

## Nota sobre la composición mineralógica de unos piroxenos monoclinicos de Peñas de Haya (Guipúzcoa, Navarra).

por María Isabel ARRIORTUA,<sup>1</sup> Octavio HERRERO<sup>2</sup> y José María AMIGO<sup>3</sup>

1. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad del País Vasco. Apartado 644, Bilbao.
2. Centro de Informática. Universidad del País Vasco. Apartado 644, Bilbao.
3. Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Valencia. Burjasot (Valencia).

### SUMMARY

Clinopyroxenes from Peñas de Haya (Guipúzcoa, Navarra) have been studied by X-ray single crystal diffraction. From chemical and crystal structure refinement it is shown that these pyroxenes are almost pure hedenbergite. The unit-cell dimensions are:  $a = 9.867(3)$ ,  $b = 9.052(4)$ ,  $c = 5.253(0)$  Å,  $\beta = 104.89(2)^\circ$ .

### INTRODUCCION

Los piroxenos monoclinicos estudiados se encuentran al sur del granito de Peñas de Haya y al oeste (a 1 km, aproximadamente) del poblado de Articusa. Estos piroxenos se encuentran asociados a un paquete carbonatado de pequeñas dimensiones ( $\sim 2$  m). Como consecuencia de los fenómenos térmicos inducidos por la intrusión granítica relacionados con estos piroxenos tenemos otros minerales tales como epidota, anfíbol, óxidos y sulfuros de hierro, ilvaita, etc.

La estructura cristalina de estos piroxenos ha sido determinada en orden a aportar datos estructurales y cristalquímicos que pudieran definir de un modo más preciso la composición de este mineral.

### PARTE EXPERIMENTAL

Se seleccionó de entre varios cristales de color negro, uno de dimensiones  $0,4 \times 0,3 \times 0,2$  mm, por medio de una lupa binocular. El estudio cristalográfico por difracción de rayos X se llevó a cabo en un difractor Philips PW 1100. La radiación empleada ha sido  $\text{MoK}\alpha_1$  con monocromador de grafito. El tipo de barrido fue  $\omega$ - $2\theta$  y se registraron reflexiones hasta un  $2\theta = 40^\circ$ . Se midieron un total de 1.569 reflexiones, de las cuales se consideraron 1.294 observadas siguiendo el criterio de  $I \geq 2\sigma(I)$ . Estas intensidades observadas fueron corregidas para los efectos de Lorentz y polarización. No se llevaron a cabo correcciones para el efecto de absorción.

El refinamiento de la estructura se realizó utilizando las coordenadas de otros piroxenos monoclinicos (Warren y Bragg, 1928; Arriortúa *et al.*, 1981) por medio del programa SHELX 76 (Sheldrick, 1976). Los parámetros térmicos anisotrópicos se refinaron hasta un valor del factor  $R = 0,049$  ( $R_w = 0,057$ ).

En la tabla I se dan los resultados del análisis químico por espectrografía de absorción atómica, el valor

Tabla I. Datos químicos y cristalográficos de los piroxenos de Peñas de Haya (Guipúzcoa, Navarra).

Color	negro
Fórmula*	$\text{CaMg}_{0.02}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}^{2+}_{0.88}\text{Si}_2\text{O}_6$
a, Å	9.867(3)
b, Å	9.052(4)
c, Å	5.253(0)
$\beta$ , °	104.89(2)
Grupo espacial	C2/c
Z	4
$D_m$ , $\text{Mg m}^{-3}$	3.38
$D_x$ , $\text{Mg m}^{-3}$	3.62
$\mu(\text{Mo K}\alpha_1)$ , $\text{cm}^{-1}$	48.4

\* Basada en los datos del análisis químico (promedio de dos muestras).

% en peso	
SiO <sub>2</sub>	43.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.57
TiO <sub>2</sub>	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.57
FeO	21.05
MnO	2.58
MgO	0.30
CaO	25.39
Na <sub>2</sub> O	0.50
K <sub>2</sub> O	0.25
	99.38
Porcentajes moleculares	
Ferrosilita (Fs)	45.04
Enstatita (En)	0.64
Wollastonita (Wo)	44.02

Tabla II. Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ), factores de ocupación (K) y factores de temperatura anisotrópicos ( $\times 10^4$ ).

Atomo	x	y	z	K	U11	U22	U33	U12	U13	U23
SiA1	2875(1)	923(1)	2324(1)	1.00	68(3)	63(3)	54(3)	— 1(2)	20(2)	— 3(2)
01A1	1195(2)	899(2)	1522(4)	1.00	74(7)	98(7)	81(7)	6(5)	18(6)	1(5)
02A1	3626(2)	2468(2)	3232(4)	1.00	137(7)	73(6)	101(7)	— 26(5)	25(6)	0(5)
03A1	3507(2)	193(2)	9937(3)	1.00	88(7)	110(7)	71(7)	— 10(5)	29(5)	— 32(5)
CaM2	0	3099(1)	2500	0.50	108(3)	82(3)	81(3)	0	7(2)	0
FeM1	0	9074(1)	2500	0.50	89(2)	84(2)	78(2)	0	19(2)	0

Tabla III. Distancias interatómicas (Å), desviación standard en paréntesis.

Si <sub>i</sub> — 01	1.602(9)
Si <sub>i</sub> — 02	1.597(5)
Si <sub>i</sub> — 03	1.673(10)
CaM2 — 01A1	2.369(6)
FeM1 — 01A1	2.139(23)
FeM1 — CaM2	3.562(2)
FeM1 — FeM1	3.116(1)

de la densidad obtenida picnométricamente así como las dimensiones de la celda unidad.

En la descripción de la estructura se utiliza la nomenclatura propuesta por Burnham *et al.* (1967).

## RESULTADOS

En las tablas II, III y IV se dan los parámetros atómicos y térmicos finales además de las distancias y ángulos interatómicos más importantes de este piroxeno. Dichos valores están de acuerdo con los existentes en la bibliografía para la hedenbergita (Cameron *et al.*, 1973; Ito, Matsumoto y Yoshiasa, 1982).

## CONCLUSIONES

La fórmula unidad obtenida a partir de los análisis químicos (Tabla I) es  $4(\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.10}\text{Fe}_{0.88})\text{CaSi}_2\text{O}_6$ , que concuerda con la deducida a partir del refinamiento de los datos estructurales (Tabla II) de  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ . En esta última fórmula dado que el número de electrones del Mn(25) y del Fe(26) es muy similar no pueden diferenciarse por difracción de rayos X ambos átomos y por consiguiente no es posible precisar sus factores de ocupación en la posición cristalográfica M1 de los piroxenos (Arriortúa *et al.*, 1981).

Del conjunto de resultados obtenidos deducimos que los piroxenos monoclinicos de Peñas de Haya tienen una composición muy próxima a hedenbergita, lo

Tabla IV. Ángulos interatómicos (°), desviación standard en paréntesis.

01 — Si — 02	117.4(1)
01 — Si — 03A1	110.9(1)
02 — Si — 03A1	109.6(1)
CaM2 — 01A1 — Si	118.1(1)
FeM1 — 01A1 — Si	122.5(1)
FeM1 — 01 — CaM2	103.4(1)
01A1 — CaM2 — 01B1	72.6(1)
01A1 — FeM1 — 01B1	80.6(1)
FeM1 — CaM2 — 01	36.3(0)
CaM2 — FeM1 — 01	40.3(1)

cual está de acuerdo con las observaciones geológicas que se llevan a cabo en esta zona, dado que este mineral se encuentra relacionado con skarns de tipo cálcico y normalmente está asociado a fenómenos metasomáticos en mineralizaciones de Pb-Zn (Deer, Howie y Zussman, 1978). Fenómenos de alteración hidrotermal pueden explicar la asociación hedenbergita-ilvita (Machairas y Blais, 1966) que se presenta en esta zona pirenaica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a A. Pesquera de la Universidad del País Vasco el haberles permitido trabajar con material geológico de su tesis doctoral.

## BIBLIOGRAFIA

- ARRIORTUA, M. I., AMIGO, J. M., DECLERCQ, J. P. y GERMAIN, G., 1981: «Fe-MgM1 site distribution in some clinopyroxenes from Santa Olalla (Huelva, Spain)». *Acta Geol. Hispánica*, 16:189-190.
- BURNHAM, C. W., CLARK, J. R., PAPIKE, J. J. y PREWITT, C. T., 1967: «A proposed crystallographic nomenclature for clinopyroxenes structures». *Z. Kristallogr.*, 125:109-119.
- CAMERON, M., SUENO, S., PREWITT, C. T. y PAPIKE, J. J., 1973: «High-temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene and ureyite». *Amer. Mineral.*, 58:594-618.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. y ZUSSMAN, J., 1978: *Rock-Forming Minerals: Single-Chain Silicates*. Longmans, Vol. 2, 668 p.
- ITO, Y., MATSUMOTA, T. y YOSHIIASA, A., 1982: «A manganese hedenbergite from the Nakatatsu mine, Fukui Prefecture, Japan and its crystal structure». *Miner. Journ.*, 11: 84-92.
- MACHAIRAS, G. y BLAIS, R., 1966: «La transformation de l'hedenbergite manganésifère en ilvaite dans les sulfures de cuivre et de zinc de la région de Noranda (Québec)». *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 89:372-376.
- SHELDRIK, G. M., 1976: *SHELX 76. Program for crystal structure determination*. Universidad de Cambridge, Inglaterra.
- WARREN, B. E. y BRAGG, W. L., 1928: «The structure of diopside,  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ». *Z. Kristallogr.*, 69:168-193.

Recibido enero 1893, revisado en enero 1984.