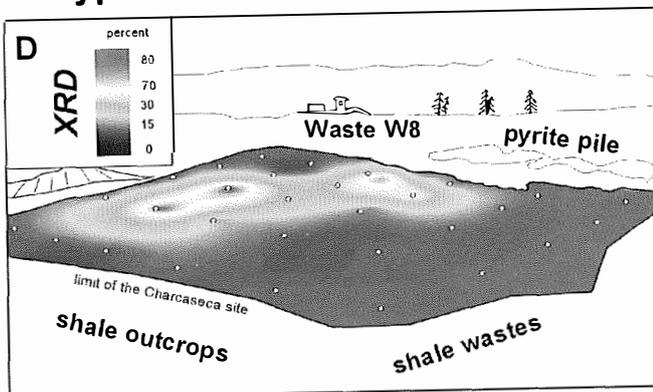


FIGURA 2. Mapas de distribución mineral obtenida por XRD (izquierda) y SWIR (derecha) en el área de Charcaseca de la mina de San Miguel para las asociaciones proximal (A, E = melanterita + rozenita + hexahidrita + szomolnokita + hallotrichita o «Rozenite zone»), transicional (B, F = copiapita + coquimbita o «Coquimbite zone»), distal (C, G = hidronio-jarosita + schwertmannita + ferrihidrita + goethita o «Jarosite zone») y «restaurada» (D, H = yeso + calcita o «Gypsum zone»).

neralogía que hemos denominado: «proximal» o zona con rozenita y hexahidrita mayoritarias, «transicional» dominadas por copiapita y coquimbita, y «distal» con hidronio-jarosita. Localmente, en el área denominada Charcaseca se ha identificado una zona con presencia de yeso y restos de calcita, como resultado de antiguas actuaciones de restauración de la Junta de Andalucía (mediante la adición de grava caliza a algunos suelos ácidos ricos en pirita). Los datos obtenidos permiten la producción de mapas de contornos de abundancia de las fases minerales (Fig. 2), siempre dominadas por los sulfatos hidratados y oxi-sulfatos ricos en hierro. La comparación de los mapas obtenidos por SWIR y XRD (estimación semicuantitativa de fases presentes) son consistentes, presentando un aceptable acuerdo para las zonas de transición y distales, y más pobre, aunque tolerable, para las zonas proximales.

Estos mapas confirman que los sulfatos se formaron primeramente por oxidación de las menas ricas en pirita y posteriormente, por procesos de disolución-precipitación de unos en otros, incluyendo reacciones de oxidación → deshidratación → neutralización.

El estudio muestra el potencial del análisis espectral SWIR para identificar las especies mayoritarias en suelos ácidos con eflorescencias y cartografiar la distribución de estas asociaciones minerales.

## AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado con el proyecto CICYT BTE-2000-0161-C02 y la colaboración del Servicio de Análisis de Rocas y Minerales de la UPV-EHU.

## REFERENCIAS

- Crowley, J.K., et al., (2003). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 3, p.219-228.
- Integrated Spectronics, (1999). *Pima SP and Pima View User Manual*, Baulkan Hills, NSW, Australia, 72 p.
- Norstrom, D.K., y Alpers, C.N., (1999). In Plumlee, G.S., y Logsdon, M.J., (eds) *Part A: Reviews in Econ. Geol.* 6A, p. 133-160.

# Influencia de la litología en el comportamiento mecánico de la reacción álcali-carbonato en áridos para hormigón

P. VERDÚ (1), A. LÓPEZ-BUENDÍA (1), V. CLIMENT (2)

(1) AIDICO, Unidad Técnica del Mármol. Camí de Castella, 4, 03660 Novelda. Alicante. [paloma.verdu@aidico.es](mailto:paloma.verdu@aidico.es); [angel.lopez@aidico.es](mailto:angel.lopez@aidico.es)

(2) AIDICO, Instituto Tecnológico de la Construcción. Paterna. Valencia. [veronica.climent@aidico.es](mailto:veronica.climent@aidico.es)

## RESUMEN

El árido se usa en hormigones como componente inerte, sin embargo, a partir los años 40 y 50 principalmente, se detectó de manera masiva una patología producida por la reactividad del árido con el cemento, conocido como reactividad árido-álcali. Esta reacción produce fenómenos de deformación dimensional en morteros y hormigones traducida en una pérdida de las resistencias mecánicas, que se manifiestan como patologías a partir de unos 10 años, dando como resultado el desmoronamiento de la estructura de hormigón.

En condiciones normales con sobresaturación de Ca, la dedolomitización es un proceso muy lento y con un desequilibrio estequiométrico (ej. Ayora et al, 1998). El proceso de dedolomitización es muy selectivo, siendo aquellas dolomías menos estequiométricas (con mayor contenido en Ca), las más susceptibles (Katz, 1968). Dependiendo de los procesos diagenéticos, darán una tipología u otra de inclusiones de calcita en la dolomita (Sibley, 1980), lo que también participa en la vulnerabilidad a la disolución y dedolomitización (Thériault y Hutcheon, 1987). La textura de la dolomita (Sibley y Gregg, 1987), será, por tanto, determinante en la estabilidad de las fases.

La tipología ACR (reactividad álcali-carbonato) y su velocidad es dependiente de la textura del árido en el hormigón (Quian, et al. 2002).

A temperatura ambiente, y en condiciones de muy alto contenido en Case ha demostrado, utilizando disoluciones simuladas (García et al., 2003a) que la disolución de la dolomita es muy alta en los primeros días, y que su velocidad disminuye con el tiempo. En ensayos de cal (García et al. 2003b), se forma igualmente entre los subproductos de la reacción brucita. Esta demostración basada en disoluciones alcalinas es muy relevante para las reacciones en dolomías y coincidente con las experiencias realizadas con cemento Pórtland (Katayama, 2004, López-Buendía, et al 2005, in press). Sin embargo, no están claros aún cuales son los procesos de expansión, puesto que aunque este hecho se ha constatado en dolomías con presencias de sílice (Min and Mingshu, 1993), en dolomías puras se observa re-

tracción. La evolución dimensional, en dolomías puras, sigue un patrón más complejo y que explica mejor la evolución de las patologías del hormigón. Estas sufren una retracción inicial fuerte que va disminuyendo a medio y largo plazo (López-Buendía, et al., in press., Climent et al. 2004) Muy probablemente relacionado con la formación de silicatos y aluminatos de Mg, de estructuras más compactas que los cálcicos.

La dedolomitización produce una tipología textural (Budai et al., 1984), que determina su reactividad en medios alcalinos.

## PROCEDIMIENTO Y RESULTADOS

Para el estudio de los áridos se ha seleccionado una serie estratigráfica carbonática en donde se producen niveles con dolomitización y dedolomitización.

La secuencia estratigráfica en la cantera de estudio muestra una secuencia tipo, que de base a techo es la siguiente:

Caliza micrítica → caliza ooesparítica → caliza dolomítica con incipiente dolomitización → dolomía → dolomía con dedolomitización incipiente → caliza dolomítica con dedolomitización intensa → dolomía con disolución parcial.

Se estudia la reactividad frente a los álcalis de un árido compuesto por dolomía calcítica de la Cordillera Ibérica.

Confluyen en este caso los dos tipos de reactividad frente a los álcalis que se conocen: ACR (reactividad álcali-carbonato) y ASR (reactividad álcali-sílice), cuyos mecanismos de reacción y sintomatologías son diferentes.

El estudio y seguimiento de la reactividad se lleva a cabo mediante técnicas petrográficas, así como mediante ensayos físico-mecánicos en diferentes medios agresivos ricos en cationes alcalinos y en condiciones de temperatura elevada que aceleren el proceso patológico. Tanto las técnicas aplicadas, como los medios agresivos empleados, tienen como fin último el seguimiento y evaluación del daño patológico producido por las dos reactividades conjuntamente y por separado.

Para ello se han realizado experiencias a diferentes períodos de ataque para el seguimiento de la patología mediante petrografía en árido sumergido en diferentes medios agresivos. Además, se ha realizado microscopía óptica de polarización (MOP) y microscopía electrónica de barrido (SEM) en muestras de árido embebidos en matriz cementante.

Asimismo, se han llevado a cabo ensayos de expansión/retracción y mecánicos a diferentes edades de inmersión en medios alcalinos, por un lado para establecer una conexión con los resultados de la inspección visual y por otra para evaluar el daño producido por los alcalinos.

Los medios alcalinos seleccionados han sido disoluciones de sosa 1M y disoluciones de hidróxido de litio 1M. El hidróxido de litio permite observar los fenómenos debidos a la reactividad álcali-carbonato por separado, ya que en dicho medio no se favorece la reactividad álcali-sílice.

Los métodos de ensayo realizados se basan en los ensayos elaborados por RILEM (2004), de AAR2, AAR5 (basado en Sommer, 2000, y Sommert et.al, 2001), con el método de Xu et al. (2000) con las modificaciones que aporta Quian et al. (2002).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la aplicación del AAR5, muestran que se producen fenómenos de retracción muy intensos con implicaciones mecánicas significativas. El estudio por microscopía electrónica de barrido ha permitido la detección de fases cristalinas de brucita lo cual se produciría por fenómenos de dedolomitización. La dedolomitización se produciría en las fases de dolomita menos estequiométricas. En el caso de estudio este hecho aparecía en dos niveles de la secuencia de dolomitización/dedolomitización. Los niveles son: 1, facies de calizas dolomíticas con dolomitización incipiente y 2, dolomíticas calcáreas y calizas dolomíticas de dedolomitización parcial.

Los fenómenos de dedolomitización de las dolomitas con el cemento Pórtland, solo tienen significado en las propiedades mecánicas del hormigón cuando estas facies están muy concentradas, y muy superior a un 10%.

## REFERENCIAS

- Ayora, C; Taberner, C; Saaltink, MW and Carrera, J (1988). *Journal of Hydrology*, vol 209 (1-4): 346-365.
- Climent, V.; López-Buendía, AM Verdú, P; Martí, P. (2004). Minimización del impacto en la extracción de áridos mediante el desarrollo de una metodología predictiva de la reactividad álcali-carbonato. Informe ARIVAL-GENERALITAT VALENCIANA, no publicado. 81pp.
- Katayama (2004). *Materials Characterization*, voll 53(2-4): 85-104.
- Katz, A (1968). *Nature*, 217: 439-440.
- López-Buendía, AM; Climent, V.; Verdú, P; Martí, P. (2005). Método petrográfico para la determinación de la potencialidad de la reactividad árido-álcali en carbonatos. Edita Consellería de Industria y Transportes, Generalidad Valenciana y ARIVAL. En preparación.
- López-Buendía, AM; Climent, V; Verdú, P (in press) *Cement and Concrete Research*.
- Min, D and Mingshu, T (1993). *Cement and Concrete Research*, 23 (6): 1397-1408.
- Qian, G.; Deng, M; Tang, M (2002). *Cement and Concrete Research*: 763-768.
- Qian, G; Deng, M; Lana, X; Xua, Z y Tanga, M (2002). *Engineering Geology*, 63 (1-2): 17-29.
- RILEM (2004) AAR-5: Rapid Preliminary Screening Test for Carbonate Aggregates, version April 2004, RILEM TC 191-ARP. Expected to be published by RILEM in 2004.
- Sibley, DF (1980). Climatic control of dolomitization, Serre Domi Formation (Pliocene), Bonaire. In: *Concepts and models of dolomitization*.
- Sibley, DF y Gregg, JM (1987). *Journal of Sedimentary Petrology*, 57: 967-975.
- Thériault y Hutcheon, (1987). *Journal of Sedimentary Petrology*, 57: 955-966.

# Aparición de niveles ricos en fosfatos en el registro paleolítico de la Cueva de Antoliña (Gautegiz-Arteaga, Vizcaya)

I. YUSTA (1), F. VELASCO (1), M. AGUIRRE (2), I. ORUE (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain. Apdo 644. 48080 BILBAO.

(2) Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología. Universidad del País Vasco, Vitoria, Spain.

## INTRODUCCIÓN

Los suelos arqueológicos en cuevas y abrigos contienen en diversas proporciones material de origen (i) geológico, aportados por la propia dinámica sedimentaria y que suponen el acúmulo de material disgregado por disolución de la roca encajante, bloques desprendidos del techo, material del suelo exterior arrastrado a través de fracturas, partículas arrastradas por el viento, etc.; (ii) biológico, aportado por organismos que habitan/visitan esporádicamente las cuevas y se evidencia en la aparición de semillas, polen, huesos, egragópilas, guano, etc.; y (iii) antropogénico, relacionado con las actividades de ocupación, e.g. restos de fauna, industrias de sílex y otras rocas, estructuras de combustión y restos de carbón (Farrand, 2001). Todos estos materiales pueden ser transformados por procesos que alteran la composición mineralógica y química de los suelos, dificultando el reconocimiento de restos de hogares en un yacimiento, o provocando la desaparición de residuos óseos.

Uno de los rasgos mineralógicos y químicos que evidencian los suelos arqueológicos consiste en el enriquecimiento en fosfatos como resultado de la fijación del P biológico tras el enterramiento. En estos casos, el fósforo que se incorpora al suelo proviene tanto de la descomposición de restos de plantas, animales y residuos fecales (guano de murciélagos) que liberan compuestos fosfatados, así como de restos de huesos de organismos superiores, en los que el fósforo aparece como materia mineral (hidroxilapatito, HAP). El estudio de los minerales fosfatados en cuevas está siendo ampliamente investigado en los últimos años (Karkanis et al., 2000). Este autor describe una secuencia de disolución-precipitación que parte de aragonito ( $\text{CaCO}_3$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y dahllita (carbonato-apatito,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) y finaliza en la precipitación de fosfatos del tipo leucofosfita ( $\text{K}_2(\text{Fe}^{+3}, \text{Al})_4(\text{PO}_4)_8(\text{OH}_2)$ ) y taranakita ( $\text{H}_6\text{K}_3\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ). La aparición de estos fosfatos insolubles permite reconocer los cambios diagenéticos que han sufrido los sedimentos tras el depósito.

## ANTOLIÑAKO KOKA

El yacimiento prehistórico de Antoliñako Koba (cueva descubierta por J.M. Barandiarán en 1923 [Barandiarán, 1947], en proceso de excavación desde 1995 bajo la dirección de M. Aguirre) se sitúa en las estribaciones calizas del flanco NW del anticlinal de Gernika, en el término municipal de Gautegiz-Arteaga. Los materiales del Cretácico Inferior en la zona están representados fundamentalmente por calizas bioclásticas con abundante fauna, afectadas por un intenso modelado kárstico y en las que se localizan diversas cuevas con restos arqueológicos relevantes (Cueva de Santimamiñe, Antoliña, Kobaderra, etc.). En la actualidad presenta reducidas dimensiones, con una zona accesible de ~10 x 6m (Fig. 1) y 1,5 m de altura, si bien no se ha alcanzado el sustrato rocoso en los cuadros más profundos 3D y 1C, con potencia máxima de 1,40m.

La estratigrafía documentada hasta el momento (Aguirre, 1996 y 2000) está compuesta por limos y arenas de color amarillo-marrón a negro con abundancia de bloques de caliza de hasta 2 x 1 x 1 m. De forma muy simplificada, encontramos de muro a techo: (1) Arcillas amarillas y naranjas carbonatadas con importantes cambios laterales, donde aparecen las costras de aspecto coloforme, con pátinas de color negro a rojizo que se han descrito como «capas de Mn» (Aguirre, 1996).



FIGURA 1. Desarrollo en planta de la Cueva de Antoliña (Vizcaya), indicando los cuadros muestreados (Julio 2003 y 2004) para este estudio.

TABLA 1. Contenido medio y rangos en los suelos de la Cueva de Antoliña

| soilAO                                  | 4A, 7A, 9D suelos<br>(n=11) |       | 1C, 3D suelos<br>(n=17) |       | 1C, 3D costras<br>(n=8) |       |             |
|---|-----------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------|
|   | M                           | rango | M                       | rango | M                       | rango |             |
| <i>Elementos mayoritarios en % peso</i> |                             |       |                         |       |                         |       |             |
| SiO <sub>2</sub>                        | 41,79                       | 45,53 | [27,1–56,5]             | 36,45 | [23,0–49,2]             | 7,81  | [1,3–27,1]  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | 13,45                       | 10,80 | [6,2–13,1]              | 10,69 | [5,9–17,3]              | 2,97  | [0,6–6,7]   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>         | 6,05                        | 4,32  | [2,4–5,3]               | 5,38  | [3,5–8,7]               | 1,54  | [0,3–3,3]   |
| MnO                                     | 0,24                        | 0,15  | [0,1–0,2]               | 0,37  | [0,1–1,2]               | 0,91  | [0,3–1,6]   |
| MgO                                     | 0,80                        | 0,78  | [0,6–1,0]               | 0,58  | [0,3–0,7]               | 0,17  | [0,0–0,5]   |
| CaO                                     | 2,32                        | 14,31 | [6,1–29,8]              | 17,65 | [9,2–31,3]              | 41,94 | [26,9–48,3] |
| Na <sub>2</sub> O                       | 0,24                        | 0,43  | [0,2–0,9]               | 0,47  | [0,2–0,8]               | 0,29  | [0,1–0,5]   |
| K <sub>2</sub> O                        | 1,74                        | 1,91  | [1,1–2,4]               | 1,71  | [0,8–2,3]               | 0,49  | [0,2–1,3]   |
| TiO <sub>2</sub>                        | 0,707                       | 0,66  | [0,4–0,8]               | 0,70  | [0,4–1,3]               | 0,16  | [0,0–0,4]   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>           | 0,410                       | 1,27  | [0,3–2,6]               | 9,76  | [2,3–19,8]              | 26,36 | [13,6–33,9] |
| <i>mg/kg</i>                            |                             |       |                         |       |                         |       |             |
| Pb                                      | 92                          | 1751  | [15–18746]              | 36    | [5–104]                 | 2     | [0–34]      |
| Zn                                      | 201                         | 184   | [92–285]                | 298   | [176–586]               | 288   | [57–629]    |

M: media aritmética; n: Número de muestras; Fe total como Fe<sub>2</sub>O<sub>3t</sub>.

Las costras se desarrollan cubriendo toda la superficie de bloques de caliza y coladas estalagmíticas de carbonato, con espesores que no sobrepasan los 10mm. Las pátinas oscuras aparecen también en superficies de discontinuidad en las arcillas. Este nivel contiene testimonios industriales del Auriñaciense. (2) Arenas y limos marrones con bloques; presenta industrias del Auriñaciense evolucionado fechadas en  $29.990 \pm 230$  b.p. (GrA-23.898). (3) Arenas y limos amarillo-marrón con industria Gravetiense fechada en  $27.390 \pm 320$  b.p. (GrN-23.786). (4) Tras un hiato erosivo, limos marrones con clastos y bloques, de gran riqueza arqueológica, adscritos al Solutrense superior ( $19.280 \pm 120$ , GrN-23.785)). (5) Tras un nuevo hiato erosivo de incidencia parcial, limos grises con clastos con industrias del Magdaleniense inferior o medio ( $14.680 \pm 80$ , GrN-23.783). (6) Limo arcillas negras con clastos y restos industriales del Magdaleniense superior.

En este trabajo se pretende caracterizar la mineralogía y quimismo de los suelos recogidos en las campañas de excavación de Julio de 2003 y 2004, con especial interés en los depósitos coliformes que se concentran en los niveles inferiores del yacimiento.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Hemos recogido un total de 40 muestras de suelos repartidas en 6 cuadros (Fig. 1), además de fragmentos de rocas cubiertos por costras coliformes y suelos actuales del interior y exterior de la cueva. Tras el proceso de secado a temperatura ambiente y tamizado a <2mm, se han molido hasta un tamaño de grano impalpable (< 60 µm), apto para el análisis. Por medio de técnicas de XRD y XRF se ha caracterizado la mineralogía total y el quimismo de los suelos. Los primeros análisis revelaron proporciones muy elevadas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (aprox. 33% wt) que aconsejaron preparar patrones de calibrado

partiendo del patrón de roca fosfática SARM32 (39,96% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mezclado en diversas proporciones con la caliza GSR6 y la arenisca GSR4.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los suelos analizados evidencian enriquecimientos en fósforo respecto del suelo exterior de la cueva, levemente desarrollado sobre las calizas urgonianas (nivel A0 negro, muy rico en materia orgánica, 0,41% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ahora bien, los valores son extremadamente altos en las secciones más antiguas del yacimiento (cuadros 1C, 3D, 6B), en los que las tierras arenoso-arcillosas varían entre 2,26 y 19,83% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y las costras de apatito que recubren fragmentos y bloques de carbonato entre 13,62 y 33,89 (Tabla I). Estos sedimentos (Auriñaciense) de coloración pardo rojiza, están cubiertos localmente por pátinas negro-azuladas depositadas en superficies de discontinuidad. El análisis de las pátinas por XRF revela contenidos significativamente mayores en Fe-Mn frente a los sedimentos que las contienen. En la mineralogía de los suelos domina el cuarzo, calcita, arcillas, junto a HAP y otras fases fosfatadas, que interpretamos como neoformadas sobre la base de criterios texturales y la aparición de la reflexión a 2,72Å en los espectros de XRD.

Por otro lado, los suelos muestreados en el frente S-SE de la cueva (4A, 7A y 9D), abarcan ocupaciones del Gravetiense, Solutrense y Magdaleniense y representan los niveles más jóvenes del yacimiento, depositados a fines del Würm III y en el Tardiglaciario. Estos limos de color gris a marrón en profundidad, están compuestos por cuarzo, calcita, arcillas, y sólo de manera anecdótica se ha identificado feldespato y trazas de HAP en los niveles gravetienses (máx de 2,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A pesar de mostrar contenidos en P superiores al suelo actual y enriquecimientos hacia muro, tanto el aspecto como

los valores en P y apatito encontrados difieren considerablemente del grupo de muestras antes descrito. Es de destacar la presencia de una fuerte anomalía en Pb (1, 87%) en la muestra AK7a4 de edad solutrense que podría interpretarse de origen antrópico (pequeños fragmentos de galena recogidos por los primitivos moradores con una finalidad desconocida: ¿obtención de colorante negro?).

En resumen, la aparición ubicua de hidroxilapatito, junto a patinas de óxidos de Fe-Mn, en los niveles más antiguos del yacimiento, se interpreta como resultado de procesos diagenéticos que suponen un fuerte lavado del fosfato orgánico e inorgánico (¿desechos, cenizas de hogar, guano, restos de talla?) contenido en los sedimentos y la posterior precipitación como reacción

con el carbonato cálcico de rocas y espeleotemas. Esta removilización afecta también al Fe, Mn y Zn. La elevada concentración de P sugiere niveles de ocupación intensiva de la cueva y un importante acúmulo de restos ricos en fosfatos.

## REFERENCIAS

- Aguirre, M. (1996). *Krei*, 1, 37-56.  
Aguirre, M. (2000). *Illunzar* 98/00, n° 4, Gernika.  
Barandiarán, J.M. (1947). *Ikuska* 4-5, 134-147.  
Farrand, W.R. (2001). *Geoarchaeology*, 16 (5), 537-557.  
Karkanas, P., Bar-Yosef, O., Goldberg, P., Weiner, S. (2000). *J. Archaeological Sci.*, 27, 915-929.



# Índice de autores

## ÍNDICE DE AUTORES

- Abad, I., 213  
Ábalos, B., 153  
Acosta, A., 17  
Acosta, T., 185  
Aguirre, M., 221  
Aineto, M., 17  
Alías Linares, A., 29  
Almendro-Candel, M.B., 21  
Almodóvar, G.R., 151  
Alonso-Azcárate, J., 51  
Alvarez, A., 23, 35  
Alvaro, A., 27, 215  
Amigo, J.M., 149  
Amouric, M., 11  
Andreu, J.M., 59  
Anguita, L., 155  
Aparicio, P., 73, 83  
Arana Castillo, R., 29  
Arribas, A., 31  
Arribas, I., 31  
Asta, M.P., 121  
Astilleros, J.M., 33, 191  
Auqué, L.F., 121  
Avila, J.C., 43  
Ayllón-Quevedo, F., 171  
Ayora, C., 151  
Badia, M., 23, 35  
Barba, C., 73  
Barbero, L., 133  
Barrientos, V., 209  
Bastida, J., 39, 149  
Bauluz, B., 41  
Belmabkhout, Y., 11  
Benavente, D., 91, 129  
Bengochea, L., 43  
Bentabol, M., 45  
Bernabéu, A., 91, 115  
Berrezueta, E., 47  
Blanc, P., 11  
Blanco García, I., 51  
Boixereu, E., 31  
Calvo Pérez, B., 53, 89, 97, 101  
Calvo Sorando, J.P., 9, 165  
Cama, J., 151  
Camblor, P., 169  
Campos, M.J., 57  
Canals, À., 159, 187  
Cañaveras, J.C., 59, 65, 173, 197  
Cardellach, E., 187  
Cardell-Fernández, C., 61, 141  
Carretero, M.I., 161  
Casanova, J.M., 63  
Casas, J., 165  
Castroviejo, R., 47  
Chaminé, H.I., 213  
Chinchón Yepes, S., 123  
Climent, V., 219  
Corbella, M., 187  
Cubillas, P., 75  
Cuesta, A., 85  
Cuevas, J., 183  
Cuezva, S., 65  
Cultrone, G., 125  
De la Fuente, C., 67, 107, 109, 145  
De la Torre, J., 149  
De la Torre, M.J., 57, 125  
De Weireld, G., 11  
Del Valle González, A., 71  
Delgado, J., 209  
Díaz-del-Río, V., 135  
Díaz-García, M.E., 95, 103  
Domene-Ruiz, M.J., 141  
Domínguez, M.J., 47  
Estrada, R., 23  
Fernández, C., 179  
Fernández, R., 183  
Fernández-Caliani, J.C., 73, 83  
Fernández-Díaz, L., 155, 189, 191  
Fernández-González, A., 75  
Fernández-Leyva, C., 31  
Fernández-Nieto, C., 41  
Fernández Reguera, L., 71  
Fogliata, A., 43  
Fonseca, P.E., 213  
Fort, R., 77, 91  
Franco, F., 81  
Fuenlabrada, J.M., 187  
Gailhanou, H., 11  
Galán, E., 73, 83, 161, 177  
Gallastegui, G., 85  
García del Amo, D., 89, 97, 101  
García del Cura, M.A., 59, 91, 115, 129, 173, 193  
García Fernández, M.A., 95, 103  
García García, E., 97, 101  
García-Granda, S., 167  
García-Portillo, C., 149  
García-Tomás, F., 39  
Gaucher, E., 11  
Gavrilenko, E., 89, 101  
Gervilla, F., 157  
Gil Ibarguchi, J.I., 153  
Gimeno, M.J., 121  
Gómez, E.T., 105  
Gómez Espina, R., 95, 103  
González, I., 73, 83, 107, 109, 177  
González del Tánago, J., 117  
González Recio, J., 71  
González-López, J.M., 41  
Grandia, F., 159  
Guiberteau, F., 111  
Hernández-Crespo, M.S., 21  
Herrero, J.M., 215  
Huertas, F.J., 45  
Jiménez, A., 167  
Jiménez-Millán, J., 213  
Jordán, M.M., 21, 105, 107, 109  
Juncosa, R., 209  
La Iglesia, A., 115, 117  
Lapuente, M.P., 121  
Leguey, S., 183  
Linares, J., 45  
Linares-Fernández, L., 123  
Locutura, J., 31, 179  
López-Buendía, A., 219  
Louis, M., 115  
Lunar, R., 135, 157  
Luque, A., 125  
Marcos Pascual, C., 95, 103, 169  
Marín Sanleandro, P., 127  
Márquez, M.G., 83  
Martín Crespo, T., 187  
Martínez-Frías, J., 135, 185  
Martínez-Martínez, J., 129  
Martín-Márquez, J., 21  
Mas, G., 43  
Mata, M.P., 133  
Mayayo, M.J., 41  
Medina, J., 185, 199  
Medina, J.A., 165  
Merinero, R., 135  
Milá Otero, M.S., 29  
Miras, A., 83  
Mirwald, P.W., 205  
Molina de la Torre, J.A., 71  
Morales, J., 165  
Moura, A., 139  
Muñoz-Cervera, M.C., 59, 173  
Navarrete-Aguilera, C., 141  
Navidad, J.M., 145  
Nieto, J.M., 151  
Niño Sacristán, M.P., 71  
Olives Baños, J., 11  
Oms, O., 23, 35  
Ortega, L., 157  
Ortiz, F., 47  
Ortiz, L., 111  
Orue, I., 221  
Ovejero, M., 67, 107, 109, 145  
Paquette, J.L., 153  
Pardo, P., 39, 149  
Parra y Alfaro, J.L., 53

- Perbost, R., 11  
 Pérez-López, R., 151  
 Pérez-Maqueda, L.A., 81  
 Pérez-Monserrat, E., 77  
 Pérez-Rodríguez, J.L., 81  
 Pérez-San Millán Díaz, J.L., 71  
 Pesce, A., 13  
 Pin, C., 153  
 Pina, C.M., 155, 189, 191  
 Piña, R., 157  
 Pique, À., 159  
 Pozo, M., 161, 165  
 Prada, J.L., 23, 35  
 Prieto, M., 75, 167  
 Putnis, A., 33  
 Queralt, I., 145  
 Quiroz, M., 107, 109  
 Ramírez-Valle, V., 81  
 Ramos, J.M., 47  
 Rincón, J.M., 17, 111  
 Rius, J., 105  
 Rocha, F.T., 213  
 Rodas, M., 51  
 Rodríguez, J.D., 167  
 Rodríguez Aranda, J.P., 171, 193  
 Rodríguez-García, M.A., 173  
 Rodríguez-Gordillo, J., 61  
 Rodríguez Marcos, I., 95, 103, 169  
 Rogez, J., 11  
 Romero Díaz, M.A., 127  
 Romero, A., 177  
 Romero, M., 111  
 Rubinstein, N., 43  
 Ruiz, C., 179  
 Ruiz Cruz, M.D., 45, 181  
 Ruiz de León, D., 183  
 Rull, F., 185, 199  
 Sanabria Zapata, C.M., 53  
 Sánchez, C.J., 51  
 Sánchez, L., 183  
 Sánchez, V., 187  
 Sánchez-Moral, S., 65, 197  
 Sánchez-Pastor, N., 189, 191  
 Sánchez Soriano, A., 127  
 Sanfeliu, T., 105, 107, 109  
 Santos, F.J., 153  
 Santos-Cubedo, A., 109  
 Sanz, A., 185, 199  
 Sanz de Galdeano, C., 181  
 Sanz-Montero, M.E., 171, 193  
 Sanz-Rubio, E., 197  
 Sebastián, E., 125  
 Shtukenberg, A., 33  
 Silva, P.G., 165  
 Sobrón, F., 199  
 Sobrón, P., 199  
 Somoza, L., 135  
 Souza-Egipsy, V., 171  
 Suárez, S., 201, 215  
 Tárraga Baldó, M.L., 203  
 Torre, L., 167  
 Unterwurzacher, M.L., 205  
 Van Den Berg, G.J.K., 11  
 Van Miltenburg, J.C., 11  
 Varas, M.J., 77  
 Vázquez, A., 209  
 Vázquez, M., 213  
 Vázquez-Calvo, C., 77  
 Vela, E., 39  
 Velasco, F., 27, 201, 215, 221  
 Verdú, P., 219  
 Vicens, E., 23  
 Vigil de la Villa, R., 183  
 Vindel, E., 187  
 Yusta, I., 201, 215, 221  
 Yuste, A., 41

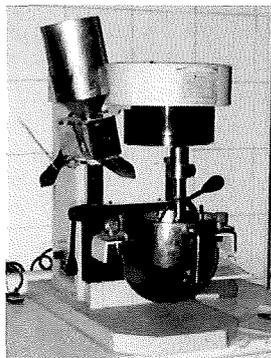


## LOEMCO – Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción

### Ensayo de materiales de construcción de familias de productos

- Para caracterización y control de calidad.
- Certificación obligatoria - mercado CE.
- Certificación voluntaria en marcas de calidad.

- ◆ CEMENTOS ◆ ÁRIDOS ◆ MORTEROS ◆
- ◆ HORMIGONES ◆ FIBROCEMENTOS ◆
- ◆ PRODUCTOS DE ARCILLA COCIDA ◆ YESO ◆
- ◆ PREFABRICADOS DE YESO ◆
- ◆ PREFABRICADOS DE HORMIGÓN ◆
- ◆ PRODUCTOS DE PIEDRA NATURAL ◆



### Funciones principales del LOEMCO

#### Estudios, Informes Técnicos e Investigaciones

- Sobre características de los materiales y sus materias primas.
- Sobre las tecnologías de los procesos.
- Sobre estudios preformativos para métodos de ensayo y especificaciones.

#### Labor de docencia y formación

- Para apoyar los programas de la Escuela de Minas.
- Para desarrollo de los programas internos de formación permanente.
- Para programas de formación de personal de laboratorio de empresas.

Alenza 1 ◆ 28003 Madrid ◆ Tel.: 914416833 – 914426843 – 914413431 ◆ Fax: 914429512 ◆ E-mail: [gestion@loemco.e.telefonica.net](mailto:gestion@loemco.e.telefonica.net)

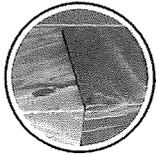
**Brújulas  
Clinómetros  
Lupas  
Estereoscopios  
Altímetros  
Martillos  
GPS  
Hidroniveles  
Limnígrafos  
Molinetes veloc. agua  
Botellas tom. agua  
Sacatestigos suelos  
Sismógrafos  
Equipos SEV  
Penetrómetros  
Vane-test  
pHmetros  
Conductivímetros  
Estaciones meteorológicas  
Planímetros  
Microscopios  
Balanzas  
Cámaras digitales  
....etc**



**GEONATURA**

**CIENCIAS DE LA TIERRA**

**C/ García de Paredes, 21 28010 MADRID  
Tfs. 91 593 03 71 - 593 06 34 Fax: 91 446 76 92  
geonatura@geonatura.com www.geonatura.com**



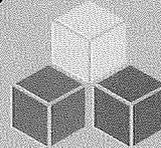
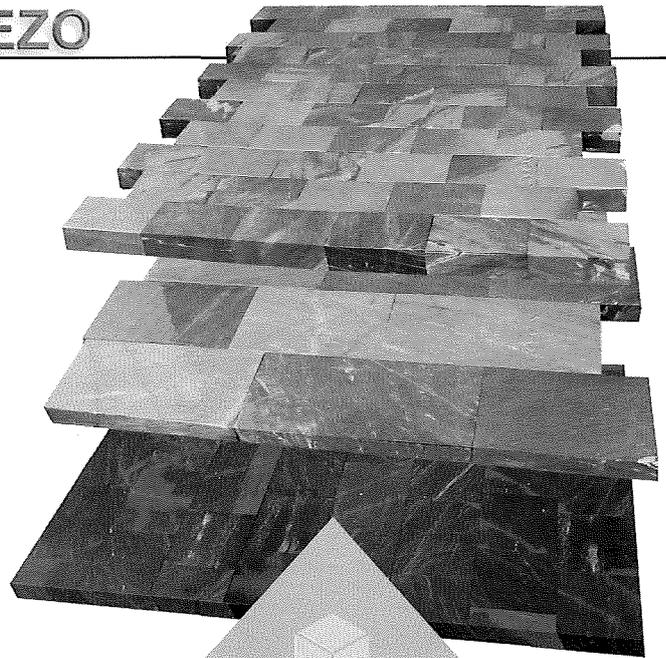
# PIEDRA DEL CABEZO

## PRODUCTOS

- Bordillos
- Adoquines
- Pavimentos
- Aplacados

## ACABADOS

- Sólo cortado
- Abujardado
- Abujardado desportillado
- Apomazado



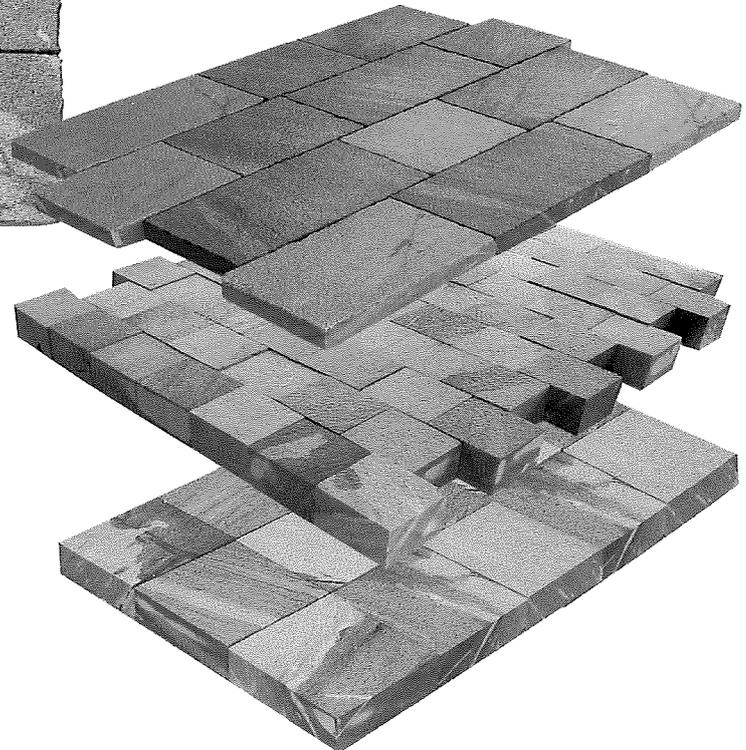
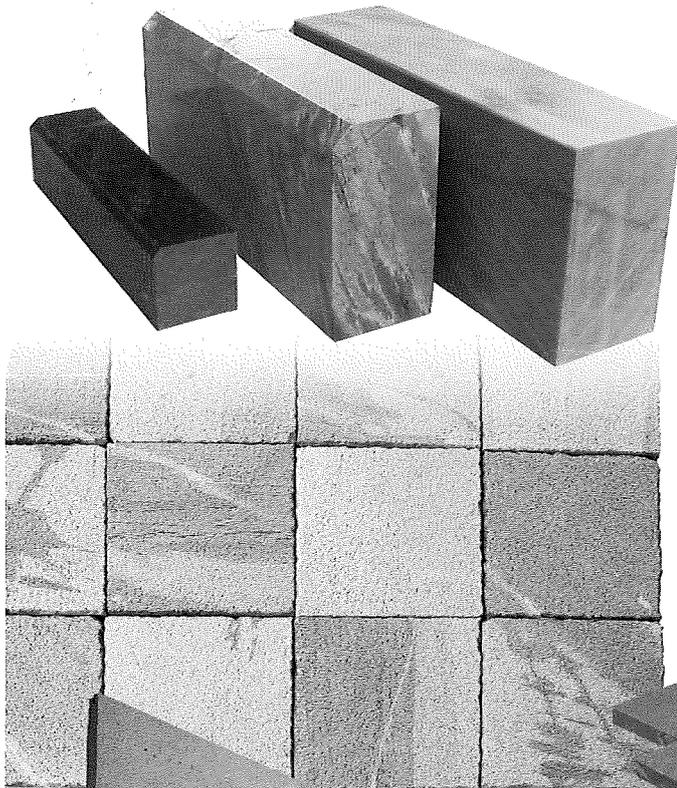
**CABEZO GORDO, S.L.**

MÁRMOL CABEZO GORDO ♦♦♦♦♦ ARENISCA ABARÁN

CABEZO GORDO S.L. Paraje Cabezo Gordo S/N,30591 BALSICAS (Murcia) SPAIN

TEL: 34 968 58 02 91 - FAX: 34 968 58 08 25

[www.cabezogordo.com](http://www.cabezogordo.com) - [info@cabezogordo.com](mailto:info@cabezogordo.com)



# PIEDRA DE ABARÁN



# SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

## JUNTA DIRECTIVA DE LA SEM 2004-2006

(Parcialmente renovada en la Asamblea General de Socios celebrada en Cuenca, 9 de septiembre de 2004)

|                        |                          |                                   |                     |
|------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| <b>Presidente:</b>     | Emilio Galán Huertos     | Universidad de Sevilla            | egalan@us.es        |
| <b>Vicepresidente:</b> | Fernando Rull Pérez      | Universidad de Valladolid         | rull@fmc.uva.es     |
| <b>Secretario:</b>     | Juan Jiménez Millán      | Universidad de Jaén               | jmillan@ujaen.es    |
| <b>Tesorero:</b>       | Rafael Arana Castillo    | Universidad de Murcia             | rajarana@um.es      |
| <b>Vicesecretaria:</b> | Carmen Galindo Francisco | Universidad Complutense de Madrid | cgalindo@geo.ucm.es |

### Vocales:

|  |                                   |                         |
|--|-----------------------------------|-------------------------|
| Benjamín Calvo Pérez                   | Universidad Politécnica de Madrid | bcalvo@dinge.upm.es     |
| Angels Canals Sabaté                   | Universidad de Barcelona          | angels@geo.ub.es        |
| M <sup>a</sup> Ángeles García del Cura | CSIC - IGE, Univ. Alicante        | angecura@ua.es          |
| José López Ruiz                        | CSIC, MNCN Madrid                 | lopezruiz@mncn.csic.es  |
| Rosario Lunar Hernández                | Universidad Complutense de Madrid | lunar@geo.ucm.es        |
| Fernando Nieto García                  | Universidad de Granada            | nieto@ugr.es            |
| Alfonso Pesquera Pérez                 | Universidad del País Vasco        | npppepea@lg.ehu.es      |
| Magdalena Rodas González               | Universidad Complutense de Madrid | rodas@geo.ucm.es        |
| M <sup>a</sup> Dolores Ruiz Cruz       | Universidad de Málaga             | mdruiz@uma.es           |
| Carlos J. Sánchez Jiménez              | Universidad de Castilla-La Mancha | carlos.sanchezj@uclm.es |

## REPRESENTANTES EN ORGANISMOS INTERNACIONALES

### ASOCIACIÓN INTERNACIONAL DE MINERALOGÍA (IMA)

**Representante español:** Emilio Galán Huertos

#### Representantes en Comisiones y Grupos de Trabajo

|   |                                       |                                   |
|---|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Comisión de Mineralogía Aplicada                        | Emilio Galán Huertos                  | Universidad de Sevilla            |
| Comisión de Materiales Gemológicos                      | Carlos de la Fuente Cullell           | Universidad de Barcelona          |
| Comisión de Crecimiento Mineral y Procesos de Intercara | Manuel Prieto Rubio                   | Universidad de Oviedo             |
| Comisión de Museos                                      | Benjamín Calvo Pérez                  | Universidad Politécnica de Madrid |
| Comisión de Nuevos Minerales y Nomenclatura Mineral     | Nicolás Velilla Sánchez               | Universidad de Granada            |
| Comisión de Mineralogía de Menas                        | Purificación Fenoll/Fernando Gervilla | Universidad de Granada            |
| Grupo de Trabajo de Astromineralogía                    | Fernando Rull Pérez                   | Universidad de Valladolid         |
| Grupo de Trabajo de Inclusiones Minerales               | Salvador Morales Ruano                | Universidad de Granada            |

### UNIÓN EUROPEA DE MINERALOGÍA (EMU)

**Vicesecretaria:** Purificación Fenoll Hach-Ali

### EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY

**Editor Jefe:** Fernando Nieto García (Universidad de Granada)



**Sociedad Española de Mineralogía**  
C/ Alenza, 1 (D-121)  
Fundación Gómez Pardo 28003-MADRID  
627 681 108 [sem@minas.upm.es](mailto:sem@minas.upm.es) ([www.chu.es/sem](http://www.chu.es/sem))