

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA CIENCIAS
83-9-76
ENTRADA N.º 750

+ / 1008
20152310

GENESIS, CONSTITUCION Y PROPIEDADES DE YACIMIEN
TOS DE CAOLIN DE SIERRA MORENA OCCIDENTAL.

por

JUAN POYATO FERRERA

GENESIS, CONSTITUCION Y PROPIEDADES DE YAGI
MIENTOS DE CAOLIN DE SIERRA MORENA OCCIDENTAL.

por

JUAN POYATO FERRERA

Trabajo presentado pa
ra aspirar al grado
de Doctor en Ciencias,
Sección de Químicas.



Fdo.: Juan Poyato Ferrera
Ldo. en Ciencias Químicas

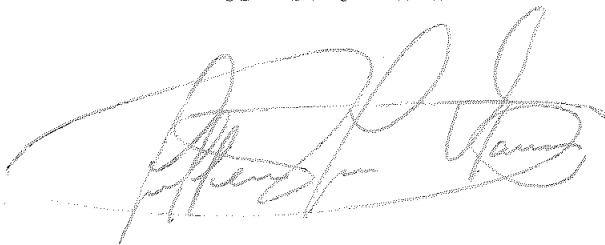
Visado en Sevilla
Septiembre 1976

EL CATEDRATICO
Director y Padrino



Fdo.: Francisco González García
Catedrático de Química Inorgá-
nica de la Facultad de Ciencias
de la Universidad de Sevilla.

CODIRECTORES



Fdo.: Guillermo García Ramos
Investigador del C.S.I.C.



Fdo.: José Luis Pérez Rodríguez
Investigador del C.S.I.C.

Mi agradecimiento al Prof. Dr. Francisco González García, Director y Padrino de esta Tesis, por su dirección y por las facilidades de toda índole de que he dispuesto en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Sevilla.

Al Investigador del C.S.I.C., Dr. Guillermo García Ramos, que propuso el tema, a quien se debe la localización de los yacimientos objeto de este estudio, por sus acertadas indicaciones a lo largo de todo el trabajo.

Al Investigador del C.S.I.C., Dr. José Luis Pérez Rodríguez, por la ayuda prestada en la obtención de los datos de rayos X y A.T.D. y en la discusión de los resultados.

Al Licenciado en Ciencias Geológicas D. José María Mesa López-Colmenar, por la ayuda prestada en la descripción geológica de los yacimientos.

Al Licenciado en Ciencias Químicas, D. Angel Javier Justo Erbez por la ayuda prestada en la puesta a punto del método de análisis químico usado.

A todos cuantos de alguna manera han contribuido a la realización de esta Tesis.

INDICE

INDICE

	<u>Página</u>
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
1. <u>CONSIDERACIONES GENERALES</u>	2
2. <u>EL CAOLIN</u>	6
2.1 DEFINICION.	6
2.2 NOMENCLATURA DE LOS MINERALES DEL GRUPO DEL CAOLIN.	7
2.3 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES DEL CAOLIN.	9
3. <u>IDEAS GENERALES SOBRE LA EROSION DE LAS ROCAS</u>	21
4. <u>IDEAS GENERALES SOBRE LA ALTERACION HIDROTER- MAL DE LAS ROCAS</u>	29
5. <u>YACIMIENTOS METEORICOS DE CAOLIN</u>	37
6. <u>YACIMIENTOS HIDROTERMALES DE CAOLIN</u>	47
7. <u>CAOLINES ESPAÑOLES</u>	54
7.1 GRUPO A.- CAOLINES SEDIMENTARIOS	55
7.2 GRUPO B.- HIDROTERMALES.	58
7.3 GRUPO C.- METEORICOS	59

	<u>Pág.</u>
8. <u>FORMACION DE CAOLINITA EN EL LABORATORIO.</u> . . .	60
8.1 LOS ESTUDIOS DE GELES Y LAS SINTESIS DE FRIPIAT, GASTUCHE Y DE KIMPE.	60
 II. <u>MATERIALES Y METODOS EXPERI-</u> <u>RIMENTALES</u>	 71
1. <u>YACIMIENTOS Y MUESTRAS ESTUDIADAS</u>	72
1.1 YACIMIENTO DE CERRO COLORADO (RIO TINTO). . .	72
1.1.1 Entorno geológico de la parte central de la provincia de Huelva y del área de Rio Tinto .	72
1.1.2 Descripción del yacimiento de Cerro Colorado.	80
1.1.3 Descripción de las muestras	83
1.2 YACIMIENTO DE TRASLASIERRA.	84
1.2.1 Entorno geológico	84
1.2.2 Descripción del yacimiento.	85
1.2.3 Descripción de las muestras	88
1.3 YACIMIENTO DE ALMONASTER LA REAL.	90
1.3.1 Entorno geológico	90
1.3.2 Descripción del yacimiento.	92
1.3.3 Descripción de las muestras	92
1.4 YACIMIENTOS DE SAN TELMO Y SANTA BARBARA. . .	96
1.4.1 Entorno geológico	96
1.4.2 Yacimiento de San Telmo	98
1.4.3 Yacimiento de Santa Bárbara	103

	<u>Pág.</u>
1.5 YACIMIENTO DE EL ALAMO	107
1.5.1 Entorno geológico.	107
1.5.2 Descripción del yacimiento	109
1.5.3 Descripción de las muestras.	109
2. <u>METODOS EXPERIMENTALES</u>	111
PREPARACION DE LAS MUESTRAS.	111
ELIMINACION DE MATERIA ORGANICA.	112
DISPERSION Y FRACCIONAMIENTO	112
ANALISIS QUIMICO	112
ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	114
DIFRACCION DE RAYOS X.	114
MICROSCOPIA ELECTRONICA.	114
MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA	114

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y

<u>DISCUSION</u>	116
1. <u>YACIMIENTO DE CERRO COLORADO</u>	117
1.1 ANALISIS QUIMICO	117
1.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	122
1.3 DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X	130
1.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.	144
1.5 ESTUDIO PETROGRAFICO	150
2. <u>YACIMIENTO DE TRASLASIERRA</u>	154
2.1 ANALISIS QUIMICO	154
2.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	161

	<u>Pág.</u>
2.3 DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X	167
2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.	184
2.5 ESTUDIO PETROGRAFICO	192
3. <u>YACIMIENTO DE ALMONASTER</u>	197
3.1 ANALISIS QUIMICO	197
3.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	200
3.3 DIFRACCION DE RAYOS X.	204
3.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.	211
3.5 ESTUDIO PETROGRAFICO	215
4. <u>YACIMIENTO DE SAN TELMO.</u>	218
4.1 ANALISIS QUIMICO	218
4.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	221
4.3 RAYOS X	225
4.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO.	242
5. <u>YACIMIENTO DE SANTA BARBARA</u>	244
5.1 ANALISIS QUIMICO	244
5.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	246
5.3 DIFRACCION DE RAYOS X	249
5.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO.	261
6. <u>YACIMIENTO DE EL ALAMO</u>	263
6.1 ANALISIS QUIMICO	263
6.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL	267
6.3 DIFRACCION DE RAYOS X	269
6.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO.	276

	<u>Pág.</u>
7. <u>DISCUSION GENERAL ACERCA DE LA GENESIS DE</u> <u>LOS YACIMIENTOS DE CAOLIN ESTUDIADOS</u>	279
7.1 YACIMIENTO DE CERRO COLORADO	279
7.2 YACIMIENTO DE TRASLASIERRA	282
7.3 YACIMIENTO DE ALMONASTER	285
7.4 YACIMIENTO DE SAN TELMO	286
7.5 YACIMIENTO DE SANTA BARBARA.	288
7.6 YACIMIENTO DE EL ALAMO	289
IV. <u>CONCLUSIONES</u>	291
V. <u>BIBLIOGRAFIA</u>	298

I. INTRODUCCION

1. CONSIDERACIONES GENERALES

Desde que JOHNSON y BLAKE en 1867 propusieron el nombre de caolinita para el mineral componente de la mayor parte de los caolines, hasta 1972 en que el Grupo de Trabajo para la Correlación de Génesis y Edad de los Caolines del Mundo, en su segunda reunión celebrada en Madrid expresó, que "el caolín es una roca caracterizada por un contenido aprovechable de minerales del caolín", han transcurrido 105 años en los que se ha avanzado con siderablemente en la caracterización, génesis, propiedades y aplicaciones de un conjunto de minerales de la "familia de las kanditas" que incluye como especies esenciales a la caolinita, dickita, nacrita, haloisita y metahaloisita.

Siguiendo la actual línea de investigación acerca de este grupo de minerales, la Delegación española en el 3^{er} Simposio de Caolines del Mundo (1), ha propuesto la siguiente definición: "El caolín es una roca residual (actualmente "in situ" o transportada), blanca o ligeramente coloreada, con más del 15 % de material arcilloso

(< 20 micras), fundamentalmente caolinítica, derivada de la alteración química de minerales petrográficos, esencialmente de feldespatos".

Por su importancia económica el estudio de los caolines ocupa un lugar preferente dentro del que se dedica al grupo de los materiales arcillosos. Este estudio se lleva a cabo en la mayor parte de los países industrializados. Destacan por su producción de caolín Estados Unidos, Gran Bretaña y la U.R.S.S., con un 70 % en total del consumo mundial de este material. España se encuentra en 8º lugar entre los países productores de caolín con más de 350.000 toneladas anuales, existiendo numerosos yacimientos en explotación entre los que figurarían más de 60 en Galicia (Lago, Burela, Porriño, Tuy, etc.), unos 50 en Valencia (Villar del Arzobispo, Higuera, Domeño, Utiel, Titaguas-Alpuente, etc.), 10 en Asturias (Oviedo, Candamo, Grado, etc.), 15 en Teruel (Vilhel, Riodeva, Gargallo, Montalbán, etc.), y una decena en Cuenca (Talayuelas, Carboneras de Guadazaón, Santa Cruz de Moya, etc.), sin contar otros de menor importancia económica, aunque de gran interés científico por sus condiciones genéticas, a lo largo y a lo ancho de la geografía española.

En las regiones andaluza y extremeña se encuentran los yacimientos de Hinojosa del Duque en Córdoba, algunos pequeños afloramientos en la vertiente sur de Sierra Nevada, así como en la zona de Níjar (Almería) y la serie de yacimientos de minerales caoliníticos conocidos como "tierras blancas" situados al norte de Sierra Morena, comprendidos entre Almuradiel y Portugal, entre los que se pueden citar los de Alange y Zarza de Alange, La Manchita, Oliva de Mérida, Monterrubio, Zalamea de la

Serena, La Codosera y una interminable serie de menor interés.

La parte de Andalucía Occidental situada al sur de Sierra Morena por su proximidad a Sevilla en donde se lleva a cabo desde hace tiempo un estudio sistemático de los yacimientos de arcillas industriales realizado por el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad y Centro de Edafología y Biología Aplicada del Cuarto, del C.S.I.C. ofrecía un sugestivo campo de investigación en materia tan importante como la localización, estudio fisicoquímico, genético y tecnológico de los yacimientos caoliníticos y afines que tanto interesan a las empresas cerámicas del sur de España y que han sido hasta ahora tan escasos como casi ignorados desde el punto de vista científico.

La geología de la región andaluza occidental no presenta condiciones muy favorables para la existencia de caolines, al menos en cantidades masivas, siendo éstos poco frecuentes en estado puro, encontrándose por lo general muy dispersos en materiales sedimentarios recientes (aluvial y diluvial), o como productos de alteración de pizarras del Paleozóico en yacimientos de escasa potencia.

Entre más de 180 yacimientos de arcillas cerámicas situados al sur de Sierra Morena estudiados por el Departamento de Química Inorgánica de Sevilla se han seleccionado para este trabajo los de naturaleza claramente caolinítica, con elevada concentración en minerales de este grupo y pequeña proporción de impurezas tales como óxidos de hierro, otros minerales coloreados y carbonatos. Tales características se presentan en una

serie de yacimientos situados al norte de las provincias de Sevilla y Huelva, (una veintena aproximadamente), localizados en terrenos ígneos (rocas intrusivas y volcánicas) y sedimentarios muy antiguos (Paleozóico). Unos se explotan en la actualidad para la fabricación de materiales cerámicos o como sustancias de blanqueo no calizas; otros se han venido utilizando por las industrias alfareras locales y el resto constituye la ganga en algunas explotaciones mineras, en donde la pirita guarda relación con la caolinización de rocas volcánicas (riolitas).

En el estudio reciente hecho por Galán (2) de 196 yacimientos de caolines españoles, todos ellos excepto los de Níjar, Palma del Condado y Carataunas, situados al norte de Sierra Morena, realiza la siguiente clasificación de acuerdo con el ambiente geológico de los depósitos respectivos.

Yacimientos sedimentarios.

Yacimientos hidrotermales.

Yacimientos residuales por meteorización.

Yacimientos asociados a rocas volcánicas.

Con nuestro estudio se pretende realizar una aportación científica para el mejor conocimiento de los procesos de génesis natural del caolín a la vez que se aporta un conjunto de datos de interés técnico para el aprovechamiento de estos materiales por la industria cerámica de tan larga tradición e importancia en Andalucía Occidental, en particular en Sevilla.

2. EL CAOLIN

2.1 DEFINICION

La palabra caolín es una deformación de "Kao Ling" localidad en la que se encuentra un importante yacimiento chino de este material, cerca de Jauchu Fu y cuyo significado es "alta montaña".

Ross y Kerr (3) trataron detalladamente la estructura de los minerales del caolín. Según ellos,

"... por caolín se entiende una masa compuesta esencialmente por un material arcilloso de bajo contenido en hierro y cuyo color es blanco o casi blanco. Las arcillas que constituyen el caolín son silicatos aluminicos hidratados cuya composición se acerca a la fórmula $2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$."

Esta definición, aún siendo aceptable, no es completa. Ninguna de las distintas definiciones de caolín que se han venido utilizando desde hace siglos satisface plenamente, puesto que aún las más largas y complejas no hacen referencia a algunas de las características más significativas de este material.

El Grupo de Trabajo para la correlación de Génesis y Edad de los Caolines del mundo, en su segunda reunión celebrada en Madrid, en 1972, acordó la siguiente definición: "El caolín es una roca caracterizada por un contenido aprovechable de minerales del caolín".

Según Kuzvart y Neuzil (4) el caolín es una tierra blanca o ligeramente coloreada formada "in situ" por descomposición química de rocas feldespáticas. Estas se transforman en minerales arcillosos entre los que predomina

mina la caolinita. El material bruto que contiene más del 15 % de material arcilloso de diámetro menor de 20 μ y que tiene una baja proporción de óxidos coloreados satisface las condiciones para ser denominado caolín.

Según esta definición deberán considerarse como caolines las arcillas tipo "fire-clay", "ball-clay" y "flint-clay", las arenas caoliníferas y las pizarras y arcillas altamente caoliníferas, junto con las rocas caolinizadas de naturaleza granítica, gneísicas o volcánicas, fundamentalmente ácidas.

2.2 NOMENCLATURA DE LOS MINERALES DEL GRUPO DEL CAOLIN

Parece ser que fueron Johnson y Blake (5) los primeros que propusieron el nombre de caolinita para el "mineral del caolín". Ross y Kerr (3) comprobaron que los minerales del caolín no se pueden asignar a una especie única, sino que existen tres especies diferentes: caolinita, dickita y nacrita.

El término nacrita fué propuesto por Brongniart en 1808. Mellor (6) aceptó la nacrita como un mineral nuevo y Ross y Kerr (3) establecieron su identidad.

Dick (7) describió como mineral del caolín a una nueva especie encontrada en la isla de Anglesey, en Gales, pero sin darle ningún nombre específico. Ross y Kerr (3) comprobaron que, efectivamente, el "mineral de Dick" constituía una nueva especie a la que dieron el nombre de dickita.

El nombre de haloisita fué dado por Berthier (8) a un mineral encontrado por Omalius d'Halloy en un distrito minero cerca de Lieja (Bélgica).

Hofmann, Endell y Wilm (9) indicaron que la haloisita se presentaba en dos formas, de las cuales una estaba más hidratada que la otra. Encontraron que la forma hidratada tenía un espaciado según el eje c más alto que el de la caolinita y que seca a 105°C experimentaba un cambio estructural que originaba un material similar a la caolinita. Mehmel (10) y Correns y Mehmel (11) distinguieron también dos formas para la haloisita; una con la misma composición química que la caolinita y otra más hidratada, cuya composición difiere de la caolinita por la presencia de $2\text{H}_2\text{O}$ adicionales, Mehmel propuso el nombre haloisita para la forma altamente hidratada y metahaloisita para la menos hidratada.

Alexander y col. (12) sugirieron que el nombre de haloisita se aplicara a la forma de más baja hidratación y que se diera el nombre de endellita a la forma más hidratada. Mac Ewan (13) propuso el nombre de haloisita para todas las formas de este mineral pero añadiendo los calificativos de hidratada, no hidratada y parcialmente hidratada, criterio que prevaleció en el Congreso Internacional de la Ciencia del Suelo que tuvo lugar en Amsterdam en 1950.

Generalmente, fuera de los Estados Unidos se usan más las denominaciones haloisita y metahaloisita, mientras que en los Estados Unidos algunos investigadores prefieren las de endellita y haloisita.

El nombre de alofana se usó por primera vez por Riemann (14) para designar a un silico-aluminato hidrata-

do amorfo, de composición química variable, que con frecuencia se encuentra asociado con otros materiales cristalinos formando parte de arcillas y suelos caoliniticos.

El nombre de anauxita fué propuesto por Breithaupt (15) para designar a un mineral de Bilin, Checoeslovaquia, que fué descrito detalladamente por Smirnoff (16). El mineral de Bilin tenia una razón $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ más alta que la usual en los restantes minerales del caolín y Ross y Kerr (3) propusieron que la anauxita se definiera como un mineral con las mismas características que la caolinita, pero con mayor razón $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (que se aproxima a 3).

2.3 ESTRUCTURA DE LOS MINERALES DEL CAOLIN

Caolinita

La estructura de la caolinita fué sugerida en líneas generales por Pauling (17), investigada en algún detalle por Gruner (18) y revisada posteriormente por Brindley y Robinson (19). Más recientemente, la estructura de la caolinita fué estudiada detalladamente por Newnham (20), Brindley y Nakahira (21), Brindley (22), Radoslovich (23) y Bailey (24), entre otros. Las consideraciones que siguen se han extraído de trabajos de estos autores, que muestran que la estructura ilustrada en la figura siguiente está modificada por la existencia de distorsiones en la red.

La estructura de la caolinita (fig. 1) está formada por una capa

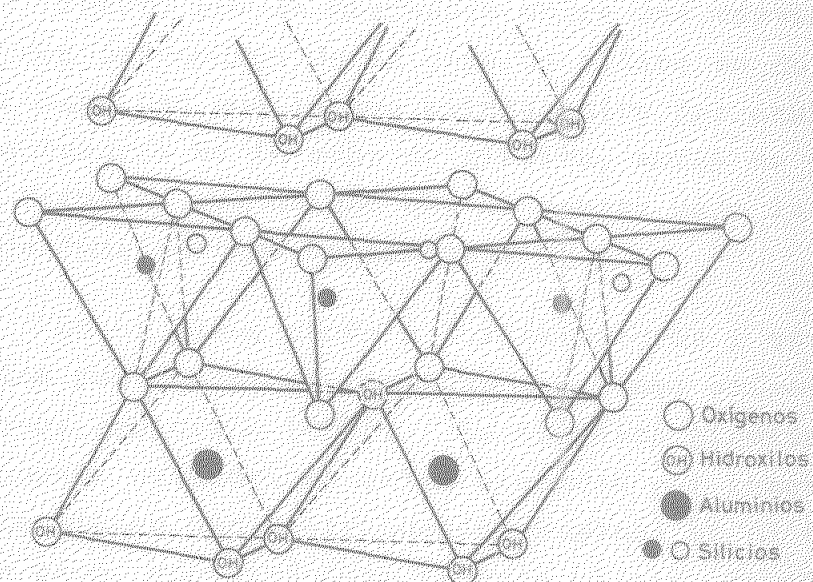


Fig. 1.- Estructura de la caolinita (según Gruner (18)).

de tetraedros de sílice y una capa de octaedros de alúmina, combinadas de tal forma que los vértices libres de los tetraedros forman parte de uno de los planos aniónicos de los octaedros. Todos los vértices libres de los tetraedros de la capa de sílice apuntan en la misma dirección, hacia el centro de la unidad formada por dicha capa y la octaédrica.

Puesto que la distancia entre dos vértices libres de dos tetraedros de la capa de sílice es del mismo orden de magnitud que la que existe entre dos oxhidrilos de los octaedros de la capa de gibsita, ambas se pueden acoplar formando una unidad que se conoce bajo la denominación de "unidad tipo caolinita".

En el plano común a los tetraedros y octaedros, $2/3$ de las partículas compartidas son iones oxígeno y el resto iones oxhidrilo (OH^-). En el plano siguiente $2/3$ de los huecos octaédricos están ocupados por iones aluminio que tienen una distribución exagonal en el centro de dicha capa, encontrándose vacante el otro tercio de los intersticios. Los iones OH^- situados en el plano común a ambas capas se encuentran localizados debajo del centro de los huecos exagonales existentes en el plano de iones oxígeno de la base de los tetraedros.

La distribución de cargas en las capas y plano común a las mismas es la siguiente:

6 O^-	12 ⁻	Capa tetraédrica
4 Si^{4+}	16 ⁺	
4 O^- , 2 OH^-	10 ⁻	Plano común
4 Al^{3+}	12 ⁺	Capa octaédrica
6 OH^-	6 ⁻	

La fórmula estructural de la caolinita es $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, o si se prefiere, $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, siendo la lámina eléctricamente neutra y resultando la siguiente composición teórica expresada en óxidos:

SiO_2	46,54 %
Al_2O_3	39,50 %
H_2O	13,96 %

Numerosos análisis de caolinitas han mostrado que puede existir una sustitución isomórfica muy pequeña en la red. En algunos ejemplos hay pruebas que sugieren una pequeña sustitución de aluminio por hierro o titanio, sobre todo en las variedades poco cristalinas.

Las distintas especies de los minerales del grupo del caolín difieren en la posición relativa en las direcciones de los ejes cristalográficos a y b de las láminas antes descritas y en el apilamiento de las mismas según el eje cristalográfico c.

Cuando se estudian por difracción de rayos X diferentes muestras de caolinita (fig. 2) se encuentran distintos grados de regularidad estructural. Este desorden en la celdilla produce debilitamientos de ciertas reflexiones y la aparición de bandas. La manifestación de este desorden se evidencia en las reflexiones de tipo (hkl) en las que el índice k no es múltiplo de 3, que se debilitan o incluso pueden desaparecer, mientras que no se afecta apreciablemente la intensidad de las reflexiones de índice k múltiplo de 3. Este hecho se puede interpretar como un desplazamiento desordenado de las láminas, paralelo al eje b, de $n \cdot b/3$ veces, sin alterar el enlace O-OH entre dos láminas sucesivas.

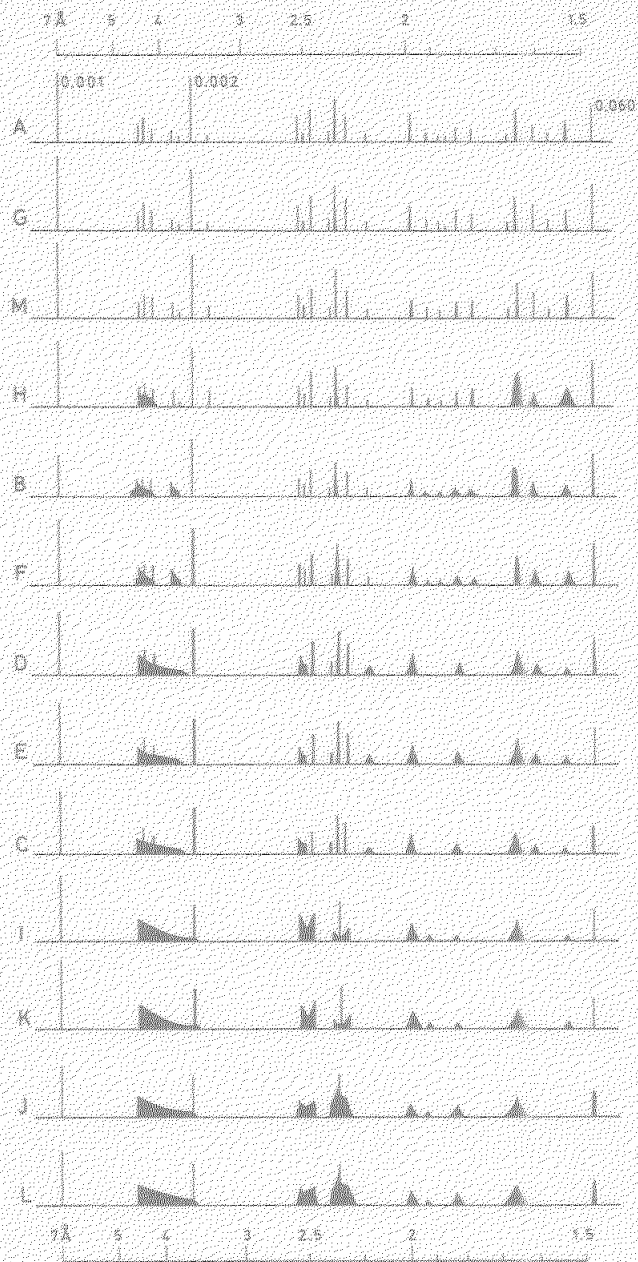


Fig. 2.- Diagramas de rayos-X de caolinitas ordenados según su cristalinidad (según Murray y Lyons (25)).

Cuando el desorden es parcial los diagramas de difracción de rayos X que se obtienen son intermedios entre el diagrama de la caolinita completamente ordenada y el politipo completamente desordenado. Brindley y Robinson (19) fueron los primeros autores que discutieron la naturaleza del desorden de las caolinitas en términos del desplazamiento al azar según el eje $b/3$, mostrando que el ángulo $\alpha = 91,6^\circ$, correspondiente a las caolinitas bien ordenadas, triclinicas, llega al valor de 90° en las formas desordenadas, con lo cual se comportan como pseudomonoclinicas.

Haloisita

Como se ha indicado, la haloisita se presenta en dos formas, una con la composición $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$ y otra con la composición $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Esta última se deshidrata transformándose en la anterior en un proceso irreversible y a temperaturas relativamente bajas.

Hendricks (26) demostró que las primeras estructuras sugeridas no estaban de acuerdo con las intensidades de las reflexiones basales observadas o con la gran facilidad de deshidratación del mineral. El espaciado basal de la forma deshidratada es aproximadamente de $7,2 \text{ \AA}$, o sea, análogo al espesor de la lámina de caolinita, mientras que el de la forma hidratada es de $10,1 \text{ \AA}$. La diferencia de $2,9 \text{ \AA}$ viene a ser el espesor de una monocapa de moléculas de agua. Hendricks sugirió, además, que la forma altamente hidratada consta de láminas de caolinita separadas entre sí por una lámina de moléculas de agua. Posteriormente, Hendricks y Je-

fferson (27) sugirieron que las moléculas de agua tienen una configuración definida que se muestra en la figura 3.

La haloisita deshidratada (metahaloisita), puede considerarse como una caolinita con un alto grado de desorden en el apilamiento de sus láminas, existiendo además desplazamiento según los ejes a y b. Los valores de estos desplazamientos son fracciones exactas de los parámetros de la celdilla unidad, $na_{0/6}$ y $mb_{0/6}$. En consecuencia, aparecen bandas en los difractogramas de rayos X para las reflexiones hkl.

Bates y col. (28) pusieron de manifiesto la forma tubular de la haloisita por microscopía electrónica. En la haloisita hidratada el eje de enrollamiento puede ser el a, el b, o uno intermedio sobre el plano ab, mientras que en la metahaloisita las formas están frecuentemente semienrolladas y a veces colapsadas.

El enrollamiento se debe, según varios autores (fig. 4) a las diferencias en longitud del eje a en el plano de oxígenos (5,14 Å) y en el plano de oxhidrilos (5,06 Å), y del eje b en el plano de oxígenos (8,93 Å) y en el plano de oxhidrilos (8,62 Å). Esta diferencia en las dimensiones del plano superior e inferior de la lámina de sílice-alúmina causa una curvatura en la misma. En la haloisita, las moléculas de agua interlaminares, que originan un débil enlace entre láminas sucesivas, favorecen el desarrollo de la curvatura. En la caolinita, el apilamiento regular de las láminas y el estrecho espaciado entre ellas originan fuertes enlaces de hidrógeno entre láminas sucesivas que impiden dicha curvatura.

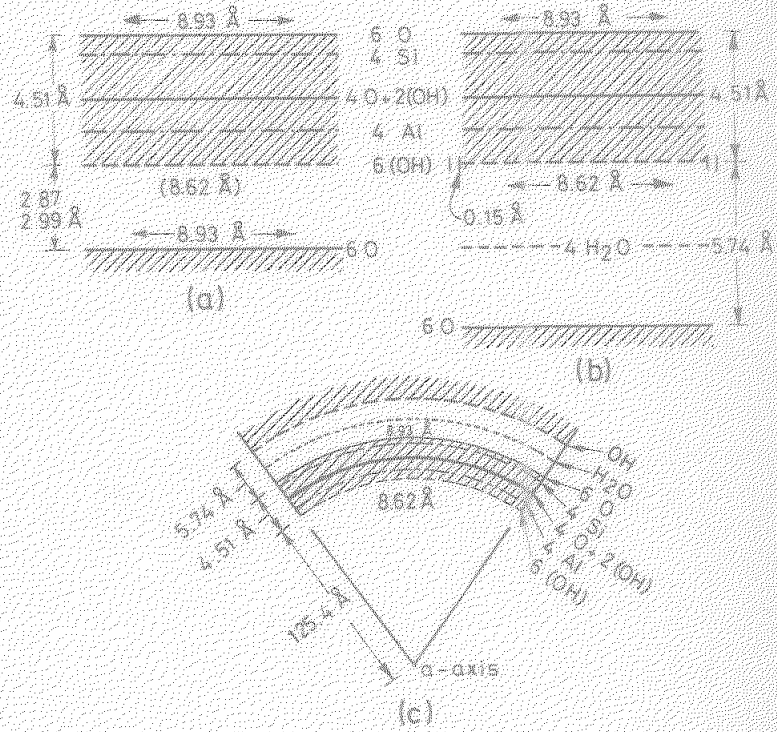


Fig. 4.- Comparación entre las estructuras de la caolinita y de la haloisita (según Bates et al. (28).

- a) Disposición de las láminas en la caolinita.
 b) En la haloisita.
 c) En la haloisita tubular.

Dickita y Nacrita

La dickita y nacrita son dos polimorfos de la caolinita bien definidos estructuralmente. La primera, que es muy poco frecuente, se distingue cristalográficamente de la caolinita por la forma de ocuparse los huecos octaédricos vacantes en las láminas sucesivas. Su estructura es monoclinica según Gruner (29) y Hendricks (26) y sus parámetros son: $a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 8,96 \text{ \AA}$, $c = 14,45 \text{ \AA}$ y $\alpha = 96^\circ 50'$, lo que indica que existen dos capas estructurales básicas o unidades tipo caolinita apiladas según el eje cristalográfico c , por celdilla unidad.

La nacrita, se distingue cristalográficamente de la caolinita y de la dickita por la dirección e importancia del desplazamiento de sus láminas estructurales en las direcciones de los tres ejes cristalográficos. Las dimensiones de su celdilla unidad son: $a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 8,96 \text{ \AA}$, $c = 43 \text{ \AA}$ y $\alpha = 90^\circ 20'$, Hendricks (30). La celdilla unidad está constituida por seis capas estructurales básicas, como las de la caolinita, apiladas según el eje cristalográfico c .

Alofana

La alofana es un silicoaluminato hidratado amorfo. En general se usa este término para todas las mezclas amorfas de sílice, alúmina y agua con pequeñas cantidades de bases. La razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es variable, aunque normalmente oscila entre 1 y 2.

Estudios detallados de difracción y microscopía electrónica han descubierto la existencia de una ordenación primaria en los agregados de alofana y una

distribución de partículas no al azar que evidencian un cierto estado cristalino.

Domine y Wada (31) indicaron que en la alofana del Japón, estudiada por ellos, el contenido de sílice y alúmina es considerablemente menor que el de la composición ideal de la caolinita pero que el contenido de hidrógeno es bastante mayor. Creen dichos autores que existe una transición química continua de halofana a haloisita y caolinita que puede considerarse como un proceso continuo de deshidroxilación y reorganización que trae como consecuencia la evolución de la especie primitiva acuosa hacia las otras de mayor cristalinidad.

Anauxita

La estructura de la anauxita ha sido objeto de considerable controversia, pero la sugerida por Hendricks (32) parece la más indicada. Según él, la anauxita consta de láminas de caolinita entre las que se intercalan al azar unidades compuestas por una doble capa tetraédrica de sílice. En las unidades dobles de sílice los tetraedros de cada capa apuntan hacia el centro de la unidad y comparten, además, un oxígeno (fig. 5).

La distribución de carga es la siguiente:

6 O ⁼	12 ⁻	
4 Si ⁴⁺	16 ⁺	
4 O ⁼	8 ⁻	(Plano común a ambas capas tetraédricas)
4 Si ⁴⁺	16 ⁺	
6 O ⁼	12 ⁻	

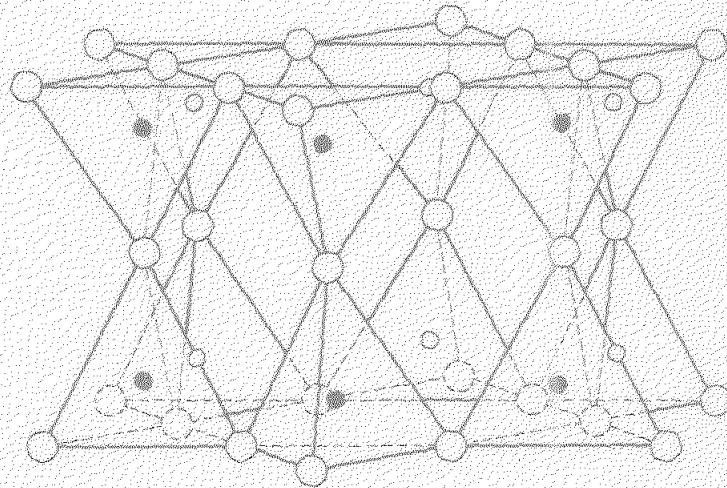


Fig. 5.- Estructura de la doble capa de sílice de la estructura de la anauxita (según Hendricks (32)).

Las dimensiones y características de la doble capa de sílice son aproximadamente iguales a las de la caolinita por lo que es posible una intercalación de láminas de anauxita entre las de caolinita sin cambio apreciable de las características de difracción. En la anauxita se sabe que varía la razón molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo cual se puede explicar por variaciones en la secuencia de intercalación de las láminas formadas por las capas dobles de sílice.

3. IDEAS GENERALES SOBRE LA EROSION DE LAS ROCAS

La formación de minerales arcillosos tiene lugar por un proceso de erosión química de rocas silicatadas y en especial de silicoaluminatos, en condiciones particulares de pH, temperatura, humedad, etc.

En conjunto se trata de un fenómeno muy complejo constituido por una serie de procesos interrelacionados. La mayor responsabilidad corresponde a la lenta y continuada acción hidrolítica del agua líquida. La naturaleza del material o materiales resultantes depende de la roca originaria y de las condiciones químicas existentes: acidez, percolación, temperatura, lavado o presencia de bases, etc.

A continuación se enumeran los distintos procesos y agentes que pueden considerarse implicados en la formación de la arcilla:

- 1º Agentes inorgánicos u orgánicos que aportan energía necesaria para el proceso de génesis.
- 2º Transición estado sólido-solución, por la acción erosiva del agua líquida.
- 3º Precipitación y recristalización in situ. Precipitación remota.

La reacción con el agua del suelo abarca un conjunto de procesos entre los que pueden mencionarse :

- a) Hidratación
- b) Hidrólisis
- c) Oxidación
- d) Carbonatación
- e) Acción de ácidos minerales
- f) Acción de ácidos orgánicos y fluidos
- g) Presencia de soluciones salinas
- h) Disolución y emigración de sustancias
- i) Quelación
- j) Cambio iónico.

Los procesos de formación de la arcilla pueden ser inorgánicos u orgánicos; esto es, la energía que conduce a la formación de la arcilla puede ser suministrada por reacciones inorgánicas individualmente consideradas, o por la contribución de los organismos vivientes (comunmente plantas), o de fluidos derivados de ellos. El estudio de estos procesos puede abordarse de acuerdo con los tipos de reacciones implicadas en los mismos, tales como hidrólisis y cambio iónico, o según la naturaleza del agente de reacción dominante, agua, oxígeno, dióxido de carbono, ácidos minerales, álcalis, soluciones salinas, ácidos orgánicos, fluidos, agentes de quelación, etc. La formación de la arcilla puede seguirse por medio de reacciones en estado sólido y por disoluciones

químicas.

Por conveniencia, nos referiremos en primer lugar a las transformaciones que acompañan a la reacción de un silicato común, tal como el feldespato, con el agua. La transformación incluye simultánea e inevitablemente (a causa de la composición y propiedades del agua), hidrólisis, disolución, hidratación y oxidación. El potencial de oxidación del agua viene condicionado, además, por la presión parcial del O_2 en la atmósfera (incluyendo la atmósfera del suelo) donde se produce la transformación en arcilla. También el CO_2 está presente en la disolución en concentración que depende de la presión parcial del mismo en el medio externo, por lo que, la hidrólisis va por lo general acompañada de procesos de oxidación y carbonatación.

La reacción de descomposición es principalmente una reacción de hidrólisis y transferencia de iones y afecta, en principio, a algunas zonas o dominios de iones de la superficie. Sin embargo, cuando los enlaces se debilitan, se separan de la superficie pequeños grupos de iones, con lo que el mismo proceso puede continuar y proseguir hacia el interior del mineral (Frederickson (33)). Los cationes de gran tamaño se movilizan y separan fácilmente de la red. Subsiguientemente, los grupos SiO_4 y AlO_4 de la estructura de los feldespatos son atacados y pasan a la disolución como óxidos hidratados.

Aunque la reacción de meteorización química solo necesita agua para verificarse y tiene lugar también en soluciones neutras o alcalinas, la velocidad de reacción aumenta en medio ácido. Los iones hidroxonio pueden ser suministrados por la disociación del agua, por

el ácido carbónico, por ácidos orgánicos y por otras posibles fuentes.

El pequeño tamaño y movilidad del ión hidroxonio facilita su penetración en la estructura accesible del feldespato, en especial allí donde se encuentran enlaces debilitados. Una de sus funciones es el desplazamiento de los cationes metálicos (Frederickson (33)). Estos cationes desplazados pueden ser adsorbidos en forma cambiante por la arcilla ya formada, pero lo más corriente es que en su mayor parte sean lixiviados por las aguas percolantes.

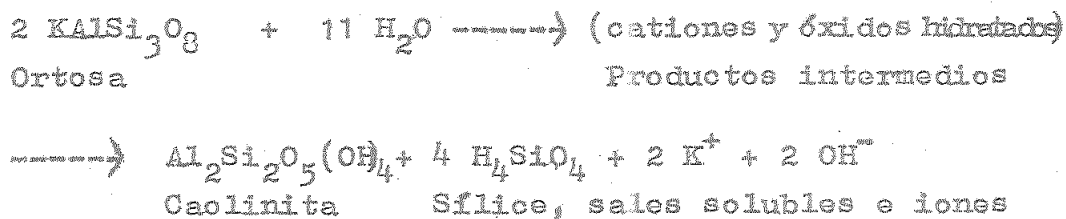
Cuando la sílice se separa de la red del feldespato se polimeriza, pudiéndose formar grandes agregados de calcedonia u ópalo, pero tales productos secundarios son raros en las arenas. Ordinariamente, en los suelos, la fracción arena se compone de cuarzo y otras partículas de minerales estables, originalmente presentes en las rocas, que han resistido el ataque de la meteorización química. Si la sílice separada del feldespato no participa en la síntesis de la arcilla, es llevada a la disolución como SiO_4H_4 (Krauskoff (34)) no disociado o puede precipitar como partículas coloidales más o menos amorfas.

La conducta del aluminio liberado y de los óxidos de hierro depende mucho de las condiciones de la erosión química. En condiciones tropicales de lavado intenso, y a pH neutro o alcalino, los óxidos hidratados permanecen libres después de depositados, mientras que la sílice se elimina del sistema dejando un producto residual rico en aluminio hidratado y óxidos de hierro llamado bauxita o laterita. Por el contrario, en un medio fuertemente ácido y en presencia de agentes orgá-

nicos de quelación procedentes de residuos de plantas, el aluminio y sobre todo el hierro se lavan preferentemente, pudiendo haber un enriquecimiento relativo de sílice. Sin embargo, bajo condiciones moderadas de lavado y acidez, el aluminio y los óxidos de hierro pueden recombinarse con la sílice para formar minerales de la arcilla. La naturaleza de éstos dependerá de las proporciones relativas de dichos óxidos y de la concentración y naturaleza de otros iones presentes, calcio, magnesio, hidroxonio, etc.

Así, en la Naturaleza, la descomposición o erosión química de las rocas y la síntesis de productos diversos son procesos continuos e incluso simultáneos, y los materiales de partida y los productos finales son de ordinario extremadamente heterogéneos.

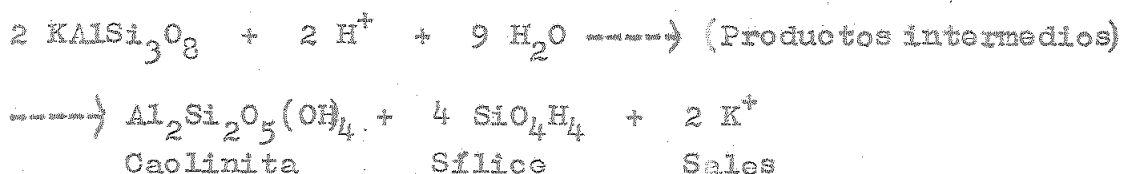
A la luz de las consideraciones antes expuestas la alteración del feldespato-potásico a caolinita se puede representar por la ecuación siguiente (Yaalon (35)) :



Esta reacción indica que la erosión química del silicato es esencialmente una reacción de hidrólisis. La alcalinidad de la solución resultante aumenta a medida que transcurre el proceso.

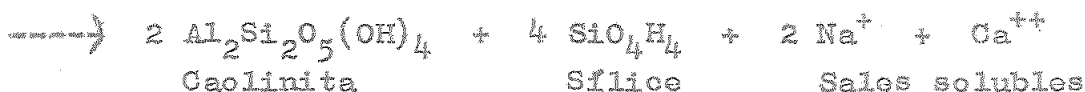
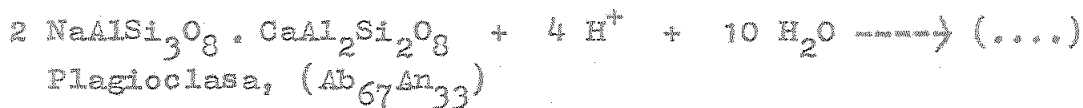
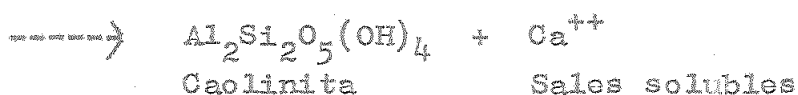
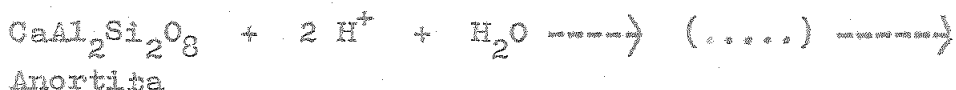
La reacción siguiente esquematiza el papel del ión hidroxonio en el ataque de la red cristalina del fel-

despato :



Ambas reacciones ponen de manifiesto la gran cantidad de agua necesaria en el proceso de erosión química en el que además de arcilla (caolinita) se pueden formar otros productos tales como sales solubles y sílice, lo cual está de acuerdo con lo observado por Keller (36).

Reacciones similares a las anteriores pueden escribirse para representar aproximadamente la erosión química de otros minerales de la familia de los feldspatos, por ejemplo :

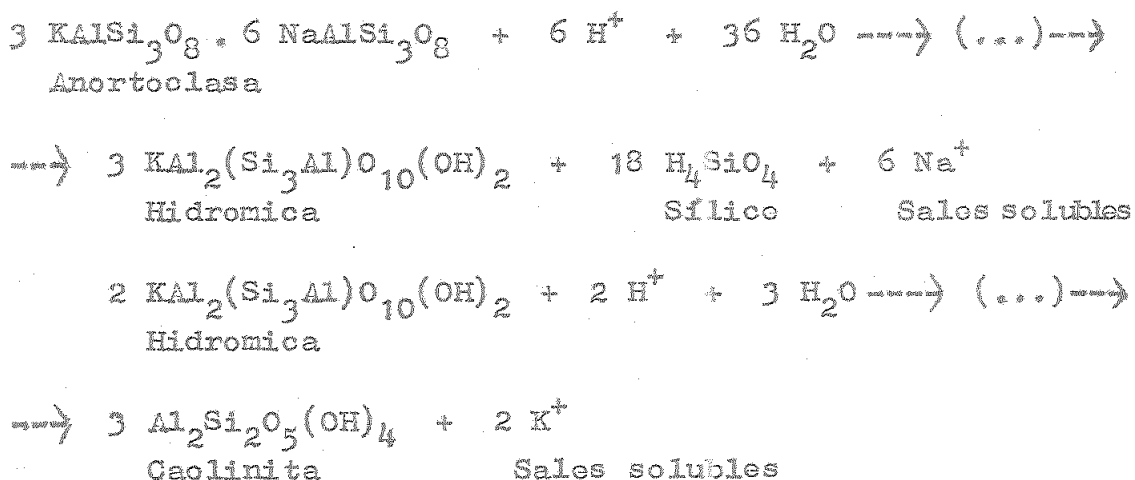


En la anortita la razón Al/Si es similar a la de la caolinita, por lo que si toda la sílice se engloba en la arcilla no se forma sílice libre. Cuando se tienen plagioclasas como mineral de partida la cantidad de

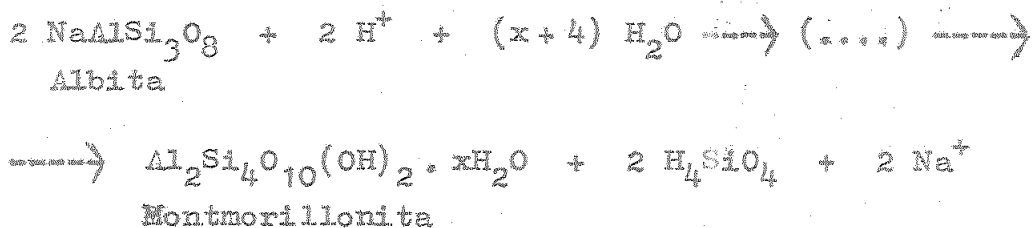
sílice y sales solubles depende de la composición exacta del mineral.

Además de los minerales del grupo del caolín, pueden ser también productos posibles de la erosión química de los feldespatos puros la beidellita (Montmorillonita) y la illita (hidromica). La presencia de cationes que han sido separados de la red del feldespato es de gran importancia ya que sirven como iones cambiables e interlaminares.

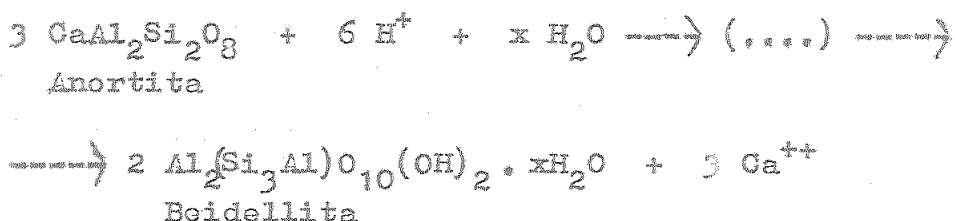
Las hidromicas se han obtenido en el laboratorio bajo condiciones de meteorización acelerada (Norton, (37)) y también se han identificado como un estado intermedio entre la descomposición de los feldespatos alcalinos y la formación de caolinita (Sand, (38)). Esquemáticamente la reacción puede describirse así:



Si se representa la montmorillonita esquemáticamente por la fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, prescindiendo de las sustituciones en la red y de los iones cambiables, se puede escribir la reacción de formación de montmorillonita como sigue:



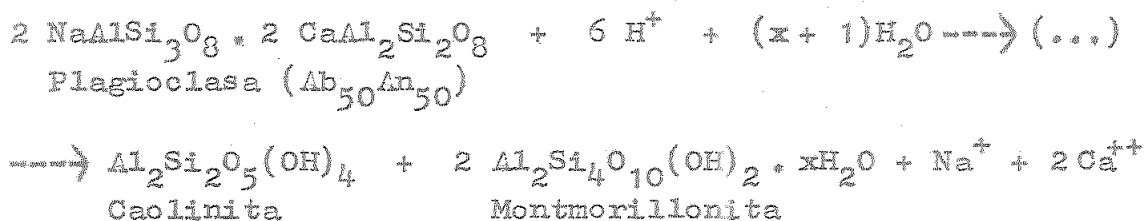
Con la anortita como material de partida habría un exceso de aluminio sobre la sílice. Si se tiene en cuenta la sustitución en la capa de sílice, se obtiene:



Pueden escribirse reacciones similares partiendo de plagioclasas.

La montmorillonita se ha sintetizado con éxito en el laboratorio a partir de albita, transformación que se ha observado asimismo en la naturaleza.

Aunque se ha considerado que los silicatos del grupo de la montmorillonita se forman en condiciones diferentes o antitéticas a las que conducen a la caolinita (Keller, (39)), ambos minerales se han encontrado asociados en suelos. Se podría escribir esta reacción usando plagioclasa como material de partida:



Sin embargo, lo común es que la montmorillonita y otros minerales con red de tres capas necesiten además la presencia de magnesio o hierro para la sustitución parcial de silicio o aluminio en la red cristalina.

Pueden escribirse reacciones esquemáticas similares a las anteriores tomando como punto de partida minerales de composición conocida. En todo caso tales reacciones deben tomarse siempre como representaciones simplificadas del proceso químico completo de erosión química de las rocas, en el que de hecho confluyen fenómenos muy diversos con arreglo a la naturaleza del material de partida y a las condiciones existentes, acidez, temperatura, clase y concentración de iones presentes, etc.

Las reacciones de meteorización global son espontáneas e irreversibles en las condiciones de temperatura que prevalecen en la superficie de la tierra y los cálculos termodinámicos indican que van acompañadas por una disminución de energía libre.

4. IDEAS GENERALES SOBRE LA ALTERACION HIDROTERMAL DE LAS ROCAS

Se ha observado desde hace mucho tiempo que las arcillas de origen hidrotermal se encuentran frecuentemente en forma de aureolas en torno a los depósitos metalíferos. Tales productos de alteración se presentan también asociados a fuentes termales y geysers, en vesículas de rocas ígneas y en fracturas. Los vapores y

aguas termaltes que transportan iones metálicos en solución tales como oro, plata, estaño, cobre, cinc, plomo y aniones tales como sulfuro, fluoruro, cloruro, sulfato, polisulfuros, arseniuros y antimoniuros, procedentes de magmas enfriados, se mueven hacia arriba y hacia los lados, a presión, a través de la roca que rodea a los conductos de salida. La disminución de la temperatura de las disoluciones y la reacción con las rocas circundantes causa la deposición de los metales transportados y origina la formación de arcillas. Estas pueden formarse sin mineralización, pero lo común es que los dos procesos estén interrelacionados.

Los principios fisicoquímicos básicos que se aplican a la formación de arcillas de origen hidrotermal no difieren mucho de los que rigen la erosión meteórica, pero existen algunas diferencias ambientales que modifican el proceso cuantitativamente y que se enumeran a continuación:

- 1) La temperatura de las disoluciones es relativamente alta.
- 2) Abundan los compuestos volátiles (gases y vapores).
- 3) La proporción de sulfuros, cloruros, sulfatos, fluoruros, arseniuros y antimoniuros puede sobrepasar a la de dióxido de carbono.
- 4) Los productos de alteración son transportados en disolución fuera de la zona de máxima alteración e impregnan las rocas circundantes.
- 5) El pH de las disoluciones puede cambiar sensiblemente desde ácido a alcalino, debido a reacciones de hidrólisis.

- 6) La alteración supergena puede superponerse con la hidrotermal.

La naturaleza de los minerales formados durante la alteración hidrotermal depende de la composición de la roca madre (especialmente si ésta contiene ortosa, plagioclasa o mica), de la naturaleza de las soluciones (que incluye su pH) y de la temperatura que prevalece durante la alteración. Ya que estos factores pueden ser interdependientes, e incluso variar de un yacimiento a otro, no puede establecerse una secuencia de alteración aplicable a todos los sistemas de acción hidrotermal.

En la génesis de los minerales de alteración hidrotermal juega un papel muy importante el metasomatismo del hidrógeno. Este fenómeno consiste en un ataque de los minerales de la roca por el ión H^+ (en realidad en forma de ión hidroxonio), que, a causa de su pequeño tamaño y gran movilidad, desplaza a cationes tales como hierro, magnesio, calcio, potasio, aluminio, sodio y silicio. Los nuevos minerales formados contienen mayor cantidad de agua determinable analíticamente.

A la alteración hipógena es corriente que se superponga una alteración superficial que se extiende solo hasta la capa freática. Determinados estudios (40) prueban que el principal agente de alteración superficial es el ácido sulfúrico y no el dióxido o trióxido de azufre que se presentan en las aguas termales. El ácido sulfúrico se forma a partir del sulfhídrico disuelto a presión en las aguas termales de las profundidades y que se va escapando de ellas a medida que se aproximan a la superficie, en cuyas inmediaciones se encuentran con un medio oxidante. La reacción global es :

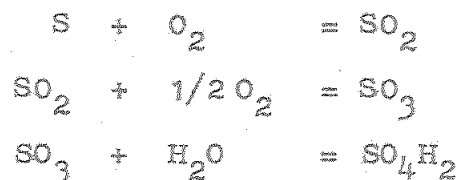


que puede ocurrir a través de reacciones intermedias, una de las cuales,



explica la presencia de azufre nativo en depósitos superficiales.

Las reacciones subsiguientes pueden ser:



Como han indicado algunos autores (41), aunque el sulfhídrico se oxida rápidamente a azufre, la oxidación posterior requiere altas temperaturas, la acción catalítica de metales nobles o ambas cosas. Estudios de bacterias de suelos en algunas áreas termales de alteración superficial han puesto en evidencia la presencia de miembros del género Thiobacillus (42), que catalizan la oxidación del sulfhídrico y azufre a ácido sulfúrico.

El Thiobacillus produce o trióxido de azufre, que se disuelve en el agua procedente del vapor condensado, en la de lluvia o en la de fusión de las nieves o, lo que es más probable, ácido sulfúrico directamente. El ácido sulfúrico diluido percola hacia abajo y hacia los lados, pero siempre cerca de la superficie, reaccionando con los minerales inestables situados por encima o inmediatamente debajo del nivel freático. La altera-

ción termina con la neutralización del ácido. Se vé, pues, que la alteración superficial asociada a la hidrotermal hipógena se efectúa más bien por un fluido descendente que por uno ascendente.

Como en el proceso de meteorización química, ya descrito, la reacción química predominante en la alteración hidrotermal es la de hidrólisis y lavado de bases. El efecto del pH parece ser el dominante en las reacciones de hidrólisis ya que sin suficientes protones disponibles para entrar en la estructura del mineral y perturbar el equilibrio de cargas dentro del mismo, la mayoría de las reacciones de hidrólisis son extremadamente lentas. Después del pH, la temperatura es el factor más importante para vencer la energía de activación de la reacción y acelerar la velocidad de la misma.

Algunos depósitos superficiales asociados a actividad hidrotermal muestran también una zonación similar a la hipógena, debida al metasomatismo del hidrógeno.

En todas las reacciones de alteración en que intervienen ácidos, la naturaleza de éstos es de menor importancia que la cantidad de protones disponibles para la reacción, si bien los aniones de los ácidos pueden ejercer también su influencia sobre la reacción de alteración, según su facilidad de formación de complejos con determinados elementos de las rocas, lo que es de gran importancia en el caso del hierro,

La conducta del hierro, una vez que ha sido separado del mineral sometido al ataque ácido, es diferente en un medio hidrotermal y en un medio de alteración meteorica. Durante la alteración hidrotermal el hierro disuel

to se difunde, de nuevo, bajo los efectos de un gradiente de concentración, hacia el centro del conducto que su ministra el fluido caliente. Mucho hierro disuelto probablemente entra en el conducto y es llevado hacia arriba bajo los efectos de un gradiente de presión. Pero parte del hierro reacciona con los iones sulfuro del líquido hidrotermal para formar pirita, que se presenta corrientemente en forma de venillas en la roca adyacente al conducto por el que circulan los fluidos hidrotermales.

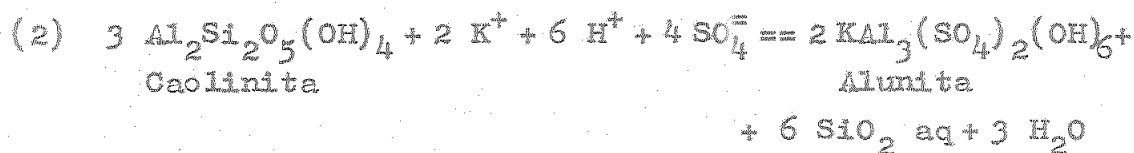
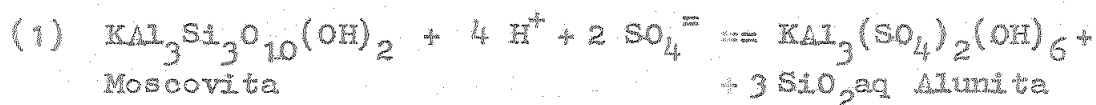
Durante la alteración meteórica el hierro separado por la acción del agua de lluvia precipita casi inmediatamente como hidróxido férrico debido a que el pH no es lo suficientemente bajo para mantener en disolución cantidades apreciables de Fe^{++} o Fe^{+++} . Donde la pluviosidad es adecuada y bien distribuida, según las estaciones, se desarrolla una abundante vegetación que cubre la superficie del suelo de una capa orgánica. El agua de lluvia que percola a través de este material orgánico es capaz de quelatar el hierro y eliminarlo del suelo. Esta es la conducta del hierro separado de las rocas en las regiones más templadas.

El hierro separado por alteración superficial en áreas hidrotermales participa en un ciclo geoquímico que reúne características de ambientes meteóricos e hidrotermales. Como el hierro disuelto se mueve en la superficie horizontalmente, a medida que se aleja de la fuente productora de ácido sulfúrico, se eleva el pH debido a la reacción con la roca fresca. A pH próximo a 4 precipita rápidamente hidróxido férrico. Nuevas cantidades de ácido moviéndose hacia afuera redisolven el hidróxido férrico y lo llevarán más lejos aún, pero re-

precipitará siempre cuando se eleve el pH. Por el contrario, el hierro en disolución que percola hacia abajo reacciona con los vapores de sulfhídrico ascendentes para formar cristales de pirita, generalmente restringidos a venillas.

En la zona de alteración supergena de los yacimientos hidrotermales es frecuente la presencia de alunita en asociación con otros minerales de alteración, pero es más común su asociación con caolinita, de acuerdo con observaciones geológicas en diversas áreas y con estudios de estabilidad realizados por Hemley y col. (43), (fig.6). La alunita se forma en un sistema rico en sulfatos bajo unas condiciones de alteración de fuerte metasomatismo de hidrógeno y además asociada con una fase que representa la completa eliminación de cationes alcalinos, como es la caolinita. La figura 6 muestra que se necesita solo una mínima actividad (o concentración) de ión hidrógeno para que la alunita pueda formarse junto con el feldospato-potásico o la mica-potásica a relativamente altas actividades de potasio o con caolinita a actividades de este elemento relativamente bajas.

Las reacciones de equilibrio representadas en la figura 6 pueden escribirse del modo siguiente:



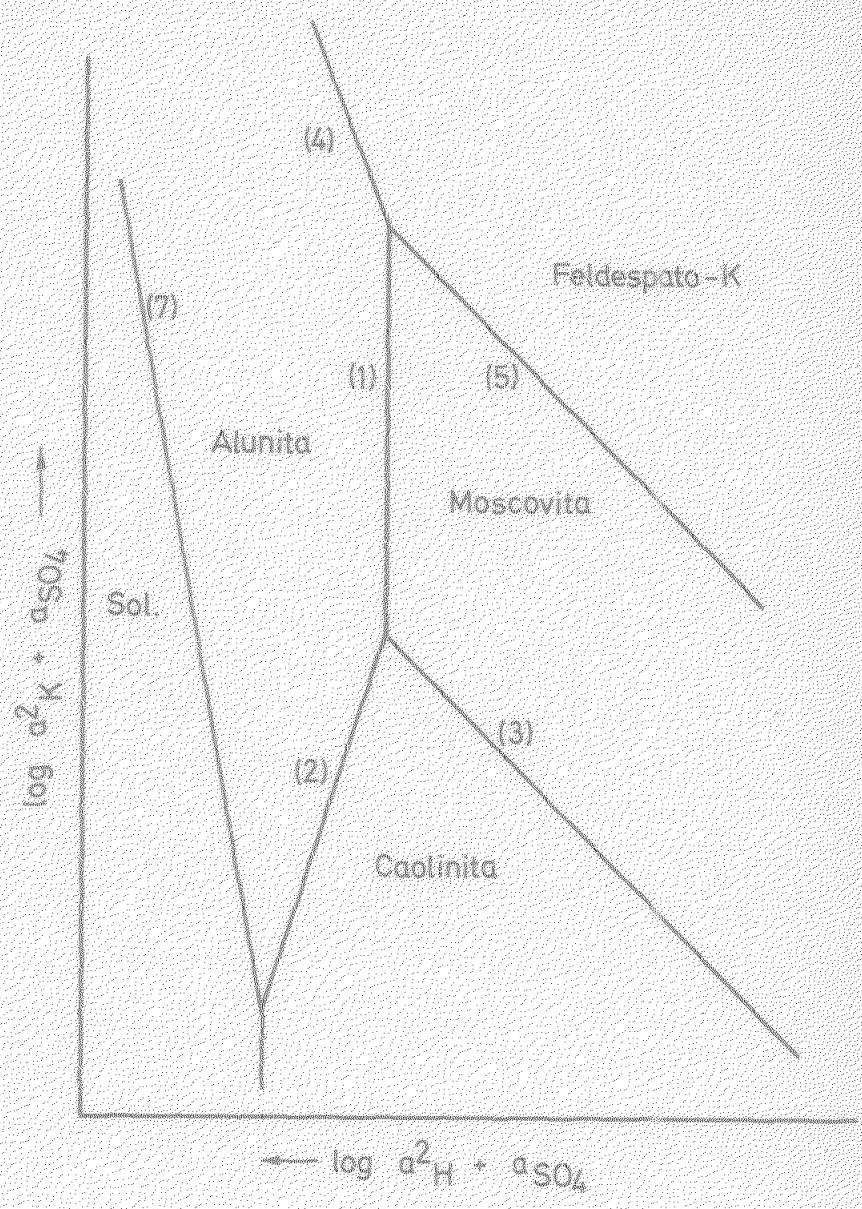
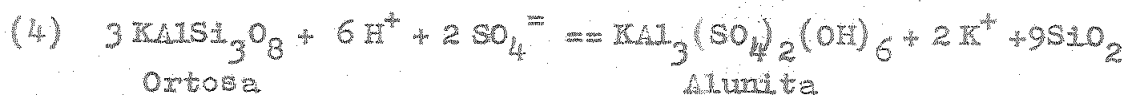


Fig. 6.- Relaciones de estabilidad de la alunita como función de las actividades del SO_4 , H_2 y K_2 (modificadas por Hemley y col. (43)). Los números entre paréntesis corresponden a las reacciones de equilibrio que se encuentran en la referencia original.



Las condiciones bajo las que las concentraciones de iones alcalinos pueden alcanzar valores lo suficientemente altos para estabilizar la alunita junto con otros minerales de alteración pueden naturalmente presentarse solo con carácter local en sistemas geológicos. Tales condiciones pueden existir sobre los bordes de más intensa alunitización. Estas áreas representarían micro sistemas de baja permeabilidad donde la migración de la solución no es lo suficientemente rápida para lavar y arrastrar los cationes básicos separados de la roca.

5. YACIMIENTOS METEORICOS DE CAOLIN

Antes de pasar a la descripción de las características de algunos yacimientos de caolín de origen meteórico, conviene hacer algunas consideraciones acerca de la génesis de la caolinita. Como se verá, siendo fundamentalmente la reacción de formación de caolinita un proceso de hidrólisis, algunas de las afirmaciones que se hagan a continuación tendrán puntos en común con

los que se mencionarán al tratar de las características generales de la erosión química.

La formación de caolinita requiere una elevada razón Al/Si y alto contenido de ión hidrógeno y pH bajo, de 4,5 a 2,5 (44) (45).

En relación con el medio geológico estos factores se dan en la alteración de una roca madre tipo silicato aluminico, bajo intensas condiciones de lavado. En resumen, esto requiere un medio y clima en que el calcio, magnesio, hierro, sodio y potasio sean eliminados libremente y los iones H^+ sean suministrados por ácidos o por la disociación del agua.

El hierro puede ser desplazado del sistema por oxidación a Fe_2O_3 , relativamente insoluble, como se ve en los suelos caoliniticos rojos, o por reducción (desde el punto de vista geológico) a sulfuro ferroso, relativamente insoluble, que se presenta corrientemente en las caolinitas "fire clays". Así, aunque un medio oxidante se asocia con la caolinización-y verdaderamente esto es lo más usual- el factor importante en lo que al hierro se refiere en el proceso de caolinización es la separación del sistema reaccionante, proceso que puede ser también afectado por las condiciones geológicas reductoras.

Una razón relativamente alta de aluminio respecto al silicio, que se pone de manifiesto en la composición de la caolinita y en su síntesis (44), puede provenir de la presencia de una roca madre de alto contenido en aluminio, o de la adición de iones de este elemento o presentarse por sucesiva liberación de sílice. En agua pura, por debajo de un pH 8, la sílice es bastante más soluble que la alúmina, por lo que un lavado intenso

de un silicato ocasionará un enriquecimiento de alúmina. En cuanto al efecto del sodio y del potasio en la separación de la sílice, conviene indicar que la sílice se prepara industrialmente en forma de vidrio soluble sódico y potásico y en solución coloidal (Ludox) estabilizada por bajas concentraciones de metales alcalinos, lo cual indica que la presencia de los mismos puede favorecer la permanencia de la sílice en disolución. Además, el enriquecimiento del aluminio respecto al silicio es probable que ocurra en rocas con alto contenido en sodio y potasio, pero bajo en calcio y magnesio. Por otra parte, las disoluciones concentradas de vidrio soluble flocculan con la adición de soluciones concentradas de calcio y magnesio. Estos efectos se interpretan geológicamente admitiendo que los feldespatos potásico y sódico (y feldespatoides) probablemente perderían sílice por disolución (y se enriquecerían en aluminio), más fácilmente que los silicatos de calcio y magnesio y que, por lo tanto, las rocas graníticas se caolinizarían, probablemente, con mayor facilidad que las máficas o las de calcio-magnesio, lo cual está de acuerdo con lo observado en la naturaleza.

La presencia de ácidos durante el proceso de formación de arcilla, ya sea el carbónico, orgánicos, de raíces de plantas o minerales, suministra iones hidrógeno en mayor cantidad que el agua y acelera el proceso de hidrólisis y expulsión de cationes metálicos (además de aluminio y silicio), a los que sustituye dicho ión efectuándose así la caolinización. Los ácidos no son, sin embargo, absolutamente necesarios para la formación de caolinita, con tal que los cationes metálicos puedan ser liberados e introducidos los iones hidrógeno como han demostrado diversos investigadores (46),

(47) y (48).

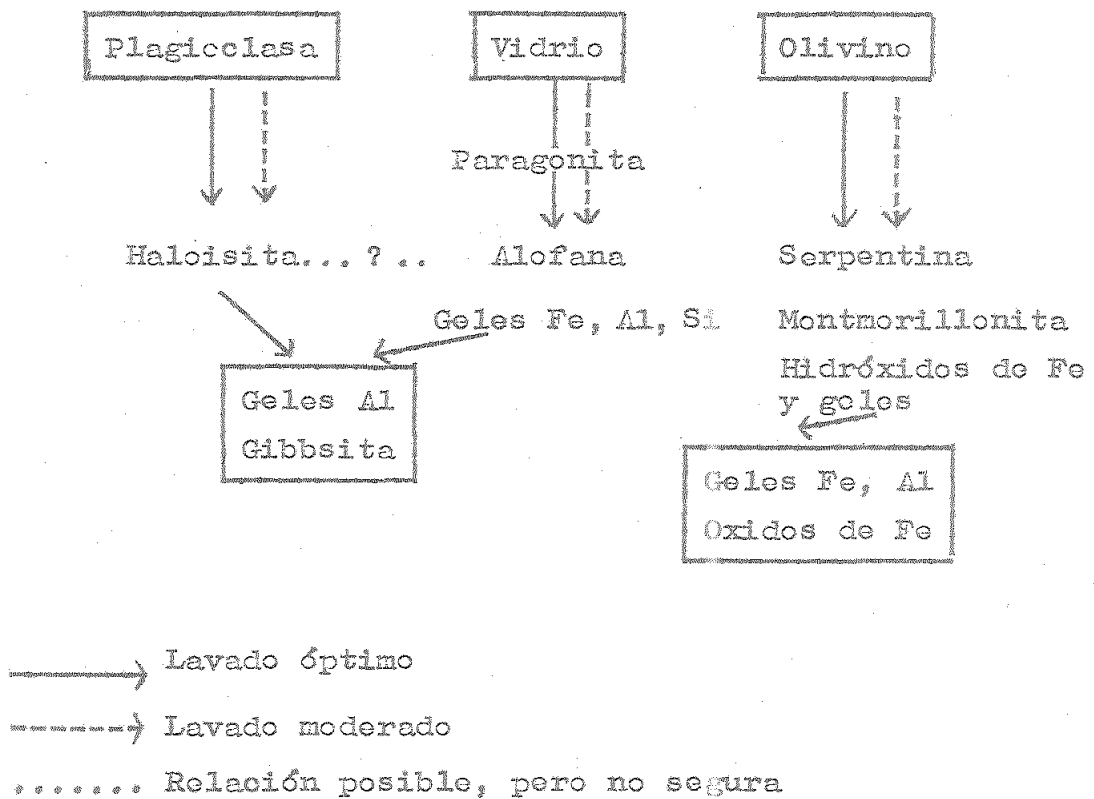
La importancia del drenaje para la formación de caolinita se pone de manifiesto por las observaciones de Mohr y Van Baren (49), que hallaron una laterita y una montmorillonita formadas a corta distancia una de otra, que procedían de la misma roca madre y se encontraban en las mismas condiciones geológicas, excepto que el sitio de la laterita estaba sometido a un drenaje muy intenso, mientras que el de la montmorillonita estaba mal drenado con lo que la sílice y los iones metálicos no se eliminaban del medio.

Las islas Hawaii (50) constituyen un excelente laboratorio para estudiar la meteorización tropical de rocas ígneas básicas y la formación de minerales arcillosos, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio y geles. Las fluctuaciones en pluviosidad y las variaciones en topografía, composición, textura y edad de las rocas hacen posible evaluar la importancia relativa de las variables implicadas en el proceso de meteorización.

La meteorización en las islas Hawaii es fundamentalmente un proceso de desilicificación. La sílice, junto con las bases pasa a disolución y es conducida al mar, mientras que los silicatos primarios se convierten en arcilla (haloisita abundante, alofana y nontronita), y por último en óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y titanio. La hidratación de los vidrios volcánicos produce gran cantidad de geles, sobre todo en áreas húmedas, aunque en algunos lugares se secan y originan óxidos e hidróxidos similares, como productos finales. Localmente el proceso de desilicificación puede interrumpirse e incluso invertirse allí donde las condiciones de sequedad,

o la variación en la composición y textura de la roca impiden el ataque del agua de lluvia y el lavado de los productos disueltos.

La figura adjunta resume los cambios observados en la meteorización del feldespato, vidrio y olivino de las rocas madres.



El lavado continuo durante suficiente tiempo produce geles y óxidos de aluminio y hierro como productos finales. La abundancia y duración de los productos intermedios varía con el carácter local de las rocas y del clima. Los minerales magnésicos se encuentran corrientemente en áreas secas y la gibsita sólo en regiones de pluviosidad moderada o alta. La halosita se presen-

ta en ambas áreas, ya que representa el primer estado de la alteración del feldespato y es el último estado intermedio cristalino que retiene su sílice. La caolinita no se ha observado como producto de meteorización, debido, probablemente, a que sus progenitores, la moscovita y la mica de grano fino formadas a partir del feldespato potásico no abundan en las islas.

La gibsita puede formarse de tres modos en Hawaii: 1) por pérdida de sílice de la haloisita, 2) por deshidratación de geles de aluminio y de hierro-aluminio, 3) por precipitación a partir de soluciones ricas en aluminio.

Los geles desempeñan un papel muy importante en el esquema de meteorización. Un detallado estudio prueba que el material amorfo se produce también como un paso intermedio en el cambio de haloisita a gibsita.

Las provincias de Blue Ridge y Piedmont, de la región de los Montes Apalaches, al SE de los Estados Unidos, contienen numerosos depósitos de caolines primarios. Estos caolines primarios se presentan como productos de alteración in situ de pegmatitas y rocas graníticas. La arcilla de estos yacimientos se compone de una mezcla de haloisita hidratada y caolinita. Sand (38), que estudió detalladamente el origen de estos caolines, cree que la alteración es una consecuencia de la meteorización y presenta como prueba la transición de los caolines a la roca madre a medida que aumenta la profundidad. En cuanto a la asociación haloisita-caolinita, se cree que se han formado independientemente ya que no hay ninguna prueba de transición entre ellas. Según él, todos los tipos de feldespato se pueden alterar directamente a haloisita hidratada, pero en ocasiones pueden originar

caolinita, siempre a partir de una fase intermedia de mica. El factor más significativo en la transformación parece ser la efectividad del lavado, cuando el lavado no separa rápidamente las bases del feldespato, se forman micas y después caolinita. La mica siempre se altera a caolinita independientemente de la intensidad del lavado. En la transformación feldespato-haloisita, Sand presupone una fase intermedia de gel que probablemente incluye alofana.

De Vore (51) sugiere un interesante mecanismo por el cual la reorganización de los átomos expuestos sobre una superficie irregular de feldespato podría dar mica o minerales de la arcilla. Esencialmente se trata de una transformación de un sólido, el feldespato alcalino, en otro sólido, mica cristalina o arcilla, sin pasar por un estado intermedio de gel.

De todo lo anteriormente expuesto se pueden considerar dos posibles mecanismos para la génesis de los minerales del caolín, bien a través de una fase micácea, bien por destrucción completa del feldespato y neoformación a partir de sílice y alúmina.

Son muchos los autores que han descrito toda una serie de pasos de esta neoformación desde el comienzo de la precipitación hasta la formación del cristal de caolinita. En general, todos ellos están de acuerdo en que la transformación se verifica según la secuencia sugerida por Tamura y Jackson (54), representada por:

Feldespato potásico ----> Alofana ----> Haloisita ---->
 -----> Caolinita

La transformación del feldespato potásico en alofana se realiza mediante hidrólisis y precipitación del gel alofánico. Normalmente se admite también (53) (54), (55), (56), (57) que entre la haloisita y la caolinita existen varios pasos sucesivos con arreglo a la siguiente ordenación relativa:

Haloisita mal cristalizada ----> Haloisita bien cristalizada ----> Metahaloisita ----> Caolinita desordenada ----> Caolinita ordenada.

En el caso de las plagioclasas sódicas y sodocálcicas las transformaciones a minerales del caolín han sido muy discutidas. Bates (58) y Hay (59) han propuesto para alguno de los casos que estudiaron, una transformación directa a haloisita con pseudomorfosis de haloisita y gibsita, según plagioclasas.

Para Aguilar Tomás (60) y Galán y Martín Valdi (61), las plagioclasas se alteran a caolinita y además son más lábiles ante la meteorización química que los feldespatos potásicos, desapareciendo en primer lugar por hidrólisis.

La idea de hacer intervenir la acción de las aguas estancadas en la génesis del caolín es de origen alemán y ha sido desarrollada por Stahl (62). Este investigador había notado en numerosas regiones la presencia de capas de turba, de lignito, e incluso de carbón cubriendo los yacimientos de caolín. Había supuesto que las aguas estancadas, pobres en oxígeno, ricas en dióxido de carbono y en materias húmicas y susceptibles de favorecer la formación de turba o de lignito, habían caolinizado las rocas subyacentes. Este mismo origen se atribuye al caolín encontrado en el subsuelo de una turbera

de Mazagón (Huelva) (63), estudiado en nuestro laboratorio.

También, durante algunas décadas se creyó que los depósitos de caolín de Austria habían sido el resultado de la alteración de rocas ricas en feldespato bajo la influencia de capas de turba que los cubrían, probablemente al final del Oligoceno. Esta teoría se apoyaba, además en la presencia de trazas de lignito del Mioceno inferior, en la proximidad de algunos depósitos. Actualmente, aunque se discute el papel de los elementos tectónicos, zonas y líneas de falla, como zonas de ascenso de agentes hidrotermales, o como creadoras de zonas de debilidad adecuadas para la caolinización, se considera (64) que el principal agente de caolinización es la influencia del dióxido de carbono y de las aguas percolantes, junto con las condiciones climáticas.

Los yacimientos de caolín de Ghana se originaron por meteorización de pegmatitas (depósitos de Abadzi y Saltpon) y filitas (depósito de Kibi). Los dos primeros depósitos están en plena selva tropical y el último en una depresión situada en la cima de un "inselberg" (monte isla). En los dos casos se considera que los agentes de caolinización son el dióxido de carbono y los ácidos húmicos originados por la descomposición de la materia vegetal. De las investigaciones realizadas (65) en estos yacimientos se deducen las siguientes relaciones entre la caolinización y el lavado del hierro (deferri-tización):

Cubierta	Agente	pH	Caolinización	Desferritización
Pantano	Acidos húmicos > CO ₂	3 - 3,5 Reducción Fe ³⁺ - Fe ²⁺ comp. más solubles	Ligera	Pronunciada
Selva tropical	CO ₂ > Acidos húmicos	4 - 5	Pronunciada	Ligera en tierras ba jas. Pro- nunciada en los in selberg.

Los materiales volcánicos, como todos los demás, están expuestos a las alteraciones meteóricas, pero los materiales piroclásticos, como son las cenizas y las tobas, tienen cualidades suplementarias que los hacen particularmente vulnerables: son permeables y vítreos. Las alteraciones serán, pues, rápidas y continuas. Sudo (66) observa, en Japón, que las alteraciones pueden transformar las cenizas volcánicas en montmorillonitas, pero que por alteración más prolongada se llega a haloisita. El estudio de esta caolinización a partir de cenizas vítreas volcánicas es muy interesante, pues demuestra que los vidrios pasan por una etapa desorganizada de tipo alofana.

Keller (67), (39) ha comprobado que los materiales volcánicos pueden evolucionar, a pH alcalino y en un

medio cerrado, a zeolitas y a montmorillonitas. Sometidos a una lixiviación ácida engendran caolinita y si el drenaje es continuo, se puede llegar a la alúmina.

Gastuche y De Kimpe (68) estudiaron la evolución de las cineritas del volcán Nyamuragira en el Kivu septentrional (Congo). Alrededor del volcán la ceniza es gruesa, pero se hace más fina al aumentar la distancia. Para una misma duración, la alteración es más rápida para las cenizas finas que para las gruesas. A 20 Km del volcán, la ceniza gruesa da, a pH 7, un gel muy cargado y muy hidratado. A 50 Km del volcán, a pH 5, aparece una mezcla de caolinita y haloisita, mientras que a 75 Km la fracción fina está compuesta de caolinita desordenada. Estas etapas sucesivas muestran las evoluciones graduales que son posibles a partir de los mismos productos vítreos volcánicos.

6. YACIMIENTOS HIDROTERMALES DE CAOLIN

Los yacimientos de caolín hidrotermales son el resultado de la transformación en masa de rocas cristalinas, metamórficas y volcánicas bajo la influencia de fluidos hidrotermales profundos. Se oponen totalmente, desde el punto de vista genético, a los caolines de alteración meteórica y a los sedimentarios.

Los grandes yacimientos de caolín franceses han sido estudiados por Nicolás (69). El de Guisriff

(Finisterre) (70) presenta la particularidad de estar cubierto por una capa de turba. Podría pensarse en la hipótesis de Stahl (62) y atribuir la caolinización a las aguas descendentes cargadas de ácidos húmicos procedentes de la turbera, pero diversas observaciones sobre el terreno permiten desechar este origen. El yacimiento se presenta en una cubeta rodeada de colinas poco elevadas. En el fondo de la depresión se registra la siguiente sucesión descendente: turba, arena, guijarros de cuarzo rodado y caolín. Sin embargo, bordeando la cubeta, se observa que no hay nada más que caolín. Existe, pues, caolín, donde no hay turba y la arena y los granos de cuarzo han llegado rodando al fondo de la depresión. La turba se formó en este fondo porque el caolín había dejado ya impermeabilizadas las rocas subyacentes y permitió el estancamiento de las aguas. La turba no es aquí una causa de la caolinización sino una consecuencia de la misma y su formación es posterior a la del caolín. El caolín se formó a expensas de una granulita masiva y de una aplita de la misma composición. El conjunto de estas rocas está recorrido por una red muy abundante de filoncillos de cuarzo, de cuyo estudio se llega a la conclusión de que constituyen reliquias de actividades neumatolíticas e hidrotermales.

En otro trabajo (71) en el que incluye el yacimiento de Guisriff, el de Du Pas y el de Ploemeur y basándose en estudios realizados en otros yacimientos franceses, el autor llega a las siguientes conclusiones:

- 1) Los grandes yacimientos de caolín franceses, constituidos a expensas de macizos eruptivos, no se han originado por la acción de las aguas percolantes de la atmósfera o de los pantanos, sino por la de fluidos de origen profundo.

2) La presencia de estos fluidos se ha favorecido por la acción de movimientos tectónicos.

3) Las condiciones óptimas de caolinización parecen darse en la periferia de los macizos eruptivos, en contacto con esquistos. Estos sectores representan, en efecto, zonas de menor resistencia a la penetración de fluidos profundos post-magmáticos.

4) La temperatura a la que se formó el caolín parece comprendida entre 100° y 200° C y las soluciones caolinizantes pertenecen al dominio hidrotermal.

El de St. Austell (Cornouailles) es uno de los más importantes yacimientos de caolín de Gran Bretaña (72). Después de la primera consolidación del granito tuvo lugar un largo periodo de deformaciones, con apertura de fisuras e intrusiones de pegmatitas, apfilitas y felsitas, que tienen la misma composición que el granito. Después tuvo lugar una fase neumatolítica que originó tres formas de alteración: la turmalinización, la greisonización y la caolinización. Esta última supuso la formación de caolinita, sericita y cuarzo a expensas de los feldspatos.

Las islas del Japón son consideradas como una de las zonas más ricas en fuentes termales y áreas geotermales emparentadas con actividades volcánicas relativamente recientes. En aquellas áreas continúa todavía el lavado y alteración de las rocas superficiales y de las subyacentes. Las aguas superficiales que percolaron a una profundidad de varios cientos de metros, al mezclarse con los fluidos juveniles ascendentes se convirtieron en aguas termales ácidas que reaccionaron con las rocas volcánicas produciendo rocas alteradas que in-

cluyen arcillas caoliníticas.

Iwao (73) estudió la distribución zonal de las masas volcánicas alteradas, las asociaciones minerales y la migración de los componentes químicos en las masas alteradas. De sus observaciones y estudios se deduce que las arcillas caoliníticas están situadas entre zonas de alunita y montmorillonita.

Keller (74) describe una haloisita- $2H_2O$, derivada de una roca perlitica vítrea, cerca de Etzatlán (oeste de Guadalajara, Méjico). Asocia la arcilla a actividad hidrotermal y distintos tratamientos de la arcilla con acetato potásico y etilenglicol le llevan a suponer que el mineral arcilloso original fué la endellita (haloisita- $4H_2O$) y dá el nombre de endellitización al proceso de formación de endellita, anterior a su deshidratación.

Keller y Hanson (75) estudian un yacimiento de S. Luis de Potosí (Méjico). El caolín se formó por un proceso hidrotermal a partir de una riolita porfírica. Los cambios debidos a la alteración pueden resumirse en los siguientes: 1) movilización, segregación y oxidación del hierro; 2) montmorillonitización; 3) caolinización, pérdida de metales alcalinos y extensa redistribución de sílice. Como producto final resulta una mezcla de caolinita y haloisita.

Otro yacimiento de origen hidrotermal, también situado en Méjico, es el de S. Andrés (Michoacan), estudiado por Kesler (76). La roca madre es riolítica y se caoliniza mediante la acción de aguas calientes sulfurosas y vapores emitidos por fumarolas y geysers.

La presencia de alunita en los dos depósitos antes citados se relaciona con las soluciones hidrotermales ricas en SO_4H_2 y se cree que su formación fué simultánea con la caolinización.

El descubrimiento, en Méjico, de un yacimiento de flint-clay formado por caolinita bien cristalizada, originada por alteración hidrotermal de rocas sedimentarias (un calcoesquisto arcilloso), añade otra variedad genética y consecuentemente nuevas reacciones geoquímicas a los yacimientos previamente estudiados por Hanson y Koller (77). Estos mismos investigadores junto con otros (78) estudian la secuencia de alteración hidrotermal de una roca volcánica a endellita tubular, pasando por una fase amorfa intermedia.

El area termal de Wairakei está situada en la zona volcánica de la parte central de la Isla Norte (Nueva Zelanda) y se caracteriza por la presencia de fumarolas y fuentes termales. El examen petrográfico pone de manifiesto que en Wairakei los reactivos hidrotermales han alterado y están alterando todavía las areniscas y piroclásticas, pero no las rocas sedimentarias arcillosas intercaladas que son impermeables.

Steiner (79) estudió la distribución de los distintos tipos de alteración hidrotermal en aquella zona, de las cuales la más interesante es la denominada por él zona de lixiviación sulfúrica. Esta zona superficial se caracteriza por la presencia de minerales secundarios tales como caolinita, ópalo y alunita. Esta asociación presupone la intervención de soluciones sulfúricas; es más, todavía en los tiempos actuales sigue escapando el SH_2 por algunos conductos. Las soluciones sulfúricas formadas por la oxidación de los vapores de SH_2 por el O_2

son transportadas por el agua meteórica descendente. Del hecho de que la roca más alterada esté cerca de la superficie y que con la profundidad aparezcan algunos elementos inestables en medio sulfúrico (p.e. siderita), se deduce que hubo un cambio en las condiciones químicas del medio. Este cambio se debió a soluciones hidrotermales ascendentes alcalinas que neutralizaron gradualmente las soluciones ácidas descendentes. La naturaleza alcalina de las soluciones hidrotermales se pone de manifiesto por un fuerte metasomatismo de potasio en la zona más inferior que origina la transformación de plagioclasa en adularia.

Steamboat Spring, Nevada, localidad rica en fuentes termales activas, ilustra claramente la dependencia genérica de ciertos depósitos de caolín respecto a las actividades termales. Determinados estudios (40), indican que el principal agente de alteración superficial es el SO_4H_2 , que se forma a partir del SH_2 que se desprende del agua caliente y que se oxida bajo la acción de las bacterias tio-oxidantes que viven cerca de la superficie. El ácido se disuelve en el agua de lluvia o en el vapor de agua condensado y percola hacia abajo destruyendo los silicatos primarios dejando en la superficie residuos silíceos y debajo de ellos una capa de caolín y alunita, aunque por encima de la capa freática.

Los flancos de los filones metalíferos hidrotermales están a menudo rellenos de rocas que se han alterado a materiales arcillosos. Estos fenómenos han sido estudiados por los metalogenistas. Lindgreen (80), Lovering (81), (82) y Kerr (83), han realizado las siguientes observaciones:

La disposición zonal de alteración más común en los granitos y rocas afines es según Lovering:

- 1 - La vena propiamente dicha.
- 2 - La envuelta silícica, que está constituida predominantemente por cuarzo, con o sin ortosa y sericita.
- 3 - La zona sericitizada, en la que la roca se transforma en sericita, pero con apreciables proporciones de cuarzo hipógeno e indicios de caolín.
- 4 - Una zona de alteración propiamente arcillosa con un límite bastante brusco. Esta zona comprende arcillas con alto contenido en alúmina, como la caolinita y dickita, asociadas, según los lugares, con rutilo, leucoxeno, alunita, etc.
- 5 - Una zona de montmorillonita-beidellita, que se acentúa a medida que se separa del filón mineralizante y a medida que disminuye la intensidad de la alteración.
- 6 - Una franja rica en alofana, es decir, en geles silícicos, acompañada de clorita, epidota, montmorillonita, sericita, etc.

Bonorino (84) encuentra seis modelos de alteración hidrotermal en el cinturón mineral de Front Range, Colorado. Se disponen desde el tipo más elemental con una única zona de hidromica, hasta el más complicado constituido por cuatro zonas, que en orden de proximidad a la vena son las siguientes: hidromicas, ortoclasa, caolinita y montmorillonita. En este último modelo se han reconocido, en algunos lugares, dos subdivisiones, según que la hidromica situada en la zona más interna sea substituida total o parcialmente por minerales interestratificados.

El origen de estos complejos esquemas se atribuye a frentes químicos que se desarrollaron cuando los

fluidos emigraron del conducto de salida. Los fluidos que originaron la alteración se cree que eran gaseosos y que procedían del conjunto de fluidos hidrotermales por destilación fraccionada.

7. CAOLINES ESPAÑOLES

España ocupa actualmente el octavo lugar entre los productores mundiales de caolín. También es uno de los primeros exportadores, ya que las calidades de muchos de sus yacimientos (Lugo, La Coruña, Valencia, Cuenca, etc.) puede competir en el mercado internacional con las europeas (Corneall, Bohemia, Moravia, Sajonia, Silosia, Limoges, etc.) o con las norteamericanas de Georgia y Carolina del Norte.

Dada la importancia del caolín en España, se explica que se hayan publicado muchos trabajos (González García y col. (85), Hoyos de Castro y González García (86), Aleixandre Ferrandis y García Verduch (87), Aleixandre Ferrandis y González Peña (88), Alvarez Estrada y González Peña (89), García Ramos y col. (90) (91)) sobre constitución y propiedades del mismo, que han contribuido no solo al mejor conocimiento de tal materia prima, de tanta importancia industrial, sino que han sentado las bases científicas para una explotación más racional de estos recursos.

Ha habido también muchos investigadores españoles (Hoyos de Castro y Delgado Martínez (92), López Agua

yo y col. (93)), entre otros, que han realizado estudios de génesis de algunos depósitos de caolín, si bien, el primer estudio genético general de algunos de los yacimientos de caolín más importantes en España fué realizado por Martín Vivaldi (94). Posteriormente Galán Huertas y Martín Vivaldi (2) y Galán Huertas y Espinosa de los Monteros (95) extendieron los estudios sobre génesis de caolines a la casi totalidad de los yacimientos conocidos hasta entonces en España, que clasificaron en tres grupos :

- Grupo A.- Depósitos de ambiente sedimentario
- Grupo B.- Depósitos de ambiente hidrotermal
- Grupo C.- Depósitos de ambiente meteórico,

También, de acuerdo con la edad, bien sea de los sedimentos, de la caolinización o de la roca madre y teniendo en cuenta además la naturaleza de esta última, distinguen los dos investigadores (95) anteriormente citados, diversos tipos dentro de cada grupo. Todavía se pueden establecer subtipos en algunos yacimientos en relación específica con la facies sedimentaria, la clase de roca endógena, el proceso genético secundario sobre impuesto al principal, etc.

7.1 GRUPO A.- CAOLINES SEDIMENTARIOS

Tipo Cordillera Ibérica

Son depósitos cretácicos sedimentarios de carácter continental, formados a partir de los materiales originados durante etapas biorexistásicas sobre rocas ácidas

hercínicas y prehercínicas. Se presentan como sedimentos arenosos, bien pertenecientes a la facies Wealdense (subtipo Wealdense) o a la facies Utrillas (subtipo Utrillas). La caolinización tuvo lugar fundamentalmente en el área madre, pero el proceso continuó en la cuenca de sedimentación, por lo que el caolín es sedimentario en cuanto que ha sido transportado y depositado como tal, y en parte es residual por haberse formado "in situ" en la cuenca.

Los porcentajes de fracción de $\phi < 20 \mu$ no exceden en general del 20 %, aunque en el subtipo Utrillas puede, a veces, llegar hasta un 35-40 %.

La composición química y mineralógica es muy similar en ambos subtipos, aunque en los caolines Utrillas la caolinita es más ordenada.

En el subtipo Wealdense se puede distinguir la variedad "Villar del Arzobispo" que se caracteriza por la ausencia general de feldespatos.

La variedad "Teruel" puede ser considerada dentro del subtipo Utrillas, al estar caracterizada por un tamaño más fino de partículas y por contener alofanas e hidróxidos de aluminio, llegando de este modo a constituir en algunas zonas del norte de Teruel (cuenca de Beceite) niveles bauxíticos.

Tipo Asturias

Todos los depósitos pertenecientes a este segundo tipo se encuentran en pizarras paleozoicas, ya en forma de niveles bien definidos, ya como extensas formaciones enriquecidas en caolinita por meteorización y a veces lo-

calmente por acción hidrotermal, gracias a fracturas.

El subtipo Sierra del Pedroso consiste en estratos de unos 70 cm de potencia, con gran continuidad (varios Km), interestratificados en cuarcitas armóricanas.

El caolín es sedimentario de medio marino, de escasa profundidad, a partir de materiales intensamente caolinizados por acción meteórica. Existen dos tipos de caolinita; la predominante es de grano muy pequeño, con mala cristalinidad y redondeada y la accesoria se presenta en grandes cristales bien formados y de gran cristalinidad. Esta última es probablemente neoformada en el depósito con intervención de materia orgánica. El aspecto físico es el de un flint clay, aunque por su origen y la cristalinidad de las caolinitas no lo es, al menos totalmente.

En el subtipo Sierra Morena se agrupan las formaciones pizarrosas paleozoicas (Ordovícicas, Silúricas o Devónicas) caolinizadas por meteorización.

El subtipo Córdoba muestra una variación con respecto al anterior, ya que se presenta en zonas fracturadas afectadas por fluidos hidrotermales. Aparece la paragénesis "caolinita-pirofilita-sericita" y es sensiblemente menor el contenido en óxidos de hierro.

En mayor o menor grado todos estos depósitos caoliníferos sedimentarios contienen caolinita formada por procesos residuales (meteorización y/o hidrotermalismo) que no ha sido transportada.

Tipo Pontevedra

Son depósitos sedimentarios, con un corto transporte, a veces por solifluxión, y cuyos materiales proceden de los cercanos macizos graníticos y neísicos hercínicos y prehercínicos alterados por meteorización e hidrotermalismo.

La edad de estos depósitos es Neógena y Cuaternaria, lo que unido a su falta de madurez y a la no bien definida secuencia rítmica de alternancia de niveles arenosos y limosos, les distinguen de los depósitos del tipo I, con los que presentan parecido genético. Se dan además muy lejanos, geográficamente, del tipo Cordillera Ibérica.

Las características mineralógicas son fundamentalmente las de los fire-clays o las de los ball-clay. El alto contenido en Al_2O_3 de algunos de los materiales naturales se debe a la presencia de gibsita y alofana.

7.2 GRUPO B.- HIDROTERMALES

Tipo Lage

Las rocas caolinizadas por procesos hidrotermales son granitos, gneises, pegmatitas, pórfidos y en general, rocas ácidas ígneas y metamórficas, normalmente hercínicas o prehercínicas. La edad de la caolinización, en los casos en que se ha podido determinar, es alpina. El caolín se encuentra "in situ" y en general, en los depósitos existe acción meteórica, con distintos grados de

intensidad.

Se pueden distinguir tres subtipos. En el denominado La Coruña, la roca madre es granítica o gneísi-
ca; en el subtipo Toledo, la roca es pegmática o por-
fídica y se encuentra altamente milonitizada y en el
subtipo Segovia, existe una interacción entre la caolini-
zación hidrotermal y meteórica que lo sitúan como lazo
de unión entre el tipo IV y el tipo V (meteórico).

Mineralógica y químicamente los subtipos La Co-
ruña y Toledo son semejantes, con caolinita ordenada y
haloisita como componentes principales y montmorillonita
y clorita como secundarios. Sin embargo, el subtipo Se-
govia es claramente un paso de transición entre los tipos
IV y V por lo que presenta mayores impurezas mineralógicas
y químicas y caolinita menos ordenada.

7.3 GRUPO C.- METEORICOS

Tipo Paraños

Se agrupan bajo este tipo los caolines origina-
dos residualmente por meteorización, que se encuentran
"in situ", desarrollados sobre rocas plutónicas y meta-
mórficas ácidas. El espesor de la caolinización no sue-
le exceder los 8 m.

La mineralogía esencial de estos caolines es :
caolinita medianamente ordenada, feldespatos, micas y
esmeclitas, con clorita y óxidos de hierro como secunda-
rios. Químicamente son grandes y a veces graves las im-
purezas detectadas.

Tipo Burela

Comprende los depósitos desarrollados, fundamentalmente por meteorización, sobre rocas volcánicas ácidas, actualmente "in situ" y con una probable caolinización previa por autometamorfismo a baja temperatura, sin genética con la deposición o inyección de las manifestaciones volcánicas. La edad de estas manifestaciones es normalmente Paleozoico antiguo (Cámbrico, Ordovícico y Silúrico).

El material caolinítico esencial de estos depósitos es la haloisita y su riqueza en el material bruto es excepcionalmente alta, siendo además su contenido en fracciones de $\phi < 20 \mu$ del orden del 50 %.

8. FORMACION DE CAOLINITA EN EL LABORATORIO

8.1 LOS ESTUDIOS DE GELES Y LAS SINTESIS DE FRIPIAT, GASTUCHE Y DE KIMPE

Los especialistas belgas han trabajado durante muchos años en el estudio de geles y sobre productos de alteración de rocas. La información que se recoge a continuación está tomada de los trabajos de Gastuche y col. (96) y de Gastuche y De Kimpe (68).

La coordinación del aluminio en los geles aluminio-silícicos

Un gel aluminico silícico se comporta como un cambiador de iones. La carga eléctrica negativa de estos geles depende del contenido en aluminio. En efecto, el aluminio es susceptible de sustituir al silicio en coordinación cuatro, lo que origina carga negativa. Esta sustitución de silicio por aluminio en los tetraedros está limitada por el hecho de que cada tetraedro de aluminio debe estar unido a cuatro tetraedros de silicio. Debido a esto, la carga negativa y la capacidad de cambio de base de un gel pasa por un máximo para la relación

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} = 0,3.$$

Cuando se sobrepasa este límite, se ocupan todas las posiciones tetraédricas disponibles para el aluminio en el gel y se hace posible la coordinación seis. De hecho, la hidrargilita, donde el aluminio está exacoordinado, aparece en geles convenientemente preparados, obtenidos a partir de soluciones de silicato y aluminato en las que el pH se rebajó a 8. Se puede deducir, pues, que el aumento de la cantidad de aluminio en un gel favorece la forma exacoordinada del aluminio.

Influencia del pH y de los electrolitos en la coordinación del aluminio

La carga negativa de un gel aluminio-silícico de composición constante aumenta con el pH de su formación. Esto viene a decir que el número de iones alumi-

nio tetracoordinados aumenta con el pH, o que los valores altos de pH favorecen la tetracoordinación del aluminio; y los bajos, su exacoordinación. A estos resultados se ha llegado:

- Por el estudio de la variación de la capacidad de cambio de bases (Fig. 7).
- Por el estudio, en función del pH, de la proporción de aluminio exacoordinado frente al contenido total de aluminio en los geles. Esta proporción se ha seguido por las variaciones del ángulo de fluorescencia K del aluminio, así como por el desplazamiento de las bandas de absorción infrarrojas correspondientes al enlace Si-O (Fripiat y col. (97)).

La presencia de un electrolito ajeno a la reacción acentúa la tetracoordinación del aluminio, lo cual se observa en la recta superior de la figura 7. Por el contrario, la eliminación total de iones por diálisis permite el desarrollo completo de la hexacoordinación y la síntesis de la hidrargilita (Herbellon y Gastuche (98)).

Estudios de envejecimiento de geles

El estudio de la evolución de los geles en el transcurso del tiempo muestra que el envejecimiento provoca una disminución de su superficie interna y de su carga eléctrica, lo que se ha podido seguir por medidas de capacidad de cambio de base y por medidas de superficie.

Gastuche y col. (96) interpretan estos resultados como efecto de la organización de geles. El microscopio electrónico permite apreciar estos cambios: mientras

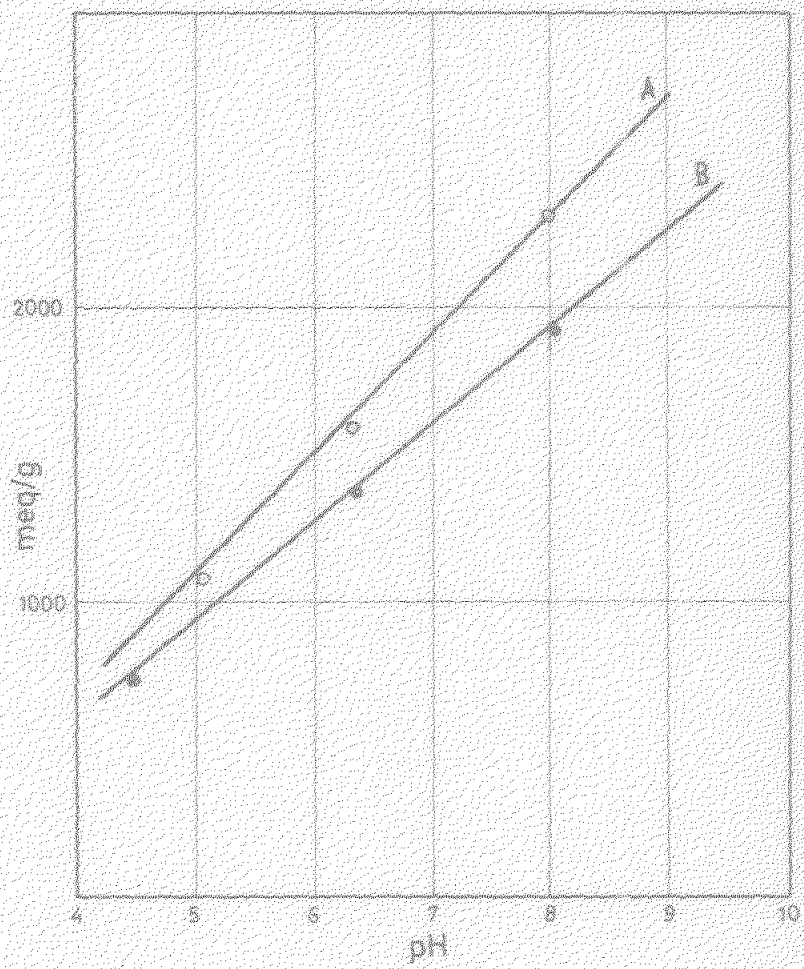
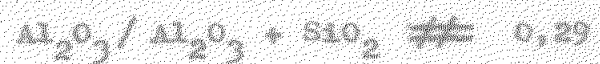


Fig. 7.- Variación de la capacidad de cambio de bases ($\mu\text{eq/g}$) de geles silicoaluminosos en función de su pH de formación.



A: Productos formados en medio saturado en ClNa.

B: Productos formados en ausencia de sales.

(según Fripiat, Gastuche y De Klerke (97)).

que los geles frescos muestran aglomeraciones en partículas finas los geles más evolucionados se organizan en placas. Además, la espectrografía infrarroja (Friedl, (99)) en la región de 8 a 11 μ muestra, al aumentar la frecuencia de la vibración Si-O, que aumenta la rigidez de la estructura. Los geles, al envejecer, se organizan en una estructura bidimensional con aumento de la rigidez de su esqueleto.

Gastuche y De Kimpe (68) observan la presencia de caolinita en sus estudios de geles preparados a pH 4,5-5, después de envejecidos. Esta cristalización corresponde a la estabilización de la estructura hexacoordinada del aluminio, mientras que a pH más elevado aparece una mica. Del mismo modo, estos investigadores han llegado a estabilizar un gel aluminico hexacoordinado a pH ácido. Añadiendo muy lentamente la sílice han obtenido a 43° cristales tubulares de caolinita, determinados por microdifracción electrónica.

Todas las observaciones se han realizado en las condiciones en que puede edificarse la red de hidrargilita o de gibsita (pH ácido, desaturación en cationes). Gastuche y col. (98) consideran que las estructuras se edifican a partir de gérmenes de gibsita o "pregibsita", en los que el aluminio está hexacoordinado. "En ausencia de condiciones favorables a la aparición de estos gérmenes, la polimerización de la sílice se efectuará en las tres direcciones del espacio y dará lugar a geles mixtos alúmino-silícicos.

La síntesis de la caolinita por Wey y Siffert

Alcalinizando soluciones saturadas en sílice monómera $\text{Si}(\text{OH})_4$ conteniendo Al^{3+} , o acidulando las que contienen $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, no precipitan más que geles amorfos, según observaciones de Wey y Siffert (100). Este fracaso se debe a la tendencia de los iones Al^{3+} y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ a tomar la coordinación 4 en vez de la 6, que es necesaria en la estructura de la caolinita, según se ha visto antes. Para resolver este problema, Siffert y Wey (101) sustituyen los iones anteriores por el anión complejo alúmino-oxálico $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ en que el aluminio está hexa coordinado. El exceso de oxalato se elimina bajo la forma de oxalato cálcico insoluble, a fin de rebajar el pH a 6,75 y no dejar más que el oxalato necesario para permitir la precipitación lenta del hidróxido a ese pH. Al cabo de tres semanas se recoge un precipitado. El diagrama de difracción de rayos X revela la existencia de un producto cristalino cuyas bandas corresponden a las reflexiones más intensas de una filita de dos capas. No hay trazas de hidróxido. La curva de análisis térmico diferencial presenta un efecto exotérmico a 950°, característico de una red de caolinita y un pico endotérmico a 400°, intermedio entre el de la hidrargilita y el del caolín. La composición química acusa un déficit de sílice, que revela la existencia de una capa de sílice tetraédrica incompleta. El microscopio electrónico muestra partículas de contorno regular y el diagrama de difracción electrónica revela una red pseudo-exagonal.

El producto sintetizado a partir de soluciones saturadas en sílice y de aluminio complejoado por el ión oxálico es una caolinita con la capa tetraédrica incom-

pleta. Los aniones capaces de formar complejos hexacoordinados con el aluminio se comportan como mineralizadores en la formación de la caolinita.

En investigaciones posteriores, estos mismos autores junto con Dennefeld (102), estudiaron la síntesis de la caolinita a partir de mezclas de gibsita y sílice y la influencia de la naturaleza de determinados ácidos orgánicos (oxálico, cítrico, tartárico y salicílico), y del tamaño de partículas de la gibsita en la temperatura a que transcurre la reacción.

Posteriormente, Siffert y Dennefeld (103) han efectuado un estudio parecido sobre el efecto de los ácidos minerales fuertes en la síntesis de caolinita a partir de mezclas de gibsita y sílice amorfa. Entre otras llegaron a la conclusión de que, en igualdad de condiciones, los ácidos minerales dan mejores resultados que los orgánicos. El mecanismo de formación de caolinita lo relacionan con la existencia de complejos intermedios formados por reacción entre el aluminio y el anión del ácido usado.

La Iglesia y Martín Vivaldi (48) consiguen sintetizar caolinita a partir de soluciones que contienen iones Al^{3+} , sílice monómera y ácidos fúlvicos, pero manteniendo la concentración de sílice monómera por debajo de su límite de solubilidad. La cristalización se produce mejor en disoluciones diluidas, pero en todos los casos se obtiene una fase amorfa que se transforma en caolinita suspendiendo el precipitado en una solución de ácidos fúlvicos y sometiénolo en autoclave a $132^{\circ} C$ y 2 atm. Esta síntesis se realiza con menos energía de activación a pH 4.

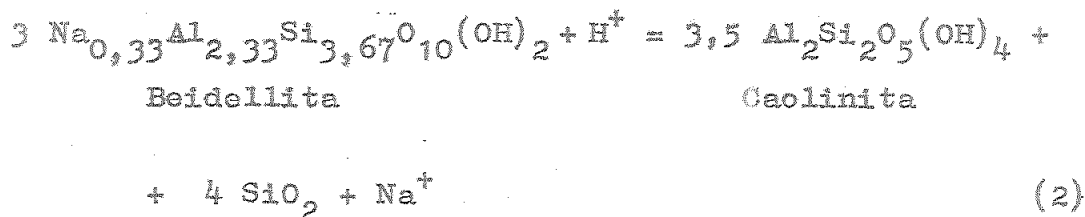
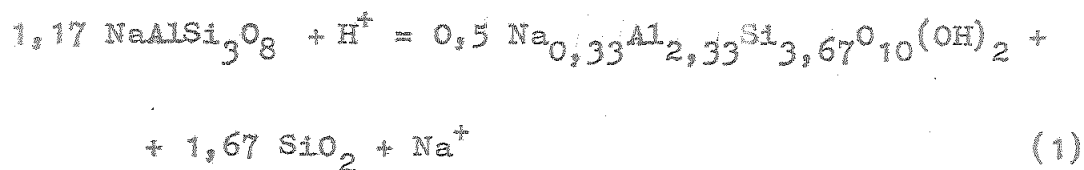
Es de interés el hecho de hacer intervenir los ácidos fúlvicos en la síntesis de la caolinita dada la conocida influencia de los ácidos orgánicos en la formación de la arcilla en la naturaleza.

Formación de caolinita por alteración de feldespatos

Se sabe que un silicato, tal como un feldespato, puede producir diversos materiales arcillosos durante la meteorización. Las arcillas formadas pueden ser de tres capas (tales como la montmorillonita), o de dos capas (como la caolinita). Del mismo modo, los minerales 2:1 se pueden alterar a 1:1. Se admite que en un medio ácido se obtienen preferentemente minerales 1:1, mientras que en medio alcalino se obtienen los 2:1. Finalmente, se pensó durante años que el hidrólisis de un feldespato se forman geles en torno a los granos del mineral y que los minerales secundarios derivan de estos geles, o bien de la reacción de ellos en disolución sin ninguna conexión directa con el feldespato original.

Durante los últimos quince años se realizaron investigaciones acerca de la disolución de feldespatos en soluciones acuosas ácidas, bajo condiciones medias de temperatura y presión. Estos estudios permitieron investigar los campos de estabilidad de diversos minerales secundarios bajo diferentes condiciones de temperatura de reacción.

En el caso de la albita $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlNa}$, p.e., Hemley y col. (104) sugirieron la siguiente reacción:



A esta ecuación se le puede aplicar la ley de acción de masas. Si la solución está saturada de sílice, la actividad de ésta puede considerarse constante, con lo cual se pueden escribir las siguientes relaciones:

$$\text{Na}^+ / \text{H}^+ = K_1, \text{ para la reacción (1)}$$

$$\text{Na}^+ / \text{H}^+ = K_2, \text{ para la reacción (2)}$$

Estas reacciones permiten predecir la formación de beidellita o caolinita, según los valores de la razón Na^+ / H^+ .

Lagache y col. (105) realizaron experiencias sobre disolución de albita a 200° en agua que contenía CO_2 disuelto. En el residuo sólido detectaron, por rayos X, una mezcla de boehmita y caolinita.

Investigaciones similares a la anterior realizadas por Oberlin y Tehoubar (106) condujeron también a la identificación de caolinita entre los productos formados.

Oberlin y Couty (107) creyeron oportuno repetir algunas de las experiencias anteriores, pero usando monocristales de albita y empleando técnicas de estudio de difracción de electrones y de microscopía electrónica. Observaron la aparición de un mineral insoluble, que identificaron como boehmita, sobre algunas zonas del plano (001) de la albita; la boehmita se presenta orientada epitaxialmente respecto a la albita. El mineral arcilloso aparece solo después de esta primera fase debido a la reacción entre el sólido formado y la sílice presente en la disolución. Sin embargo, la boehmita formada debe ser de baja cristalinidad para que sea capaz de reaccionar con la sílice. Observaron también que cuando la boehmita precipita sobre la superficie del feldespató adquiere la forma de fibras con una buena organización cristalina a lo largo del eje c (esto es, al eje de la fibra).

La alteración de esos monocristales en un gran volumen de líquido da solo una disolución muy diluida de sílice monómera. Debido a esto, las fibras de boehmita tienen tiempo suficiente de desarrollarse y producir bellos cristales tridimensionales, pero no se forma material arcilloso. Cuando, por el contrario, el agua pura se sustituye por una solución que contiene aproximadamente 100 p.p.m. de sílice monómera, en la que se sumerge el cristal de albita, aparecen fibras de boehmita, pero esta vez pobremente cristalina, que se ponen en contacto con la sílice tan pronto como se forma. Esta boehmita, rica en centros activos, reacciona con Si(OH)_4 para formar cantidades apreciables de caolinita. Finalmente, cuando en lugar de usar una disolución que contenga 100 p.p.m. de sílice se añade al autoclave una cierta cantidad de sílice amorfa, capaz de dar a la disolución una concentración más alta, no se

forma caolinita y en su lugar aparece beidellita (Oberlin y Teheubar (108)).

Parece, pues, que la formación de arcilla a partir de albita va siempre precedida por la aparición de boehmita ($AlOOH$), que puede convertirse en una arcilla 2:1 ó 1:1 solo cuando su cristalinidad es baja.

Parham (109) realizó experiencias de alteración hidrotermal sobre un feldespato potásico y sobre una plagioclasa, según la técnica experimental de Pedro (110). Al cabo de cierto tiempo observó la aparición de hojas sobre la superficie del feldespato potásico; estas hojas acabaron formando tubos que emergían con un cierto ángulo de la superficie del mineral. Supuso, basándose en su morfología (ya que no empleó la difracción de rayos X) que el producto de alteración era la haloisita o una forma primitiva de ella. Sobre el feldespato plagioclasa (An_{70}) se formaron también unas hojas que no cerraron en tubos sino que adquirieron aspecto de placas y que identificó como boehmita.

II. MATERIALES

Y

METODOS

EXPERIMENTALES

1. YACIMIENTOS Y MUESTRAS ESTUDIADAS

1.1 YACIMIENTO DE CERRO COLORADO (RIO TINTO)

1.1.1 Entorno geológico de la parte central de la provincia de Huelva y del área de Rio Tinto

Desde el punto de vista geológico toda la mitad occidental de la Península Ibérica pertenece al dominio Hercínico, exceptuando pequeñas cuencas continentales o litorales cuyo relleno ocurrió en el Neógeno y Cuaternario. Toda esta extensa zona atlántica se denomina Macizo Hespérico y se subdivide en regiones paralelas entre sí que corresponden a unidades alargadas en sentido NW-SE, normal a la dirección de los esfuerzos orogénicos. Tales regiones tienen, principalmente, un significado paleogeográfico, aunque sus aspectos petrológicos, estructurales y metalogénicos son también peculiares.

La más meridional de estas zonas es la Sur-Portuguesa, que limita al Norte con la vertiente de la Sierra

de Aracena, al Este con la Meseta y la flexión del Guadalquivir y al Sur con los terrenos neógenos que en su ve declive proporcionan el litoral de Huelva y El Algarve. Por el Norte, los contactos son anormales y por el Sur esos terrenos recientes la cubren a la manera de un "glacis" de gran extensión. Su estructura es anticlinal con pliegues comprimidos de vergencia al SW y S. Su núcleo lo constituye la faja volcánico-piritífera que desde Caveira a Aznalcóllar ha producido un conjunto de yacimientos importantes; así, los portugueses de Aljustrel, Louçal, Sao Domingo y los españoles de Tharsis y Río Tinto, entre otros.

Dada la gran importancia actual y futura de las mineralizaciones piritito-cupríferas y manganésíferas de la provincia de Huelva, se explica que se hayan efectuado muchas investigaciones, Gonzalo y Tarín (111), Rambaud (112), Desprez y Soler (113), conducentes a poner en evidencia los grandes rasgos litológicos, estratigráficos y estructurales de esta zona.

Los cuerpos mineralizados están estrechamente ligados a las manifestaciones de un vulcanismo fisural mixto caracterizado por la emisión de lavas básicas (en primer lugar) y ácidas y la aparición de una gran cantidad de tobas ácidas de granulometría variada.

Estas asociaciones que comienzan por lavas básicas (incluyendo espilitas), y terminan en lavas ácidas tipo riolítico, son muy frecuentes en las regiones orogénicas y se interpretan como indicios del comienzo y final, respectivamente, de la fase de plegamiento (114).

Se asocia la emisión de materiales básicos a un vulcanismo producido en el fondo del mar y en cuanto

al vulcanismo ácido se supone una extrusión en unos casos submarina (perlitas) y en otros subaérea (lapillis). La existencia de ignimbritas requiere un vulcanismo subaéreo.

El carácter submarino se confirma por la presencia de niveles de esquistos negros intercalados en las lavas y las tobas (niveles más espesos y más numerosos al Oeste), de jaspes con radiolarios y de pillow-lavas en ciertos puntos (raros) de la provincia.

La emisión de las lavas se ha efectuado, probablemente, por numerosas fisuras, lo que explica la ausencia de aparatos volcánicos. Estas fisuras están actualmente enmascaradas por la tectónica, que ha plegado el conjunto de las formaciones.

Las emisiones volcánicas tuvieron lugar sobre el reborde de una cuenca bastante importante, colmada más tarde por las fuertes acumulaciones esquisto-gresosas del Sur de la provincia, en un estado fisural precoz que precedió a los plegamientos hercinianos. Se puede, pues, situar su edad entre el final del Devónico y el comienzo del Carbonífero.

El vulcanismo ácido se hace más potente e importante en la región de Río Tinto y al Sur de Paymogo, en el límite con Portugal.

En toda la provincia de Huelva existen rocas ácidas interstratificadas con lavas básicas, pero en las dos áreas antes señaladas parece que las condiciones de diferenciación magmática han alcanzado términos de una mayor acidez, llegando a dar queratófidos cuarcíferos o verdaderas riolitas.

La actividad fumaroliana e hidrotermal aparece en toda la secuencia volcánica en periodos de tranquilidad eruptiva. En cualquier caso, es al final de dicha secuencia cuando las condiciones de formación de depósitos minerales piríticos pueden ser más favorables debido a una mayor continuidad de procesos, sin interrupciones bruscas que pueden suponerse en fases más activas del vulcanismo.

Rimbaud (112) describe someramente el esquema geológico de la zona central de la provincia de Huelva. El plano esquemático que se adjunta (fig. 8) tomado de su trabajo) solo representa una aproximación e interpretación de los afloramientos de rocas volcánicas como nivel separador del Carbonífero y Devónico.

Menciona en dicho esquema únicamente cuatro conjuntos litológicos diferentes: Carbonífero, complejo volcánico, Devónico, y, totalmente esquematizadas, las regiones metamórficas y graníticas.

Como resultado de una primera observación se puede deducir una variación muy notable en el espesor de las series volcánicas. El Devónico aparece en la parte central de los anticlinales, los cuales, en general, no están constituidos por un pliegue único, sino que están complicados por varias ondulaciones de nivel volcánico gufa y en muchos casos con fracturas inversas, cabalgamientos y pliegues volcados.

Puede observarse también una inflexión de los ejes anticlinales y sinclinales en la parte central entre Valverde del Camino y El Alosno. Esta inflexión puede seguirse en regiones más septentrionales en el Paleozóico Inferior. Los rumbos generales de pizarrosidad

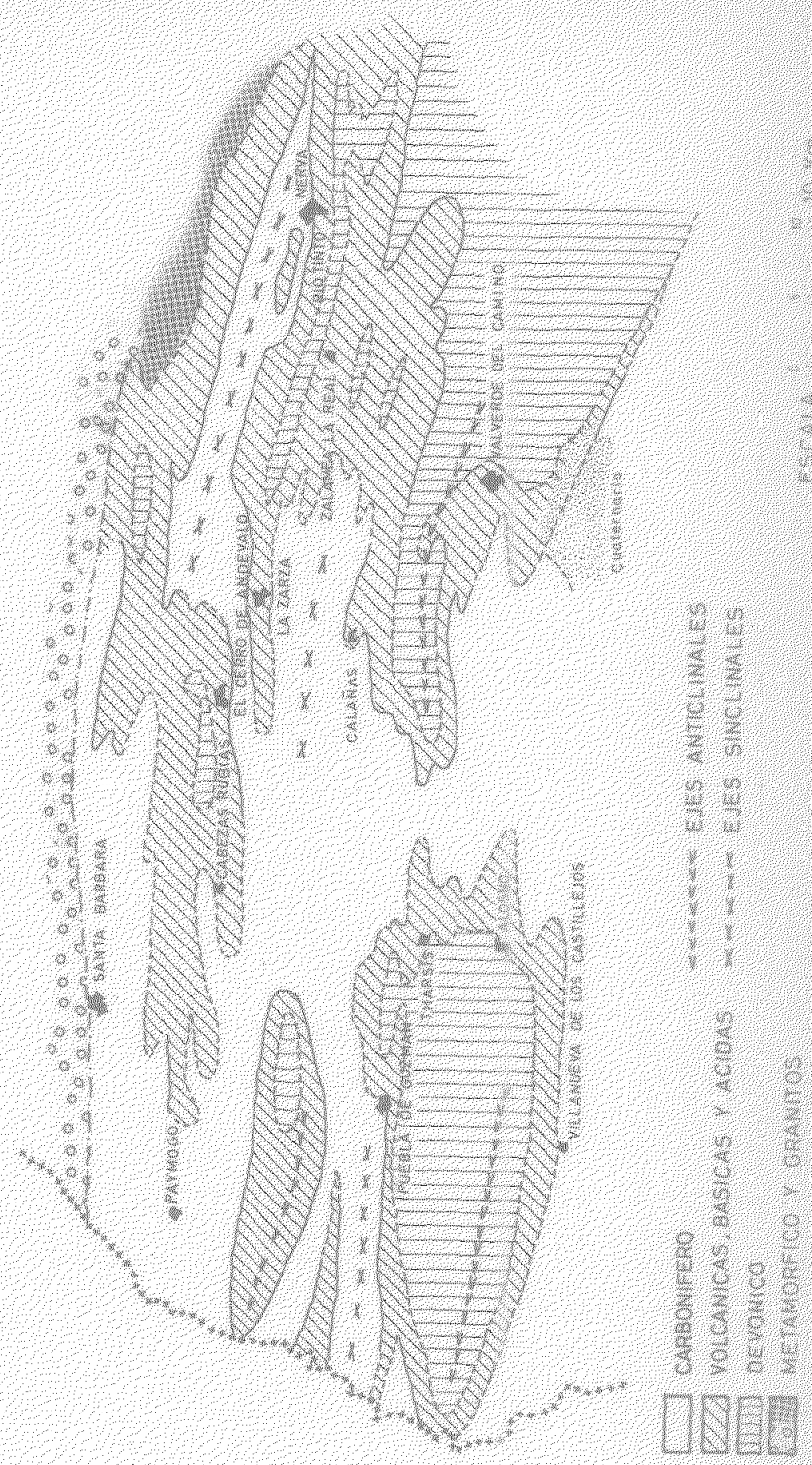


Fig. 8.- Mapa geológico de la zona central de la provincia de Huelva (F. Rambaut (112)).

y ejes de pliegues en el tercio oriental se aproximan a N. 75° O, pasan a casi E-O en el tercio central y vuelven al rumbo anterior en el occidental, desplazándose al Norte aún más en las mismas corridas que se prolongan por Portugal hacia el NO.

Como regla general, puede decirse que los pliegues en la mitad Norte son mucho más acusados que en la mitad Sur, en donde, aunque la pizarrosidad sigue presente, las formas de los planos de estratificación suelen ser suaves y en amplias combaduras.

En el esquema citado no se representan fracturas, ya que a dicha escala serían de imposible realización.

Concretándonos al área de Río Tinto, objeto de este trabajo (fig. 9), nos remitimos de nuevo al estudio de Rambaud, que abarca el conocimiento de la zona, su petrología y mineralizaciones.

La periferia del anticlinal de Río Tinto suele presentar una banda de rocas piroclásticas ácidas de escasa potencia y que llega a desaparecer en algunos lugares, mientras que la parte central del mismo está formada por una roca particularmente interesante, tanto desde el punto de vista de la investigación como por el valor de su mineralización aprovechable; se trata de una roca de tipo riolítico, según análisis de muestras no mineralizadas. Dentro de esta masa suelen presentarse inclusiones de materiales más finos, tobas apizarradas e incluso pizarras, aunque lo más frecuente son las estructuras brechíticas en fragmentos que oscilan desde un centímetro hasta más de diez, siendo los más frecuentes del orden de 2-3 cm. Los fragmentos están formados de pór-

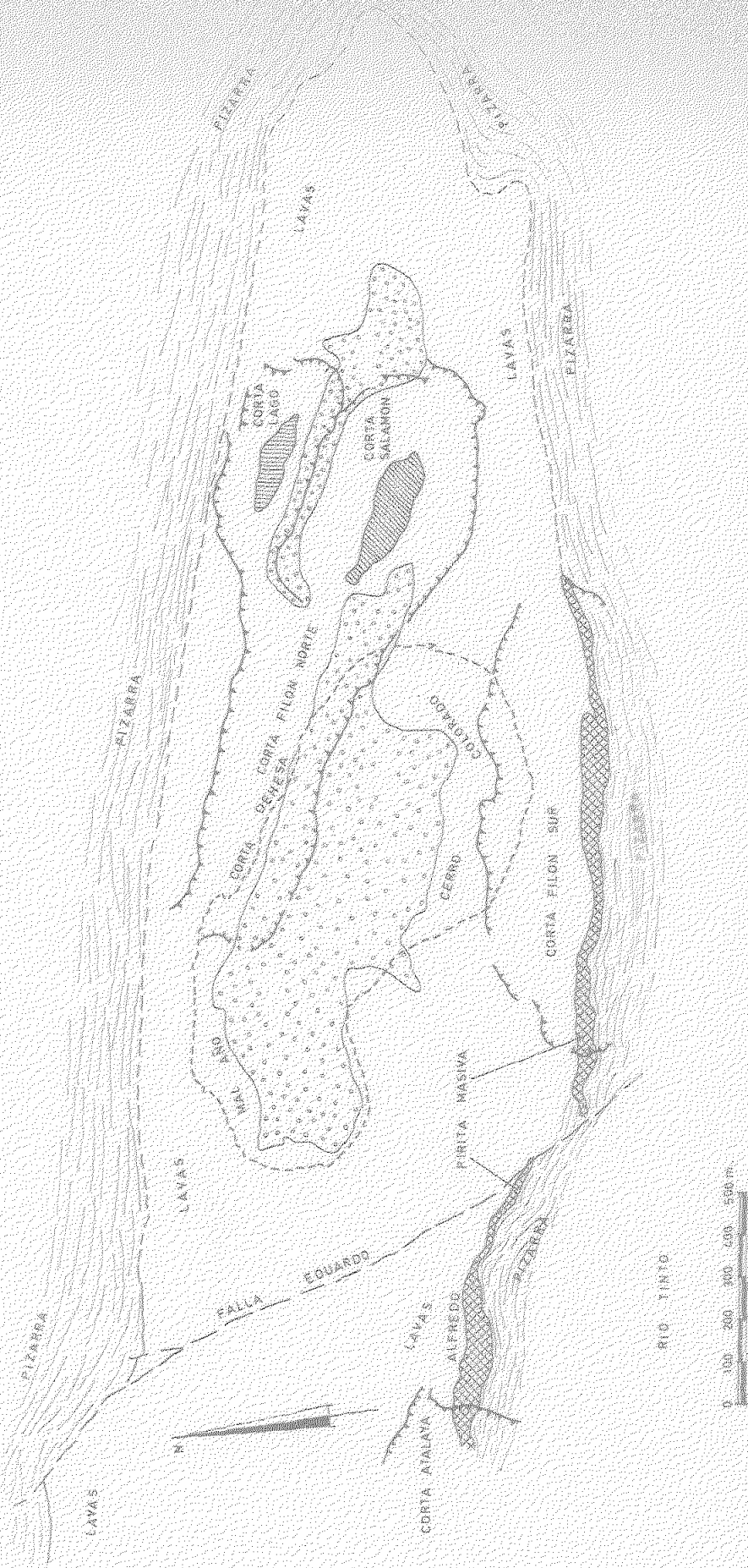


Fig. 9.- Mapa geológico del anticlinal y Zona de Río Tinto (F. Rambaud (112)).

fido clorítico, irregulares y angulosos, cementados por una matriz más silícea pero del mismo tipo que el resto.

El corazón del anticlinal de Río Tinto, que forma el Cerro Colorado se perforó por más de 22,000 m de sondeo que se ha estudiado cuidadosamente por Rambaud (112).

Posteriormente, Pryor y col. (115), realizaron una intensa campaña de muestreo que ha contribuido un poco más al esclarecimiento de las peculiares características geológicas y estructurales de dicho Cerro.

Establecen estos autores la siguiente serie (de techo a muro) en el área de Río Tinto:

- Pizarras del Carbonífero Inferior, ocasionalmente con cuarcitas.
- Depósitos lenticulares fumarólicos y solfatáricos (marinos).
- Lavas riolíticas y sedimentos tobáceos (principalmente marinos).
- Pizarras intercaladas, areniscas tobáceas y tobas gruesas (marinas).
- Coladas espiliticas y tobas básicas (marinas).
- Pizarras del Devónico Superior con cuarcitas.

Las lavas ácidas muestran ordinariamente texturas típicas de brechas congeladas y se encuentran intercaladas con estrechos horizontes de sedimentos piroclásticos e incluso con pizarras negras. Las grandes lentes de sulfuros masivos y bandas de jaspe o chert se presentan en la parte superior de la pila volcánica, en contacto con pizarra del Carbonífero o justamente debajo. La secuencia total, incluyendo las masas piríticas, se

plegó según el eje E-O, durante la progenia Herciniana.

1.1.2 Descripción del yacimiento de Cerro Colorado

Dentro de la mole volcánica que representa el Cerro Colorado, cabe destacar las siguientes zonas (figs. 10, 11 y 12).

1ª) Gossan, consistente en una capa de óxidos de hierro procedente de la oxidación de la capa de pirita masiva que en tiempos unió el filón N con el S.

2ª) Zona de lixiviación, situada por debajo del Gossan, y de un espesor de unos 20 - 25 m. En esta zona, las rocas han sido sometidas a un intenso lavado sulfúrico, originado por la hidrólisis de la capa de S_2Fe , y han sido liberadas de todo vestigio de sulfuros. Esta zona se caracteriza por la presencia de tobas, lavas y brechas.

3ª) Zona de cementación, en esta zona tiene lugar el depósito de los elementos disueltos en la zona de lixiviación, a sulfuros secundarios por reacción entre las soluciones sulfatadas y los sulfuros primarios. El espesor de esta zona suele oscilar entre 20 - 40 m y en ellas se presentan también las tobas, lavas y brechas ya mencionadas en la zona de lixiviación.

4ª) Por debajo de la zona de cementación se encuentra la zona de minerales primarios, constituida por una roca de tipo riolítico, hasta el túnel central de sondeo en que aparecen intercalaciones de tobas finas, pizarras y andesitas.

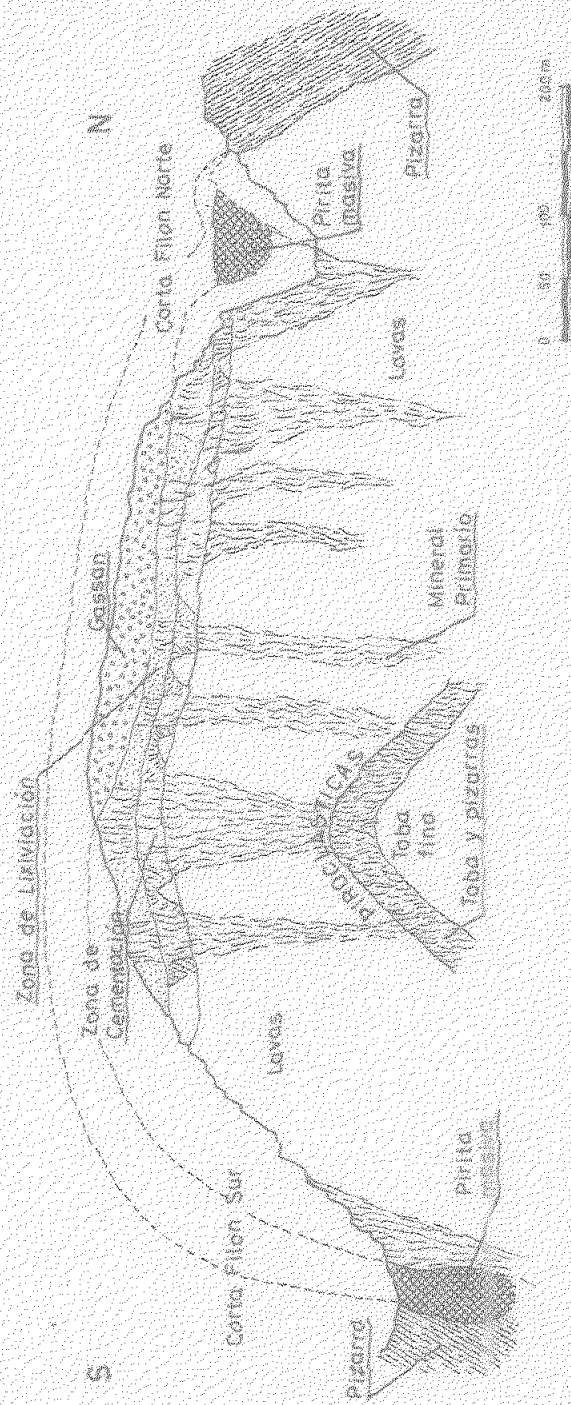


Fig. 10.- Corte vertical a través de la masa volcánica de Cerro Colorado (Rambaud (112)).



Figs. 11 y 12.- Aspectos de los distintos niveles de explotación minera en la zona S de Cerro Colorado.

1.1.3 Descripción de las muestras

Las muestras estudiadas se tomaron en el nivel 460 a una profundidad media de 40 m.

En este nivel, caracterizado por la presencia de tobas, riolitas y rocas piroclásticas, solapan las cuatro zonas descritas en el Cerro Colorado: Gossan, Zona de lixiviación, Zona de cementación y Zona de minerales primarios, porque el nivel de explotación es horizontal y siendo la estructura de tipo anticlinario permite cortar todos los horizontes.

Es de señalar que algunas muestras están tan alteradas que es difícil precisar su naturaleza y textura original, así como también la posible gradación entre el material fresco y el alterado. Las muestras tomadas fueron las siguientes:

R-T-1.- Riolita fresca tomada cerca del frente de explotación. Roca gris que muestra abundantes cristales de pirita y algo de calcopirita. Tiene algunas vetas más claras con aspecto de cuarzo.

R-T-2.- Roca compacta de color ocre rosado, más blanda que la anterior. Se observan finos cristalitos de pirita y algunas manchas alteradas más blancas. Se supone procede de la anterior en un proceso de alteración meteórica.

R-T-3.- Roca caolinizada. Color blanco grisáceo con nódulos de caolín muy blancos. Se observan incrustaciones de sulfuro ferroso.

R-T-4,.- Roca caolinizada, con vetas de malaquita.
Se supone una lava caolinizada.

R-T-5,.- Roca ígnea. Se aprecia la riolita verdosa y otra rojiza. Localizada muy próxima a las anteriores.

R-T-6,.- Roca ígnea. Cristales grandes de cuarzo en una masa de roca muy dura.

R-T-7,.- Roca alterada. Masa compacta color rosado más dura que la anterior.

R-T-8,.- Muestra más alterada que la anterior. Color rosado más uniforme en toda la masa. Se supone una toba caolinizada.

R-T-9,.- Muestra más alterada aún. Más blanca y blanca que las anteriores. Se supone, igual que la anterior, una toba caolinizada.

1.2 YACIMIENTO DE TRASLASIERRA

1.2.1 Entorno geológico

El conjunto vulcano-sedimentario a que se aludió anteriormente (yacimiento de Cerro Colorado, Río Tinto) se dispone de una manera lineal, probablemente jalando antiguas fracturas importantes.

Como ya se dijo, abundan los materiales espiliticos y Keratófido-cuarcíferos con intercalaciones de todas las variedades de rocas piroclásticas (aglomerados,

tobas, cenizas, etc.) e ignimbritas. Todo este conjunto puede dividirse en la Serie Básica (Doleritas, Espilitas y Andesitas), sobre la que descansa la Serie Acida (Riolitas a Dacitas). Estas últimas rocas, por su posición y características químicas y mineralógicas, son más resistentes a la erosión y proporcionan las alineaciones montañosas de la región. En una de estas alineaciones de dirección NW-SE, al W de El Campillo, al N de Zalaméa la Real, y en contacto con las pizarras del Carbonífero se encuentra el yacimiento denominado de "Traslasierra" (Figs. 13, 14 y 15).

1.2.2 Descripción del yacimiento

Se encuentra situado a 300 m al Sur de la carretera de Zalaméa la Real a Cáceres, a la altura del Km 54,8 y a unos 500 m al Sur de la aldea de Traslasierra.

El yacimiento en explotación se extiende más de 200 m en dirección de la alineación volcánica antes citada, encajado por el Norte y por el Sur por estratos de pizarras y la anchura del yacimiento en explotación viene a ser de unos 6 m.

La extracción se ha comenzado por el extremo Oeste, apreciándose una profundidad máxima de excavación de unos cuatro metros y se extiende hacia el Este. Otro segundo frente de explotación se realiza a unos 50 m más al Este, situado en una cota más elevada.

Mapa geológico de la zona de Rio Tinto (Huelva)

Escala: 1 50000

(Rambaud, 1969)

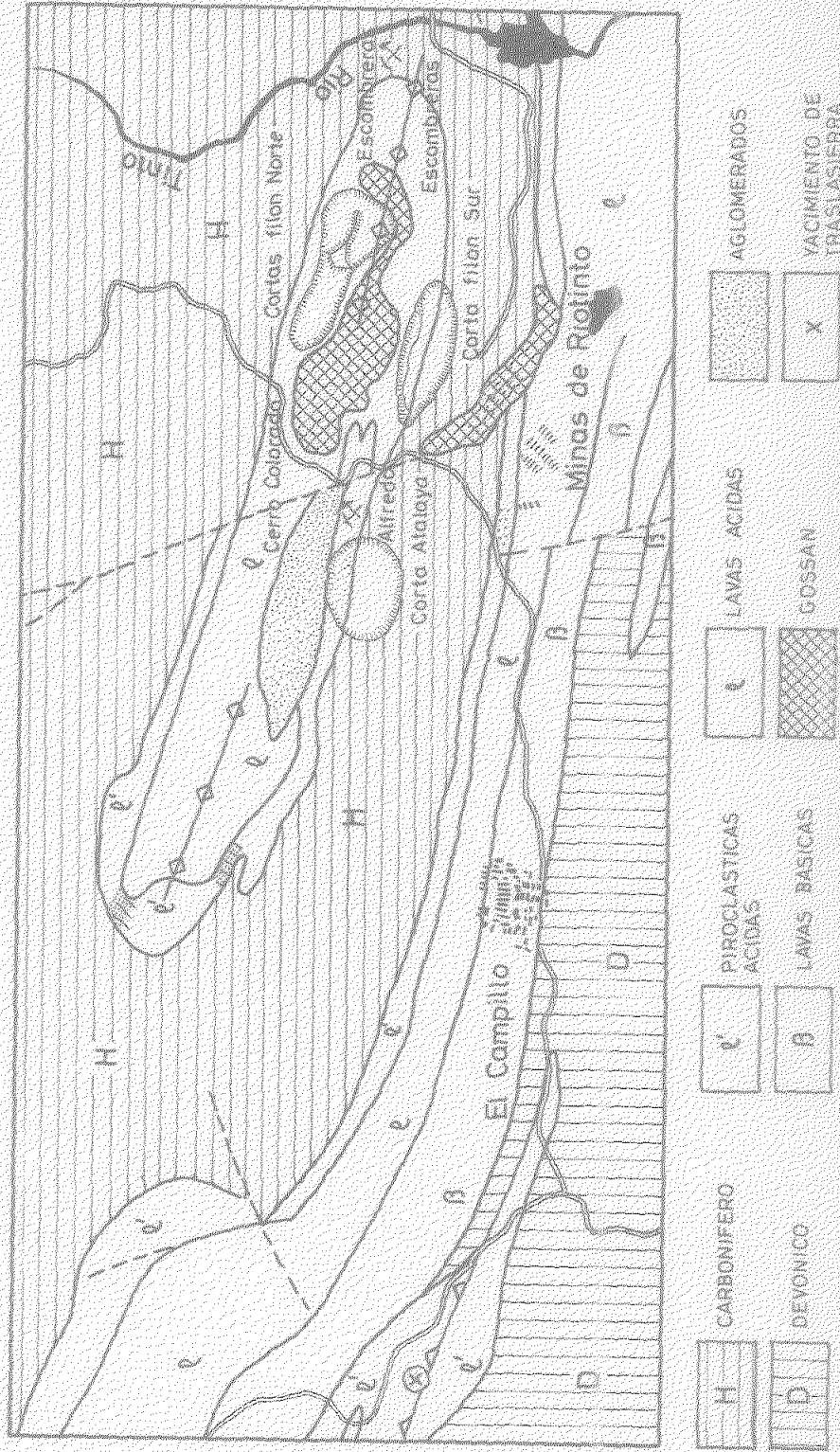


Fig. 13



Fig. 14.- Vista del lado Oeste de la explotación.



Fig. 15.- Corte Norte de la explotación.
Contacto con las pizarras.

1.2.3 Descripción de las muestras

En los dos frentes de explotación actuales, empezando por el Este, se han considerado dos perfiles, designados con los números 1 y 2, en los que se han tomado las muestras que se describen a continuación.

Perfil 1

T-1.- Tomada a unos 10-15 cm de la superficie. Roca dura en avanzado estado de alteración; amarillenta, en trozos prismáticos alargados de unos 10x6x4 cm; con cierta porosidad y atravesada por un pequeño filoncillo de cuarzo de 2 a 3 mm de espesor.

T-2.- Tomada a 1 m de profundidad. Roca compacta, menos amarillenta que la anterior, pero más alterada y ligeramente untuosa. Se presenta fracturada en grandes bloques.

T-3.- Tomada a 2 m de profundidad. Presenta un aspecto más amarillento que la anterior y es más blanda y deleznable, por lo que se supone que corresponde a un estado de alteración más avanzado.

T-4.- Tomada a la profundidad de 3 m. Más amarillenta y blanda que la anterior. Se aprecian algunos filoncillos de cuarzo.

T-5.- Tomada a 3,5 m de profundidad y en contacto con agua. Masa más deleznable y blanda que la anterior, y con un color amarillento más intenso. A este nivel hay una gran poza de agua procedente de las lluvias de los días anteriores al de la toma de muestras.

Perfil 2

T-7.- Tomada a 15 cm de profundidad. Masas terrosas de color ocre oscuro, con raicillas.

T-8.- Tomada a la profundidad de 1 m. Roca blanda de color amarillo dorado, atravesada por vetillas de roca más dura (posiblemente cuarzo).

T-9.- Tomada a 2 m de profundidad. Algo más blanda que la anterior; en masas semicompactas que se rayan con la uña y con las mismas vetas que la muestra anterior, que llegan a alcanzar hasta 1 cm de espesor.

T-10.- Tomada a 3 m de profundidad. Trozos más blandos y blancos que los anteriores, lo que supone un lavado del hierro de la roca primitiva.

Además, se tomaron las siguientes muestras :

T-6.- Material estéril tomado a unos 3 m al Este de la muestra anterior, de unos trozos de rocas extraídas del yacimiento, desechados no aprovechables. Roca muy amarilla, con hábito pizarroso, pero muy semejante a la muestra T-1, del horizonte superior; también atravesada por venillas de cuarzo.

T-11.- Masas blancas tomadas a unos 3 m de profundidad, a la altura de una charca.

T-12.- Roca fresca tomada de la parte media del yacimiento a unos 3 m de profundidad. Compacta y muy dura, de color blanco grisáceo bastante homogéneo con un fino moteado más oscuro y poco perceptible. Exteriormente

presenta una alteración de color más oscuro, hasta unos 3 mm de espesor en la superficie que separa los planos de fractura de la roca feldespática.

T-13.- La misma roca anterior, algo más untuosa y en un avanzado estado de erosión. Destaca la oxidación del hierro, visible por su mayor rubefacción, que colorea de amarillo rojizo gran parte de la superficie de fractura. Se observan, más destacados, por su color más oscuro, los pequeños cristallitos grises de la roca fresca.

T-50 y T-100.- Se trata de dos rocas de características externas similares a la T-12.

1.3 YACIMIENTO DE ALMONASTER LA REAL

1.3.1 Entorno Geológico

En el geosinclinal hercínico, la rama Sur se caracteriza por la potencia de sus series metamórficas y detríticas. Se encuentran materiales infracámbricos (o al menos del Cámbrico Inferior) constituidos por esquistos hornbléndicos, anfibolitas, gneises y derivados dioríticos y gábricos afectados por un metamorfismo de altas temperaturas y bajas presiones. Este tipo de metamorfismo influyó también en los niveles más detríticos y calcáreos del Cámbrico, ampliamente estudiado por Bard (116).

El Cámbrico comienza con esquistos anfibólicos y arcosas sobre los que descansa una serie monótona de pizarras arcillosas. Encima se encuentran las rocas calcáreas (calizas y dolomías) y termina con otra serie muy potente de pizarras diversamente coloreadas con diques de diabasas. Estas pizarras finales bien podrían ser del Ordovícico (Gutiérrez Elorza (117)), puesto que en la zona no aparecen ni los conglomerados de base ni las cuarcitas, tan constantes en dicho nivel en toda la península. De cualquier forma no hay criterios actualmente para rechazar una de las dos posibilidades.

Por último, aparece un Devónico discordante, compuesto por pizarras y areniscas con cuarcitas intercaladas. No está datado por paleontología, pero se parece al Devónico Superior prevolcánico del Centro y Sur de la provincia de Huelva.

Concordando con las series detríticas aparece un granito-gneísico calcoalcalino formado por cuarzo, feldespatos - K, oligoclasa, lepidomelana y moscovita como esenciales, y una corte de accesorios muy abundante, con cordierita, hiperstena, turmalina, zircón... etc. Se atribuye su emplazamiento a las fracturas de la primera fase del Plegamiento Hercínico.

Otras intrusiones corresponden a un periodo postcinemático. Así ocurre con el macizo granítico situado al SW de Sta. Ana la Real y los cuerpos dioríticos que afloran en el seno de los niveles cámbricos, uno de los cuales es la roca madre del material arcilloso aquí estudiado.

1.3.2 Descripción del yacimiento

El yacimiento se encuentra situado en las proximidades de la estación de F.C. de Almonaster-Cortegana, lado Sur, una vez pasala la vía férrea, en una ladera de mediana pendiente (Fig. 16). Los cortes de donde se han tomado algunas muestras se presentan a la vista como unas zanjas de 2 ó 3 m de profundidad, orientados al Norte, aprovechando la parte de terreno más alterado. Además de la arcilla procedente del material alterado "in situ", existe una parte superficial procedente de un arrastre de materiales similares de cotas más altas, que descienden desde el Sur.

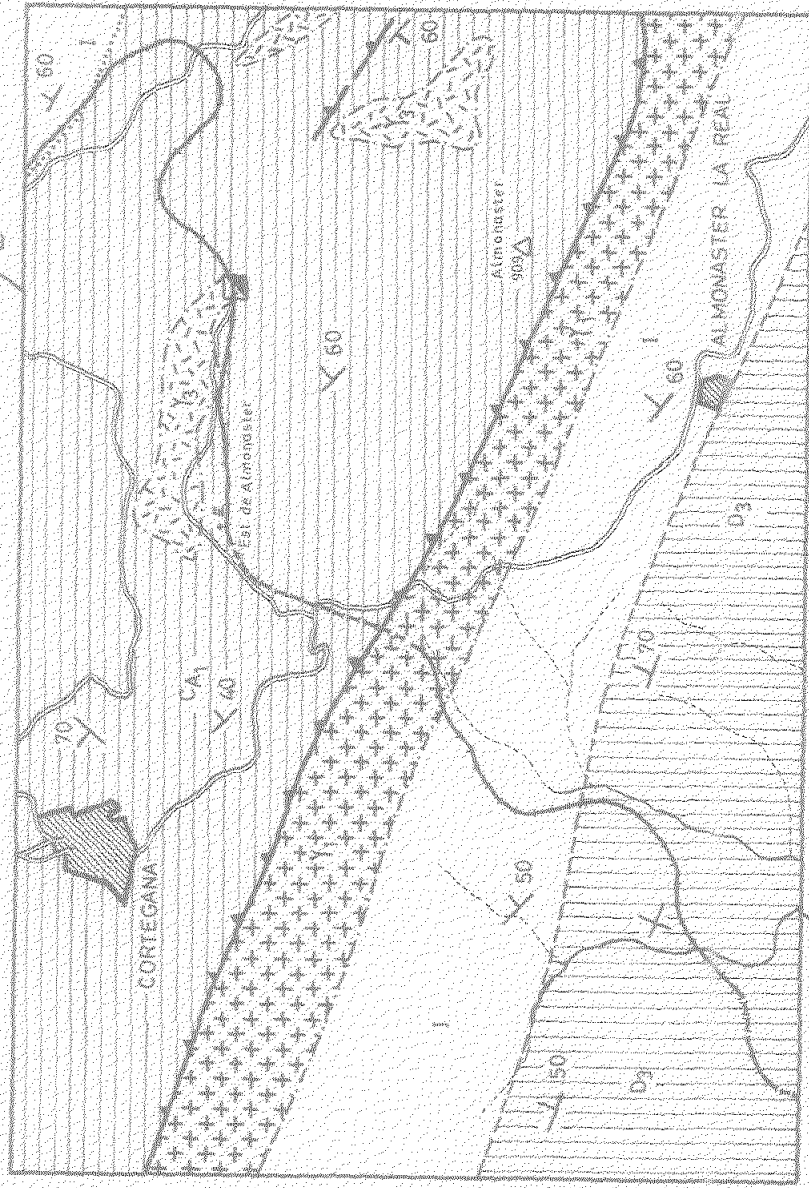
En algún punto aparecen afloramientos de roca fresca de los que se ha tomado alguna muestra rocosa.

Los materiales de este yacimiento se han utilizado desde hace tiempo para fabricar ladrillos, por parte de una industria cerámica muy modesta. En la actualidad la explotación se encuentra paralizada y solamente fabrican en verano. (Fig. 17).

1.3.3 Descripción de las muestras

Alm-1.- Barro tomado a 1 m de profundidad. De textura arenosa y de color ocre claro a amarillento. Sin carbonatos. Se aprecia la estructura del material ígneo alterado en el que aparecen gránulos de cuarzo o feldespato de hasta 4-5 mm de ϕ cementados por un material terroso más amarillento. Otros bloques son de color más blanquizco y de grano mucho más fino.

MAPA GEOLOGICO DE LA ZONA DE ALMONASTER. - Escala 1:50.000
 (Hoja 917 - Arcena - I.G.M.E. 1972)



- | | | | |
|------------------|-----|--|------------------------------|
| DEVONICO | D3 | PIZARRAS Y ARENISCAS | CONTACTO NORMAL |
| CAMBRICO | CA1 | PIZARRAS, CUARCITAS Y S. SUBARCOSAS METAMORFIZADAS | DISCORDANCIAS |
| INFRACAMBRICO | I | ANFIBOLITAS, ESQUISTOS AN-FIBOLICOS, ETC | FALLA INVERSA |
| ROCAS INTRUSIVAS | Y3 | DIGRITAS | ESTRATIFICACION Y BUZAMIENTO |
| | Y1 | GRANITO GNEISICO CALCAL CALINO | YACIMIENTO |
| | AB | | ESQUEMA GEOLOGICO |

FIG. 16.



Fig. 17.- Yacimiento de Almonaster.
Suelo (coluvial) en contacto con
la roca alterada a material cao-
linítico.

Alm-2.- Barro más arcilloso, rojo, tomado a 50 cm por encima de la muestra anterior; sin carbonatos. Consta de aglomerados muy compactos con aspecto de suelo.

Alm-3.- Tierra arenosa suelta, de color muy claro, textura arenosa y sin carbonatos. Se encuentran en hoyos de una profundidad de hasta 2 m situados a unos 20 m al SE del talud o corte de las muestras anteriores. Se conservan, sin embargo, trozos de roca alterada muy clara y de grano fino, del mismo tipo de la descrita como Alm-1, por lo que creemos que se trata del mismo material en un grado más avanzado de disgregación, erosión y lavado.

Alm-4.- Roca fresca cogida en las inmediaciones de las muestras anteriores, que se encuentran en gran cantidad en superficie. Su aspecto es el de una roca feldespática con abundantes gránulos de minerales oscuros, posiblemente ferromagnesianos. La masa restante consta de minerales verdosos de color claro.

Alm-5.- Roca fresca, cogida muy cerca de la anterior y de características muy similares. En la parte externa se encuentra más alterada, lo que puede deberse a un mayor contacto con el medio ambiente y no a una composición distinta.

1.4 YACIMIENTOS DE SAN TELMO Y SANTA BARBARA

1.4.1 Entorno geológico

Ambos yacimientos aparecen como alteración de las pizarras del Carbonífero Inferior, por lo que se incluyen juntos en la descripción geológica.

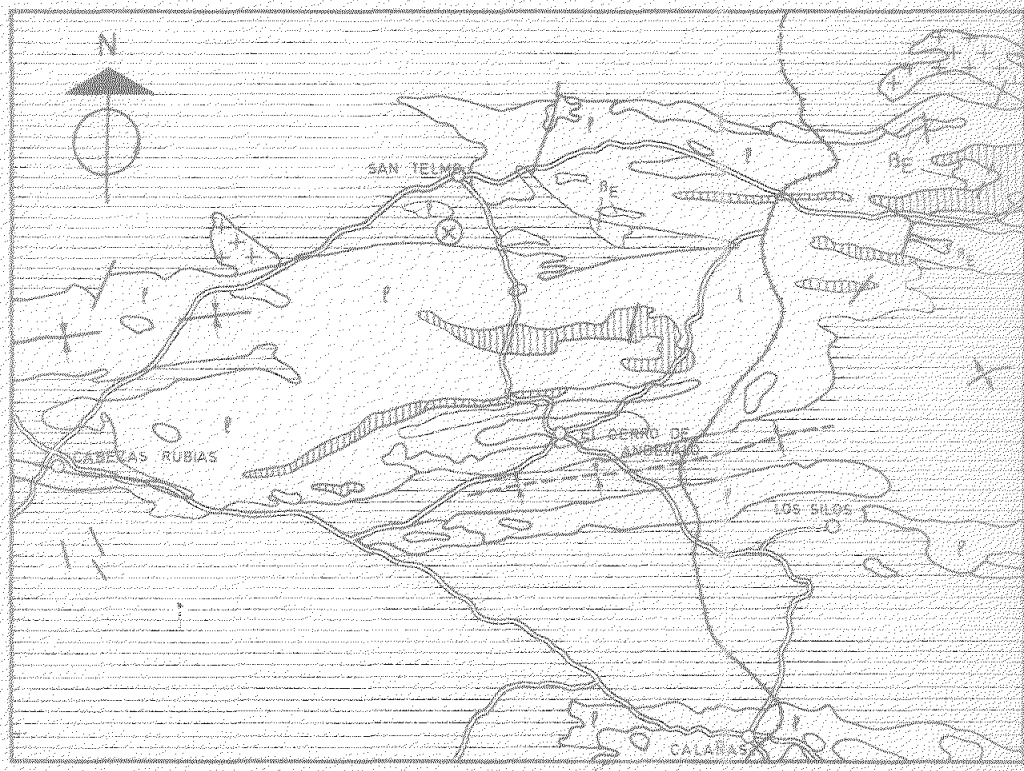
La extensa zona de Huelva comprendida entre Portugal y el lado occidental de la provincia de Sevilla, limitada al Norte por la alineación de la Sierra de Aracena y al Sur por los terrenos neógenos y cuaternarios de la Depresión Bética, pertenece al dominio paleozoico del Devónico y Carbonífero Inferior, pizarroso y metamórfico, entre los cuales se intercala una importante formación volcánica concordante.

Los estratos inmediatamente superiores a las rocas volcánicas pertenecen al Carbonífero Inferior y están formados por una serie de pizarras arcillosas con una potencia comprendida entre los 300 y los 400 m. Sobre este paquete aparece un nivel menos homogéneo formado por intercalaciones de grauwacas y pizarras con espesor de hasta 200 m.

Las pizarras en las que se sitúan los dos yacimientos estudiados (Fig. 18) pertenecen al primer paquete, dentro del cual se encuentran intercalaciones arenosas, y consisten en una matriz sericítica con componentes detríticos tales como granos de cuarzo, opacos, algo de clorita y micas.

La gran cuenca geosinclinal ocupada por estos materiales a principio del Carbonífero se resuelve durante la Orogenia Hercínica en plegamientos de ejes NW-SE,

MAPA GEOLOGICO DE LA ZONA DE SAN TELMO (HUELVA)
(I.G.M.E. Escala 1/200.000)




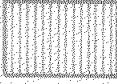
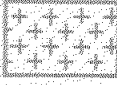
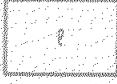



-  Carbonífero Inf. Pizarras
-  Devónico Sup. Pizarras
-  Granitos
-  Riolitas con intercalaciones espiliticas
-  Anticlinal
-  Sinclinal
-  Yacimiento

Fig. 18.

alguno de los cuales produce cabalgamientos sobre terrenos más modernos a causa de fallas inversas de buzamiento Norte.

Una vez terminado el periodo orogénico, la región se estabilizó y quedó sometida a los procesos de denudación continental hasta nuestros días.

1.4.2 Yacimiento de San Telmo

Descripción del yacimiento

El yacimiento se encuentra situado en el término municipal de el Cerro de Andévalo (Huelva), Dehesa del Marquillo, Cortijo de Pinos Parda, a unos 300 m al NO del cortijo y a 1.800 m al O del Km 2 de la carretera de S. Telmo al Cerro de Andévalo.

Las muestras proceden de un pozo recién excavado de 2,20 m de profundidad y 1,20 m de diámetro. Los pozos se encuentran situados en la parte más baja de una meseta que recoge las aguas procedentes de las zonas circundantes más altas, por lo que en invierno queda parcialmente inundada; los que fueron explotados el año anterior, y que se rellenaron luego de escombros procedentes de ellos mismos, se han ido enterrando y llenando en parte de agua, que presenta aspecto blancuzco y tiene reacción alcalina.

En el pozo abierto, objeto de nuestro estudio, se aprecia la alternancia de estratos gris-blancuzcos, más blandos, con otros amarillo-rojizos, más o menos duros. A medida que se profundiza, los estratos blancos se hacen más blandos y, como su humedad es elevada, se arrancan fácilmente (Figs. 19, 20 y 21).



Figs. 19 y 20.- Pozos de "tierra blanca" de San Telmo, en época de explotación (verano).



MAPA GEOLOGICO DE LA ZONA DE SANTA BARBARA DE CASA
 (HUELVA) I.G.M.E. 1970
 Escala: 1/250 000

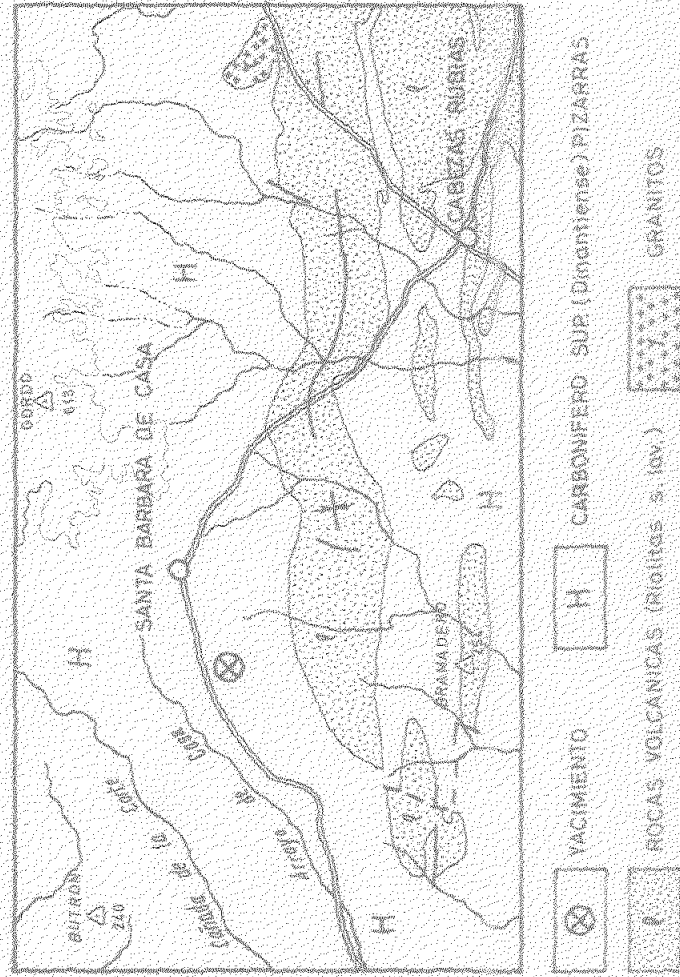


FIG. 21

En general, los bloques de arcilla extraídos y secos se limpian de las impurezas de óxidos y pizarras sin alterar, quedando aptos para su empleo en el enjalbegado de paredes en forma de lechada, como se utiliza en los pueblos de la comarca.

Descripción de las muestras

ST-1.- Tomada hasta 10 cm de profundidad. Estructura aterronada con trozos de 5 x 3 cm junto con abundantes trozos de grava del mismo tamaño. Color ocre pardo, con abundantes raíces. Se trata de un suelo.

ST-2.- Tomada entre 10 y 25 cm de profundidad. Se trata de un suelo de color rojizo muy claro con aglomerados de arcilla y grava fina, si bién aparece alguna roca pizarrosa suelta de hasta 3 cm. Se aprecian algunas raíces, aunque en menor cantidad que en la muestra anterior.

ST-3.- Tomada desde 25 a 50 cm de profundidad. Roca muy alterada en la que predominan fragmentos de pizarra de hábito laminar de hasta 3 cm de largo por 0,5 cm de espesor. El color es menos rojizo que el de la muestra ST-2, encontrándose algunos terrones de arcilla con grava fina, con las características de la muestra anterior, pero de color más claro.

ST-4.- Tomada desde 50 a 75 cm de profundidad. Pizarra menos alterada que la anterior; de color más blanco y en trozos algo más grandes, aunque la masa principal es una gravilla más uniforme y de menor volumen.

ST-5.- Tomada desde 75 cm a 1 m de profundidad. Pizarra más fresca que la anterior y de color semejante; láminas de hábito pizarroso de hasta 8 ó 9 cm de largo, 4 de ancho y 2 de grosor.

ST-6.- Tomada desde 1 a 1,5 m de profundidad. Roca pizarrosa de color más claro y de menor tamaño que la anterior, pero más disgregable y de textura más fina.

ST-7.- Tomada desde 1,5 a 2 m de profundidad. Presenta abundantes trozos de pizarra de gran tamaño, de hasta 8 cm de largo por 1,5 cm de espesor, con una costra negra en sus bordes anchos, posiblemente debida a óxidos de hierro. Parece un material menos alterado que el anterior, presentando hábito pizarroso.

ST-8.- Tomada desde 2 a 2,20 m de profundidad. Masas aterronadas blancuzcas que conservan el hábito pizarroso; pizarras blandas y untuosas al tacto que representan el mayor grado de alteración de toda la serie. Algunas masas presentan coloraciones de aspecto limonítico que denotan que no ha sido eliminado el hierro totalmente de la masa de la pizarra.

Posteriormente se tomaron en otro pozo abierto, próximo al ya descrito, las muestras que se describen a continuación:

ST-9.- Masas blancas, untuosas al tacto, que se desmoronan fácilmente, tomadas a una profundidad de 2,5 m. Su aspecto es parecido al de la muestra ST-8, ya descrita, pero su blancura es mayor. Se supone un estado de alteración todavía más avanzado.

ST-10. - Pizarra gris tomada fuera del pozo, en un montón de material extraído del mismo. Presenta en un extremo una parte blanca completamente alterada que contrasta marcadamente con el color gris del resto. Esta zona blanca es lo que constituye la muestra ST-11.

1.4.3 Yacimiento de Santa Bárbara

Descripción del yacimiento

El yacimiento se encuentra en el término de Santa Bárbara de Casa (Huelva), a 1 Km al Sur de la carretera que desde este pueblo conduce a Paymogo, en la frontera portuguesa, en la finca "El Alcornocal" (Fig. 21).

Los materiales de este yacimiento se han venido utilizando por los habitantes de estos pueblos como "tierra blanca", término que comprende a los materiales arcillosos de naturaleza caolinítica o micácea en grano muy fino y de color blanco, que amasada con agua en forma de lechada espesa se emplea en el enjalbegado de paredes interiores. Hay que hacer constar que la falta de calizas en toda esta zona hace prohibitivo el empleo de la lechada de cal en el blanqueo de viviendas. Por este motivo la comercialización del producto se extiende por todo El Andévalo, es decir, por la parte de esta provincia comprendida entre Sierra Morena y la Llanura costera.

Desde este punto de vista se trata de materiales de blanqueo del tipo de los que se han descrito en el yacimiento de San Telmo, si bien son de inferior calidad por su contenido en hierro.

El yacimiento se encuentra en la parte más baja de un barranco que corre en dirección E-W, paralelo a la dirección de la carretera, por el que fluye el agua en la mayor parte del año, si no en superficie, al menos por el subsuelo (Fig. 22).

Este agua penetra por estas pizarras alteradas y por los derrubios de la ladera Sur del citado barranco, procedentes de las pizarras de las partes más altas. De esta pizarra alterada se ha tomado la muestra SB-3.

La acción meteórica del agua se encuentra muy favorecida por la existencia de una serie de hoyos semi-enterrados que han sido objeto de explotación en veranos anteriores. Extraída la tierra blanca en la estación seca, se abandonan y semienterran para que la labor y el pastoreo del año siguiente no encuentren peligro en los pozos ocultos por la maleza. El "arado" de esta ladera favorece la acción disolvente del agua, que penetra muy profundamente en el subsuelo, disgregando la roca, eliminando el hierro y caolinizando en suma los materiales silicoaluminosos. Los productos solubles eliminados fluyen fácilmente dada la pendiente favorable del barranco.

Descripción de las muestras

SB-1, - "Tierra blanca", constituida por un aglomerado de pequeños trozos de pizarra blanco-amarillenta, de hasta 1 ó 2 cm de longitud compactados mediante un barro arcilloso de color semejante. Se observan raicillas y hasta huecos con mohos, debido a su posición superficial,



Fig. 22.- Corte en la pizarra alterada, en contacto con el suelo, en el yacimiento de Santa Bárbara.

ya que esta muestra se cogió en el hueco existente bajo las raíces de un alcornoque, a unos 50 cm de la superficie.

No dá reacción de carbonatos y su textura es arenolimsa. Por la fecha en que se tomó la muestra (finales de julio), se encontró la arcilla aterronada en bolas de hasta 10 cm, muy duras. Al mojarlas se hacen muy plásticas y dispersan muy bien.

SB-2.- "Tierra blanca" muy similar a la SB-1, pero con más abundancia de trozos de pizarra semialterada de gran tamaño (de hasta 4 cm de ϕ). Con las mismas raicillas y arcilla plástica compactante de las láminas de roca. Tomada en un pozo abierto en la ladera algo alejada del barranco, a una profundidad de 1,5 m.

SB-3.- Pizarra semifresca, de tonos verdoso-rojizos. Dura, con una marcada rubefacción en los planos de separación de los estratos, que indica la posible salida del hierro. Aunque no hemos encontrado roca fresca que podamos asimilar como roca madre, la roca encontrada se encuentra en un estado de alteración muy lejano aún de la tierra blanca. Es muy difícil encontrar una roca que podamos considerar "fresca", a menos que se haga una perforación muy profunda.

SB-4.- Pizarra alterada de tonalidad amarillenta, untuosa al tacto y fácilmente deleznable. Se supone un estado de alteración más avanzado que la pizarra antes descrita.

1.5 YACIMIENTO DE EL ALAMO

1.5.1 Entorno Geológico

Este yacimiento se sitúa en niveles pizarrosos del periodo Devónico Superior (Fig. 23). El Devónico del Sur de la provincia de Huelva aparece constituido por unos conglomerados de base y areniscas sobre las que alternan paquetes de pizarras arcillosas, cuarcitas, grauwacas y calizas organógenas con restos fósiles que han permitido la datación de unos materiales considerados hasta hace poco tiempo silúricos.

Toda la formación presenta episodios volcánicos piroclásticos de carácter básico, y, esporádicamente, espilitas de colores verdosos, al parecer submarinas, en coladas importantes.

Por lo que respecta a las pizarras en que se produce la alteración estudiada, constan de una matriz sericitica con componentes detríticos entre los que predomina el cuarzo y las micas, el primero abunda hasta tal punto que en ocasiones forma bandas arenosas que alternan con otras más arcillosas. También aparecen clorita y feldespatos.

Las características de la Serie Devónica hablan en favor de una cuenca marina, poco profunda, nutrida por los depósitos procedentes de la erosión de materiales anteriores emergidos y sometidos a frecuentes alternativas verticales. Inmediatamente encima de ella se encuentra concordante la importante formación volcánica que atraviesa la zona central de la provincia de Huelva, a la que van ligadas las manifestaciones metalíferas (Tharsis, Rio Tinto, etc.) y que representa el pre

MAPA GEOLOGICO DE LA ZONA DE EL ALAMO
(SEVILLA) E. 1 : 200.000

(Hoja n° 75. Sintesis Cartografica. I.G.M.E., 1972)

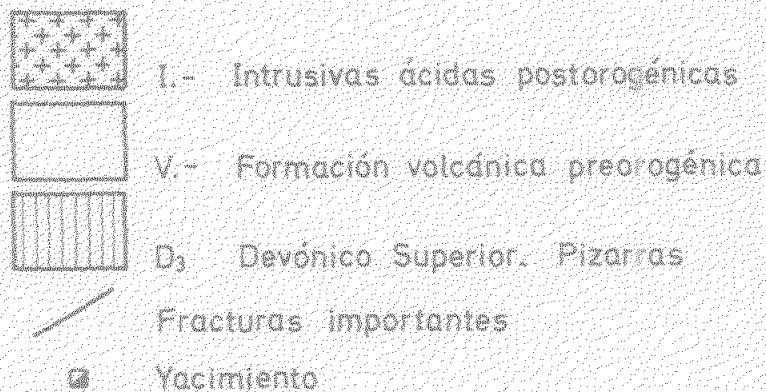
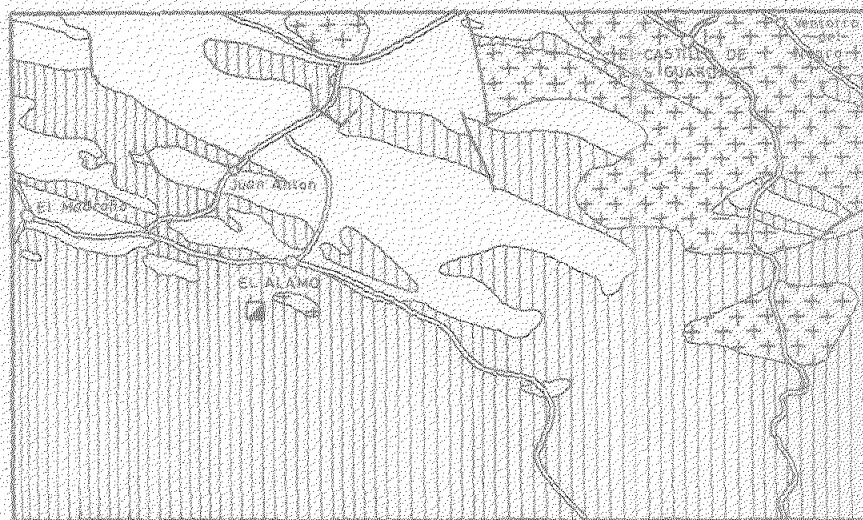


Fig. 23.

ludio de los movimientos hercínicos.

1.5.2 Descripción del yacimiento

El yacimiento se encuentra situado al Sur de la aldea de El Alamo (Sevilla), y se llega a él por la carretera vecinal de este pueblo a Aznalcóllar a lo largo de unos 2 Km, y a continuación por la carretera forestal al SO, otros 5 Km.

Esta segunda carretera discurre a lo largo de las divisorias de aguas de una serie de colinas de naturaleza sedimentaria (pizarras) en donde se realiza un extenso trabajo de repoblación forestal, estando situado el yacimiento en una de las vaguadas que hacia el Sur, parten desde esta divisoria. Precisamente es una de las pocas vaguadas en donde se observa la corriente de agua en la época en que se tomaron las muestras (Figs. 24 y 25).

El yacimiento se explota por los vecinos de El Alamo para la obtención de "tierra blanca" para enjalar. De todas formas el yacimiento no es muy potente y es del orden de importancia económica de los otros dos descritos previamente.

1.5.3 Descripción de las muestras

A-1,.- Pizarra fresca sacada del interior de una laja alterada en superficie. Color gris verdoso con frecuentes manchas negras intercaladas entre las laminillas. Estructura laminar muy fina con abundancia de diaclasas. Muy abundante en materiales arcillosos, lo que se revela por el tacto sedoso y que se raya con la uña.



Figs. 24 y 25.- Yacimiento de El Alamo. Toma de muestras en la masa de material caolinítico del centro del arroyo.

A-2.- Parte externa de la muestra anterior. El color ha cambiado a blanco amarillento; siguen apareciendo las manchas oscuras, probablemente debidas a óxidos de hierro.

A-3.- Material independiente del anterior, que representa un grado más en la alteración, lo que se revela por el hinchamiento y lavado que lo va volviendo más blanco y blando que los anteriores. Debido al hinchamiento se desmorona con facilidad. Parte de esta muestra constituye la A-4.

A-4.- Tomada en la superficie de la anterior. Láminas pizarrosas completamente blancas y blandas, lo que parece representar un término de mayor alteración, pero en el cual se sigue distinguiendo todavía la estructura pizarrosa.

A-5.- Masas blancas sin estructura laminar y que representan el máximo grado de alteración. Estas masas llevan englobados trocitos muy duros, que suponemos cuarzo.

2. METODOS EXPERIMENTALES

PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Las muestras terrosas de los distintos yacimientos se secaron al aire, se desmenuzaron y se pasaron por un tamiz de 2 mm.

ELIMINACION DE MATERIA ORGANICA

200 gr de cada muestra se tratan en vasos altos con H_2O_2 al 6 %. El ataque se efectúa en baño maría. Se repiten los tratamientos hasta conseguir una ebullición tranquila y que el líquido quede claro. Entonces se deja en reposo, se decanta cuidadosamente y se seca al baño maría.

DISPERSION Y FRACCIONAMIENTO

La dispersión de las muestras y su fraccionamiento se hizo siguiendo el método descrito por Vilas (118), obteniéndose por sedimentación las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y $1,12 \mu < \phi < 20 \mu$, y quedando las arenas fina y gruesa (de diámetro entre 0,02 y 2 mm), que después de lavadas con agua y secas al baño maría se separan con un tamiz de 0,2 mm.

ANALISIS QUIMICO

Aunque suministra información muy útil es insuficiente por sí solo para precisar acerca de la naturaleza de los minerales que componen la fracción arcilla. No obstante, el análisis químico es un método de estudio que ha sido utilizado por todos los investigadores, ya que puede prestar utilidad en el conocimiento de la composición de la arcilla y en el proceso de formación en relación con la roca originaria y los factores externos.

El análisis químico se ha efectuado, casi en su totalidad, según el método descrito por Bennet y Reed (119) y que en líneas generales consiste en lo siguiente:

La pérdida por calcinación se determina calentando en horno de mufla, a 1000° C durante 1 h, un gramo de muestra finamente molida y secada previamente a 110° C. La parte principal del análisis se realiza sobre 0,2 gr de muestra seca (110° C) que se funden con NaOH en un crisol de níquel, extrayendo a continuación el fundido con agua, disolviéndolo en NO_3H y llevando la disolución a 500 cc, de la que se toman porciones para la determinación espectrofotométrica de sílice, alúmina y titanio. La sílice se determina midiendo el color amarillo del silicomolibdato y la alúmina por la adición de solocromo cianina, midiendo en los dos casos la absorbancia frente a una solución de comparación. En la determinación de aluminio, se compleja el hierro en una de las partes alícuotas con ácido tioglicólico, mientras en la otra alícuota usada como blanco se usa EDTA para complejar el hierro y el aluminio. El titanio se determina con H_2O_2 usando H_3PO_4 para deprimir el color del hierro.

Otra porción de 0,25 gr de muestra se disuelve por la acción de los ácidos HF, HNO_3 y H_2SO_4 y se lleva la disolución a 250 cc. Los álcalis se determinan en una porción de esta disolución por fotometría de llama y el óxido férrico espectrofotométricamente con 1,10 fenantrolina, después de la reducción del Fe^{3+} con clorhidrato de hidroxilamina.

El calcio y el magnesio se han determinado por espectroscopía de absorción atómica, según el método descrito por Esson (120).

ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Las curvas se obtuvieron con un aparato AMINCO 4-4442 provisto de un registrador X-Y. La temperatura se ha medido con pares termoelectricos de cromel-alumel, utilizándose alúmina calcinada como muestra de referencia. El aparato está provisto de varios programas de calentamiento lineal, habiéndose utilizado el de $16^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

DIFRACCION DE RAYOS X

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron con un aparato PHILIPS PW 1060, em pleando radiación CuK_{α} , intensidad de 20 mA y voltaje de 36 KV. Se utilizó, asimismo, un difractómetro PW 1050 provisto de contador proporcional con rendijas de divergencia, diferencia y recepción de 1° , $0,1^{\circ}$ y 1° respectivamente, empleándose una velocidad de goniómetro de $1^{\circ}/\text{min}$ y una velocidad de carta de 400 mm/hora; el factor de escala fué de 8 y el mismo valor se utilizó para la constante de tiempo, explorándose la zona para 2θ entre 2° y 64° .

Se ha realizado diagramas de polvo de todas las fracciones separadas, y cuando fué necesario, a efectos de identificación se prepararon agregados orientados con glicerol y con dimetil sulfóxido.

La preparación de los agregados orientados de las muestras solvatadas con DMSO (121) se llevó a cabo por filtrado a través de una placa porosa que se llevaba directamente al difractómetro.

MICROSCOPIA ELECTRONICA

Como fase previa a la observación de las muestras, éstas se dispersaron en agua destilada mediante un aparato de ultrasonidos, depositando a continuación una gota de la suspensión sobre una película de colodión soportada sobre una rejilla y dejándola secar bajo una lámpara de ultravioleta. El microscopio electrónico utilizado fué el modelo EM-300 de la casa Philips, trabajándose con diversos aumentos.

MICROSCOPIA DE LUZ TRANSMITIDA

En el estudio de las láminas delgadas se ha usado un microscopio Leitz, Ortholux, con un aumento total comprendido entre 10 y 150. Se han estudiado las propiedades de los minerales con luz polarizada plana y con luz convergente. Para medidas cuantitativas de las propiedades ópticas se ha utilizado una platina teodolítica Leitz de cinco ejes.

Las microfotografías se han realizado con un fotomicroscopio Zeiss modelo Optovar.

III. RESULTADOS
EXPERIMENTALES Y
DISCUSION

1. YACIMIENTO DE CERRO COLORADO (RIO TINTO).

1.1 ANALISIS QUIMICO

En la Tabla I se dan los análisis químicos de dos rocas frescas (RT-1 y RT-5) y de otras dos muy alteradas (RT-2 y RT-7) de este yacimiento.

A primera vista se observa la estrecha analogía que existe entre los análisis químicos de las dos primeras. Los altos valores de MgO y Fe₂O₃ pueden atribuirse a la presencia de cloritas, mientras que los de SiO₂ pueden denotar la presencia de cuarzo libre. Los bajos porcentajes de Na₂O y K₂O pueden atribuirse a pequeñas cantidades de feldespatos o micas.

La muestra RT-7, roca alterada, presenta un mayor contenido en Al₂O₃ y K₂O, y un valor de la pérdida por calcinación ligeramente mayor que las dos muestras antes citadas; los porcentajes de Fe₂O₃ y MgO disminuyen muy apreciablemente, así como también el valor de la razón SiO₂/Al₂O₃.

TABLA I

Análisis químicos de las rocas del yacimiento de Cerro Colorado, Rio Tinto (HUELVA).

MUESTRAS	RT-1	RT-5	RT-2	RT-7
SiO ₂	69,79	71,54	45,20	72,42
Al ₂ O ₃	7,69	7,63	37,15	14,64
Fe ₂ O ₃	14,02	11,93	1,01	2,99
TiO ₂	0,32	0,78	0,35	0,85
CaO	-	0,04	-	-
MgO	4,35	3,81	-	0,46
Na ₂ O	-	0,14	-	0,10
K ₂ O	0,81	0,12	0,12	2,86
P. Calc.	<u>3,10</u>	<u>3,53</u>	<u>14,85</u>	<u>4,27</u>
TOTAL	100,08	99,52	98,68	98,59
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	7,14	7,98	2,03	7,44
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	15,44	15,94	2,06	8,41
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	13,27	16,00	119,57	64,90

La muestra RT-2, roca muy alterada, presenta unas características muy particulares respecto a las anteriores. Todos sus datos de análisis químico concuerdan con los que presentan los minerales caoliníticos, tanto por el valor de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próxima a 2, como por su alto contenido en Al_2O_3 (37,15 %), elevada pérdida por calcinación (14,85 %) y ausencia casi total de elementos alcalinos y alcalinotérreos.

En la Tabla II se dan los análisis químicos de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras terrosas RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9.

Las elevadas pérdidas por calcinación, los porcentajes de SiO_2 y Al_2O_3 y los valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, próximos a 2 (de 1,88 a 2,21) inducen a pensar en la presencia de minerales del grupo del caolín. Es de destacar el mayor contenido de K_2O de las muestras RT-4, RT-8 y RT-9, respecto a la RT-3, lo cual puede sugerir una mayor presencia de micas o feldespatos en las mismas. Dichas muestras presentan también un mayor contenido en MgO que la RT-3, lo que podría asignarse a la presencia de una pequeña proporción de cloritas; no obstante, dado que el aumento de MgO va acompañado de una elevación en la proporción de K_2O , cabría la posibilidad de que el Mg^{++} estuviera presente en la capa octaédrica de la posible mica en forma de sustituyente isomórfico. La elevada pérdida por calcinación de la muestra RT-3, respecto a las otras, puede atribuirse a una mayor riqueza en minerales caoliníticos.

En la Tabla III se dan los análisis químicos de la fracción de diámetro aparente de partículas entre 1,12 y 20μ , extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9.

TABLA II

Análisis químicos de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado, Rio Tinto (HUELVA).

MUESTRAS	RT-3	RT-4	RT-8	RT-9
SiO ₂	44,00	46,40	44,00	46,80
Al ₂ O ₃	39,80	35,75	35,40	36,00
Fe ₂ O ₃	0,42	0,94	1,23	0,94
TiO ₂	0,13	0,13	0,14	0,13
CaO	-	-	-	-
MgO	-	0,52	0,70	0,68
Na ₂ O	0,24	0,39	0,38	0,45
K ₂ O	1,03	5,52	5,94	5,16
P. Calc.	<u>14,48</u>	<u>9,84</u>	<u>10,81</u>	<u>9,65</u>
TOTAL	100,10	99,49	98,60	99,81
SiO ₂ /R ₂ O ₃	1,78	2,17	2,07	2,18
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,88	2,21	2,11	2,21
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	366,50	154,60	104,70	156,00

TABLA III

Análisis químicos de la fracción de $1,12 < \phi < 20 \mu$ extraída de las muestras terrosas RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9, Yacimiento de Cerro Colorado Río Tinto (HUELVA).

MUESTRAS	RT-3	RT-4	RT-8	RT-9
SiO ₂	45,80	64,60	46,00	47,40
Al ₂ O ₃	33,16	23,40	32,10	33,85
Fe ₂ O ₃	6,10	0,75	5,22	1,89
TiO ₂	0,15	-	0,23	0,15
CaO	-	-	-	-
MgO	0,20	0,28	0,36	0,32
Na ₂ O	0,24	0,27	0,42	0,27
K ₂ O	1,75	2,50	5,00	4,70
P. Calc.	<u>12,20</u>	<u>6,83</u>	<u>9,42</u>	<u>10,30</u>
TOTAL	99,60	98,63	98,75	98,88
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,10	4,60	2,20	2,30
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,34	4,70	2,43	2,38
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	20,03	234,04	23,51	66,94

Se observa una gran analogía en los valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las muestras RT-3, RT-8 y RT-9, que varían de 2,30 a 2,43, encontrándose próximos a los que corresponden a los minerales caoliniticos. Los de la pérdida por calcinación también son análogos a los de estos minerales.

La muestra RT-4 presenta un valor más alto que las anteriores para la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que proviene de un mayor contenido de SiO_2 y un menor contenido de Al_2O_3 . La pérdida por calcinación, aunque menor, presenta un valor que pone de manifiesto la presencia de minerales de la arcilla en esta fracción.

Los valores más altos del contenido en K_2O los presentan las muestras RT-8 y RT-9 y sugieren la probable existencia de feldespatos sin alterar o de micas.

El contenido en MgO de todas las muestras puede atribuirse a la presencia de pequeña proporción de minerales trioctaédricos o a sustituciones isomórficas en la capa octaédrica de la posible mica presente.

1.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

En la figura 26 se dan las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, extraída de las muestras terrosas RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9, cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se indican en la Tabla IV.

A la vista de las curvas de A.T.D. se deduce la naturaleza claramente caolinitica de las cuatro muestras. La curva que se acerca más a la de un material caolinitico

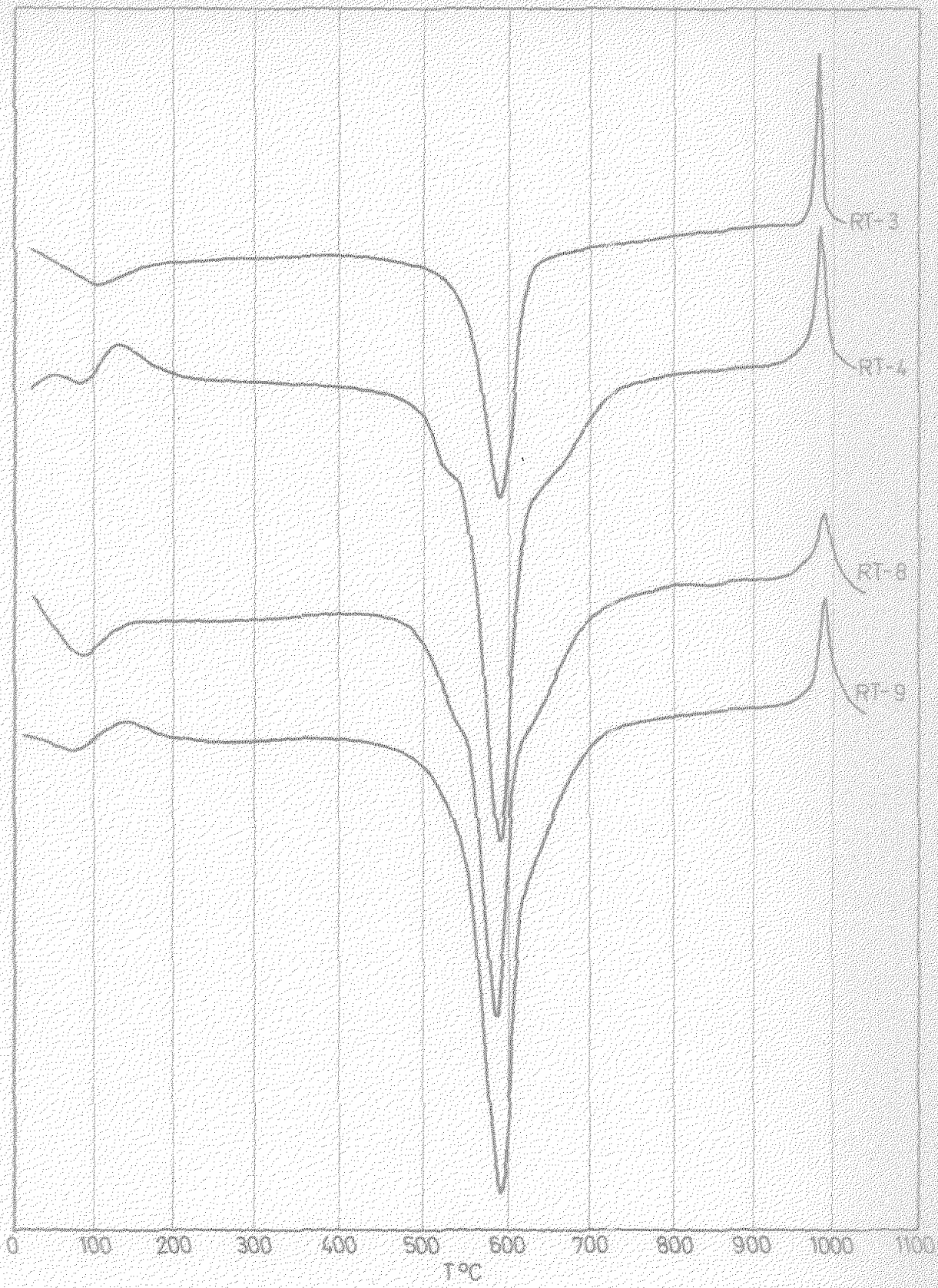


Fig. 26.- Curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado.

es la correspondiente a la muestra RT-3. En las otras tres es de señalar que con el efecto endotérmico principal se su perpone otro que da lugar a un ensanchamiento en la parte superior, y que puede atribuirse a la presencia de otro mineral de la arcilla, probablemente ilita.

TABLA IV

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado.

Muestra	Efectos endotérmicos	Efectos exotérmicos
RT-3	108,590	982
RT-4	82,590	985
RT-8	90,588	987
RT-9	90,590	987

En la figura 27 se dan las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ , cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se dan en la Tabla V.

En líneas generales el aspecto de las curvas es similar al de la fracción anteriormente comentada; es de destacar en la muestra RT-3 un doble efecto exotérmico a 425 y 465°C que se atribuye a la presencia de pirita (122). Por lo demás es bien clara la naturaleza caolinítica de esta fracción.

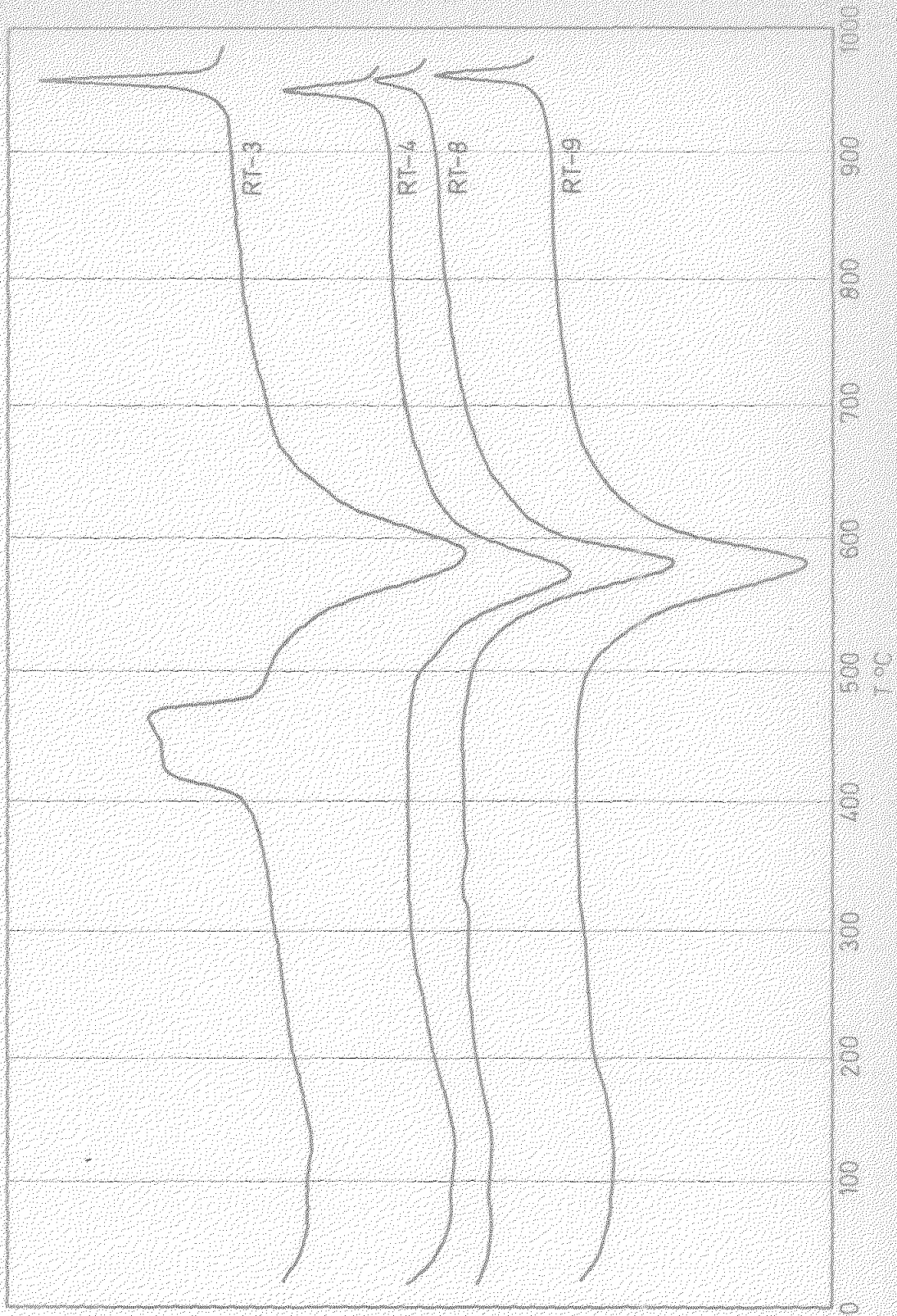


Fig. 27.1.- Curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1,18 y 40 μ de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9. (Academia de Ingenieros de Colombia).

TABLA V

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de $1,12 \mu < \phi < 20 \mu$ extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado.

Muestra	Efectos endotérmicos	Efectos exotérmicos
RT-3	585	425, 465, 955
RT-4	570	950
RT-8	580	957
RT-9	580	960

A menudo se utiliza la razón de pendientes de la rama descendente y ascendente del efecto endotérmico principal para establecer la identidad del mineral caolinítico. Según Bramao y col. (123) una razón de pendientes entre 0,78 y 2,39 indica la presencia de caolinita y una razón entre 2,50 y 3,80 corresponde a metahaloesita. Otros investigadores (124) dan otros márgenes de valores algo diferentes, de 1 a 1,75 para caolinita y de 2,6 a 4,0 para metahaloesita. A pesar de que sus resultados discrepan, puede observarse que las razones de pendientes para caolinitas y metahaloesitas caen dentro de dos grupos diferentes.

Los valores de dicha razón de pendiente calculada sobre el registro del efecto endotérmico principal de

las curvas de A.T.D. de las figuras 26 y 27, correspondientes a las fracciones de diámetro de partícula menor de $1,12 \mu$ y entre $1,12$ y 20μ respectivamente de las muestras referidas, se incluyen en la Tabla VI.

TABLA VI

Razón de pendientes del efecto endotérmico principal de las curvas de las figuras 1 y 2.

Muestra	Razón de pendientes	
	$\phi < 1,12 \mu$	$1,12 \mu < \phi < 20 \mu$
RT-3	1,4	1,0
RT-4	1,5	1,1
RT-8	1,5	1,1
RT-9	1,5	1,1

Se observa que la razón de pendientes del efecto endotérmico de las curvas obtenidas de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ se mantiene con un valor 1,4 - 1,5 en las cuatro curvas; dichos valores estarían dentro de los asignados para caolinitas según lo dicho anteriormente. No obstante, por otras técnicas experimentales que se comentarán en el lugar correspondiente se sabe que la muestra RT-3 se compone casi exclusivamente de metahalóisita, por lo que debe concluirse

que la mencionada razón de pendientes para establecer la identidad del mineral caolinitico presente en muestra de esta naturaleza, no es un dato significativo. Los valores de la razón de pendientes para las curvas obtenidas de la fracción de diámetro de partícula entre $1,12 \mu$ y 20μ caen dentro de los asignados a caolinitas, y en este caso sí coinciden con lo observado por otras técnicas experimentales. De la observación de la tabla anterior se deduce que la razón de pendientes disminuye cuando aumenta el tamaño de partículas.

La figura 28 contiene las curvas de A.T.D. de las fracciones arena fina y gruesa extraídas de las muestras RT-8 y RT-9, cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se incluyen en la Tabla VII.

TABLA VII

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de las arenas fina (diámetro de partícula entre 20 y 200μ) y gruesa (diámetro de partícula entre 200μ y 2 mm) extraídas de las muestras RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado.

Muestra	Efectos endotérmicos, °C	Efectos exotérmicos, °C
RT-8 Arena fina	322, 362, 535, 585, 755.	950
RT-8 Arena gruesa	112, 315, 362, 527, 580, 742.	945
RT-9 Arena fina	120, 320, 360, 540, 585, 780, 840.	470, 733, 925
RT-9 Arena gruesa	135, 315, 360, 553, 592, 800, 855.	735, 940.

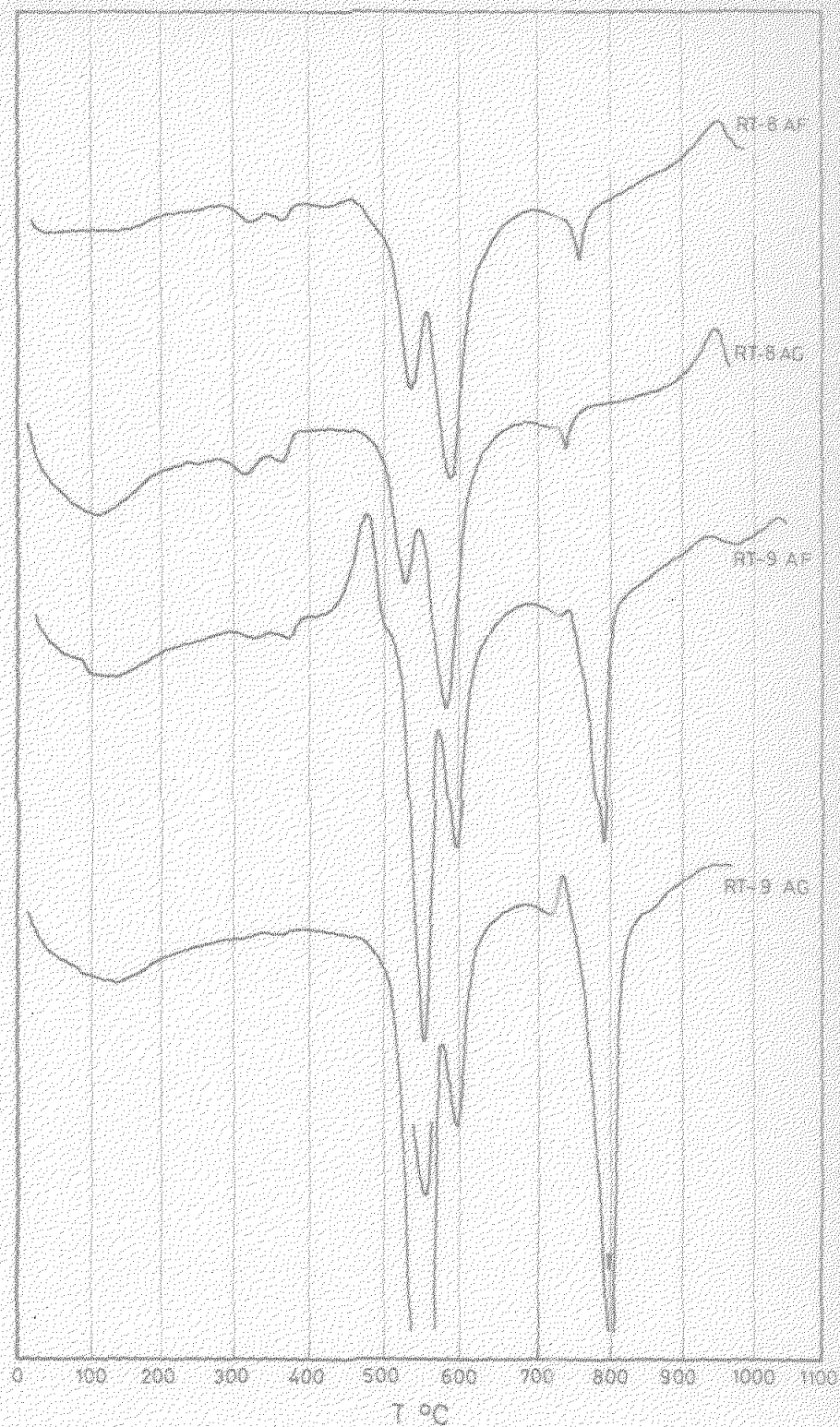


Fig. 28.- Curvas de A.T.D. de las fracciones arena fina y gruesa extraídas de las muestras RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado.

Como nota más característica de estas curvas destaca la presencia de una mezcla de caolinita y alunita (efectos endotérmicos entre 527 - 535°C, 742 - 800°C, inflexión a 840 - 855°C, y un efecto exotérmico a 733 - 735°C); predominando la alunita, especialmente en las dos fracciones arena de la muestra RT-9, y la caolinita en las de la muestra RT-8. Se presentan efectos de poca intensidad por debajo de 400°C que pueden atribuirse a la presencia de óxidos de hierro y de aluminio. Es de notar en la arena fina de la muestra RT-9 un efecto exotérmico a 470°C, que atribuimos a la presencia de pirita.

1.3 DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X.

En la Tabla VIII se dan los datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las rocas frescas RT-1 y RT-5, y de las alteradas RT-2 y RT-7.

Los diagramas de las dos primeras rocas indican una gran analogía en la composición mineralógica de ambas: se trata de dos rocas cuyos constituyentes predominantes son el cuarzo y la clorita, comprobándose la presencia de esta última por la completa desaparición de las difracciones a 7 y 14 Å tras el tratamiento con ClH 6N durante 30 minutos. Aparecen también indicios de mica.

La muestra alterada RT-2 se distingue de las dos anteriores por la presencia casi exclusiva de minerales del grupo del caolín. Atendiendo a la anchura de las difracciones a 7,16 y 3,56 Å, y a la relación de intensidades de las dos difracciones anteriores frente a la de 4,43 Å, a la imperfecta resolución del tripleto y a la ausencia y

TABLA VIII

Datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las muestras RT-1, RT-2, RT-5 y RT-7. Yacimiento de Cerro Colorado. Rio Tinto (Huelva).

RT-1		RT-2		RT-5		RT-7	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
14,017	9	7,189	100	14,017	7	10,040	10
10,040	2	4,435	91	10,040	2	7,248	16
7,132	35	4,187	56	7,132	29	5,006	9
4,716	11	3,830	28	4,717	12	4,457	10
4,265	32	3,572	78	4,265	28	4,265	28
3,530	25	2,561	21	3,530	24	3,896	5
3,348	100	2,492	28	3,348	100	3,735	7
2,828	5	2,376	26	2,828	8	3,587	10
2,604	6	2,342	47	2,604	5	3,348	100
2,561	6	2,296	20	2,561	8	3,206	7
2,459	17	1,662	9	2,459	15	2,995	6
2,396	4	1,632	8	2,396	5	2,864	5
2,284	11	1,486	26	2,284	11	2,794	2
2,236	6			2,236	6	2,712	2
2,130	10			2,130	8	2,590	5
2,004	7			2,004	8	2,561	7
1,979	6			1,979	6	2,519	3
1,819	18			1,819	19	2,459	15
1,670	6			1,670	5	2,376	3
1,659	5			1,659	4	2,284	7
1,540	17			1,540	9	2,236	6
1,453	3			1,453	3	2,130	9
						1,995	4
						1,979	6
						1,819	16
						1,670	6
						1,659	4
						1,540	14
						1,502	3
						1,453	2

falta de nitidez de muchas difracciones típicas de la caolinita, se puede pensar a simple vista en la presencia de metahalosita. El tratamiento de la muestra con DMSO, después de calentada a 350°C demostró la permanencia de la difracción a 7,16 Å en el diagrama de agregados orientados, lo cual prueba la presencia de metahalosita.

La muestra RT-7 se caracteriza por el predominio del cuarzo sobre los demás constituyentes mineralógicos entre los que se encuentran mica y minerales caoliníticos, comprobándose la presencia de estos últimos porque el ataque ácido no origina ningún cambio apreciable en la intensidad relativa de la difracción a 7,16 Å, estando ausente la de 14 Å en la muestra sin tratar. El tratamiento de esta muestra con DMSO confirma la presencia de caolinita, aunque en pequeña proporción por la aparición en el diagrama de agregados orientados de una débil difracción a 11,20 Å, y completa desaparición de la difracción a 7 Å.

Los datos de difracción de rayos X de los agregados orientados tratados con DMSO de las muestras alteradas RT-2 y RT-7, se dan en la Tabla IX.

TABLA IX

Datos de difracción de rayos X de los agregados orientados con DMSO de las muestras RT-2 y RT-7. Yacimiento de Cerro Colorado.

RT-2		RT-7	
dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
11,182	18	11,182	100
10,040	3	10,040	80
7,160	100	7,160	-

En la Tabla X se dan los datos de difracción de rayos X de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9.

En todos los diagramas se aprecia claramente la presencia de minerales del grupo del caolín. Particularmente, la muestra RT-3 está constituida casi exclusivamente por minerales caoliníticos, a los que acompaña una pequeña proporción de ilita. Atendiendo a las intensidades relativas de las difracciones a 7,16 y 3,56 Å, del triplete a 4,43, 4,33 y 4,14 Å, de las difracciones comprendidas entre 2,50 y 2,34 Å, y de la difracción a 1,48 Å, podría pensarse en una caolinita bien cristalizada, sobre todo por lo bien definido que está el triplete. No obstante, el tratamiento con DMSO de esta muestra, previamente calentada a 350°C, originó en el diagrama de agregados orientados (Tabla XI) una fuerte difracción a 7 Å, y una débil a 11,182 Å, lo que indica la existencia de una mezcla de caolinita y metahalosita, con predominio de esta última.

Los diagramas de polvo correspondientes a la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de las muestras RT-4, RT-8 y RT-9 presentan algunas diferencias respecto al anteriormente comentado. Siguen predominando las líneas correspondientes a minerales caoliníticos, pero aparece también ilita en cantidades moderadas, así como cuarzo y alunita (difracciones a 2,99, 3,50, 5,71 Å, etc.) en pequeña proporción. Es de notar también que en estas muestras el triplete no aparece tan bien definido como en la muestra RT-3.

Los datos de difracción de rayos X de agregados orientados tratados con DMSO de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ se dan en la Tabla XI; en ésta puede observarse que en las muestras RT-4, RT-8 y RT-9 sigue habiendo una mezcla de caolinita y metahalosita, llegando a predominar la primera en las muestras RT-8 y RT-9.

TABLA X

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado. Rio Tinto (Huelva).

RT-3		RT-4		RT-8		RT-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	5	10,040	27	10,040	29	10,043	30
7,160	100	7,160	100	7,160	100	7,160	100
4,459	24	4,980	31	4,980	34	4,980	23
4,373	38	4,459	43	4,459	27	4,459	18
4,180	43	4,260	15	4,260	10	4,260	9
3,840	28	3,840	26	4,180	16	4,180	10
3,572	95	3,735	26	3,840	17	3,840	14
2,561	16	3,574	81	3,720	17	3,720	12
2,534	14	3,504	49	3,574	75	3,574	90
2,493	17	3,348	73	3,504	33	3,348	57
2,376	14	3,206	23	3,348	61	3,206	17
2,337	36	2,997	33	3,206	16	2,997	20
2,284	16	2,865	19	3,108	6	2,865	17
1,988	9	2,795	15	2,997	32	2,795	11
1,940	3	2,561	43	2,865	21	2,561	21
1,782	5	2,493	20	2,795	10	2,493	12
1,663	19	2,459	10	2,591	10	2,459	6
1,620	5	2,376	18	2,561	29	2,376	18
1,489	16	2,337	17	2,493	15	2,337	13
		2,284	12	2,459	10	2,284	6
		2,241	5	2,376	17	2,130	9
		2,200	5	2,337	13	1,988	28
		2,130	12	2,284	12	1,971	8
		1,988	30	2,241	4	1,663	13
		1,971	12	2,200	5	1,651	21
		1,663	21	2,130	8	1,522	5
		1,651	22	1,988	22	1,500	15
		1,500	20	1,971	8		
				1,891	3		
				1,663	9		
				1,651	20		
				1,500	20		

TABLA XI

Datos de difracción de rayos X de agregados orientados con DMSO de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$. Yacimiento de Cerro Colorado.

RT-3		RT-4		RT-8		RT-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
11,182	18	11,182	100	11,182	100	11,182	100
10,040	3	10,040	35	10,040	25	10,040	22
7,160	100	7,160	25	7,160	7	7,160	5

A continuación se da en la Tabla XII una estimación semicuantitativa de la composición mineralógica de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de los materiales indicados.

TABLA XII

Composición mineralógica de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$. Yacimiento de Cerro Colorado.

Muestra	% K	% MH	% Q	% F	% I
RT-3	8	90	-	-	5
RT-4	35	20	5	5	35
RT-8	52	5	5	5	40
RT-9	56	5	5	5	37

K, caolinita; MH, metahalosita; Q, cuarzo; F, feldespato; I, illita.

En la Tabla XIII se dan los datos de difracción de rayos X de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ , extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9.

Como antes, es de resaltar el diagrama de polvo de la muestra RT-3, que se corresponde con su homólogo de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$, salvo que ahora aparecen más difracciones debidas a la ilita, cuarzo y alunita, si bien, el cuarzo se presenta en pequeña proporción y la alunita como indicios. El tratamiento con DMSO de esta muestra (Tabla XIV) indica que se compone de caolinita, ya que el diagrama de agregados orientados da una difracción muy fuerte a 11,182 A, no apareciendo ninguna difracción a 7 A.

El resto de las muestras presentan analogías en la composición mineralógica de esta fracción, predominando la caolinita sobre la ilita y el cuarzo, aunque este se presenta en pequeña proporción. El tratamiento con DMSO de las tres muestras confirma su naturaleza caolinítica, según puede deducirse de la observación de la Tabla XIV.

En la Tabla XV se da una estimación semicuantitativa de la composición mineralógica de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ .

La figura 29 muestra a efectos comparativos, los diagramas de polvo de la muestra RT-7 y de las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ y $\phi < 1, 12 \mu$, extraídas de la muestra RT-3.

Los datos de difracción de rayos X de las fracciones arena fina extraídas de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9 se dan en la Tabla XVI.

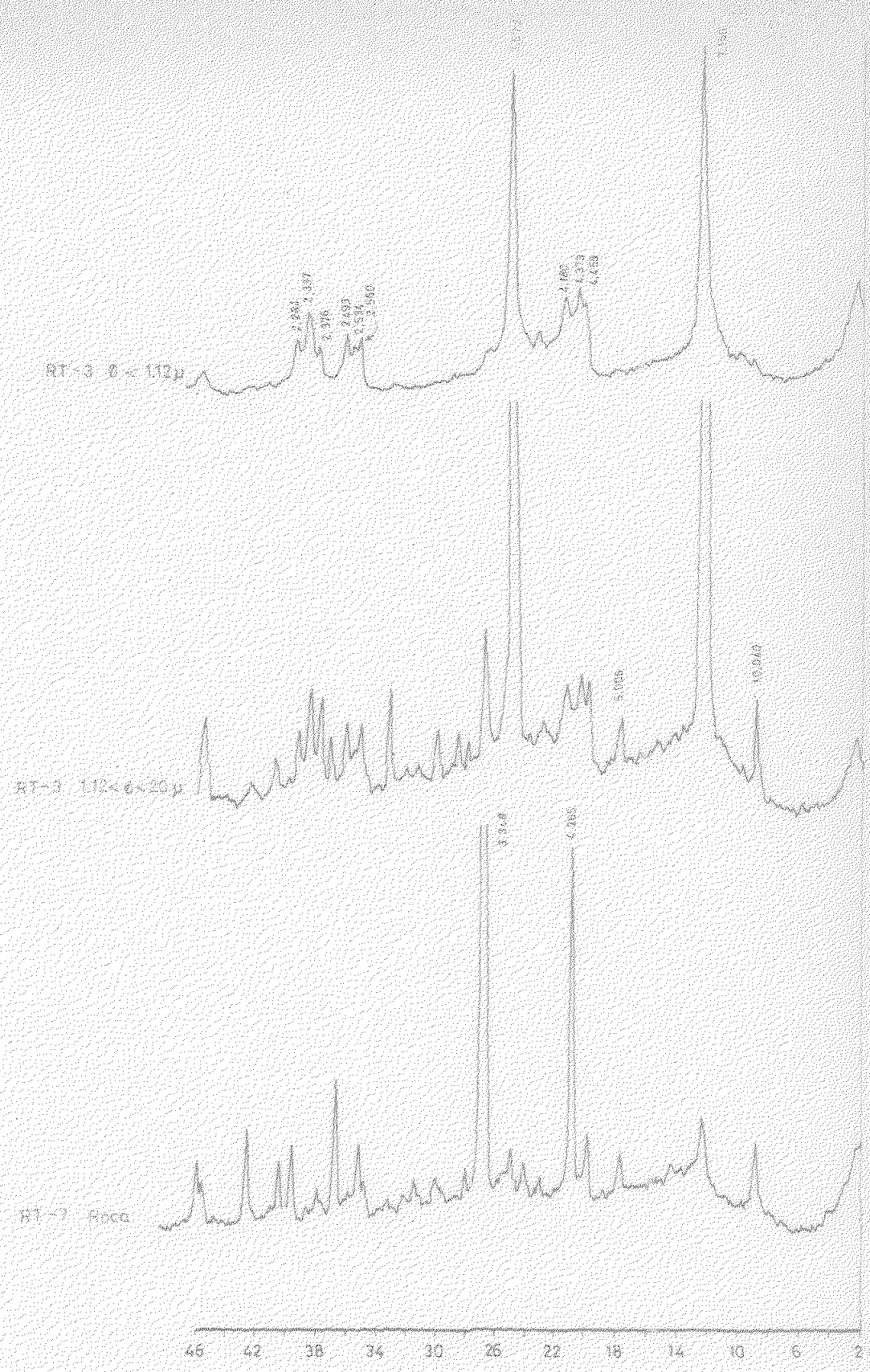


Fig. 29.- Diagramas de polvo de la muestra RT-7, y fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ y 0 < 1, 12 μ de la muestra RT-3. Yacimiento de Cerro Colorado.

TABLA XIII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ , extraída de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9 del yacimiento de Cerro Colorado. Rio Tinto (Huelva).

RT-3		RT-4		RT-8		RT-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	6	10,040	11	10,040	31	10,040	29
7,160	98	7,160	41	7,160	100	7,160	100
4,980	8	4,980	7	4,980	20	4,980	12
4,459	17	4,459	17	4,459	22	4,459	19
4,373	28	4,413	7	4,287	9	4,348	8
4,180	23	4,265	27	4,187	13	4,187	15
3,896	11	3,896	11	3,896	12	3,896	14
3,735	7	3,735	10	3,735	15	3,735	11
3,572	100	3,572	43	3,572	90	3,572	90
3,348	22	3,503	12	3,503	20	3,348	60
3,206	6	3,348	100	3,348	69	3,206	13
3,118	5	3,206	11	3,206	19	3,139	5
2,995	9	2,997	13	2,997	22	2,995	14
2,865	3	2,865	10	2,865	21	2,865	18
2,795	3	2,795	5	2,795	11	2,795	7
2,712	9	2,561	13	2,680	6	2,561	23
2,561	9	2,493	10	2,590	10	2,493	13
2,493	11	2,466	13	2,561	30	2,378	17
2,421	7	2,378	10	2,493	21	2,337	15
2,378	14	2,337	10	2,466	8	2,284	7
2,337	20	2,284	11	2,440	8	2,130	9
2,284	13	2,241	6	2,378	21	1,988	25
2,241	3	2,130	9	2,337	11	1,657	12
2,210	7	1,988	12	2,284	7	1,646	12
2,130	3	1,983	8	2,130	9	1,619	4
1,988	13	1,822	8	1,988	31	1,497	9
1,939	5	1,673	B	1,967	8	1,489	6
1,912	6	1,646		1,646	17		
1,789	4	1,545	9	1,522	6		
1,663	11	1,540	7	1,497	13		
1,635	9	1,504	B				
1,489	6	1,486					

TABLA XIV

Datos de difracción de rayos X de agregados orientados tratados con DMSO de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ . Yacimiento de Cerro Colorado.

RT-3		RT-4		RT-8		RT-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
11,182	100	11,182	100	11,182	100	11,182	100
10,040	12	10,040	18	10,040	32	10,040	29
7,160	-	7,160	-	7,160	-	7,160	-

TABLA XV

Composición mineralógica de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ . Yacimiento de Cerro Colorado.

Muestra	% K	% MH	% Q	% F	% I
RT-3	80	5	5	-	10
RT-4	52	-	16	5	27
RT-8	55	-	5	5	38
RT-9	57	-	5	5	37

K, caolinita; MH, metahaloesita; Q, cuarzo; F, feldespatos; I, illita.

TABLA XVI

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de fracciones de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ (arena fina) extraídas de las muestras RT-3, RT-4, RT-8 y RT-9 del yacimiento de Cerro Colorado. Rio Tinto (Huelva).

RT-3		RT-4		RT-8		RT-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	7	10,040	2	10,040	18	10,040	20
7,160	29	7,160	10	7,160	100	7,160	100
5,765	7	4,457	6	5,785	9	5,765	24
3,572	30	4,265	35	4,980	15	4,980	39
3,348	14	3,704	4	4,457	12	4,457	17
3,206	7	3,572	6	4,307	10	4,187	18
3,129	27	3,348	100	4,187	12	3,965	5
2,995	11	3,206	5	3,896	9	3,896	13
2,828	7	2,995	3	3,704	10	3,735	12
2,696	100	2,846	2	3,572	90	3,704	13
2,561	6	2,571	6	3,348	46	3,572	90
2,492	5	2,459	18	3,206	8	3,503	56
2,427	45	2,376	2	2,995	25	3,348	46
2,210	32	2,284	10	2,864	10	3,097	10
1,912	29	2,236	8	2,794	4	2,995	98
1,635	58	2,130	14	2,696	6	2,882	19
1,564	5	1,979	9	2,590	4	2,696	10
1,504	7	1,815	24	2,561	20	2,659	9
		1,673	9	2,492	15	2,561	24
		1,662	5	2,440	10	2,519	15
		1,540	21	2,376	11	2,492	20
		1,453	3	2,342	11	2,440	11
				2,284	10	2,376	15
				2,130	7	2,342	12
				1,995	18	2,284	33
				1,646	12	2,210	11
				1,499	10	1,995	17
						1,908	25
						1,750	15
						1,499	23

La fracción arena fina de la muestra RT-3 está constituida fundamentalmente por pirita (difracciones a 3,12; 2,69; 2,42; 2,21; 1,91; 1,63, etc.) acompañada de cantidades moderadas de ilita y caolinita, y de indicios de alunita.

La fracción arena fina de la muestra RT-4 se caracteriza por el predominio del cuarzo sobre la caolinita y la ilita, que se encuentran en muy pequeña proporción.

La fracción arena fina de la muestra RT-8 está constituida fundamentalmente por caolinita a la que acompañan cantidades moderadas de alunita e ilita, e indicios de cuarzo.

La fracción arena fina de la muestra RT-9, cuyo diagrama de polvo puede verse en la figura 30, destaca por su alto contenido en alunita (difracciones a 5,76; 3,50; 2,99 Å, etc.), que llega incluso a predominar sobre la caolinita, que se encuentra en cantidades moderadas; aparece también algo de ilita e indicios de cuarzo.

En la Tabla XVII se dan los datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las fracciones arena gruesa (diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm) correspondientes a las muestras RT-4, RT-8 y RT-9. No se ha obtenido el diagrama de la fracción arena gruesa de la muestra RT-3, que estaba constituido por trozos de mineral metálico, que por analogía con los datos de la arena fina identificamos como pirita.

La fracción arena gruesa de la muestra RT-4 está constituida casi en su totalidad por cuarzo al que acompañan cantidades insignificantes de caolinita y mica.

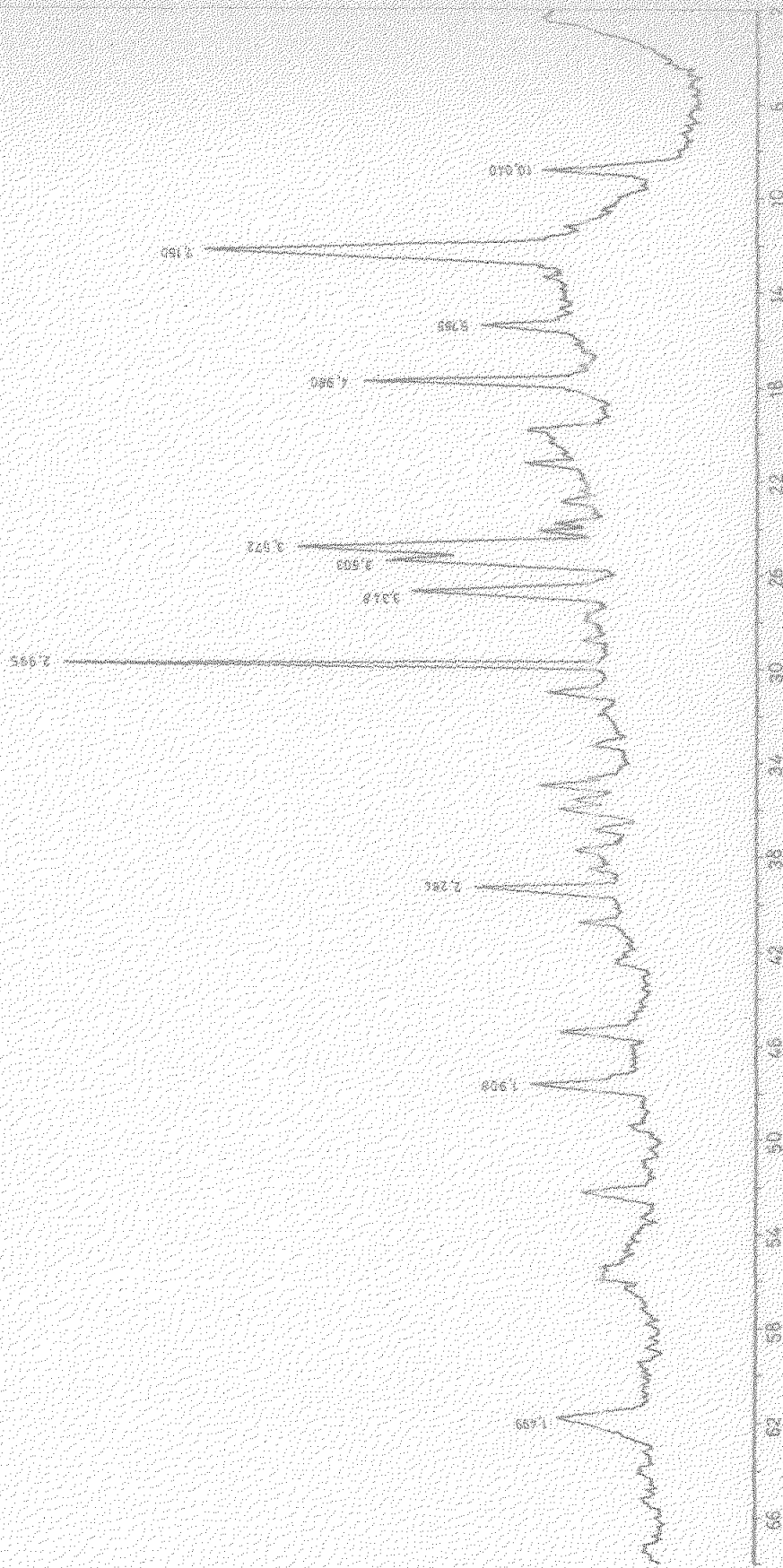


FIG. 30.- Diagrama de polvo de la fracción de diámetro de partícula entre 20 y 200 p (arcilla fina) extraída de la muestra RI-9. Yacimiento de Cerro Colorado.

TABLA XVII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de arena gruesa (diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm) extraída de las muestras RT-4, RT-8 y RT-9. Yacimiento de Cerro Colorado, Rio Tinto (Huelva).

RT-4		RT-8		RT-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	3	10,040	22	10,040	23
7,160	10	7,160	100	7,160	37
4,457	3	5,765	9	5,765	24
4,265	32	4,980	21	4,980	35
3,704	3	4,457	25	4,457	21
3,572	9	4,187	35	4,187	38
3,348	100	3,896	16	3,587	50
3,206	3	3,572	96	3,503	50
2,995	3	3,503	22	3,348	33
2,561	6	3,348	45	2,995	100
2,453	15	3,206	12	2,882	17
2,284	9	3,097	14	2,696	29
2,230	5	2,995	25	2,634	6
2,130	10	2,696	13	2,561	27
1,975	7	2,561	25	2,479	31
1,819	16	2,492	23	2,440	17
1,673	6	2,440	18	2,365	10
1,668	7	2,390	12	2,330	10
1,540	12	2,342	13	2,284	35
		2,296	13	2,210	22
		2,210	8	2,001	7
		2,189	9	1,908	31
		1,995	20	1,843	7
		1,668	9	1,747	16
		1,657	8	1,696	12
		1,646	8	1,651	7
		1,499	7	1,495	25
		1,491	7	1,453	10

La fracción arena gruesa de la muestra RT-8 se diferencia de la anterior en la presencia de caolinita como especie predominante, a la que acompañala mica y alunita en cantidades moderadas, y cuarzo como indicios.

La fracción arena gruesa de la muestra RT-9 se diferencia de las anteriores por el predominio de la alunita sobre las demás especies mineralógicas presentes, entre las que se encuentran caolinita y mica en proporciones similares, aunque pequeñas, y trazas de cuarzo, pirita y gohetita.

El material caolinítico presente en las arenas finas y gruesas se ha identificado como caolinita por tratamiento con DMSO, pero no se incluyen los datos de difracción de agrogados orientados por considerar que las fracciones más finas, que acompañan a las arenas han sido ya suficientemente estudiadas. De todos modos, el hecho de encontrar bastante arcilla en algunas arenas se puede deber a que en nuestra preocupación por no romper los posibles granos de mineral presentes en las muestras, la trituración mecánica no haya sido lo suficientemente efectiva.

1.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Se ha realizado el estudio por microscopía electrónica de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$.

Dicha fracción en la muestra RT-3 se caracteriza por el predominio de la metahaloisita sobre la caolinita. En la figura 31 se puede observar una gran profusión de tubos de metahaloisita con un paquete aislado de caolinita en la parte superior izquierda.

En la muestra RT-4 la metahaloisita y la caolinita están aproximadamente en la misma proporción. En la figura 32 se ha seleccionado un campo en el que predomina la caolinita, y en la figura 33 uno en que aparecen mezcladas ambas especies.

En la muestra RT-8 se ha observado el predominio amplio de la caolinita sobre la metahaloisita, aunque también aparece gran profusión de láminas de mica. En la figura 34 se puede observar la presencia de cristales de caolinita y láminas de mica.

La muestra RT-9 presenta análogas características que la anterior; sigue predominando la caolinita sobre la metahaloisita, que se presenta muy esporádicamente aunque con mayor frecuencia que en la muestra anterior; aparecen también láminas de mica. En la figura 35 puede observarse un gran paquete de caolinita con algunos bastones de metahaloisita.

Dado el gran estado de alteración en que se encuentra la muestra RT-2, se creyó oportuno estudiarla también por microscopía electrónica, comprobándose su naturaleza eminentemente metahaloisítica, como se puede observar en la figura 36.

También se observó al microscopio electrónico la fracción de tamaño de partícula entre 1, 12 y 20 μ , comprobándose que el mineral caolinitico presente en las muestras estudiadas es la caolinita, observándose sólo algún tubo de metahaloisita en la RT-3, aunque como indicio. En la figura , correspondiente a la muestra RT-9, se ha conseguido seleccionar un gran paquete de caolinita de perfectos contornos hexagonales y una gran lámina micácea.

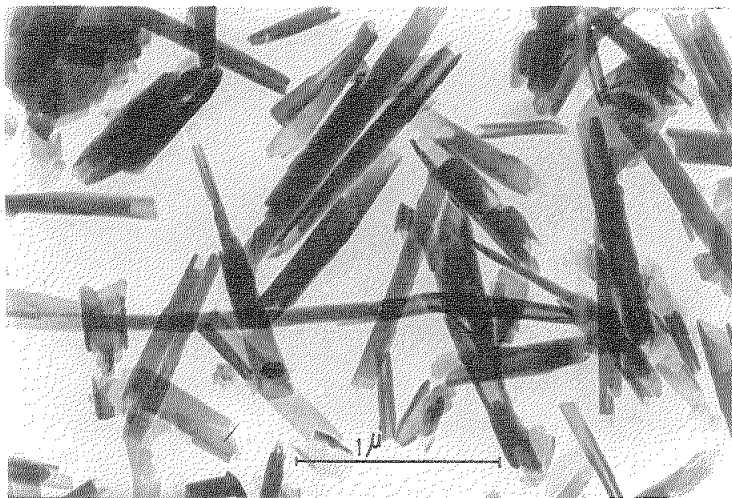


Fig. 31.- Muestra RT-3, $\phi < 1, 12 \mu$.

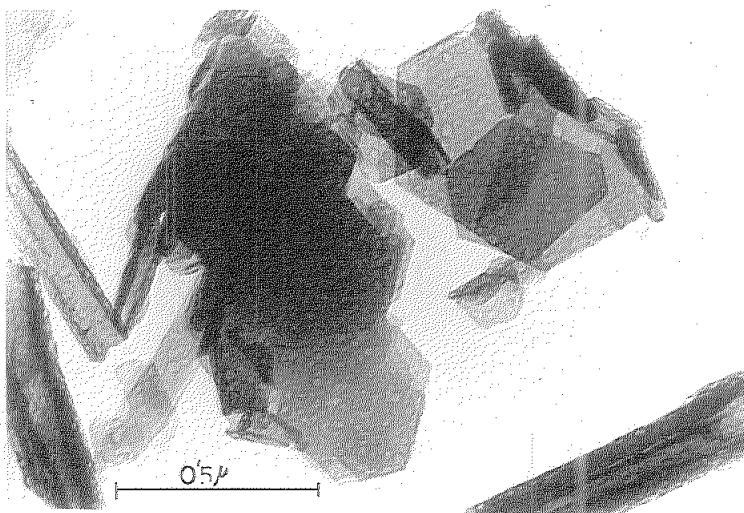


Fig. 32.- Muestra RT-4, $\phi < 1, 12 \mu$.

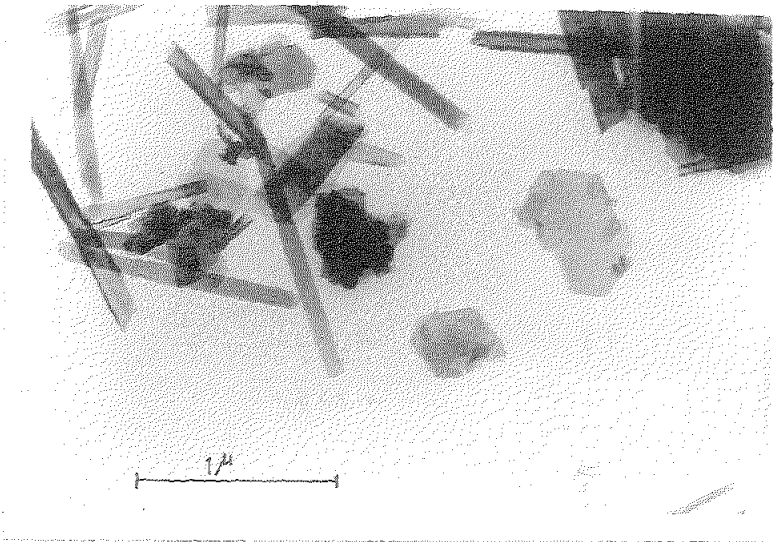


Fig. 33.- Muestra RT-4, $\phi < 1,12 \mu$.

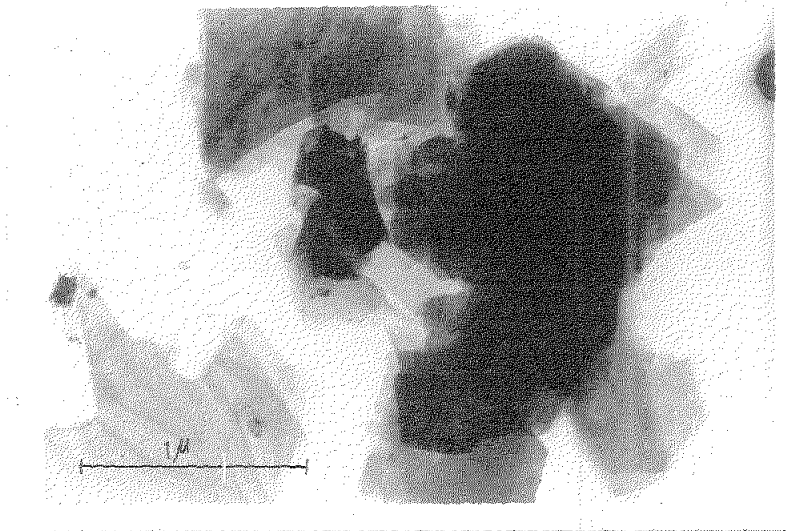


Fig. 34.- Muestra RT-8, $\phi < 1,12 \mu$.

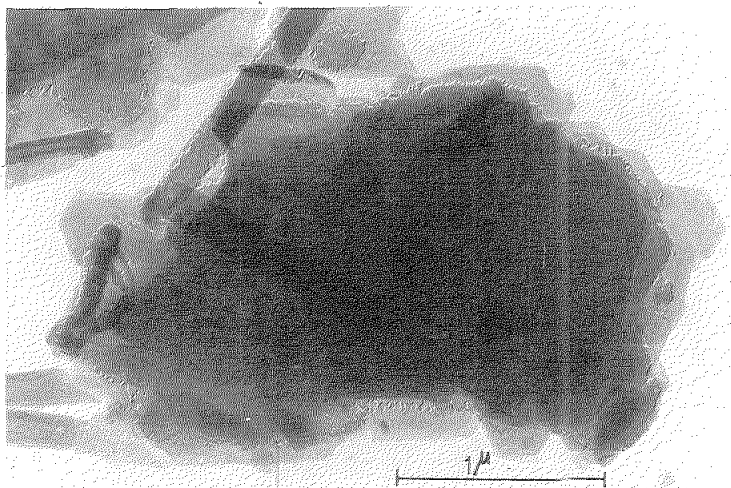


Fig. 35.- Muestra RT-9, $\phi < 1, 12 \mu$.

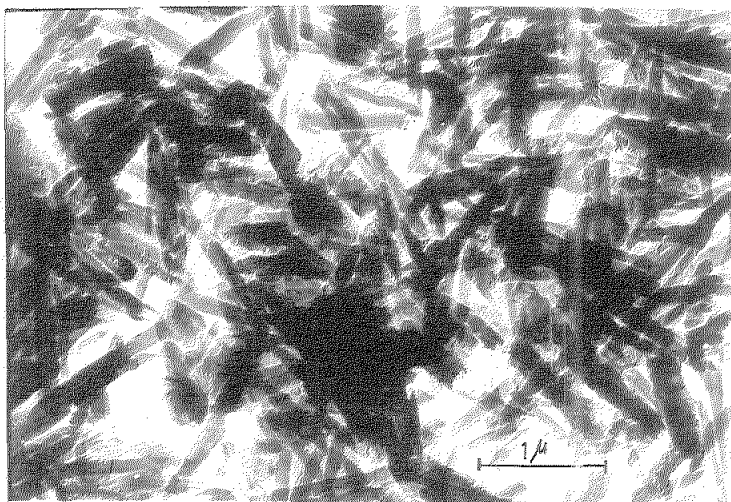


Fig. 36.- Muestra RT-2, roca muy alterada.

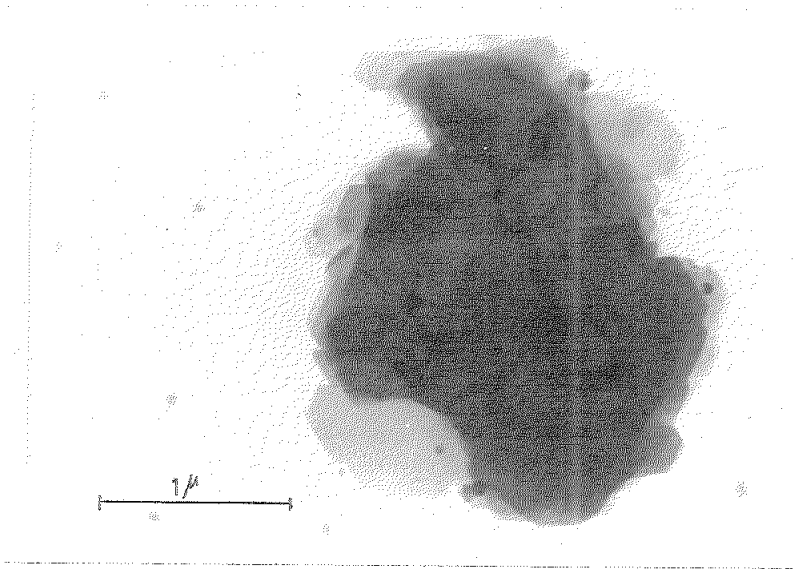


Fig. 37.- Muestra RT-9, 1,12 μ
Ø < 20 μ.

1.5 ESTUDIO PETROGRAFICO.

El estudio al microscopio petrográfico de algunas de las rocas de este yacimiento ha contribuido en algunos casos a confirmar o ampliar lo deducido de los datos de rayos X, y en otros a arrojar alguna luz acerca del tipo de roca de que se trata.

RT-1.- En el estudio de esta muestra se han observado los siguientes minerales :

- Cuarzo con golfos de corrosión.
- Pseudomorfosis de biotitas por cloritas, que también tienen golfos de corrosión.

La matriz está formada por cuarzo recristalizado, sericita y probablemente clorita.

La roca procede de una lava ácida.

RT-2.- Roca piroclástica muy alterada, con pirita. El carácter piroclástico de la roca se pone de manifiesto por la presencia de estructuras "fiamme" o en llama, propias y exclusivas de rocas piroclásticas. La mineralogía es imposible de definir al microscopio, pues el tamaño de granos es muy pequeño. No obstante ya ha sido puesta de manifiesto por rayos X. Debe tratarse en cualquier caso de una roca ácida.

RT-5.- Está formada por cuarzo con textura semejante al "mortero" de las rocas metamórficas. Por lo tanto, es producto de recristalización. Hay además clorita, mica blanca y óxidos de hierro. Procede de un vidrio ácido por recristalización.

RT-7.- Roca volcánica con dos clases de cristales de cuarzo :

- Fenocristales corroídos con golfos de corrosión de formas redondeadas.
- Grupos de cristales xenomorfos muy fracturados de menor tamaño.

Se encuentran también pseudomorfosis de feldespato por sericita.

Aunque los cristales de cuarzo corroídos pudieran hacer pensar en una lava, el carácter clástico de los cuarzos de la matriz basta para clasificar la roca como TOBA RIOLITICA.

Las figuras 38 y 39 corresponden a las muestras RT-2 y RT-7 respectivamente, que se consideran las de mayor interés en la génesis de los minerales caoliníticos encontrados en este yacimiento.

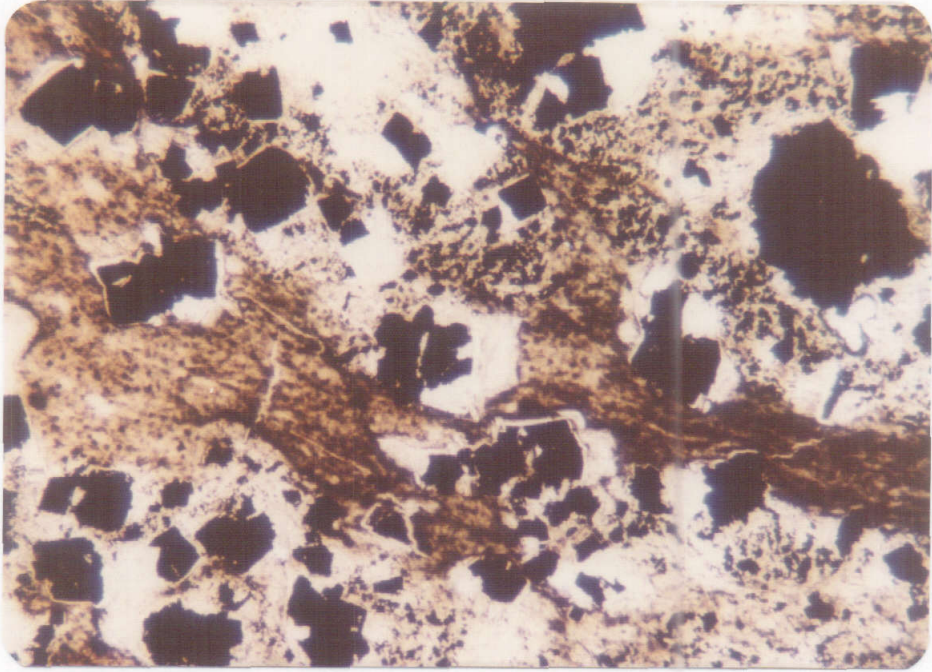


Fig. 38.- Muestra RT-2. Textura típica de una roca piroclástica. También aparece pirita (formas cuadrangulares en negro). (luz paralela, 30 x).

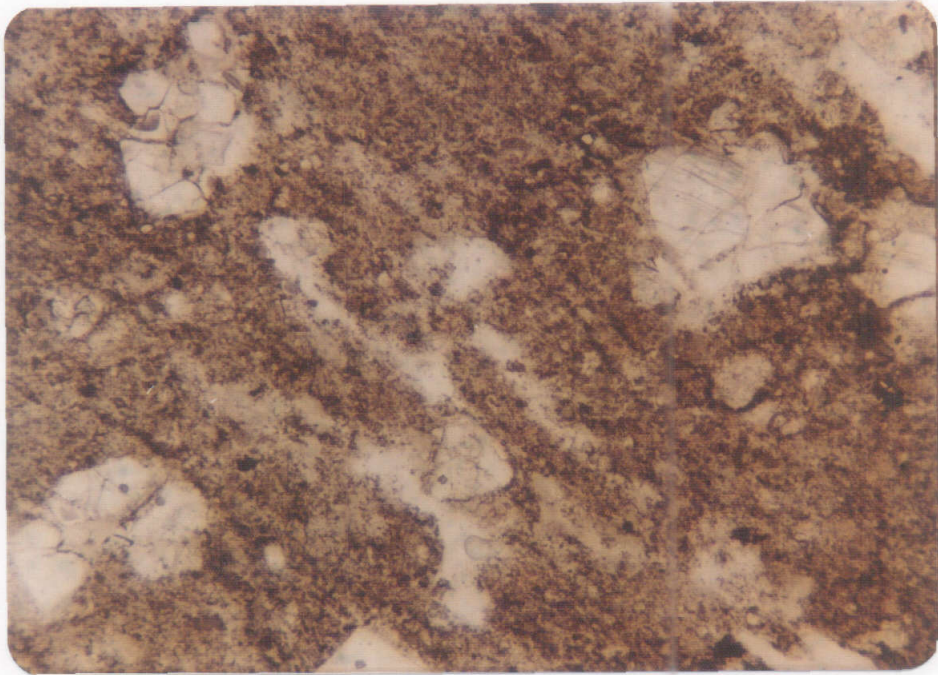


Fig. 39.- Muestra RT-7. Textura de roca piroclástica con cuarzo muy fracturado propio de toba (luz paralela, 30 x).

2. YACIMIENTO DE TRASLASIERRA

2.1 ANALISIS QUIMICO

En las Tablas XVIII, XIX, XX, XXI y XXII se dan los análisis químicos de las rocas T-1, T-6 y T-13 (rocas alteradas) y de las rocas T-12, T-50 y T-100 (rocas frescas), de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraídas de las muestras T-2, T-3, T-4, T-5, T-7, T-8, T-9, T-10 y T-11.

En el análisis químico se puede observar una alta proporción de SiO_2 , lo que indica que se trata de rocas ácidas y una elevada proporción de K_2O (<5% en algunas de ellas) lo que puede indicar la presencia de feldespato potásico. Dado que la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es bastante más alta que la que presentan los feldespatos mencionados cabe pensar en la presencia de gran cantidad de sílice libre. El pequeño contenido de K_2O y de CaO se puede adscribir a plagioclasas y la pequeña pérdida por calcinación a la ausencia o pequeña proporción de material arcilloso, lo cual concuerda con los altos valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Se observa alguna diferencia entre las rocas T-1 y T-6 (que son las más alteradas) y las restantes. El mayor porcentaje de Al_2O_3 y el menor contenido de K_2O y Na_2O en las dos primeras puede atribuirse con probabilidad a la movilización del sodio y del potasio de los feldespatos, y el aumento en la pérdida por calcinación a la presencia de cierta proporción de material arcilloso.

Los análisis químicos de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ presentan valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que varían entre 2,21 y 2,45 (salvo la muestra T-7), próximos a los correspondientes a materiales caoliniticos. Particularmente, las muestras T-10 y T-11 se aproximan a la composición química teórica de la caolinita. El contenido de K_2O se atribuye

TABLA XVIII

Análisis químicos de las rocas alteradas T-1, T-6 y T-13 y de las rocas frescas T-12, T-50 y T-100. Yacimiento de Traslasierra.

	ROCAS ALTERADAS			ROCAS FRESCAS		
	T-1	T-6	T-13	T-12	T-50	T-100
SiO ₂	77,20	76,00	76,00	77,20	76,20	77,40
Al ₂ O ₃	15,20	15,30	14,30	13,40	14,20	13,85
Fe ₂ O ₃	1,12	1,55	0,72	0,42	0,65	0,58
TiO ₂	-	-	-	-	-	-
CaO	0,07	-	-	-	0,02	0,03
MgO	0,22	0,24	0,12	0,14	0,17	0,13
Na ₂ O	0,16	0,20	0,28	1,27	1,74	1,11
K ₂ O	3,31	3,91	7,58	6,93	5,36	6,79
P. Calc.	3,10	3,06	1,66	1,08	1,33	1,06
Total	100,38	100,26	100,66	100,44	99,67	100,95
SiO ₂ /R ₂ O ₃	8,25	7,93	8,76	9,61	8,86	9,26
SiO ₂ /AlO ₂	8,63	8,44	9,04	9,80	9,12	9,50
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	183,80	131,93	281,46	494,84	317,50	358,33

TABLA XIX

Análisis químicos de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras T-2, T-3, T-4 y T-5. Yacimiento de Traslasierra.

	T-2	T-3	T-4	T-5
SiO ₂	47,00	46,40	47,20	47,00
Al ₂ O ₃	34,50	35,40	35,60	35,00
Fe ₂ O ₃	1,82	2,18	2,37	2,71
TiO ₂	0,18	0,18	0,05	0,13
CaO	-	-	-	-
MgO	0,23	0,24	0,24	0,31
Na ₂ O	0,23	0,22	0,20	0,20
K ₂ O	4,40	4,21	3,50	4,10
P. Calc.	10,49	10,30	10,74	10,25
Total	98,85	99,13	99,90	99,70
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,24	2,14	2,16	2,17
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,31	2,23	2,25	2,28
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	69,31	56,86	53,14	46,35

TABLA XX

Análisis químicos de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras T-7, T-8, T-9, T-10 y T-11. Yacimiento de Traslasierra.

	T-7	T-8	T-9	T-10	T-11
SiO ₂	49,40	48,00	47,45	47,40	47,45
Al ₂ O ₃	29,20	33,30	35,60	36,20	36,35
Fe ₂ O ₃	5,61	3,98	2,77	1,74	1,59
TiO ₂	0,63	0,05	0,20	0,05	0,05
CaO	-	-	-	-	-
MgO	0,40	0,31	0,31	0,18	0,16
Na ₂ O	0,31	0,20	0,17	0,17	0,13
K ₂ O	4,16	3,01	3,07	1,66	2,59
P. Calc.	<u>9,95</u>	<u>10,60</u>	<u>10,90</u>	<u>12,55</u>	<u>12,63</u>
Total	99,66	99,45	100,47	99,95	100,95
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,56	2,27	2,15	2,16	2,15
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,88	2,45	2,26	2,22	2,21
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	23,52	32,26	45,71	73,14	79,87

TABLA XXI

Análisis químicos de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras T-2, T-3, T-4 y T-5. Yacimiento de Traslasierra.

	T-2	T-3	T-4	T-5
SiO ₂	52,40	51,00	52,00	54,40
Al ₂ O ₃	31,40	33,00	30,80	30,30
Fe ₂ O ₃	1,41	1,52	1,61	1,67
TiO ₂	0,08	0,18	0,10	0,10
CaO	-	-	-	-
MgO	0,25	0,23	0,24	0,25
Na ₂ O	0,37	0,26	0,30	0,30
K ₂ O	4,51	3,92	3,67	3,52
P. Calc.	<u>8,41</u>	<u>9,43</u>	<u>9,78</u>	<u>9,29</u>
Total	98,83	99,54	98,50	99,83
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,75	2,55	2,77	2,94
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,83	2,62	2,87	3,05
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	99,23	89,47	86,66	87,17

TABLA XXII

Análisis químicos de la fracción de diámetro de partícula
entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras T-7, T-8, T-9,
T-10 y T-11. Yacimiento de Traslasierra.

	T-7	T-8	T-9	T-10	T-11
SiO ₂	72,80	56,00	52,00	53,60	51,80
Al ₂ O ₃	16,70	29,30	32,10	32,90	32,30
Fe ₂ O ₃	2,05	2,74	1,46	0,99	1,54
TiO ₂	0,40	0,15	0,18	0,03	0,18
CaO	-	-	-	-	-
MgO	0,21	0,31	0,30	0,18	0,18
Na ₂ O	0,59	0,30	0,30	0,29	0,37
K ₂ O	5,21	3,31	4,06	1,51	3,28
P. Calc.	2,92	8,82	9,91	10,94	10,19
Total	100,88	100,93	100,31	100,44	99,84
SiO ₂ /R ₂ O ₃	6,87	3,06	2,67	2,71	2,64
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7,41	3,24	2,75	2,76	2,72
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	94,78	54,57	95,23	146,24	89,92

a la presencia de minerales micáceos y/o a algo de feldespato potásico sin alterar.

En el perfil 2 (muestras T-7, T-8, T-9 y T-10) se observa un enriquecimiento en Al_2O_3 y un empobrecimiento en Fe_2O_3 , MgO , Na_2O y K_2O a medida que se desciende. También, aumenta del mismo modo la pérdida de calcinación.

En el perfil 1 (muestras T-2, T-3, T-4 y T-5) no se observa ninguna secuencia de interés en los datos de análisis químico que presentan bastante homogeneidad.

Los análisis químicos de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ muestran cierta analogía en los dos perfiles, a excepción de la muestra T-7. En las demás muestras los valores de la razón SiO_2/Al_2O_3 y de la pérdida por calcinación denotan la presencia de una gran proporción de minerales de la arcilla en esta fracción. La posible presenza de SiO_2 libre hace que la razón SiO_2/Al_2O_3 presente valores más altos que los correspondientes a la arcilla sola. La elevada proporción de Al_2O_3 y el pequeño contenido en otros elementos susceptibles de coordinación octaédrica puede indicar que se trata de un material arcilloso rico en aluminio en las posiciones octaédricas.

De lo anteriormente expuesto se observa al pasar de la roca fresca (p.e. T-12) a las fracciones más finas una disminución de SiO_2 y K_2O (sobre todo en la muestra T-10) y un incremento muy nitable de Al_2O_3 (de 13,40 % a 36,20 %) y de la pérdida por calcinación (de 1,08 a 12,55 %).

Todo está de acuerdo con el proceso de alteración progresiva de una roca feldespática con la formación de minerales de la arcilla.

2.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

Las curvas de A.T.D. obtenidas de la fracción $\phi < 1, 12 \mu$, que se incluyen en las figuras 40 y 41, registran los efectos endotérmicos y exotérmicos que se indican en la Tabla XXIII.

A la vista de las curvas se deduce la naturaleza eminentemente caolinítica de las muestras. Es de destacar en la muestra T-7 que el efecto exotérmico se presenta a una temperatura más baja que en las demás, lo cual puede deberse a una menor cristalinidad del mineral caolinítico.

TABLA XXIII

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$. Yacimiento de Traslasierra.

Muestra	Efectos endotérmicos °C	Efectos exotérmicos °C
T-2	592	972
T-3	585	962
T-4	582	962
T-5	585	970
T-7	585	945
T-8	590	960
T-9	590	960
T-10	592	970
T-11	597	970

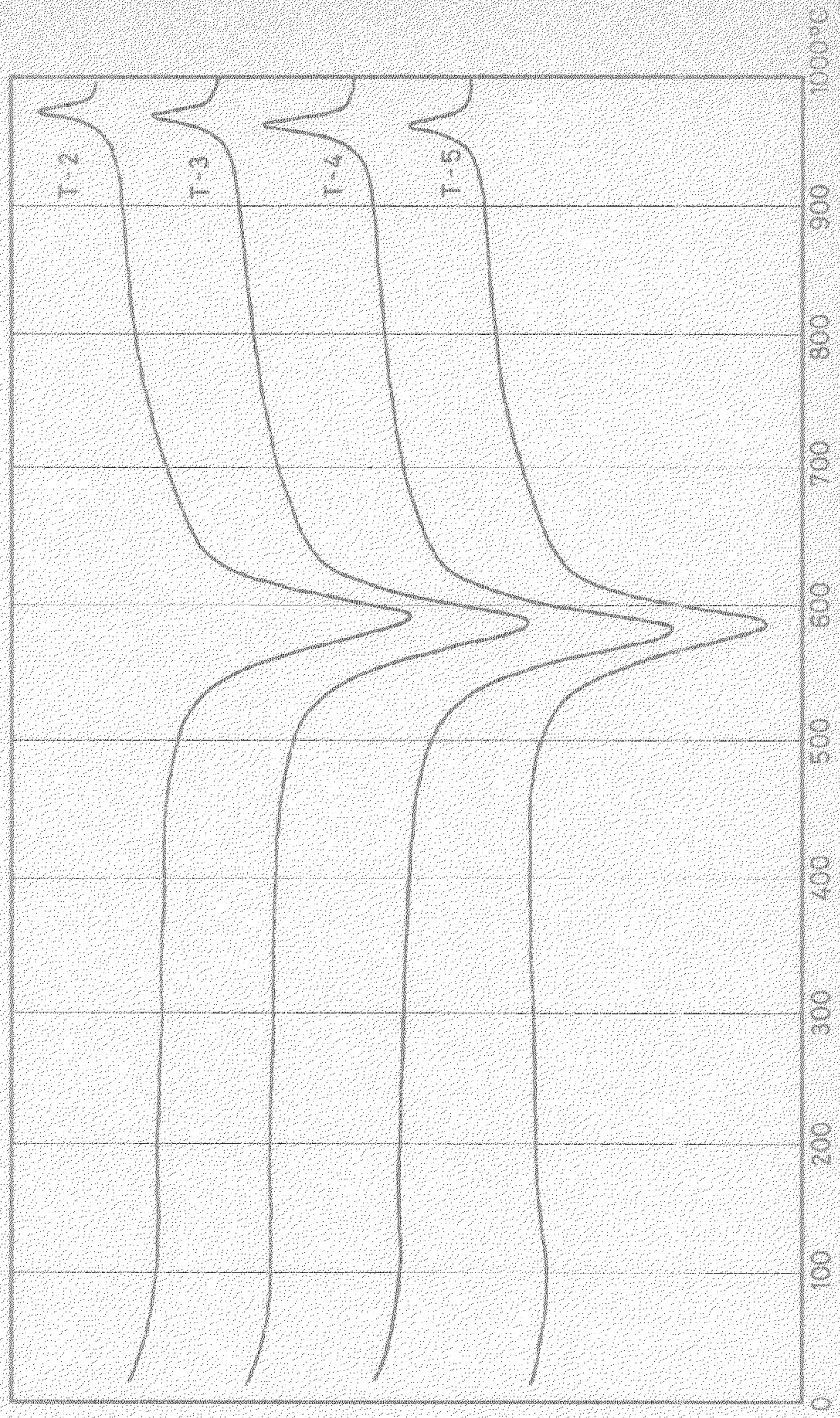


Fig. 40.- Curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras T-2 a T-5. Yacimiento de Traslasierra.

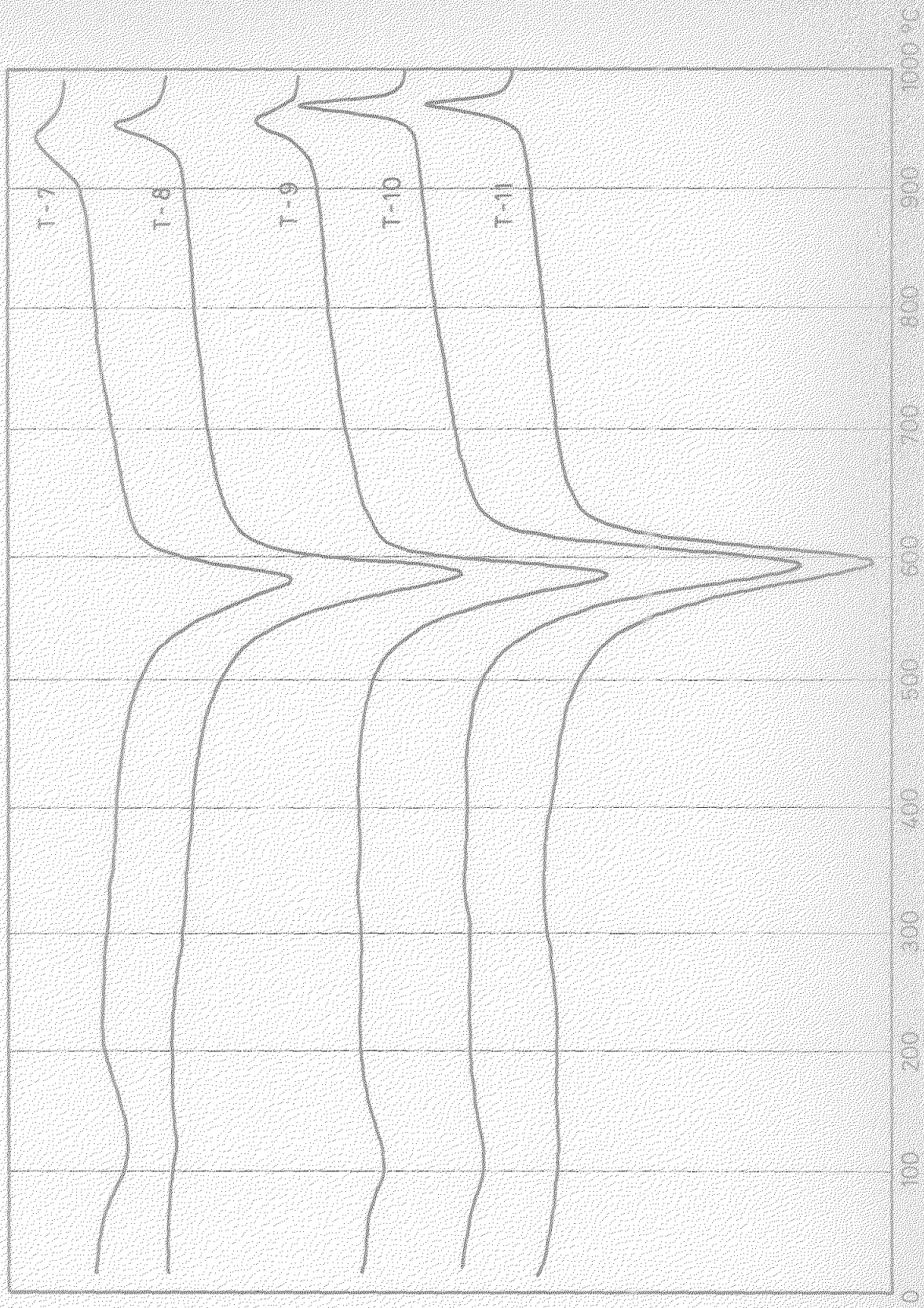


Fig. 11.- Curvas de A.T.D. de la fracción de α (T-7, T-8) y estríada de las muestras T-9 a T-11. - Yacimiento de Troncalandia.

Las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ se dan en las figuras 42 y 43 y presentan los efectos endotérmicos y exotérmicos incluidos en la Tabla XXIV.

T A B L A XXIV

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ .
Yacimiento de Traslasierra.

Muestra	Efectos endotérmicos $^{\circ}\text{C}$	Efectos exotérmicos $^{\circ}\text{C}$
T-2	92, 597	985
T-3	85, 592	965
T-4	82, 592	970
T-5	100, 590	970
T-7	85, 560, 575	965
T-8	107, 590	970
T-9	100, 592	982
T-10	85, 605	977
T-11	93, 590	970

Las curvas presentan el mismo aspecto que las de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$. Se exceptúa la muestra T-7 que presenta además un efecto endotérmico a 575°C , debido al cuarzo.

Los pequeños efectos endotérmicos entre 82 y 107° se pueden atribuir a una pequeña proporción de agua adsorbida, a haloisita semihidratada o a illita.

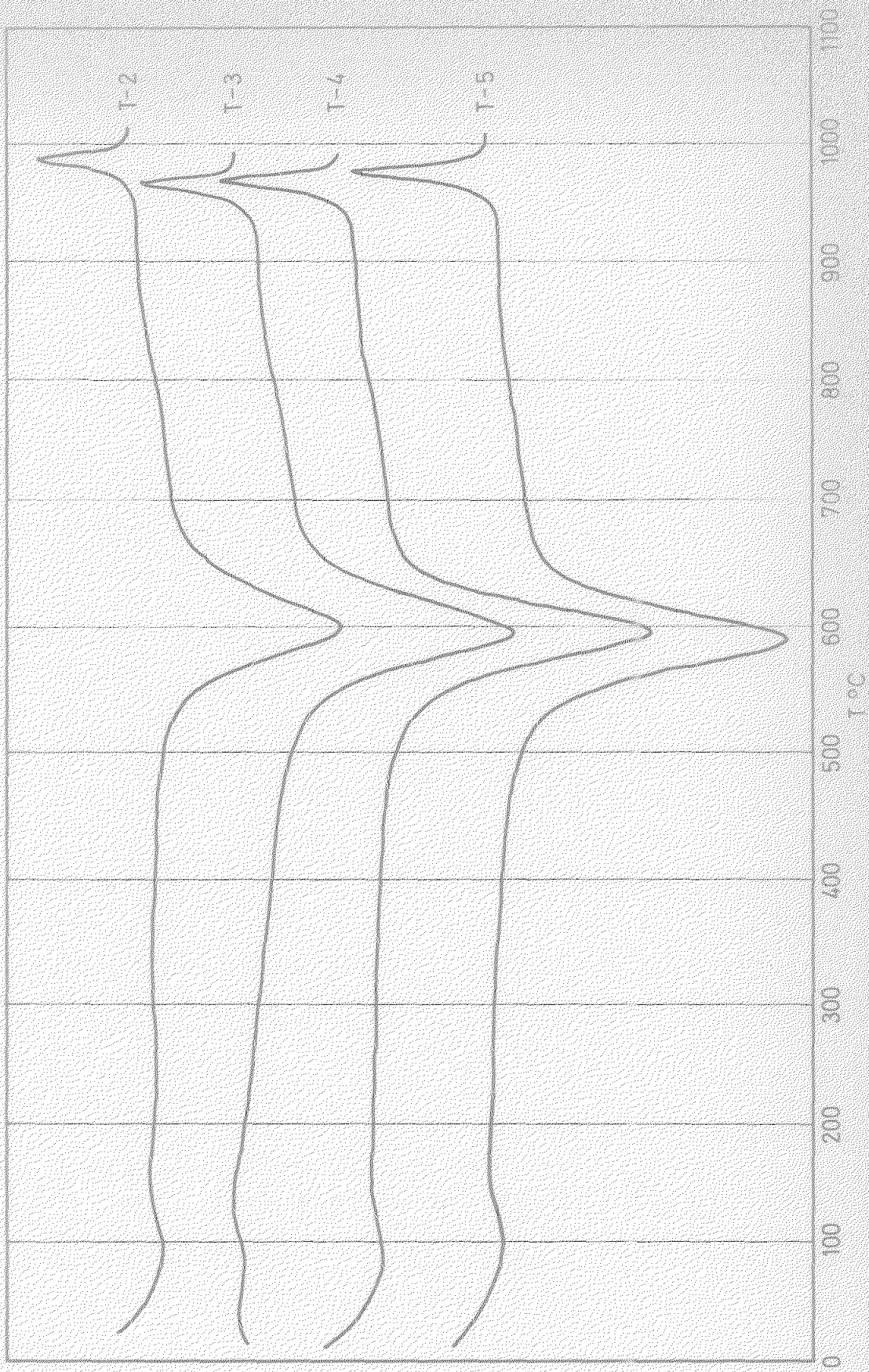


Fig. 42.- Curvas de A.T.D., de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras T-2 a T-5. Laboratorio de Tecnología de Plásticos.

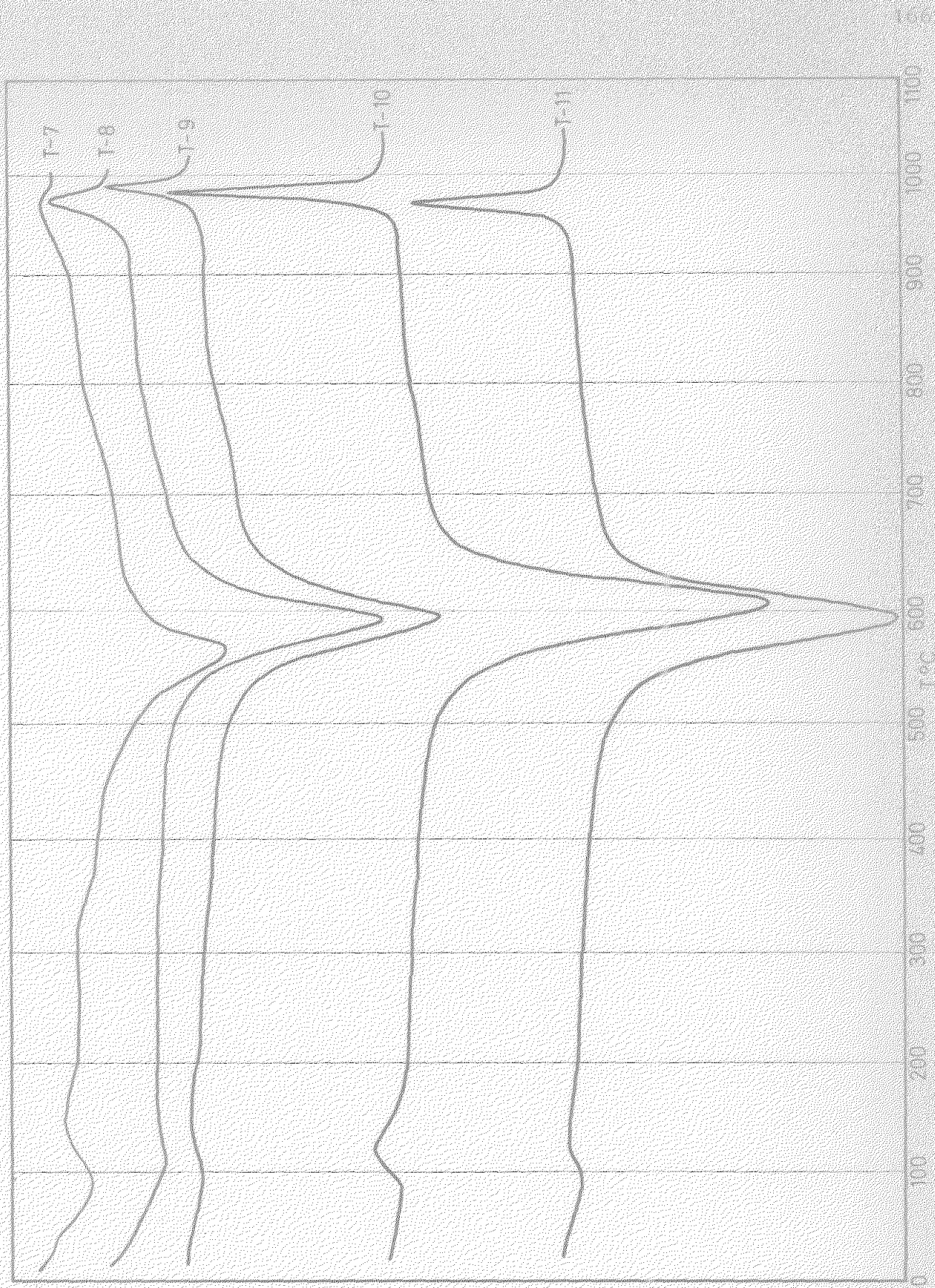


Fig. 10 - Curvas de DSC de 10 mg de la muestra de dióxido de platino entre 0 y 1100 °C. Escala vertical de 10 μW. T-7, T-8, T-9, T-10 y T-11: resultados experimentales.

2.3 DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las rocas se dan en la Tabla XXV.

Destaca la marcada diferencia que existe entre los diagramas de las rocas T-12, T-50 y T-100 (más frescas) y los de las rocas T-13, T-1 y T-6 (más alteradas).

Las tres primeras se caracterizan por el predominio del cuarzo (difracciones a 3,34; 4,26; 1,81 Å, etc.) sobre los demás constituyentes mineralógicos, entre los que se encuentran feldespatos (difracciones a 3,25; 3,20 Å, etc.) y mica (difracciones a 10,04; 4,98 Å, etc.). Las rocas T-1 y T-6 se caracterizan por la desaparición de los feldespatos, disminución del contenido en cuarzo, predominio de la mica y la aparición de minerales a 7Å, que el ataque ácido confirma como pertenecientes al grupo del caolín, -por la persistencia de la difracción a 7Å sin cambio apreciable en su intensidad relativa-. La roca T-13, muestra, respecto a las dos anteriores, mayor contenido de cuarzo y feldespatos, inferior de mica y una cantidad aproximadamente igual de material caolínítico.

En la Tabla XXVI se da una estimación semicuantitativa de la proporción de los distintos componentes mineralógicos de las rocas antes tratadas.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ del perfil 2 se incluyen en las Tablas XXVII y XXVIII.

En general, se observa que los datos están de acuerdo con la presencia de arcillas del grupo del caolín. Particularmente, los diagramas de las muestras T-10 y T-11 se aproximan a los de una caolinita bien cristalizada, ya que presentan casi la totalidad de las difracciones de la misma.

TABLA XXV

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las rocas T-1, T-6, T-12, T-13, T-50 y T-100. Yacimiento de Traslasierra.

T-1		T-6		T-12		T-13		T-50		T-100	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
18,040	10	18,040	10	10,040	3	18,040	2	18,040	3	18,040	2
7,160	18	7,160	12	6,505	12	7,160	19	7,160	8	7,160	4
4,980	7	4,980	7	4,980	2	6,505	16	6,505	9	6,505	4
4,457	10	4,457	10	5,903	8	5,903	6	5,903	8	5,903	2
4,265	32	4,265	31	4,457	3	4,457	2	4,980	3	4,265	30
3,863	5	3,863	6	4,265	32	4,265	32	4,457	3	4,038	3
3,735	7	3,735	6	4,038	4	3,980	3	4,265	28	3,980	3
3,560	2	3,560	6	3,980	4	3,766	18	4,638	5	3,766	12
3,477	8	3,477	7	3,766	15	3,562	5	3,766	9	3,668	6
3,348	100	3,348	100	3,668	8	3,477	11	3,668	9	3,560	2
3,206	10	3,206	10	3,477	12	3,348	100	3,560	3	3,477	11
2,985	8	2,985	10	3,348	100	3,252	30	3,477	10	3,348	100
2,864	6	2,864	5	3,252	30	2,985	14	3,348	100	3,252	36
2,794	4	2,794	4	3,206	26	2,902	7	3,252	27	3,206	20
2,583	6	2,583	5	2,985	17	2,770	5	3,206	32	2,985	6
2,561	11	2,561	13	2,962	12	2,585	6	2,985	9	2,902	9
2,459	14	2,492	3	2,770	5	2,561	12	2,902	8	2,770	3
2,376	5	2,459	13	2,585	10	2,453	10	2,864	3	2,561	9
2,284	11	2,376	4	2,561	18	2,284	8	2,770	2	2,453	8
2,236	6	2,284	8	2,453	12	2,236	4	2,561	8	2,284	6
2,130	13	2,236	6	2,397	5	2,157	5	2,453	13	2,236	3
1,987	6	2,130	12	2,284	8	2,130	7	2,284	7	2,157	5
1,979	9	1,987	5	2,236	6	1,979	8	2,236	3	2,130	8
1,819	15	1,979	6	2,157	6	1,819	15	2,157	3	1,979	5
1,670	7	1,819	20	2,130	14	1,862	8	2,130	7	1,819	16
1,659	4	1,670	6	1,979	8	1,670	4	1,979	5	1,862	10
1,640	3	1,659	5	1,819	18	1,659	2	1,819	13	1,670	4
1,540	14	1,643	4	1,862	10	1,540	11	1,862	5	1,540	11
1,490	5	1,540	12	1,670	6	1,453	3	1,670	5	1,453	2
1,453	3	1,490	5	1,659	5			1,540	10		
		1,453	3	1,540	13			1,453	1		
				1,453	6						

TABLA XXVI

Composición mineralógica de las rocas. Yacimiento de Tras
lasierra.

Muestra	% Q	% F	% F Ca-Na	% M	% K
T-12	39	25	21	15	-
T-50	35	22	28	15	-
T-100	42	34	12	12	-
T-13	46	28	-	12	14
T-1	39	-	-	45	16
T-6	37	-	-	48	15

Q = cuarzo; F = feldespatos; M = mica; K = caolinita.

La presencia de una caolinita bien cristalizada en estas dos muestras se pone de manifiesto por la agudeza y razón de intensidades de las difracciones a 7,16; 3,57; 2,33; 2,29 y 1,49 Å y especialmente por el triplete a 4,45; 4,34 y 4,18 Å. Podría pensarse en la presencia de metahalosita, pero el diagrama de rayos X no presenta las características de este mineral, aunque no se puede desechar la existencia de cantidades pequeñas en relación con la caolinita.

El tratamiento con DMSO, después de calentar la muestra a 300°C, desplaza la difracción de 7,16 Å en su casi totalidad hasta 11,20 Å, permaneciendo una débil difracción a 7,16 Å, lo cual prueba la existencia de una mezcla de caolinita y metahalosita con predominio casi exclusivo de la primera. Acompañando a estos minerales existe una pequeña proporción de cuarzo y feldespatos y otra algo mayor de illita.

En la muestra T-9 se aprecia una diferencia de intensidad entre las difracciones a 7,16 y 3,57 Å frente al triplete 4,45; 4,34 y 4,18 que todavía se ve bien diferenciado, aunque menos que en las dos muestras antes estudiadas.

La muestra T-8 presenta características similares a la T-9, aunque el triplete está menos diferenciado.

La muestra T-7 difiere de las anteriores pues las intensidades de las difracciones a 7,16 y 3,56 Å presentan valores similares a la de 4,45 Å; asimismo, el triplete toma el aspecto de una banda que se extiende hacia la zona de bajos espaciados, y las difracciones en la región de 2,50 a 2,34 Å, y la 1,99 Å no aparecen tan bien definidas como en los diagramas anteriores. Esta muestra

T-7 presenta características típicas de una caolinita de baja cristalinidad, o de una metahaloisita.

El tratamiento con DMSO de las muestras T-8 y T-9 señala la presencia de una mezcla de caolinita y metahaloisita, predominando ampliamente la primera. En cuanto a la muestra T-7 el mismo tratamiento desplaza parte de la difracción de 7 Å hasta 11,18 Å, lo que pone de manifiesto una mezcla de caolinita y metahaloisita. No obstante, por otras técnicas experimentales que se comentarán después se sabe que la metahaloisita está prácticamente ausente, por lo cual se atribuye la difracción de 7,16 Å al hecho de que la caolinita de baja cristalinidad no reacciona bien con el DMSO.

En estas tres últimas muestras estudiadas se señala también la presencia de ilita, cuarzo y feldespato, si bien la ilita está en mayor proporción que en la T-10 y T-11.

En la Tabla XXIX se dan los datos de difracción de rayos X de los agregados orientados con DMSO de la fracción $\phi < 1,12 \mu$ del perfil 2.

TABLA XXIX

Datos de difracción de rayos X de agregados orientados tratados con DMSO de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$. Yacimiento de Traslasierra.

T-7		T-8		T-9		T-10		T-11	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
11,182	61	11,182	100	11,182	100	11,182	100	11,182	100
10,040	40	10,040	27	10,040	21	10,040	16	10,040	10
7,160	100	7,160	6	7,160	10	7,160	12	7,160	35

En la Tabla XXX se da una estimación semicuantitativa de las distintas especies mineralógicas contenidas en la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ de las muestras del perfil 2.

T A B L A X X X

Composición mineralógica de las fracciones de $\phi < 1, 12 \mu$ del perfil 2. Yacimiento de Traslasierra.

Muestra	% K	% MH	% Q	% F	% I
T-7	57	-	12	10	21
T-8	67	-	<5	<5	25
T-9	64	-	<5	<5	30
T-10	82	5	<5	-	10
T-11	68	15	<5	-	14

K, caolinita; MH, metahalosisita; Q, cuarzo; F, feldespato; I, illita.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ del perfil 1 presentan una gran similitud.

Hay que hacer notar en todas las muestras de este perfil la presencia de minerales caoliníticos e illita como constituyentes mineralógicos principales, acompañados de pequeñas impurezas de cuarzo y feldespatos.

El tratamiento con DMSO (Tabla XXXI) confirma la presencia de caolinita en las cuatro muestras del perfil.

TABLA XXXI

Datos de difracción de rayos X de agregados orientados tratados con DMSO de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ del perfil 1. Yacimiento de Traslasierra.

T-2		T-3		T-4		T-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
11,182	100	11,182	100	11,182	100	11,182	100
10,040	25	10,040	25	10,040	20	10,040	18
7,160	3	7,160	1	7,160	4	7,160	4

En cuanto a la cristalinidad de estas muestras hay que tener en cuenta que aunque el triplete típico de las caolinitas bien cristalizadas no se presenta tan bien diferenciado en este perfil como en las muestras T-10 y T-11 del perfil 2, tampoco aparece fundido en una banda como en el caso de la muestra T-7 del mismo. Se podría, pues, considerar a las caolinitas de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ del perfil 1 como de buena cristalinidad.

Como minerales accesorios se encuentran, ilita en cantidades apreciables y cuarzo y feldespato en pequeña proporción

En la Tabla XXXII se da una estimación semicuantitativa de las distintas especies mineralógicas presentes en la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ obtenida de las muestras del perfil 1.

TABLA XXXII

Composición mineralógica de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ del perfil 1. Yacimiento de Traslasierra.

Muestra	% K	% Q	% F	% I
T-2	66	5	<5	25
T-3	66	<5	<5	26
T-4	73	5	<5	20
T-5	64	<5	<5	30

K, caolinita; Q, cuarzo; F, feldespato; I, illita.

Los datos de difracción de rayos X obtenidos de los diagramas de polvo de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ de las muestras del perfil 2 (Tabla XXXIII) indican que están constituidas predominantemente por materiales caoliníticos, si bien, aparece ya el cuarzo en cantidades superiores a las encontradas en la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, lo cual era de esperar, ya que se concentra en las fracciones más gruesas. Además del cuarzo presente, se señala la presencia de mica y feldespato (más patente en la muestra T-7).

T A B L A X X X I I I

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras T-7, T-8, T-9, T-10 y T-11 del perfil 2. Yacimiento de Traslasierra.

T-7		T-8		T-9		T-10		T-11	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	4	10,040	21	10,040	36	10,040	9	10,040	10
7,160	15	7,160	100	7,160	100	7,160	100	7,160	100
5,006	6	5,006	16	5,006	31	5,006	5	5,006	9
4,456	8	4,456	26	4,456	35	4,456	33	4,456	34
4,265	29	4,370	21	4,370	27	4,370	48	4,370	42
3,965	5	4,265	42	4,265	30	4,265	49	4,265	43
3,735	10	3,896	16	3,965	18	3,560	95	3,560	100
3,560	9	3,735	13	3,735	17	3,348	69	3,348	61
3,476	11	3,560	94	3,560	96	3,206	9	3,206	28
3,348	100	3,348	97	3,348	79	2,985	4	2,985	11
3,206	24	3,206	17	3,206	20	2,864	3	2,864	7
2,985	12	2,985	11	2,985	15	2,561	26	2,561	35
2,864	7	2,864	9	2,861	12	2,540	17	2,499	24
2,794	4	2,561	27	2,828	6	2,499	26	2,376	15
2,561	12	2,499	13	2,561	26	2,453	10	2,342	34
2,453	10	2,453	15	2,499	16	2,376	17	2,284	20
2,284	6	2,376	15	2,453	9	2,342	37	2,038	14
2,236	3	2,342	21	2,376	17	2,284	24	1,822	5
2,159	5	2,284	11	2,342	20	2,236	6	1,662	20
2,130	8	2,236	5	2,284	11	2,130	6	1,540	6
2,038	6	2,130	9	2,130	7	2,038	14	1,489	15
1,822	13	2,038	16	2,038	28	1,822	8	1,453	4
1,662	5	1,822	6	1,822	5	1,662	22		
1,540	9	1,662	17	1,662	13	1,540	11		
1,495	2	1,540	8	1,540	6	1,489	14		
1,453	3	1,502	6	1,489	7	1,453	3		
		1,489	8						
		1,453	4						

El tratamiento de todas estas muestras con DMSO (Tabla XXXIV) confirmó la presencia de caolinita y la ausencia de metahalosisita.

TABLA XXXIV

Datos de difracción de rayos X de los agregados orientados con DMSO de las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ , del perfil 2. Yacimiento de Traslasierra.

T-7		T-8		T-9		T-10		T-11	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
11,182	100	11,182	100	11,182	100	11,182	100	11,182	100
10,040	46	10,040	38	10,040	25	10,040	9	10,040	10
7,160	-	7,160	-	7,160	-	7,160	-	7,160	-

En la Tabla XXXV se da una estimación semicuantitativa de las especies mineralógicas que componen la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ de las muestras del perfil 2.

Puede observarse que sigue predominando la caolinita sobre los demás constituyentes mineralógicos exceptuando la muestra T-7, en que predomina el cuarzo.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo (Tabla XXXVI) y de los agregados orientados tratados con DMSO de la misma fracción del perfil 1 muestran características similares a los del perfil 2, y su estimación semicuantitativa se da en la Tabla XXXVII.

T A B L A X X V

Composición mineralógica de las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ del perfil 2. Yacimiento de Traslasierra.

Muestra	% K	% Q	% F	% I
T-7	23	37	20	20
T-8	58	13	<5	25
T-9	51	8	<5	37
T-10	67	17	<5	13
T-11	72	7	7	14

K, caolinita; Q, cuarzo; F, feldespato; I, illita.

TABLA XXXVI

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras T-2, T-3, T-4 y T-5, del perfil 1, Yacimiento de Traslasierra.

T-2		T-3		T-4		T-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	21	10,040	17	10,040	19	10,040	15
7,160	99	7,160	100	7,160	100	7,160	88
5,006	18	5,006	11	5,006	14	5,006	13
4,456	35	4,456	34	4,456	26	4,456	33
4,265	33	4,265	31	4,265	26	4,265	42
4,129	21	3,896	32	3,896	16	3,896	15
3,896	19	3,735	20	3,735	17	3,735	9
3,735	18	3,560	96	3,560	84	3,560	80
3,560	84	3,348	89	3,490	33	3,348	100
3,490	40	3,206	19	3,348	78	3,206	14
3,348	100	2,985	15	3,206	20	2,985	9
3,206	19	2,864	11	2,985	10	2,864	9
2,985	17	2,794	9	2,864	7	2,794	5
2,864	12	2,561	30	2,794	6	2,561	28
2,794	9	2,499	20	2,561	23	2,499	19
2,561	35	2,453	10	2,499	14	2,453	13
2,499	19	2,376	17	2,453	8	2,376	15
2,453	15	2,342	28	2,376	12	2,342	23
2,376	19	2,284	18	2,342	21	2,284	15
2,342	25	2,130	7	2,284	10	2,130	9
2,284	14	2,038	27	2,130	6	2,038	20
2,130	11	1,822	4	2,038	20	1,822	9
2,038	24	1,662	20	1,822	3	1,662	22
1,822	8	1,646	15	1,662	12	1,646	12
1,662	27	1,540	6	1,646	11	1,540	10
1,646	23	1,524	6	1,540	4	1,502	7
1,540	10	1,502	8	1,524	3	1,489	10
1,524	5	1,489	12	1,502	6	1,453	2
1,502	11	1,453	2	1,489	8		
1,489	10			1,453	3		
1,453	5						

TABLA XXXVII

Composición mineralógica de las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ del perfil 1. Yacimiento de Traslasierra.

Muestra	% K	% Q	% F	% I
T-2	56	11	5	28
T-3	63	10	5	22
T-4	59	9	5	27
T-5	59	15	<5	22

K, caolinita; Q, cuarzo; F, feldespato; I, ilita.

La figura 44 muestra a efectos comparativos, los diagramas de polvo de las rocas T-12 y T-13 y fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ y <1, 12 u extraf das de la muestra T-10.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción arena fina del perfil 1 (Tabla XXXVIII) presentan características similares. Todas estas fracciones coinciden en su elevada proporción de cuarzo, y en la presencia de pequeña proporción de feldespato y de minerales de la arcilla entre los que se encuentran micas y caolinita.

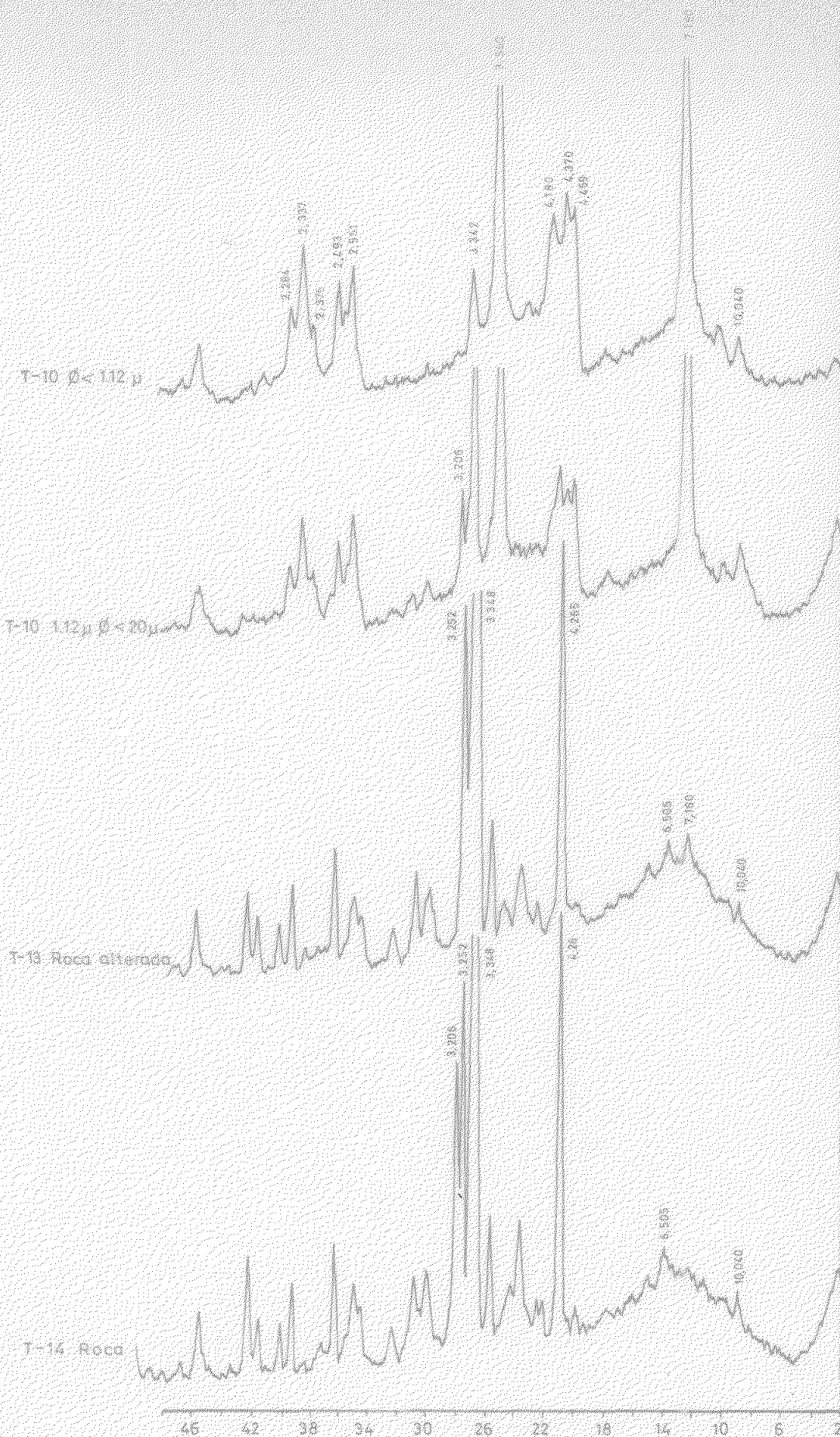


Fig. 44.- Diagramas de polvo de las rocas T-12 y T-13 y de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de la muestra T-10. Yacimiento de Traslasierra.

TABLA XXXVIII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ (arena fina) extraída de las muestras T-2, T-3, T-4 y T-5 del perfil 1. Yacimiento de Traslasierra.

T-2		T-3		T-4		T-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	7	10,040	3	10,040	5	10,040	5
7,160	13	7,160	9	7,160	10	7,160	6
5,006	7	5,006	3	5,006	5	5,006	3
4,456	12	4,456	5	4,456	9	4,456	6
4,265	42	4,265	32	4,265	40	4,265	30
3,896	5	3,896	3	3,896	3	3,896	2
3,704	6	3,704	4	3,735	5	3,735	5
3,476	5	3,476	3	3,476	4	3,476	2
3,348	100	3,348	100	3,348	100	3,348	100
3,206	7	3,206	6	3,206	5	3,206	4
2,995	6	2,995	4	2,995	3	2,995	3
2,864	3	2,864	3	2,864	3	2,864	2
2,794	4	2,794	2	2,794	2	2,794	2
2,561	7	2,561	5	2,561	9	2,561	6
2,495	18	2,459	15	2,459	15	2,459	13
2,365	5	2,284	11	2,365	2	2,365	2
2,284	10	2,236	6	2,284	9	2,284	11
2,236	8	2,130	10	2,236	6	2,236	7
2,130	13	1,979	7	2,130	18	2,130	10
1,979	9	1,822	18	1,979	9	1,979	7
1,822	24	1,670	7	1,822	23	1,822	20
1,670	10	1,659	7	1,670	9	1,670	8
1,659	8	1,540	16	1,659	7	1,659	6
1,640	3	1,453	3	1,540	20	1,540	13
1,540	22			1,453	3	1,453	3
1,453	3						

Las fracciones arena fina del perfil 2 presentan unas características de difracción similares (Tabla XXXIX) a las del perfil 1, exceptuándose la muestra T-7, que contiene una mayor proporción de feldespato, y la T-10 y T-11 que presentan mayor proporción de caolinita.

Las fracciones arena gruesa de los dos perfiles presentan unas características de difracción similares (Tablas XL y XLI) a las de arena fina destacando por la presencia casi exclusiva del cuarzo, y la de pequeñas cantidades de feldespato, mica y caolinita, llegando esta última a desaparecer en las arenas T-9, T-10 y T-11. La de la dicha fracción en la muestra T-7 destaca frente a las otras por su mayor contenido en feldespato.

En las fracciones arena fina y gruesa se puso de manifiesto la presencia de minerales caoliníticos porque el ataque ácido no ocasionaba ningún cambio apreciable en la intensidad relativa de la difracción a 7 Å. En cuanto al tipo de material caolinítico, no se ha hecho una identificación específica, aunque por analogía con la composición mineralógica de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ se puede suponer, sin gran error, que se trata de caolinita, máxime si se tiene en cuenta que la metahalóisita no es abundante (o está ausente) en las fracciones más finas.

2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

Se ha investigado por esta técnica la fracción de ϕ 1,12 μ en los dos perfiles.

Como rasgo común del perfil 1 cabe destacar la presencia de caolinita, a la que acompaña la mica. No aparece metahalóisita.

TABLA XXXIX

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ (arena fina) extraída de las muestras T-7, T-8, T-9, T-10 y T-11 del perfil 2. Yacimiento de Traslasierra.

T-7		T-8		T-9		T-10		T-11	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	5	10,040	4	10,040	10	10,040	2	10,040	4
5,006	5	7,160	12	7,160	14	7,160	19	7,160	12
4,456	5	5,006	4	5,006	5	5,006	2	5,006	4
4,265	33	4,456	4	4,456	6	4,456	2	4,456	4
3,965	5	4,265	38	4,265	34	4,265	40	4,265	44
3,766	10	3,704	3	3,896	2	3,704	3	3,704	2
3,476	7	3,348	100	3,704	3	3,587	5	3,587	4
3,348	100	2,995	2	3,587	4	3,348	100	3,348	100
3,206	32	2,561	5	3,476	4	3,206	2	3,206	8
2,995	6	2,459	16	3,348	100	2,561	4	2,561	3
2,900	5	2,284	10	3,206	5	2,459	15	2,459	16
2,769	2	2,236	6	2,995	4	2,284	11	2,284	10
2,561	4	2,130	12	2,864	2	2,236	8	2,236	8
2,459	12	1,979	8	2,794	2	2,130	15	2,130	14
2,284	7	1,822	25	2,561	8	1,979	9	1,979	8
2,236	4	1,670	7	2,459	13	1,822	26	1,822	24
2,164	3	1,659	6	2,384	3	1,670	8	1,670	8
2,130	9	1,540	16	2,284	8	1,659	5	1,659	5
1,979	7	1,453	3	2,236	6	1,540	22	1,540	19
1,822	18			2,130	11	1,453	4	1,453	3
1,670	6			1,995	4				
1,540	12			1,979	7				
1,453	3			1,822	19				
				1,670	7				
				1,659	4				
				1,540	14				
				1,495	4				
				1,453	3				

TABLA XL

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm (arena gruesa) extraída de las muestras T-2, T-3, T-4 y T-5 del perfil 1. Yacimiento de Traslasierra.

T-2		T-3		T-4		T-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	4	10,040	4	10,040	3	10,040	4
5,006	3	5,006	2	5,006	3	5,006	3
4,456	4	4,456	5	4,456	4	4,456	6
4,265	28	4,265	33	4,265	30	4,265	29
3,896	2	3,896	3	3,735	4	3,735	3
3,735	2	3,735	4	3,348	100	3,348	100
3,490	4	3,490	3	3,206	5	3,206	4
3,348	100	3,348	100	2,995	3	2,995	3
3,206	5	3,206	6	2,864	2	2,561	4
2,995	4	2,995	4	2,794	2	2,459	10
2,864	2	2,864	2	2,561	4	2,284	8
2,794	2	2,561	5	2,459	10	2,236	5
2,561	5	2,459	11	2,284	7	2,130	9
2,459	13	2,284	9	2,236	6	1,979	6
2,284	9	2,236	4	2,130	7	1,822	19
2,236	6	2,130	10	1,979	6	1,670	7
2,130	9	1,979	6	1,822	18	1,659	5
1,979	5	1,822	16	1,670	7	1,540	15
1,822	17	1,670	6	1,659	5	1,453	2
1,670	6	1,659	3	1,540	12		
1,659	2	1,540	12	1,453	2		
1,540	12	1,453	4				
1,453	2						

En cuanto al perfil 2, se ha observado que aunque predomina la caolinita en todo el perfil, aparecen también láminas de mica, y tubos de metahalosita, que va aumentando en proporción a medida que aumenta en profundidad, y llegando a aparecer ya con bastante profusión en la muestra T-11.

En la figura 45, correspondiente a la muestra T-7, se observa un cristal de caolinita de contornos redondeados, lo cual puede estar de acuerdo con la baja cristalinidad de este material, puesto de manifiesto por rayos X. Aparecen también láminas micáceas y algún posible tubo de metahalosita.

En las figuras 46, 47 y 48, correspondientes a la muestra T-10, aparecen respectivamente: caolinita, caolinita con cristales de goethita y caolinita con metahalosita.

En las figuras 49 y 50, correspondientes a la muestra T-11, aparecen cristales de caolinita y metahalosita, junto con algunas láminas micáceas.

Se han observado también al microscopio electrónico las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ de los dos perfiles. Es de destacar la presencia en todas ellas de caolinita y mica y la ausencia de metahalosita, que, al parecer se concentra en las fracciones más finas.

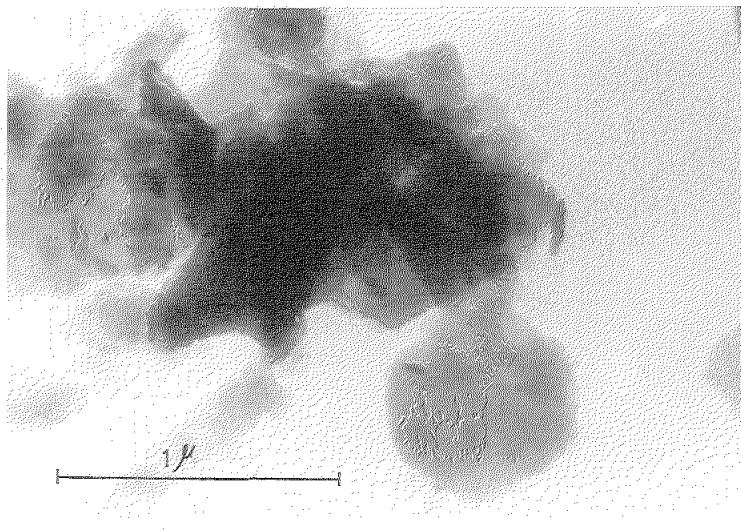


Fig. 45.- Muestra T-7. Perfil 2.
 $\phi < 1,12 \mu$.

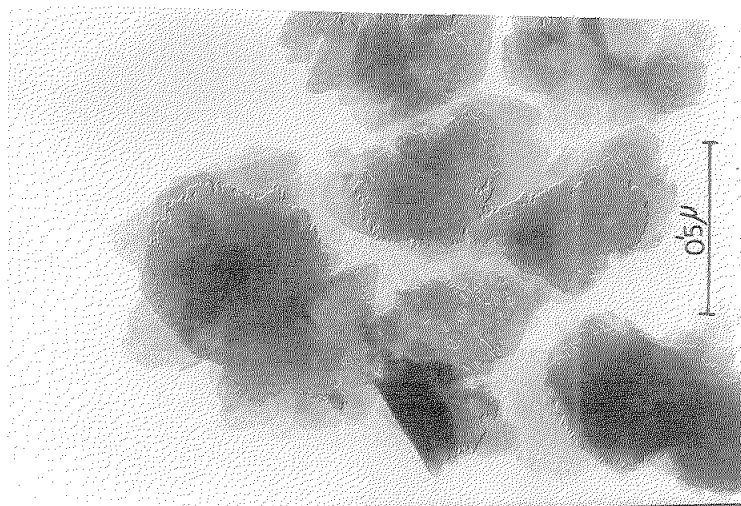


Fig. 46.- Muestra T-10. Perfil 2.
 $\phi < 1,12 \mu$.

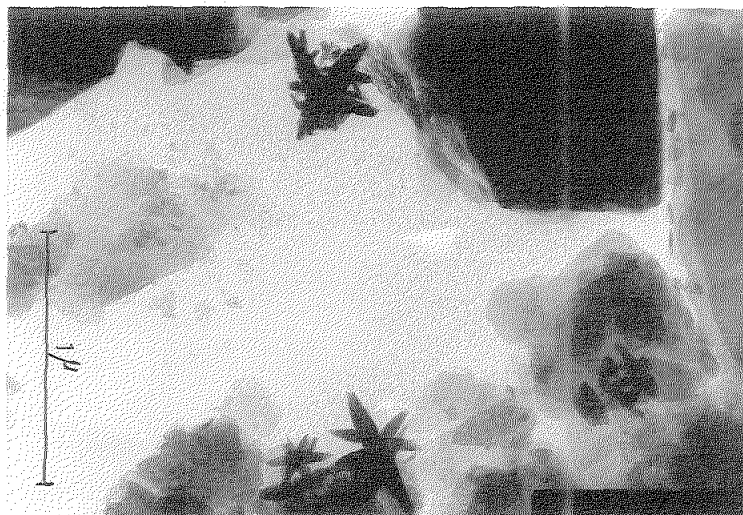


Fig. 47.- Muestra T-10. Perfil 2.
 $\phi < 1,12 \mu$.



Fig. 48.- Muestra T-10. Perfil 2.
 $\phi < 1,12 \mu$.

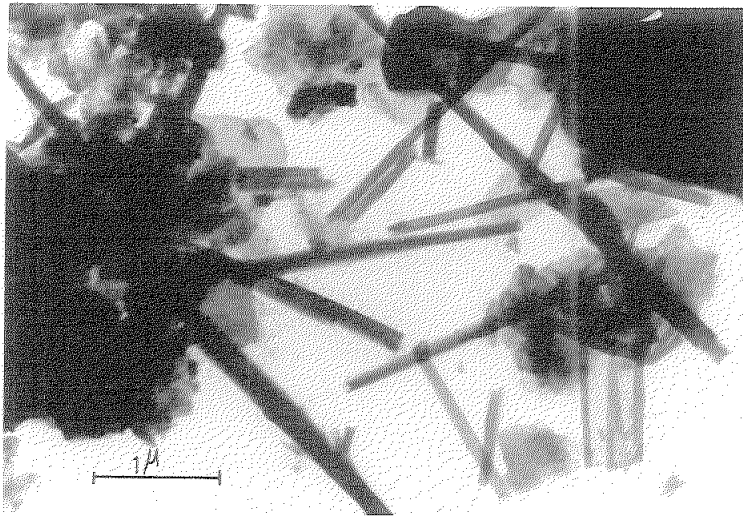


Fig. 49.- Muestra T-11. Perfil 2.
 $\phi < 1,12 \mu$.

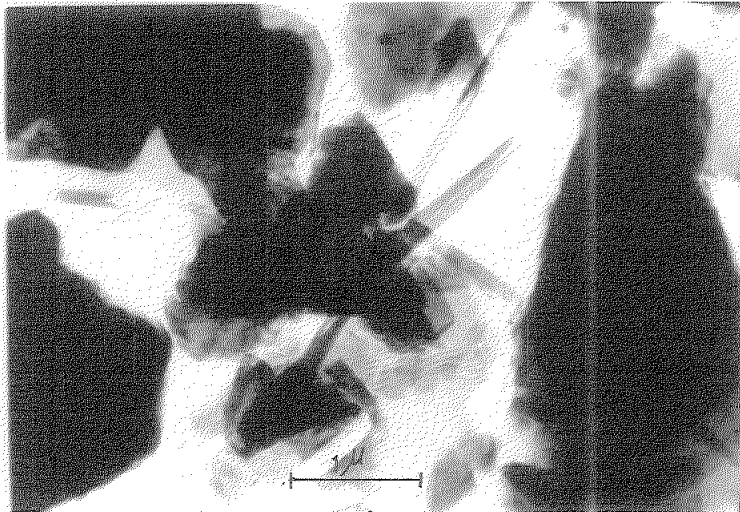


Fig. 50.- Muestra T-11. Perfil 2.
 $\phi < 1,12 \mu$.

2.5 ESTUDIO PETROGRAFICO.

Se han estudiado como más representativas las muestras T-12, T-13 y T-50.

Estas tres muestras tienen, aproximadamente, la misma composición y unas características texturales idénticas. Su mineralogía es la siguiente :

- Cuarzo corroído, con golfos rellenos de material de la matriz.
- Feldespato potásico con desmezclas, más abundante que la albita en las muestras T-12 y T-13, (disminuyendo sensiblemente en esta la albita), y minoritario con respecto a ella en la T-50.
- Albita con maclas según ley de albita, periclina, albita-periclina y albita con damero.
- Entrecrecimientos magmáticos de tipo gráfico entre cuarzo y feldespato potásico.
- Pseudomorfosis complejas con clorita, mica blanca y esfena, con hábito de mica. Debe tratarse de antiguas biotitas, probablemente hidrotermalizadas.
- La matriz está constituida por pequeños cristales de cuarzo y sericita.

En cuanto a la nomenclatura, las muestras T-12 y T-13 serían fenoriolitas en el sentido de Rittmann, y la T-50 feroriodacita, según el mismo autor.

No hay duda del carácter lávico de la roca estudiada, pues sus caracteres texturales así lo indican. Concretamente, la presencia de cristales entrecrecidos es un criterio decisivo.

Las figuras 51, 52, 53 y 54 corresponden a fotografías de las muestras T-12 y T-13, en las que se observan algunas de los componentes mineralógicos ya detallados anteriormente.

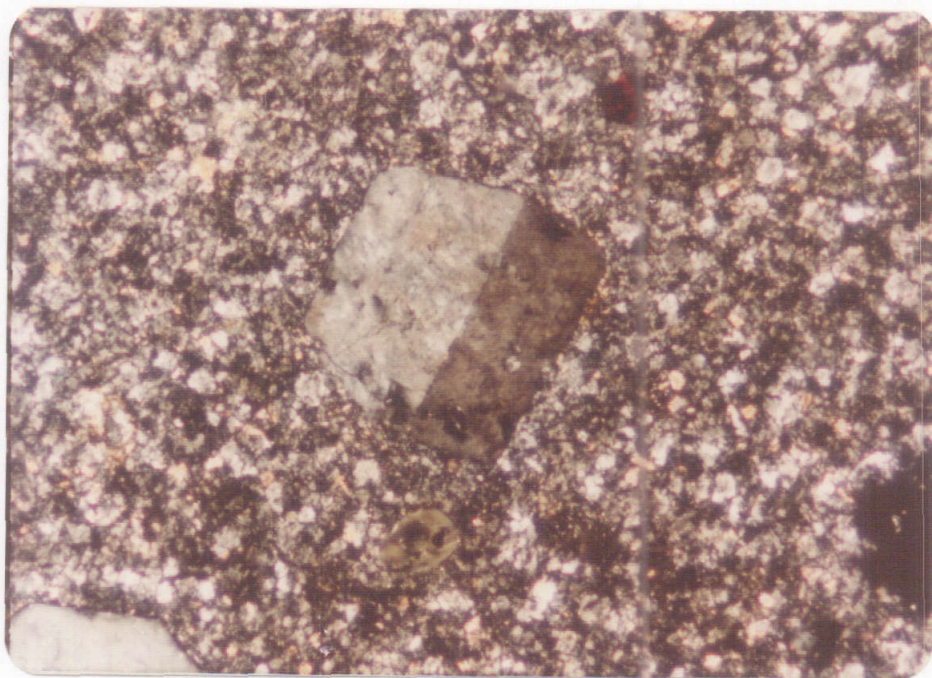


Fig. 51.- Muestra T-13. Feldespato potásico idiomorfo con maclas de Manebach. (Nicoles cruzados, 70 x).

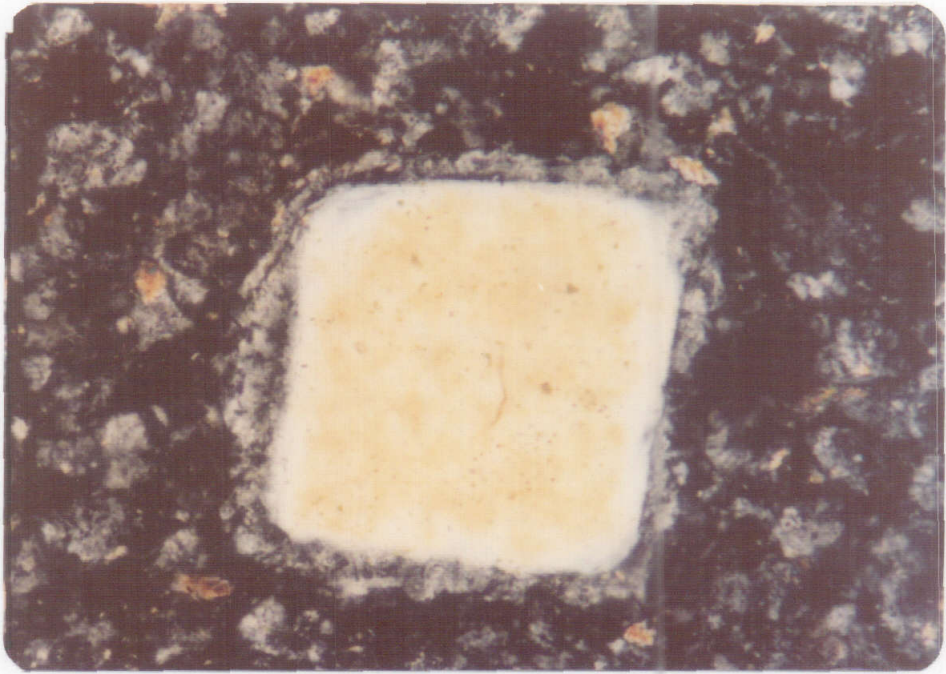


Fig. 52.- Muestra T-13. Cuarzo corroído (redondeado por esta causa) con una aureola de re cristalización. (Nicoles cruzados, 250 x).

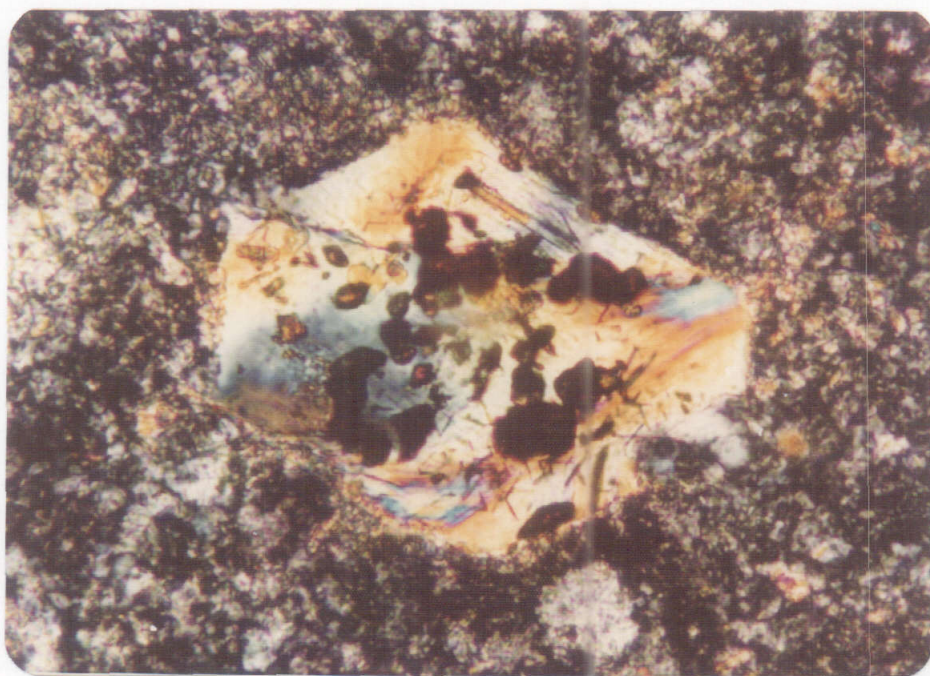


Fig. 53.- Muestra T-12. Cristales de biotita, transformado en una mezcla de mica blanca (colores amarillos, rojos y azules vivos), clorita (colores grises y azulados con tono apagado) y esfeme (granos con alto relieve y color marron). La transformación es una pseudomorfosis porque se conserva la forma externa del antiguo cristal de biotita. (Nicoles cruzados, 300 x).

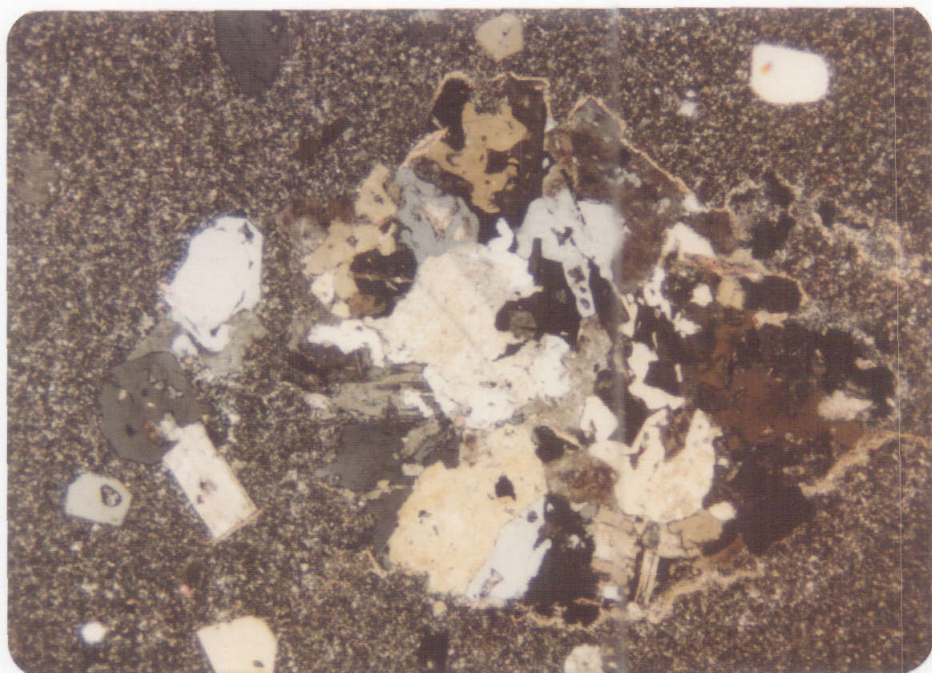


Fig. 54.- Muestra T-12. Entrecrecimiento de cristales de cuarzo y feldespato (maclado visible). Es prueba de un ambiente volcánico y de una cristalización sin perturbaciones, prueba de que las rocas estudiadas son antiguas lavas. (Nicoles cruzados, 20 x).

3. YACIMIENTO DE ALMONASTER

3.1 ANALISIS QUIMICOS.

Los análisis químicos de las rocas Alm-4 y Alm-5 se dan en la Tabla XLII.

Estos análisis presentan como datos más significativos los altos valores de los porcentajes de Fe_2O_3 , MgO , CaO y Na_2O . El contenido en Na_2O y CaO (3,30 - 4,45 % y 2,10 - 1,61 % respectivamente) permite sospechar la presencia de feldespatos calcosódicos, mientras que el de MgO (4,54 - 4,87 %) y Fe_2O_3 (7,18 - 7,72 %) podría asignarse a la presencia de cloritas o minerales ferromagnesianos. Los porcentajes de SiO_2 son bajos y muy próximos a los de las rocas básicas, lo cual indica la existencia de poco cuarzo libre.

Los análisis químicos de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras terrosas Alm-1, Alm-2 y Alm-3 (Tabla XLIII) presentan valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (de 2,54 a 2,61) bastante próximos a los que presentan los minerales caoliniticos. La alta pérdida por calcinación está también de acuerdo con la correspondiente a esos minerales.

El porcentaje de Na_2O y CaO podría atribuirse a la presencia de feldespatos plagioclasas y el de K_2O a los feldespatos potásicos o a micas, posiblemente presentes en esta fracción pero en menor cantidad que en las rocas.

De todos modos el efecto más visible en estos análisis es la gran disminución de SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO y MgO , y el aumento de Al_2O_3 respecto a los mismos valores de las rocas frescas.

TABLA XLII

Análisis químicos de las rocas Alm-4 y Alm-5. Yacimiento
de Almonaster la Real (Huelva).

	Alm-4	Alm-5
SiO ₂	54,20	53,00
Al ₂ O ₃	23,80	23,00
Fe ₂ O ₃	7,18	7,72
TiO ₂	1,00	1,00
CaO	2,10	1,61
MgO	4,54	4,87
Na ₂ O	3,30	4,45
K ₂ O	0,88	1,11
P. Calc.	<u>1,86</u>	<u>2,30</u>
TOTAL	98,86	99,06
SiO ₂ /R ₂ O ₃	3,25	3,22
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,87	3,91
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	20,16	18,32

TABLA XLIII

Análisis químicos de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre $1,12 \mu$ y 20μ extraídas de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster la Real (Huelva).

	Fracción de $\phi < 1,12 \mu$			Fracción de $1,12 \mu < \phi < 20 \mu$		
	Alm-1	Alm-2	Alm-3	Alm-1	Alm-2	Alm-3
SiO ₂	45,60	43,00	45,80	48,20	46,80	49,20
Al ₂ O ₃	30,50	32,10	29,80	29,10	28,70	27,70
Fe ₂ O ₃	8,40	9,35	9,01	7,72	8,06	7,18
TiO ₂	1,14	1,00	0,93	0,75	0,87	0,60
CaO	0,09	0,03	0,23	0,32	0,25	0,43
MgO	0,51	0,70	0,91	1,25	1,35	2,24
Na ₂ O	0,54	0,28	0,85	1,11	1,48	1,31
K ₂ O	0,22	0,37	0,41	0,48	0,78	0,66
P. Calc.	12,36	13,07	11,75	10,50	10,43	9,72
TOTAL	99,36	99,90	99,69	99,43	98,72	99,04
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,16	1,92	2,19	2,40	2,35	2,59
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,54	2,27	2,61	2,81	2,77	3,02
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	14,47	12,27	13,55	16,66	15,50	18,30

Los análisis químicos de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ presentan, como datos más significativos respecto a las de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, mayores contenidos en los porcentajes de CaO, Na₂O, K₂O y MgO, si bien, inferiores a los de las rocas frescas, lo cual indica la presencia de minerales en fase de alteración. Hay una disminución en la pérdida por calcinación, pero todavía los valores se mantienen altos (de 9,72 a 10,50 %) y próximos, por tanto, a los que presentan los minerales cao liníticos.

3.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

En las figuras 55 y 56 se dan las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partículas entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras terrosas Alm-1, Alm-2 y Alm-3, cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se dan en las Tablas XLIV y XLV.

TABLA XLIV

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster la Real (Huelva).

Muestra	Efectos endotérmicos °C	Efectos exotérmicos °C
Alm-1	132, 572	310, 885
Alm-2	132, 185, 565	897
Alm-3	137, 570	340, 895

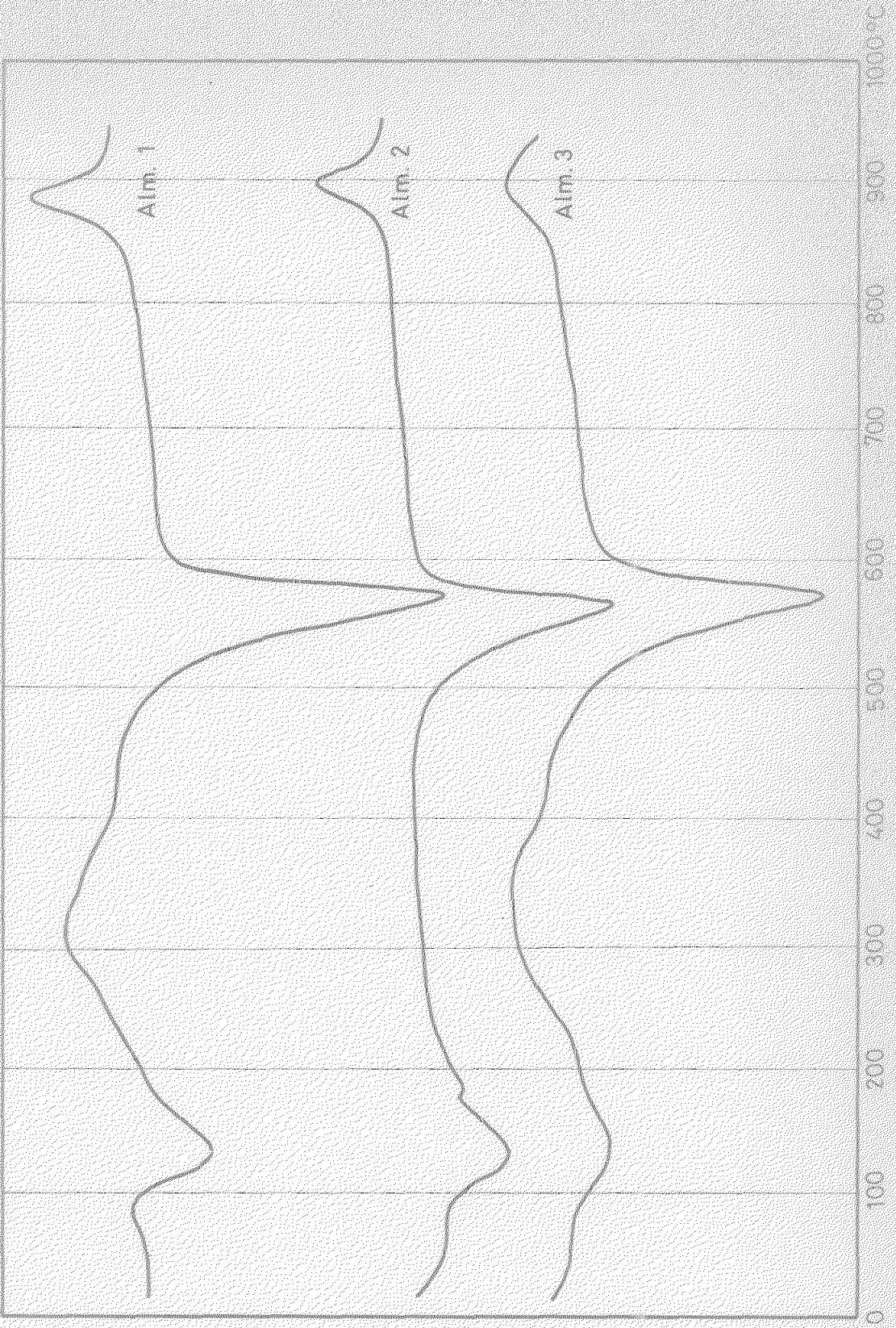


Fig. 55.- Curvas de A.T.D. de la fusión de β - 1, 12 a diferentes de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3. (Instituto de Aluminio)

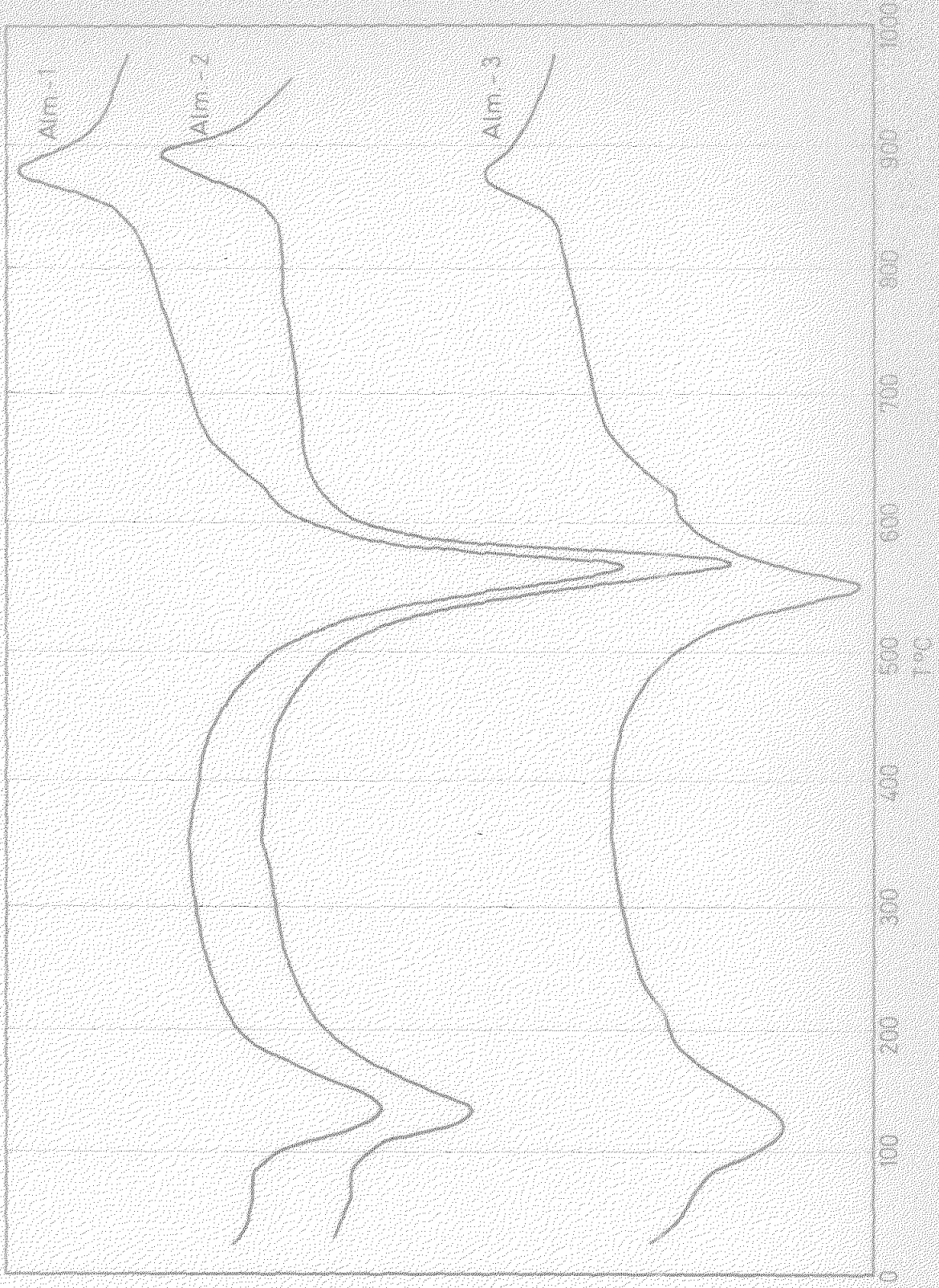


Fig. 56.- Curvas de A. T. D. de la familia de diámetro de red 2000 a 12 y 20 μ extraídas de los ámbitos Alm-1, Alm-2 y Alm-3, de Almodovar de Almorogastor.

TABLA XLV

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ extraída de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster.

Muestra	Efectos endotérmicos °C	Efectos exotérmicos °C
Alm-1	135, 565, 625	877
Alm-2	132, 567	890
Alm-3	120, 210, 550, 620	875

El aspecto de las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ es similar al que presentan los materiales cao liníticos, si bien, es de señalar un efecto exotérmico a 885 - 895°C temperatura que difiere en cerca de 60°C con el pico exotérmico típico de los minerales cao liníticos, que se presentan a unos 950°C. No obstante la forma de las curvas y las temperaturas de los efectos endotérmicos y exotérmicos coinciden con los datos presentados por Kunze y Bradley (125), y Carson y Kunze (126) y que los hacen corresponder a una haloisita tabular.

Las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partículas entre 1, 12 y 20 μ muestran las mismas características que la de la fracción $\phi < 1, 12 \mu$, por lo que les son adecuadas idénticas consideraciones. Tan sólo es de destacar la temperatura del pico exotérmico ligeramente inferior, lo cual puede estar relacionado con el mayor tamaño de las partículas.

3.3 DIFRACCION DE RAYOS X.

En la Tabla XLVI se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las rocas Alm-3 y Alm-4.

Están constituidas fundamentalmente por feldespatos plagioclasas (difracciones a 3,18; 3,12; 3,015 A, etc.), a los que acompañan anfíboles (difracciones a 8,48; 8,33; 3,055 A, etc.), pirofilita (difracciones a 9,11; 3,05 A, etc.), cuarzo (difracciones a 3,34; 4,26 A, etc.), micas (difracciones a 10,040 A, etc.) y difracciones a 14,7; 4,71 A que desaparecen al atacar con ClH 6N, lo que muestra la presencia de cloritas.

En la Tabla XLVII se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de ϕ 1,12 μ extraída de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3.

Los tres diagramas de polvo de la fracción de ϕ 1,12 μ presentan unas características muy similares.

Destaca la presencia de fuertes y muy anchas difracciones a 7,36 y 3,56 A y una difracción también muy fuerte a 4,43 A que llega incluso a ser la de más intensidad en las muestras Alm-2 y Alm-3. Nota característica de estos tres diagramas es la pobreza en líneas de difracción.

En la muestra Alm-1 a partir de la difracción a 3,56, sólo destaca una banda de 2,275A a 2,330 A y una difracción neta a 3,18 y 1,486 A.

En las muestras Alm-2 y Alm-3, esa banda se resuelve en algunas otras difracciones, no muy netas.

TABLA XLVI

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las rocas Alm-3 y Alm-4. Yacimiento de Almonaster la Real.

Alm-3		Alm-4	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
14,017	3	14,017	7
10,040	2	10,040	2
9,110	5	9,110	16
8,498	15	8,498	51
8,338	13	8,338	53
7,132	21	7,132	65
6,411	5	6,360	17
4,716	5	4,716	6
4,525	4	4,036	8
4,265	5	3,766	11
4,129	4	3,644	10
4,036	12	3,530	13
3,896	4	3,475	5
3,750	12	3,348	65
3,644	7	3,183	100
3,530	13	3,129	32
3,476	7	3,055	19
3,348	35	2,928	11
3,183	100	2,712	4
3,129	33	2,547	5
3,055	18		
3,015	8		
2,937	8		
2,828	6		
2,811	4		
2,744	3		
2,712	5		
2,604	3		
2,547	7		
2,519	7		
2,453	3		

TABLA XLVII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de ϕ $\langle 1, 12 \mu$ extraída de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster.

Alm-1		Alm-2		Alm-3	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
7,360	80	7,360	86	7,360	80
4,435	43	4,435	100	4,435	100
3,558	100	3,358	90	4,036	35
3,183	9	3,348	15	3,896	24
2,575	B	2,561	24	3,644	27
2,330		2,499	20	3,558	70
1,486	8	2,342	21	3,348	15
		1,486	14	3,183	21
				2,561	12
				2,499	10
				1,486	16

Hay que hacer constar que los diagramas de difracción presentan un fondo apreciable. La eliminación de geles en estas muestras, motiva una disminución del fondo, pues los diagramas no presentan ninguna variación apreciable en el número e intensidad de las difracciones.

Los diagramas de A.O. de las muestras, previa eliminación de geles, presentan una difracción muy intensa a 7,35 y a 3,56Å, no observándose ninguna diferencia en relación con los diagramas de polvo.

El tratamiento con DMSO desplazó a 11,18 Å, sólo una pequeña porción la difracción a 7,35 Å, de lo que se deduce que el material puede estar constituido por una mezcla de caolinita y haloisita, predominando esta última.

El calentamiento a 300°C de estas muestras no originó ningún cambio en sus características de difracción, permaneciendo invariable la de 7,30 Å, lo cual estaría de acuerdo, como el estudio por A.T.D., con la presencia de la haloisita tabular descrita por Kunze y Bradley (125).

La composición mineralógica de la fracción de diámetro de partículas entre 1,12 y 20 μ (datos de difracción en la Tabla XLVIII) es idéntica a la de la fracción anteriormente comentada, en cuanto a la naturaleza del mineral arcilloso presente, si bien, es de destacar en esta fracción, la presencia de anfíboles, cuarzo y feldespatos plagioclasas en mayor proporción. Las difracciones del mineral caolinitico son anchas y escasas, y al igual que en la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ deben corresponder a la haloisita tabular. En la muestra Alm-2, destaca la presencia de mica en pequeña proporción.

El tratamiento de esta fracción con DMSO no ocasiona ningún desplazamiento de la difracción a 7,368 Å hasta 11,18 Å, lo cual prueba la presencia de un mineral haloissítico, en analogía con la fracción de $\phi < 1,12 \mu$. Por otra parte, el calentamiento a 300°C no origina ninguna variación en el espaciado a 7,368 Å, lo cual confirma la presencia de la haloisita tabular.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las arenas se dan en las Tablas XLIX y L.

T A B L A X L V I I I

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ extraída de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster.

Alm-1		Alm-2		Alm-3	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
7,368	100	10,040	9	8,338	11
4,435	50	8,498	11	7,368	85
4,246	32	7,368	100	4,457	34
4,036	27	5,765	4	4,265	39
3,863	12	4,435	28	4,148	28
3,735	24	4,265	17	4,036	31
3,558	90	4,036	21	3,766	39
3,348	29	3,766	16	3,644	39
3,183	43	3,644	31	3,558	100
3,139	16	3,558	96	3,348	38
3,055	10	3,348	27	3,206	32
2,937	9	3,183	40	3,183	27
2,712	7	3,139	18	3,139	14
2,547	20	3,055	6	3,055	10
2,348	25	2,937	7	2,561	11
1,493	10	2,547	20	2,533	11
1,498	11	2,348	14	2,499	12
		2,307	8	2,342	17
		2,284	6	2,284	13
		1,489	13		

TABLA XLIX

Datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ (arena fina), extraída de las muestras terrosas Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster.

Alm-1		Alm-2		Alm-3	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
8,498	15	8,498	43	9,111	6
8,338	18	7,368	5	8,498	21
7,368	14	6,365	5	8,338	29
6,365	6	4,265	12	7,308	17
4,525	3	4,148	4	6,411	7
4,265	7	4,036	10	4,265	9
4,148	9	3,896	5	4,148	19
4,036	22	3,735	15	4,036	21
3,896	4	3,644	16	3,896	9
3,735	23	3,476	12	3,735	21
3,644	15	3,348	35	3,644	21
3,544	14	3,275	7	3,544	12
3,476	13	3,206	50	3,476	19
3,348	25	3,183	100	3,450	13
3,275	7	3,129	48	3,348	46
3,252	7	3,055	16	3,206	100
3,206	71	2,937	15	3,183	92
3,183	100	2,828	5	3,150	51
3,129	19	2,802	6	3,055	30
3,055	17	2,744	9	3,015	18
3,015	7	2,720	9	2,937	13
2,937	10	2,533	8	2,828	6
2,828	4	2,376	4	2,802	7
2,744	3	2,342	4	2,760	8
2,720	3	1,819	8	2,499	8
2,533	10	1,561	3	2,290	7
2,499	9	1,624	4	2,111	7
2,342	3	1,619	4	1,776	15
2,290	3				
1,819	4				
1,651	3				

TABLA L

Datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm (arena gruesa), extraída de las muestras terrosas Alm-1, Alm-2 y Alm-3. Yacimiento de Almonaster.

Alm-1		Alm-2		Alm-3	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	3	9,110	10	9,110	3
9,110	9	8,498	75	8,498	22
8,498	90	4,525	14	8,338	26
8,338	73	4,265	31	4,525	9
6,411	9	4,036	18	4,265	22
4,525	9	3,896	13	4,148	12
4,265	12	3,750	18	4,036	17
4,226	10	3,644	13	3,896	9
4,148	11	3,476	13	3,750	16
4,036	13	3,348	93	3,644	15
3,896	10	3,252	31	3,476	8
3,766	31	3,183	100	3,450	8
3,644	11	3,129	77	3,348	100
3,348	79	3,055	17	3,275	21
3,287	16	2,937	33	3,252	23
3,252	30	2,828	12	3,206	29
3,183	100	2,811	15	3,183	100
3,129	77	2,744	31	3,129	39
3,055	49	2,712	36	3,055	18
3,015	17	2,547	14	3,015	13
2,985	11	2,342	14	2,937	13
2,937	20	2,279	6	2,828	7
2,811	10	2,164	6	2,744	14
2,744	18	1,819	14	2,712	8
2,712	11	1,651	9	2,453	8
2,533	18			2,284	8
2,290	9			2,279	8
1,879	6			1,819	17
1,815	18				
1,651	6				

Tanto las arenas finas como las gruesas, presentan análogas características de difracción y análoga composición mineralógica. Destaca el elevado contenido en feldespatos plagioclasas, a los que acompañan cuarzo y anfíboles, en pequeña proporción, e indicios de pirofilita. Aparece, en las arenas finas, una difracción a 7 Å que no desaparece por tratamiento ácido, por lo que se supone que se trata de un mineral arcilloso de la misma naturaleza que el encontrado en las fracciones más finas.

La figura 57 muestra, a efectos comparativos los diagramas de polvo de la muestra Alm-4, natural y tratada con ClH, 6N y de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ , extraídas de la muestra Alm-1.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

En verdad, es difícil la observación e interpretación de las fracciones más finas extraídas de las muestras Alm-1, Alm-2 y Alm-3, dadas sus peculiares características estructurales.

De todos modos, de la observación de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ se han podido poner de manifiesto placas hexagonales, en unos casos (figura 58) más perfectas que en otros, en que la morfología se redondea (figura 59). No obstante, también se ha podido observar, junto con las placas hexagonales más o menos perfectas, algún que otro tubo, o trozos de tubos, con apariencia de metahaloisita (figura 60).

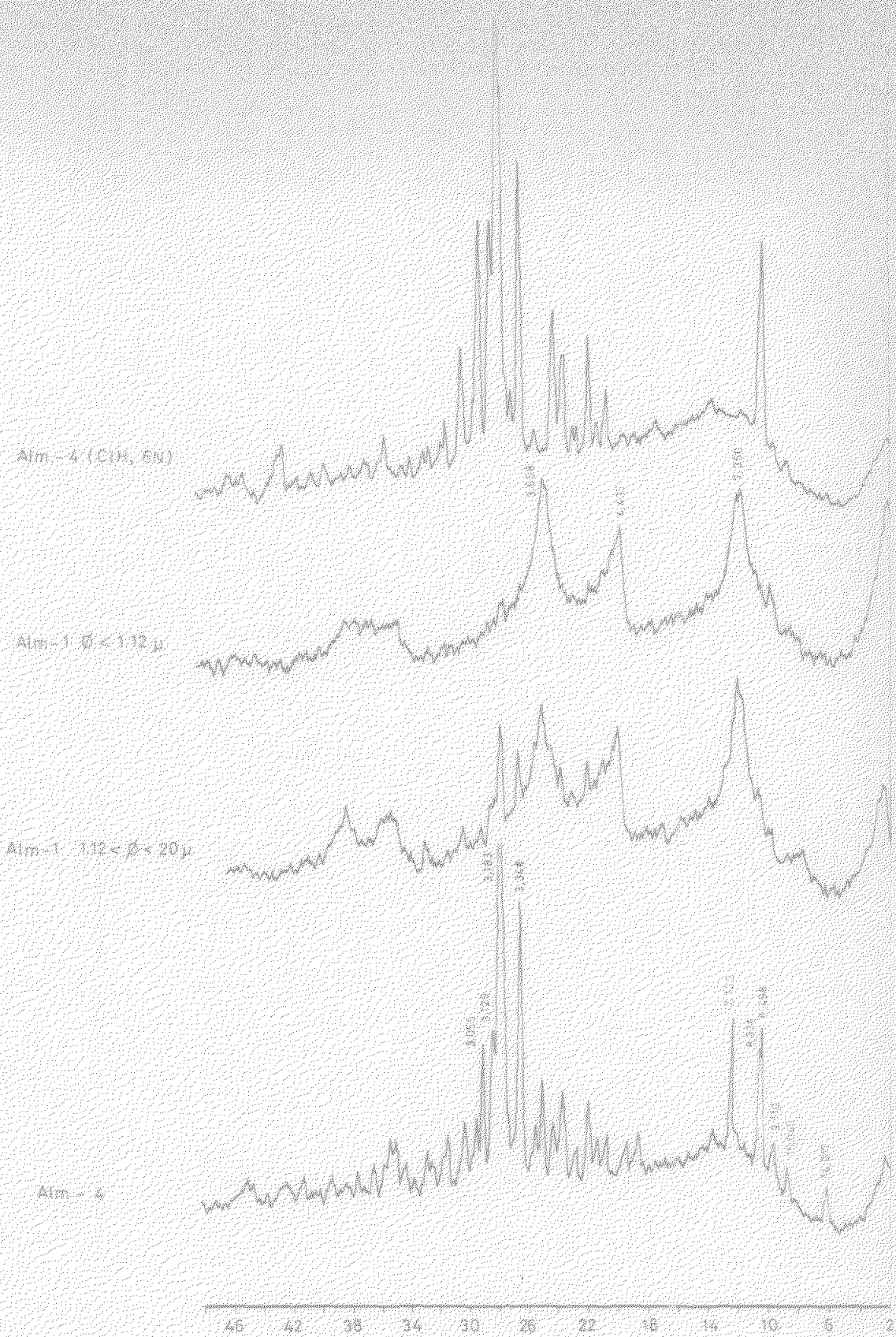


Fig. 57.- Diagramas de polvo de la muestra Alm-4, natural y tratada con ClH 6N, y de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20μ extraídas de la muestra Alm-1. Yacimiento de Almonaster.

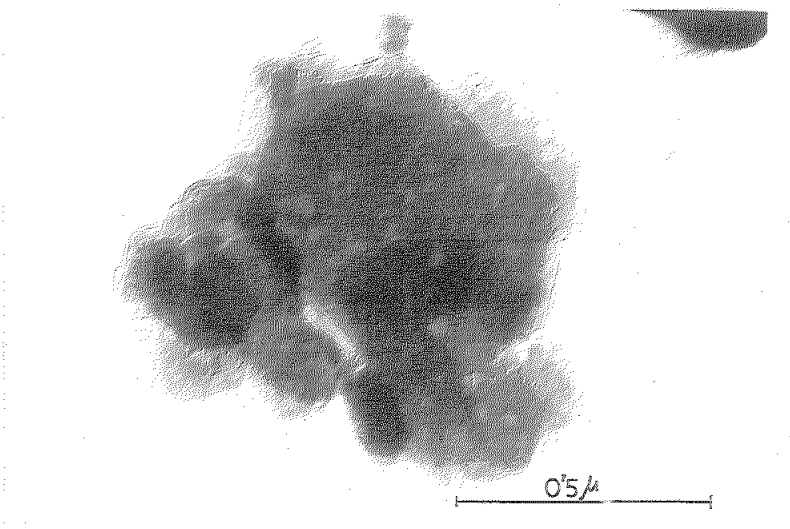


Fig. 58.- Muestra Alm-3, $\phi < 1, 12 \mu$.

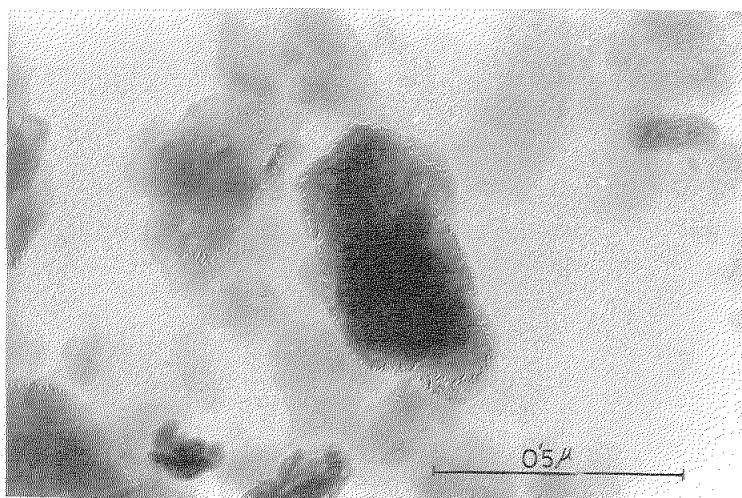


Fig. 59.- Muestra Alm-1, $1, 12 \mu$
 $\phi < 20 \mu$.

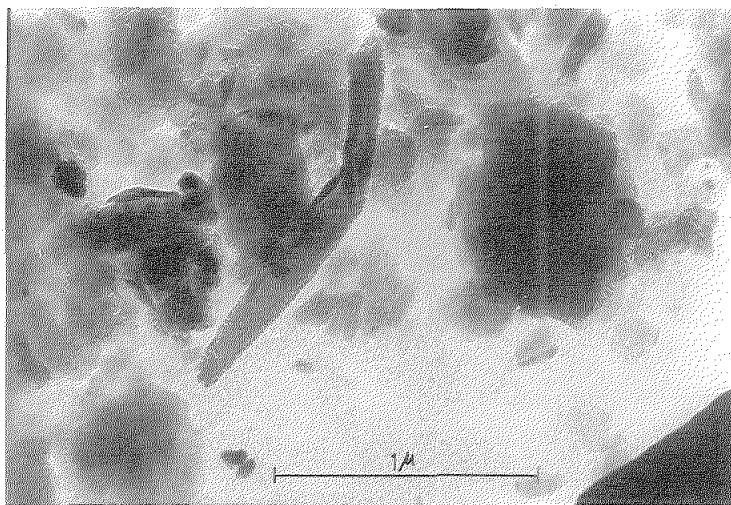


Fig. 60.- Muestra Alm-1, $\phi < 1, 12 \mu$.

3.5 ESTUDIO PETROGRAFICO.

Se han estudiado las muestras Alm-1 y Alm-2, que presentan la misma composición, por lo que la única que se describe a continuación es la segunda, un poco menos alterada.

MUESTRA Alm-2.- Los minerales presentes son:

- Cuarzo, muy escaso e intersticial.
- Plagioclasa, en grandes cristales con macla de albita + periclina, término An_{37-45} , zonación normal suave. Está alterada a sericita, y en la zona más interna a una mezcla de epidota y sericita.
- Anfíbol, pectolítico en gran parte. Engloba plagioclasas y por tanto cristaliza con posterioridad a ellas. También se presenta zonado. Según los caracteres ópticos se clasificaría como una tschermakita en el núcleo, y un anfíbol de la serie de la hastingsita en los bordes.
- Albita intersticial con maclas en damero.
- Clorita, como producto de alteración de los anfíboles. A veces también existe como un accesorio intersticial.
- Apatito y menas opacas.

La roca es una dicrita, así como también la muestra Alm-1.

Las figuras 61 y 62 corresponden a fotografías de cada una de las rocas estudiadas al microscopio petrográfico.

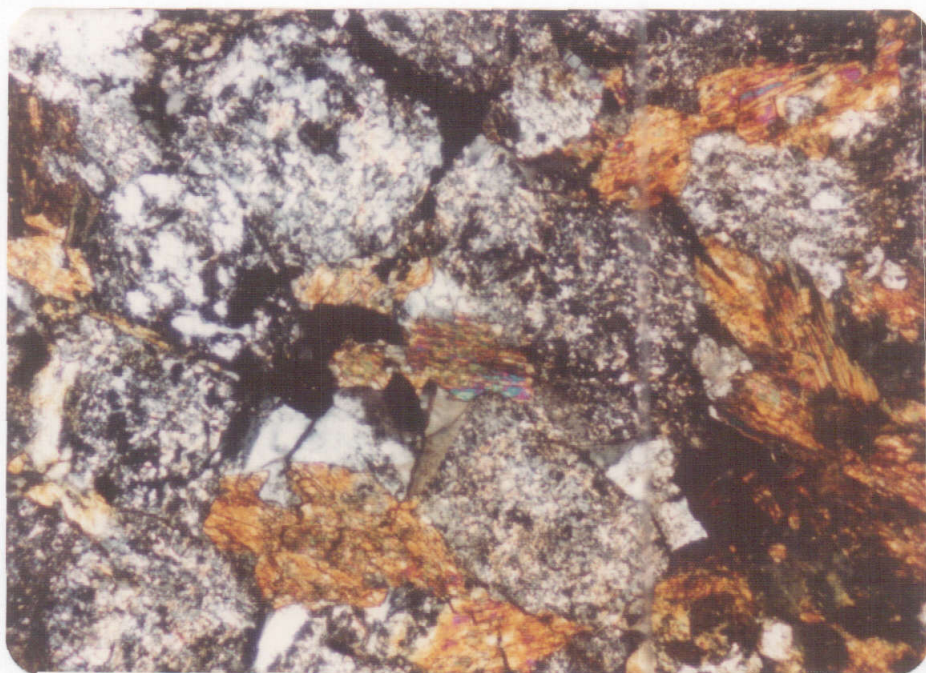


Fig. 61.- Muestra Alm-1. Plagioclasas sencitizadas (gris claro con puntos brillantes de sericitita), anfíbol (azul y rojo del centro) y anfíbol transformado en biotita (naranja). El grano de biotita más arriba y a la derecha conserva las dos exfoliaciones y la forma del anfíbol, pero ya es biotita. (Nicoles cruzados, 25 x).

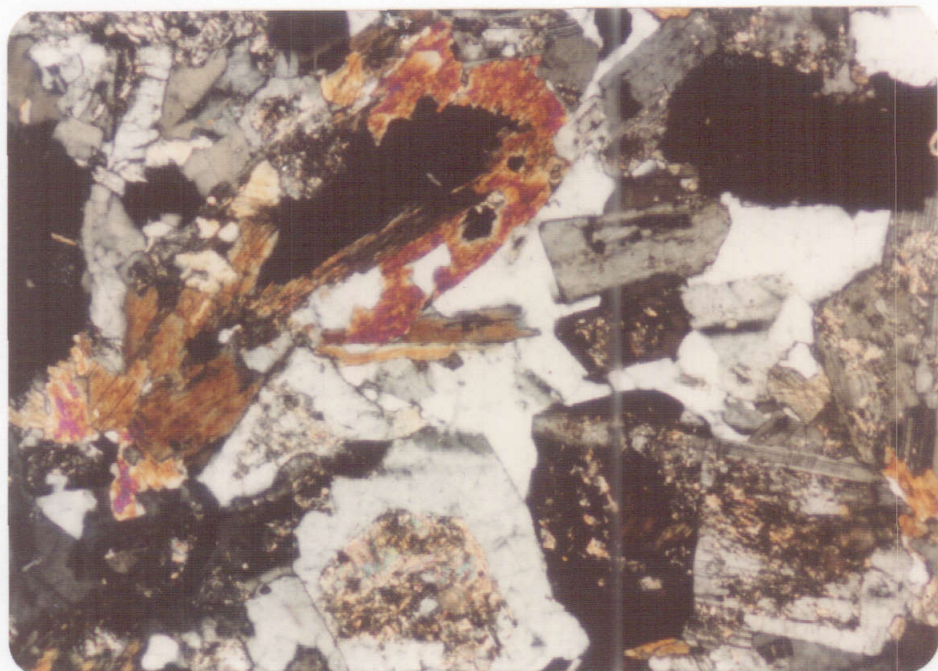


Fig. 62.- Muestra Alm-2. Plagioclasas (gris, con maclas, y puntos brillantes en el núcleo, por que la alteración empieza por las zonas interiores, más cálcicas), anfíbol (naranja y rojo) y cuarzo intersticial, esto es, relleno de huecos (blanco). (Nicoles cruzados, 25 x).

4. YACIMIENTO DE SAN TELMO.

4.1 ANALISIS QUIMICO.

En la Tabla LI se dan los análisis químicos de una pizarra gris (ST-10), y de otra blanca procedente de una zona alterada de la misma (ST-11).

A la vista de los datos químicos, se observa que el efecto más visible es la gran disminución del contenido en Fe_2O_3 y de MgO . Respecto a los demás elementos se nota una uniformidad bastante regular, destacando los contenidos en K_2O y los valores de la pérdida por calcinación, cercanos a los de materiales ílticos.

Los análisis químicos de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraídas de las muestras terrosas (ST-2 a ST-7) (Tabla LII) presentan una gran analogía en cuanto a los porcentajes de los distintos elementos analizados.

Los valores de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que varían desde 2,49 a 2,66 están comprendidos entre los correspondientes a minerales caoliniticos y los correspondientes a minerales ílticos, aunque más próximos a los primeros.

Las pérdidas por calcinación y los porcentajes de K_2O están de acuerdo con los materiales ílticos. Los valores de Fe_2O_3 pueden asignarse a impurezas de óxidos que acompañan a esta fracción y las de MgO a sustituciones isomórficas en la capa octaédrica de la posible ilita o a la presencia de cloritas. El Na_2O se puede atribuir a la presencia de feldespatos.

TABLA LI

Análisis químicos de las muestras ST-10 (pizarra gris) y ST-11 (blanca), tomada de una zona alterada de la anterior, pertenecientes al yacimiento de San Telmo (Huelva).

	ST-10	ST-11
SiO ₂	58,00	61,60
Al ₂ O ₃	23,30	25,40
Fe ₂ O ₃	5,20	1,10
TiO ₂	0,97	1,12
CaO	0,08	0,08
MgO	1,03	0,46
Na ₂ O	0,74	00,79
K ₂ O	4,32	4,68
P. Calc.	5,06	4,66
TOTAL	98,70	99,89
SiO ₂ /R ₂ O ₃	3,82	4,01
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,36	4,12
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	30,66	150,97

TABLA LII

Análisis químicos de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de los materiales terrosos del yacimiento de San Telmo (Huelva).


	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5	ST-6	ST-7	ST-8	ST-9
SiO ₂	48,30	48,60	48,70	48,00	48,70	48,60	48,50	51,20
Al ₂ O ₃	31,70	31,00	32,00	32,70	31,20	31,00	35,00	31,80
Fe ₂ O ₃	6,46	6,40	4,33	5,00	4,56	6,80	1,13	1,70
TiO ₂	0,45	0,55	0,62	0,36	0,64	0,55	0,84	0,73
CaO	0,08	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05
MgO	0,25	0,27	0,31	0,31	0,41	0,45	0,25	0,66
Na ₂ O	0,89	1,08	1,11	1,15	1,18	1,18	1,35	1,02
K ₂ O	5,24	5,54	5,63	5,69	5,60	5,72	5,95	5,36
P. Calc.	6,80	6,75	6,51	6,76	6,63	6,44	6,60	6,69
TOTAL	100,17	100,21	99,24	99,99	98,94	100,77	99,65	99,21
SiO ₂ /R ₂ O ₃	2,29	2,35	2,38	2,27	2,42	2,33	2,30	2,64
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,59	2,66	2,58	2,49	2,65	2,66	2,35	2,73
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	19,97	20,25	30,05	25,64	28,47	19,06	115,47	80,31

El análisis químico de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de las muestras ST-8 y ST-9, se diferencia de los anteriores en la notable disminución del porcentaje de Fe_2O_3 que se supone se ha eliminado del medio por lavado. Igual que a las muestras anteriores podría atribuírsele una naturaleza ilítica-caolinítica.

Los análisis químicos de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ (Tabla LIII) muestran unas características similares. Se observa frente a la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ un alto contenido en SiO_2 que puede ser debido a la presencia de cuarzo libre. Los valores más bajos de Al_2O_3 pueden estar relacionados con la presencia en esta fracción de una menor proporción de minerales arcillosos dioctaédricos.

Los valores más pequeños de la pérdida por calcinación pueden estar de acuerdo con una menor proporción de material arcilloso en esta fracción. En la muestra ST-2 se observa más visiblemente que en las otras que el mayor porcentaje de SiO_2 va acompañado por un valor menor del de Al_2O_3 y de la pérdida por calcinación. Los valores del porcentaje de K_2O están de acuerdo con la menor presencia de minerales micáceos, aunque también pueden atribuirse a la existencia de feldospatos.

4.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

En la figura  se incluyen las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se dan en la Tabla LIV.

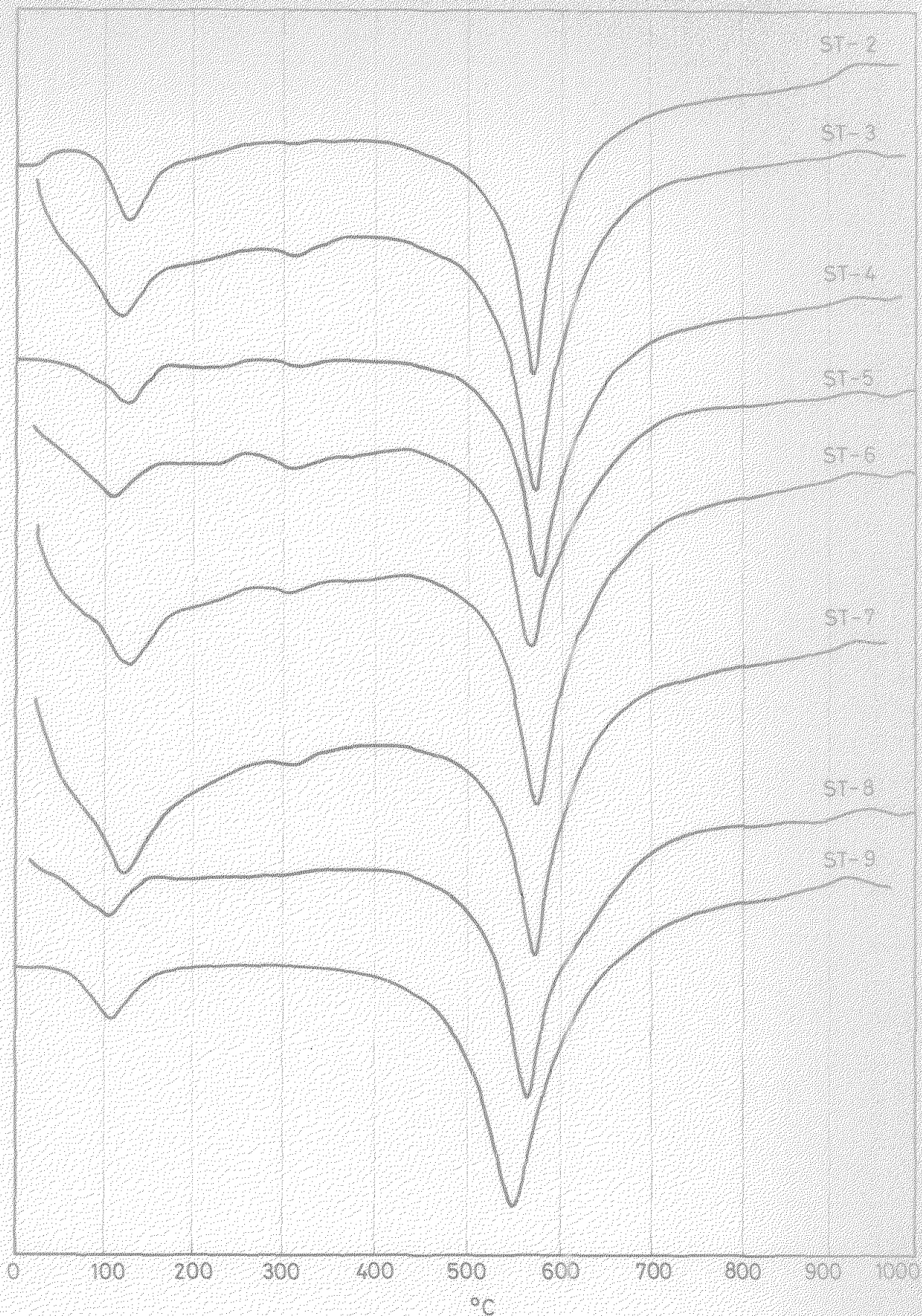


Fig. 63.- Curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras ST-2 a ST-9. Yacimiento de San Telmo.

TABLA LIII

Análisis químicos de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras ST-2, ST-3, ST-4, ST-5, ST-6, ST-7 y ST-8, del yacimiento de San Telmo (Huelva).

	ST-2	ST-3	ST-4	ST-5	ST-6	ST-7	ST-8	ST-9
SiO ₂	73,50	65,60	65,00	62,40	64,00	61,20	62,80	67,60
Al ₂ O ₃	15,80	19,20	21,60	20,50	21,10	22,50	24,20	19,60
Fe ₂ O ₃	2,52	4,87	3,13	4,44	3,65	4,87	0,84	0,85
TiO ₂	1,91	1,62	1,50	1,40	1,40	1,50	1,62	1,20
CaO	0,07	0,02	0,03	0,06	0,03	0,05	0,03	0,04
MgO	0,18	0,25	0,23	0,25	0,29	0,41	0,25	0,36
Na ₂ O	0,61	0,76	0,81	0,87	0,89	0,91	0,95	0,82
K ₂ O	3,13	4,09	4,33	4,51	4,54	4,39	5,05	4,34
P. Calc.	3,19	4,05	4,30	4,65	4,47	4,60	4,30	4,04
TOTAL	100,91	100,46	100,98	99,08	100,37	100,43	100,04	98,85
SiO ₂ /R ₂ O ₃	7,18	5,00	4,68	4,54	4,64	4,06	4,31	5,70
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7,90	5,80	5,11	5,17	5,15	4,62	4,41	5,86
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	78,02	35,96	55,55	37,54	46,78	33,55	201,26	212,07

TABLA LIV

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras ST-2 a ST-9. Yacimiento de San Telmo.

Muestra	Efecto endotérmico °C	Efecto exotérmico °C
ST-2	127, 310 y 572	930
ST-3	115, 315 y 572	930
ST-4	127, 320 y 575	925
ST-5	110, 315 y 570	925
ST-6	125, 310 y 575	930
ST-7	120, 315 y 572	925
ST-8	103 y 565	930
ST-9	110 y 560	925

A la vista de las curvas de A.T.D. puede deducirse la naturaleza ilítica-caolinítica de las mismas, por sus efectos endotérmicos de 110 a 127°C, de 560 a 575°C y los exotérmicos de 925 a 930°C. Sin embargo, el pequeño efecto exotérmico de 925 a 930°C denota el predominio de la ilita sobre el mineral caolinítico.

El pequeño efecto endotérmico que presentan la mayoría de las curvas a 310-320°C, podría atribuirse a la presencia de óxidos hidratados de aluminio y/o de goetita, pero dado que este efecto no está presente en las muestras ST-8 y ST-9, lo cual coincide con la disminución de Fe_2O_3 en los datos de análisis químico, podría pensarse más bien en la presencia de goetita.

4.3 RAYOS X.

En la Tabla LV se dan los datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las muestras ST-10 y ST-11.

La muestra ST-10, pizarra gris, muestra como componentes fundamentales cuarzo e illita. Aparecen también difracciones a 14 y 7 Å que pueden corresponder a montmorillonita, vermiculita, clorita o minerales del caolín, pero que desaparecen al someter la muestra a ataque ácido con HCl 6N, al baño maría, durante 30 minutos, lo cual prueba la presencia de clorita. Aparecen también, en menor proporción feldespatos, e indicios de cristobalita (4,03 Å).

La muestra ST-11, parte alterada de la ST-10, presenta unas características similares a la anterior, salvo que están ausentes las difracciones a 14Å, lo cual prueba que la clorita se ha destruido en la alteración, lo cual concuerda también con la disminución de los porcentajes de Fe_2O_3 y MgO en los datos de análisis químico.

En la Tabla LVI se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo obtenidos de las fracciones de ϕ < 1,12 μ . Los de las muestras ST-2 a ST-7 presentan

TABLA LV

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las muestras ST-10 (pizarra fresca) y ST-11 (zona de alteración de la pizarra fresca). Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-10		ST-11	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
14,017	9	10,040	17
10,040	17	9,017	2
9,017	3	4,980	8
7,132	16	4,457	21
4,980	14	4,265	21
4,457	22	3,865	7
4,265	25	3,704	8
4,030	9	3,476	11
3,865	9	3,348	100
3,735	11	3,180	16
3,476	12	3,055	5
3,348	100	2,985	9
3,180	16	2,864	6
3,055	6	2,794	4
2,985	12	2,561	24
2,864	9	2,453	13
2,794	6	2,365	5
2,561	28	2,279	5
2,453	13	2,236	5
2,379	9	2,130	9
2,279	10	1,995	11
2,236	9	1,979	8
2,130	11	1,819	12
1,995	10	1,668	6
1,979	7	1,540	9
1,819	14	1,495	7
1,670	6		
1,659	5		
1,540	9		
1,495	8		

TABLA LVI

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras ST-2, ST-3, ST-4 y ST-5. Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-2		ST-3		ST-4		ST-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	18	10,040	35	10,040	37	10,040	42
9,017	4	5,006	29	7,132	14	7,132	9
5,006	51	4,457	54	5,006	31	5,006	28
4,457	73	4,265	10	4,457	41	4,457	52
4,265	29	4,187	13	4,265	16	4,265	15
4,187	28	3,865	17	4,187	14	4,187	14
3,477	34	3,706	18	3,865	7	3,865	8
3,348	100	3,447	17	3,706	14	3,706	6
3,252	21	3,348	100	3,560	12	3,560	8
3,206	37	3,252	20	3,477	14	3,477	25
3,055	9	3,206	21	3,348	100	3,348	100
2,985	33	2,985	18	3,252	23	3,252	13
2,864	11	2,864	8	3,206	30	3,206	28
2,561	80	2,795	6	2,988	18	2,985	21
2,453	12	2,664	3	2,864	14	2,864	11
2,379	10	2,561	51	2,795	6	2,795	6
2,241	7	2,453	11	2,664	2	2,664	4
2,130	9	2,427	13	2,561	45	2,561	58
2,038	20	2,379	10	2,453	18	2,453	18
1,820	4	2,241	3	2,379	6	2,440	16
1,643	17	2,184	3	2,241	3	2,379	12
1,495	32	2,130	11	2,184	3	2,241	12
		2,038	17	2,130	9	2,184	5
		1,643	12	2,038	12	2,130	19
		1,495	15	1,820	2	2,038	26
				1,643	9	1,820	5
				1,495	11	1,643	8
						1,495	24

TABLA LVI (continuación)

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de ϕ $\langle 1, 12 \mu$ extraída de las muestras ST-6, ST-7, ST-8 y ST-9. Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-6		ST-7		ST-8		ST-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	38	10,040	40	10,040	42	10,040	70
7,160	10	7,132	10	9,200	4	7,160	34
5,006	25	6,231	7	7,132	27	4,980	26
4,457	35	5,006	30	5,006	28	4,457	34
4,265	14	4,457	37	4,457	35	4,265	14
4,129	7	4,265	16	4,265	15	3,735	13
3,869	15	4,187	21	4,093	8	3,560	26
3,706	15	3,865	14	3,865	14	3,348	100
3,560	10	3,706	15	3,735	18	3,252	22
3,477	24	3,560	8	3,560	24	3,206	17
3,348	100	3,477	23	3,477	26	2,985	11
3,252	10	3,348	100	3,348	100	2,864	8
3,206	34	3,252	22	3,252	24	2,561	34
2,985	21	3,206	34	3,206	34	2,499	7
2,864	15	2,985	21	3,050	6	2,453	7
2,664	10	2,864	19	2,985	26	2,130	5
2,561	47	2,795	11	2,864	22	2,038	22
2,453	13	2,664	5	2,795	12	1,495	12
2,441	10	2,561	39	2,561	47		
2,379	10	2,493	8	2,499	12		
2,241	6	2,441	24	2,453	19		
2,130	12	2,379	9	2,379	16		
2,038	21	2,241	7	2,241	4		
1,820	3	2,038	22	2,231	4		
1,685	4	1,820	3	2,130	14		
1,643	10	1,643	6	2,038	24		
1,495	15	1,495	16	1,685	4		
				1,643	22		
				1,620	6		
				1,495	19		

características comunes. El mineral que predomina ampliamente sobre todos los demás es la ilita (difracciones a 10,040; 4,980; 4,430; 3,340 Å etc.), a la que acompañan el cuarzo (difracciones a 4,25; 3,34; 1,81 Å etc.), feldspatos (difracciones a 3,25; 3,20 Å) y goetita (difracciones a 4,18 Å), mineral este último ya comprobado por A. T.D., aunque se encuentra en pequeña proporción. Se sospecha la presencia en todas estas muestras, de indicios de minerales a 7 y 14 Å.

En los diagramas correspondientes a las muestras ST-8 y ST-9 sigue apareciendo la ilita como mineral predominante, seguida de pequeña proporción de cuarzo y feldspato, si bien aparece muy nota una difracción a 7 Å.

El estudio de los diagramas de A.O. de todas las muestras anteriores, previamente saturadas con Mg^{++} permite detectar claramente la presencia de un mineral a 7 Å, siendo más patente esta difracción en las muestras ST-8 y ST-9, que ya la presentaban en el diagrama de polvo. También aparece, aparte de la difracción de la mica, una difracción a 14 Å más visible en las muestras ST-8 y ST-9 (Tabla LVII) que por tratamiento con glicerol expande hasta unos 18,018 Å y contrae a 10 Å por calentamiento a 550°C. Por otra parte el calentamiento a 110°C de la muestra ST-9 en un tubo capilar produjo también la contracción de la difracción de 14 Å hasta 10 Å, lo cual indica que el mineral a 14 Å es efectivamente una montmorillonita.

El tratamiento de las muestras ST-8 y ST-9 con DMSO, calentadas previamente a 300°C originó el desplazamiento de la difracción a 7 Å hasta 11,182 Å, confirmandose así la presencia de caolinita. En el resto de las muestras se supone que la caolinita está en pequeña proporción y no reacciona con el DMSO.

TABLA LVII

Datos de difracción de rayos X de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de la muestra ST-9 sometida a distintos tratamientos.

Muestra	A. Q.		A. Q. + Glic.		A. Q. a 550°C		Polvo 110°		A. Q. + DMSO	
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
ST - 9			18,018	79					19,193	50
	15,225	100							11,182	35
	10,040	91	10,040	100	10,040	100	10,040	75	10,040	100
	7,160	29	7,160	30			7,160	30		

No se incluye la Tabla para las restantes muestras, por presentar características similares a la ST-9.

En la Tabla LVIII se da una estimación semicuantitativa de las distintas especies mineralógicas presentes en la fracción $\phi < 1,12 \mu$.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de diámetro de partículas entre 1,12 y 20 μ se dan en la Tabla LIX.

Los diagramas de las muestras ST-2 a ST-7 muestran una gran analogía, estando constituido fundamentalmente por ilita y cuarzo, a los que acompañan pequeñas cantidades de feldespatos. En todas estas muestras aparecen también indicios de goetita.

TABLA LVIII

Composición mineralógica de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$.
Yacimiento de San Telmo (Huelva).

Muestra	% I	% K	% Q	% F	% Mt
ST-2	63	ind.	25	12	ind.
ST-3	86	ind.	6	8	ind.
ST-4	82	ind.	8	10	ind.
ST-5	87	ind.	8	5	ind.
ST-6	88	ind.	8	5	ind.
ST-7	84	ind.	8	8	ind.
ST-8	62	16	5	6	11
ST-9	68	14	5	5	10

I = illita; K = caolinita; Q = cuarzo; F = feldespato;
Mt = montmorillonita.

Las difracciones correspondiente a las muestras ST-8 y ST-9 presentan las mismas características que las anteriores, pero aparece también una difracción muy neta a 7A. Asimismo el estudio por rayos X de los agregados orientados de todas estas muestras permite detectar la presencia de una difracción muy neta a 7 A, que aparece con mayor intensidad en las muestras ST-8 y ST-9. En esta última, aparece, además, una difracción a 14 A, que expande hasta 18,018 por

TABLA LIX

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras ST-2, ST-3, ST-4 y ST-5. Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-2		ST-3		ST-4		ST-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	12	10,040	22	10,040	20	10,040	17
5,006	11	5,006	18	5,006	18	5,006	21
4,457	10	4,457	7	4,457	12	4,457	15
4,265	30	4,265	20	4,265	19	4,265	20
4,187	2	4,187	9	4,187	3	4,187	11
3,896	2	3,896	4	3,896	3	3,896	4
3,735	4	3,735	5	3,735	7	3,735	6
3,490	7	3,490	9	3,490	9	3,490	12
3,348	100	3,348	100	3,348	100	3,348	100
3,252	10	3,252	16	3,252	16	3,252	14
3,206	12	3,206	14	3,206	13	3,206	14
2,985	6	2,985	10	2,985	9	2,985	9
2,864	6	2,864	7	2,864	7	2,864	8
2,794	3	2,794	5	2,794	4	2,794	4
2,561	11	2,696	3	2,561	11	2,561	13
2,499	3	2,561	12	2,499	4	2,499	5
2,453	15	2,499	4	2,453	14	2,453	12
2,376	3	2,453	11	2,376	6	2,376	3
2,284	8	2,376	4	2,284	6	2,284	7
2,236	7	2,284	6	2,236	5	2,236	5
2,130	11	2,236	6	2,130	8	2,130	7
2,038	8	2,130	8	2,038	11	2,038	11
1,987	9	2,038	13	1,987	8	1,987	9
1,819	17	1,987	11	1,819	11	1,819	10
1,673	6	1,819	14	1,673	5	1,673	5
1,648	3	1,673	5	1,662	4	1,540	7
1,540	14	1,662	5	1,648	4	1,495	3
1,495	4	1,648	5	1,540	6	1,453	2
1,453	3	1,540	11	1,495	4		
		1,495	3	1,453	2		
		1,453	3				

TABLA LIX (continuación)

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras ST-6, ST-7, ST-8 y ST-9. Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-6		ST-7		ST-8		ST-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	26	10,040	24	10,040	26	10,040	29
5,006	18	5,006	25	7,132	10	7,160	10
4,457	14	4,457	15	5,006	20	4,980	19
4,265	18	4,265	21	4,457	11	4,457	12
4,187	7	4,187	12	4,265	16	4,265	30
3,896	5	3,896	6	3,896	4	3,896	2
3,735	7	3,735	8	3,735	5	3,735	5
3,490	14	3,490	12	3,560	8	3,560	8
3,348	100	3,348	100	3,490	13	3,477	12
3,252	14	3,252	14	3,348	100	3,348	100
3,206	19	3,206	17	3,252	16	3,252	13
2,985	10	2,985	12	3,206	16	3,206	16
2,864	9	2,864	4	2,985	13	2,985	11
2,794	6	2,794	5	2,864	9	2,847	8
2,561	14	2,561	16	2,794	8	2,795	5
2,499	4	2,499	5	2,561	15	2,561	11
2,453	11	2,453	12	2,499	5	2,453	11
2,376	3	2,376	3	2,453	10	2,379	2
2,284	6	2,284	5	2,376	5	2,284	7
2,236	4	2,236	4	2,284	5	2,236	5
2,130	9	2,130	10	2,236	4	2,130	10
2,038	14	2,038	12	2,130	8	1,996	12
1,987	9	1,987	9	2,038	19	1,987	12
1,819	11	1,955	3	1,987	11	1,819	12
1,673	7	1,819	12	1,819	11	1,673	6
1,662	5	1,673	5	1,673	7	1,662	8
1,648	7	1,662	4	1,662	4	1,540	11
1,540	7	1,648	4	1,648	4	1,495	3
1,495	4	1,540	9	1,540	8	1,453	1
1,453	3	1,495	4	1,495	5		
		1,453	2	1,453	3		

tratamiento con glicerol, previa saturación con magnesio y que desaparece por calentamiento a 550°C y también por calentamiento a 110°C, en un tubo capilar, lo cual prueba la presencia de montmorillonita.

El tratamiento de todas estas muestras con DMSO, calentada previamente a 300°C originó el desplazamiento de la difracción a 7 Å, hasta 11,182 Å, confirmándose así la presencia de caolinita.

En la Tabla LX se dan los datos de difracción de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ correspondiente a la muestra ST-9, sometida a distintos tratamientos. No se adjuntan los datos de las demás muestras por presentar características similares.

TABLA LX

Datos de difracción de rayos X de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ de la muestra ST-9 del yacimiento de San Telmo, sometida a distintos tratamientos.

Muestra	A ₀ O ₂		A ₀ O ₂ + Glic.		A ₀ O ₂ a 550°C		Polvo 110°C		A ₀ O ₂ + DMSO	
	dÅ	l/l ₀	dÅ	l/l ₀	dÅ	l/l ₀	dÅ	l/l ₀	dÅ	l/l ₀
ST-9			18,018	79					19,193	36
	14,717	16							11,182	59
	10,040	100	10,040	100	10,040	100	10,040	32	10,040	100
	7,160	20	7,160	31			7,160	10		

En la Tabla LXI se da una estimación semicuantitativa de las distintas especies mineralógicas contenidas en las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ .

La figura 54 muestra, a efectos comparativos, los diagramas de polvo de las muestras ST-10 y ST-11 y de las fracciones de $\phi < 1, 12 \mu$ y diámetro de partículas entre 1, 12 y 20 μ , extraídas de la muestra ST-9.

En la Tabla LXII se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las fracciones de diámetro de partículas entre 20 y 200 μ . Todas estas fracciones se caracterizan por la presencia casi exclusiva de cuarzo, al que acompañan cantidades moderadas de mica e indicios de feldespatos. Con excepción de las muestras ST-8 y ST-9 aparece también goetita (difracción a 4, 18 \AA), si bien, en esas dos aparece una difracción a 7 \AA , cuya intensidad no se modifica por tratamiento ácido, y que por analogía con los datos obtenidos de las otras fracciones más finas suponemos que es caolinita.

Todas las arenas gruesas (Tabla LXIII) muestran características similares a las arenas finas, aunque con una mayor abundancia de cuarzo. Es de destacar que la mica se presenta en cantidades apreciables en todas las muestras, aunque las menores proporciones corresponden a las arenas ST-8 y ST-9. Las difracciones a 4, 18 y 2, 68 \AA típicas de la goetita se presentan mejor definidas que en las arenas finas, aunque están ausente en las arenas ST-8 y ST-9.

TABLA LXI

Composición mineralógica de las fracciones de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ . Yacimiento de San Telmo.

Muestra	% I	% K	% Q	% F	Mo
ST-2	57	ind.	35	8	-
ST-3	74	ind.	17	9	-
ST-4	74	ind.	17	9	-
ST-5	71	ind.	20	9	-
ST-6	79	ind.	14	7	-
ST-7	76	ind.	16	7	-
ST-8	71	11	11	7	-
ST-9	65	10	16	6	5

I = ilita; K = caolinita; Q = cuarzo; F = feldespato;
Mo = montmorillonita.

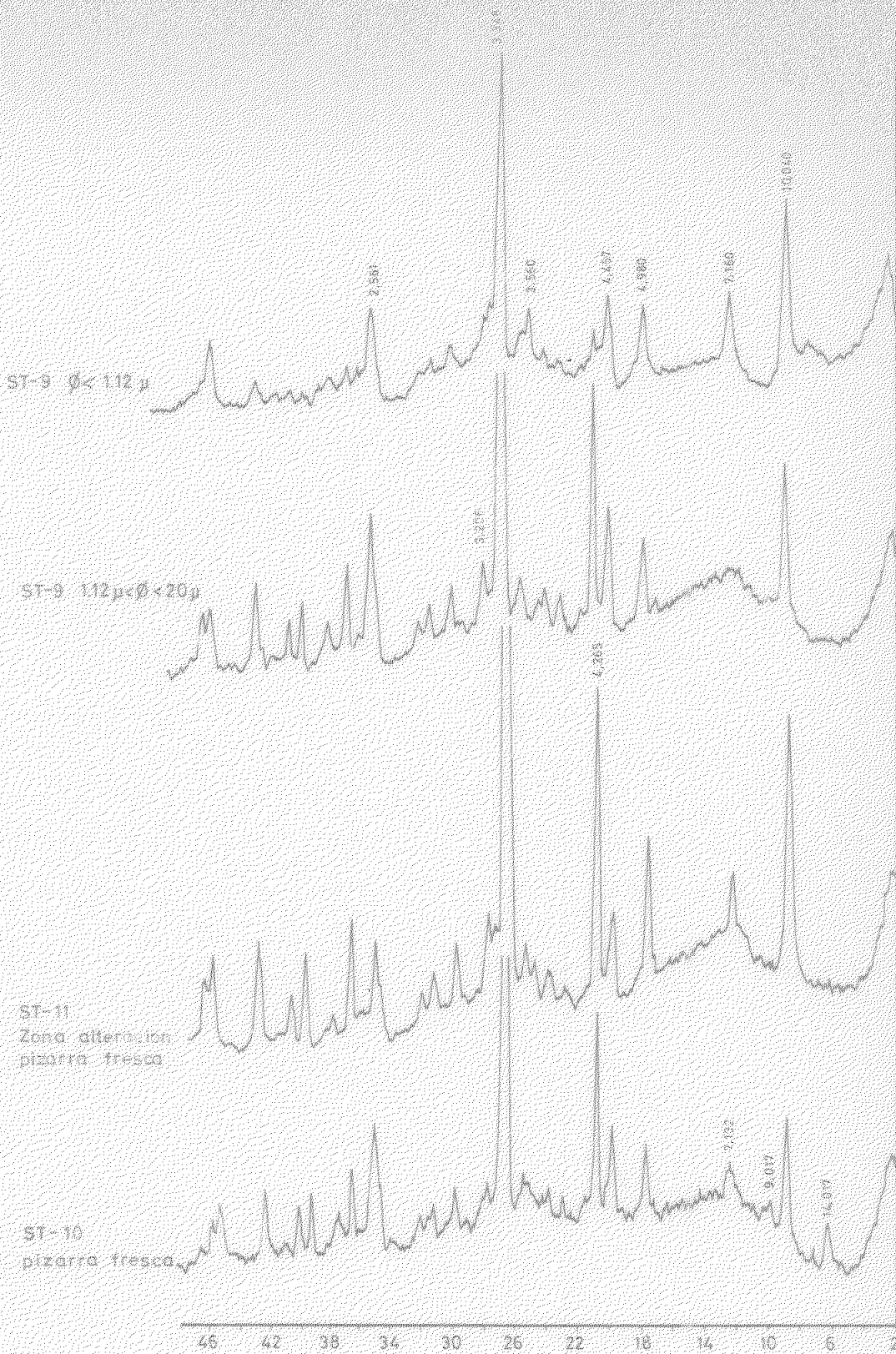


Fig. 64.- Diagramas de polvo de las muestras ST-10 y ST-11 y de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de la muestra ST-9. Yacimiento de San Telmo.

TABLA LXII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ (arena fina) extraída de las muestras ST-2, ST-3, ST-4 y ST-5.

Yacimiento de San Telmo.

ST-2		ST-3		ST-4		ST-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	2	10,040	6	10,040	16	10,040	15
5,006	4	5,006	8	5,006	11	5,006	12
4,456	4	4,456	6	4,456	6	4,456	13
4,265	34	4,265	18	4,265	14	4,265	20
3,735	3	3,896	3	3,348	100	3,896	3
3,348	100	3,735	4	3,206	9	3,735	4
2,561	4	3,477	4	2,895	5	3,477	4
2,459	11	3,348	100	2,864	3	3,348	100
2,284	8	3,206	5	2,795	3	3,206	8
2,236	4	2,985	3	2,561	9	2,985	5
2,130	7	2,864	3	2,459	9	2,864	5
2,001	5	2,561	8	2,284	5	2,795	4
1,819	18	2,459	9	2,236	3	2,561	16
1,670	7	2,284	4	2,130	7	2,459	14
1,659	3	2,236	3	2,001	8	2,284	5
1,540	16	2,130	6	1,979	6	2,236	4
1,453	3	2,001	3	1,819	11	2,130	6
		1,979	4	1,670	4	2,001	6
		1,819	10	1,540	8	1,979	6
		1,670	4	1,495	3	1,819	11
		1,659	3	1,453	2	1,540	6
		1,540	6			1,495	5
		1,495	3			1,453	2
		1,453	2				

T A B L A L X I I I

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm (arena gruesa) extraída de las muestras ST-2, ST-3, ST-4 y ST-5. Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-2		ST-3		ST-4		ST-5	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	5	10,040	16	10,040	20	10,040	13
5,006	4	5,006	14	5,006	10	5,006	9
4,457	4	4,457	8	4,457	8	4,457	7
4,265	20	4,265	25	4,265	17	4,265	20
4,187	8	4,187	17	4,187	12	4,187	14
3,735	4	3,896	5	3,896	4	3,896	3
3,477	5	3,735	6	3,735	4	3,735	4
3,348	100	3,477	9	3,477	6	3,477	6
2,561	5	3,348	100	3,348	100	3,348	100
2,459	9	3,206	11	3,206	9	3,206	7
2,284	5	2,995	5	2,995	6	2,995	5
2,236	3	2,864	5	2,864	5	2,864	4
2,130	5	2,794	5	2,795	5	2,795	3
1,979	4	2,561	12	2,680	3	2,680	4
1,819	10	2,459	13	2,561	11	2,561	13
1,670	4	2,284	5	2,459	12	2,459	12
1,540	6	2,236	7	2,284	6	2,284	5
1,453	2	2,130	7	2,236	4	2,236	5
		2,001	6	2,130	7	2,130	6
		1,979	6	2,001	5	2,001	4
		1,819	12	1,979	5	1,979	4
		1,670	5	1,819	10	1,822	8
		1,540	10	1,540	5	1,540	5
				1,495	4	1,495	4

TABLA LXIII (continuación)

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de la fracción de diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm (arena gruesa) extraída de las muestras ST-6, ST-7, ST-8 y ST-9. Yacimiento de San Telmo (Huelva).

ST-6		ST-7		ST-8		ST-9	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	15	10,040	13	10,040	8	10,040	4
5,006	11	5,006	12	5,006	5	7,160	13
4,457	9	4,457	9	4,457	8	4,980	6
4,265	17	4,265	22	4,265	28	4,457	6
4,187	9	4,187	11	3,865	2	4,265	30
3,865	6	3,865	4	3,735	4	3,735	4
3,735	7	3,735	6	3,477	3	3,348	100
3,477	5	3,477	6	3,348	100	2,561	3
3,348	100	3,348	100	3,206	7	2,459	20
3,206	10	3,206	7	2,985	3	2,284	12
3,076	3	3,076	4	2,864	2	2,236	7
2,985	5	2,985	5	2,795	2	2,130	11
2,864	4	2,864	5	2,561	9	1,979	7
2,672	3	2,795	3	2,459	15	1,819	27
2,561	10	2,672	3	2,284	7	1,670	10
2,453	11	2,561	9	2,236	6	1,662	6
2,284	6	2,453	12	2,130	10	1,540	20
2,236	4	2,284	6	2,001	2	1,453	3
2,130	6	2,236	5	1,979	6		
2,038	6	2,130	8	1,819	12		
1,987	5	2,038	6	1,670	6		
1,819	8	1,987	7	1,659	4		
1,673	3	1,819	12	1,540	12		
1,540	6	1,673	5	1,495	3		
1,495	3	1,540	8	1,453	2		
1,453	2	1,495	2				
		1,453	2				

4.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO.

La observación al Microscopio electrónico de todas las muestras de $\phi < 1, 12 \mu$ confirma los datos deducidos por otras técnicas experimentales. Destaca la presencia casi exclusiva de minerales micáceos, siendo la caolinita bastante difícil de observar, ya que no se presenta en cristales aislados, sino que sus rasgos morfológicos sólo se han podido observar en los bordes de las láminas de mica.

En la figura 65, correspondiente a la muestra ST-8, se observan láminas de mica, apreciándose formas exagonales en los bordes de una de dichas láminas.

En la figura 66 se observan también láminas micáceas pero algunos bordes recuerdan los contornos de la caolinita.

La observación de la fracción de diámetro de partícula entre $1,20 \mu$ y 20μ presenta características similares a la fracción antes mencionada.

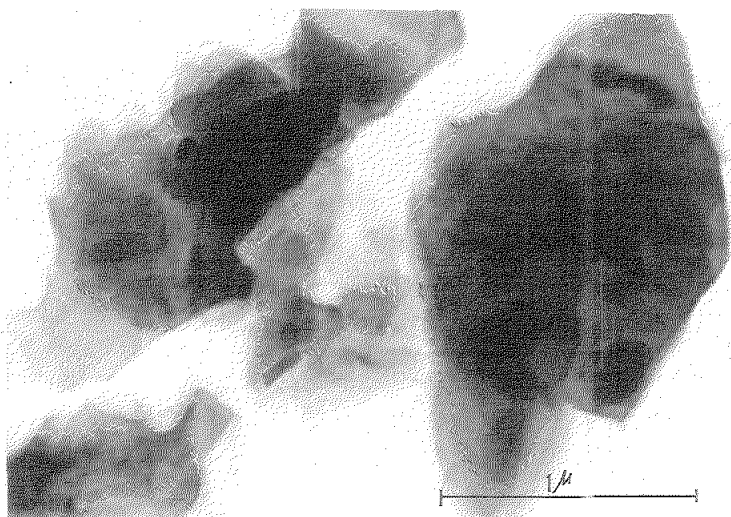


Fig. 65.- Muestra ST-8, $\phi < 1, 12 \mu$.

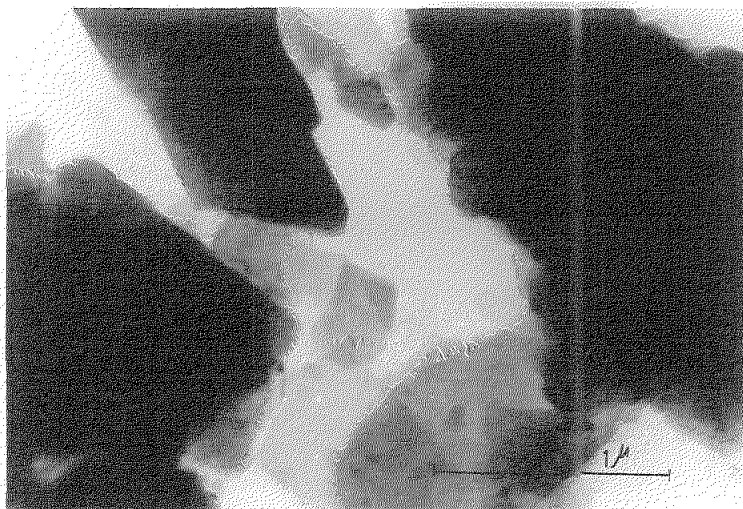


Fig. 66.- Muestra ST-9, $\phi < 1, 12 \mu$.

5. YACIMIENTO DE SANTA BARBARA

5.1 ANALISIS QUIMICOS.

En la Tabla LXIV se dan los datos del análisis químico de una pizarra y de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraídas de las muestras terrosas SB-1 y SB-2.

El análisis químico de la pizarra muestra un contenido en SiO_2 , Fe_2O_3 y MgO más alto que el de las fracciones finas, un contenido más bajo en K_2O y Na_2O y un valor más bajo en la pérdida por calcinación.

La fracción de $\phi < 1,12 \mu$ muestra valores de SiO_2 , Al_2O_3 y de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ próximo a los minerales caoliniticos, si bien, el valor de la pérdida por calcinación es menor; esto, unido al alto contenido en K_2O puede denotar la existencia de minerales micáceos en alta proporción.

La fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ de la muestra SB-1 presenta, en cambio, unos valores de SiO_2 más elevados que la fracción inferior, lo cual puede estar relacionado con una mayor presencia de cuarzo; por otra parte el menor porcentaje de Al_2O_3 y K_2O podría indicar una menor proporción de mineral micáceo en esta fracción.

TABLA LXIV

Análisis químicos de la muestra SB-3 (pizarra algo alterada) y de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa. (Huelva).

	SB-3 (pizarra)	SB-1 ($\phi < 1,12 \mu$)	SB-2 ($\phi < 1,12 \mu$)	SB-1 ($1,12 < \mu$ $\phi < 20 \mu$)	SB-2 ($1,12 \mu <$ $\phi < 20 \mu$)
SiO ₂	66,00	46,25	48,25	54,20	64,00
Al ₂ O ₃	20,40	36,60	33,10	29,12	21,60
Fe ₂ O ₃	4,90	2,49	2,94	1,90	1,32
TiO ₂	0,74	0,68	0,58	2,18	1,73
CaO	-	-	-	-	-
MgO	0,87	0,25	0,37	0,20	0,25
Na ₂ O	0,34	0,86	1,00	0,66	0,75
K ₂ O	3,73	7,64	8,09	5,05	5,48
P. Calc.	3,76	5,87	5,55	5,93	3,86
TOTAL	100,74	100,64	99,88	99,24	98,99
SiO ₂ /R ₂ O ₃	4,78	2,06	2,34	3,05	4,84
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,50	2,15	2,47	3,17	5,03
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	36,60	51,33	43,76	82,09	129,29

5.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

En las figuras 67 y 68 se dan las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ y de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ extraídas de las muestras SB-1 y SB-2 y cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se dan en las Tablas LXV y LXVI.

TABLA LXV

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ extraída de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

Muestra	Efectos endotérmicos °C	Efectos exotérmicos °C
SB - 1	Banda con un mínimo a 100°, 590°	935°
SB - 2	Banda con un mínimo a 117°, 590°	950°

TABLA LXVI

Efectos endotérmicos y exotérmicos de las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ extraída de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

Muestra	Efectos endotérmicos °C	Efectos exotérmicos °C
SB - 1	575, 675	330, 980
SB - 2	130, 567, 665	335, 970

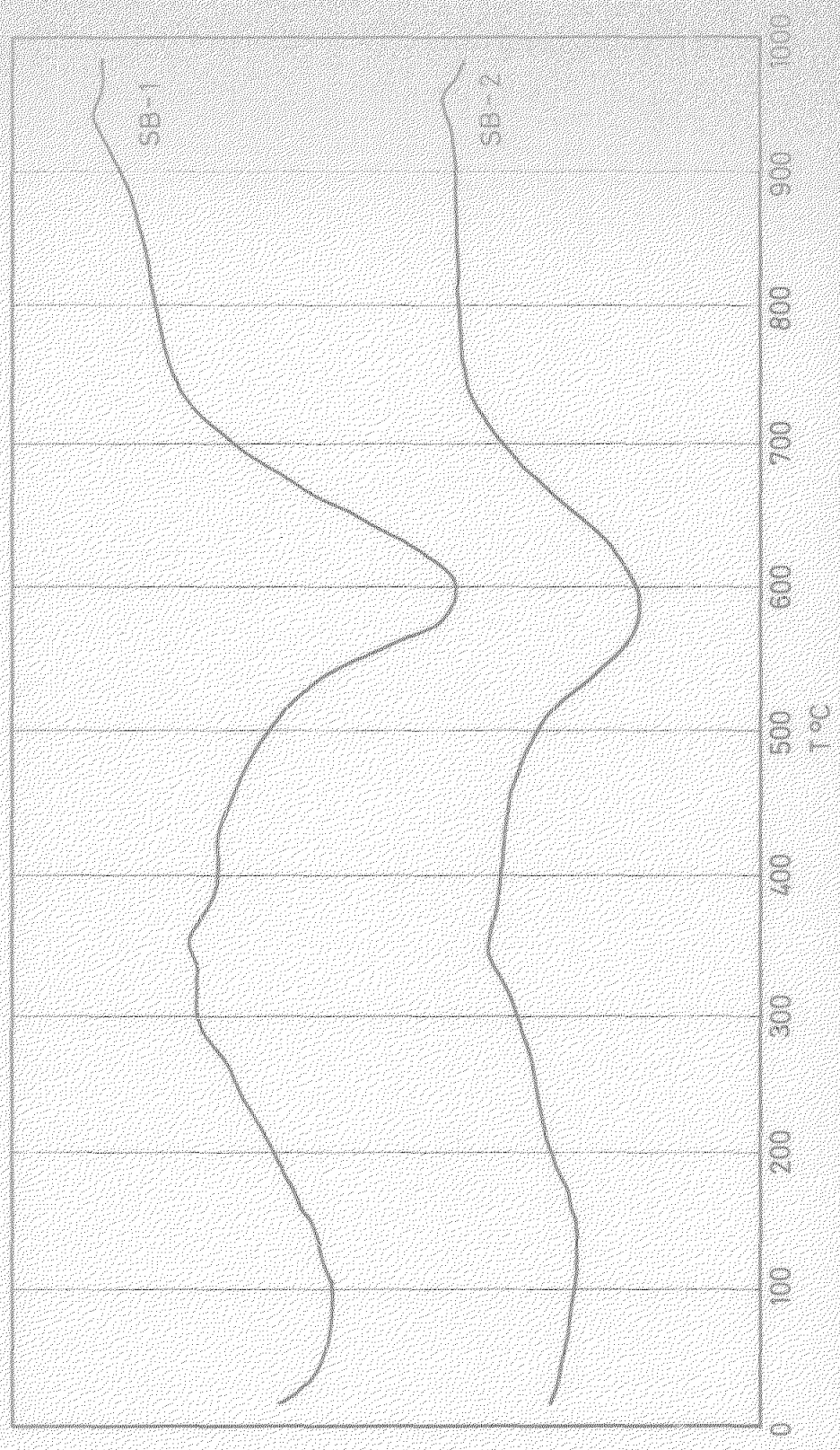


FIG. 67.- curvas de A.T.D. de la fracción de β -1, 12 u extraída de los moes tras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara.



Fig. 68.- Curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ extraída de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara.

Las curvas de A.T.D. que se muestran en la figura 67, correspondientes a la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$, presentan aspectos típicos de materiales ilíticos, especialmente por la gran amplitud del efecto endotérmico a 590°C , el pequeño efecto exotérmico a $935 - 950^{\circ}\text{C}$, y el amplio efecto endotérmico a baja temperatura.

Las curvas de A.T.D. de la fracción de diámetro de partícula entre $1, 12$ y 20μ (figura 68) siguen manteniendo un aspecto de material ilítico, pero es de destacar, sobre todo en la muestra SB-1, un efecto endotérmico muy definido a 675° y otro exotérmico a 980° , ambos típicos de la dickita (127). Destaca también en ambas muestras un efecto endotérmico a $567 - 575^{\circ}\text{C}$, más patente en la muestra SB-2, que puede corresponder a la presencia de caolinita.

Así pues, en resumen, pueden estar presentes en esta fracción de diámetro de partícula entre $1, 12$ y 20μ , ilita, dickita y caolinita.

Los efectos a baja temperatura $330 - 335^{\circ}\text{C}$ pueden asociarse a geles o a restos de materia orgánica no eliminada por completo en el tratamiento con H_2O_2 .

5.35 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En la Tabla LXVII se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la pizarra semifresca SB-3 y de la pizarra SB-4, que se encuentran en un estado de alteración más avanzada que la anterior.

TABLA LXVII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las muestras SB-3 (pizarra semifresca) y SB-4 (pizarra alterada). Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

SB - 3		SB - 4	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
14,017	5	10,040	30
10,040	14	7,160	21
7,132	11	4,980	16
4,980	7	4,457	12
4,740	3	4,265	20
4,457	7	3,896	5
4,265	16	3,735	6
3,865	3	3,560	17
3,735	3	3,348	100
3,560	9	3,252	8
3,348	100	3,206	9
3,252	4	2,985	9
3,206	6	2,864	6
2,985	5	2,794	5
2,864	4	2,561	10
2,794	3	2,499	6
2,561	13	2,453	9
2,453	12	2,376	4
2,379	3	2,284	5
2,279	8	2,236	5
2,236	5	2,130	7
2,130	9	2,038	18
1,995	8	1,822	10
1,979	5	1,670	3
1,819	12	1,659	3
1,670	3	1,651	2
1,659	3	1,540	6
1,663	2	1,495	4
1,540	10		
1,495	2		

La pizarra SB-3 presenta una alta proporción de cuarzo y micas y más baja de feldespatos y minerales de 14 y 7 A. El tratamiento ácido originó la desaparición de las difracciones de 14 y 7 A, además de la de 4,74 A, lo cual confirma la presencia de cloritas.

La pizarra SB-4 presenta unas características similares a la anterior, pero contiene más mineral micáceo. El diagrama de esta muestra no presenta ninguna difracción a 14 A, pero sí una fuerte a 7A, que no desaparece con el tratamiento ácido, lo que nos confirma la presencia de un mineral caclinitico.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ extraídas de las muestras SB-1 y SB-2 se dan en la Tabla LXVIII. Muestran características similares. Es de destacar la elevada proporción de ilita que presenta esa fracción, a la que acompañan feldespatos y minerales a 7A, aunque en menor cantidad. Aparecen también en la muestra SB-1, indicios de pirofilita.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las fracciones de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ (Tabla LXIX) presentan unas características similares, en cuanto a composición mineralógica, a la de la fracción $\phi < 1,12 \mu$. Se observa en la muestra SB-1 una alta proporción de ilita y mineral a 7A, acompañados de cantidades pequeñas de cuarzo y feldespato. En la muestra SB-2 hay un predominio claro de la ilita sobre las demás especies, entre las que se encuentran, cuarzo, feldespatos y minerales a 7A.

El tratamiento ácido de estas dos fracciones anteriores ($\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ) no motivó ningún cambio apreciable en la intensidad relativa de la difracción a 7A, por lo que se deduce que debe corres-

TABLA LXVIII

Datos de difracción de rayos X (diagramas de polvo) de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ extraídas de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

SB-1		SB-2	
dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
10,040	91	10,040	47
9,110	5	7,160	13
7,132	45	5,006	36
5,006	50	4,457	32
4,457	39	4,260	8
4,260	10	3,896	9
3,896	14	3,735	12
3,735	23	3,560	12
3,587	30	3,490	18
3,490	40	3,348	100
3,347	100	3,206	28
3,206	44	2,995	22
3,055	9	2,864	18
2,985	42	2,794	10
2,864	40	2,561	31
2,794	27	2,499	6
2,561	50	2,453	11
2,499	20	2,376	8
2,453	20	2,130	10
2,376	19	2,038	24
2,130	28	1,643	14
2,038	57	1,495	12
1,662	23		
1,643	40		
1,522	13		
1,495	22		
1,453	8		

TABLA LXIX

Datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las fracciones de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraídas de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

SB-1		SB-2	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	31	10,040	22
7,132	40	7,160	11
5,006	17	5,006	16
4,457	15	4,457	9
4,265	16	4,265	16
4,129	9	3,896	3
3,896	8	3,735	4
3,798	7	3,560	6
3,735	8	3,490	7
3,587	34	3,348	100
3,490	19	3,206	13
3,348	100	2,995	12
3,206	17	2,864	7
2,985	15	2,794	6
2,864	10	2,561	12
2,794	10	2,499	4
2,561	17	2,453	12
2,499	10	2,376	4
2,453	10	2,284	5
2,376	8	2,236	4
2,324	5	2,130	8
2,284	4	2,038	17
2,236	3	1,979	5
2,130	8	1,822	10
2,038	17	1,622	4
1,979	9		
1,822	7		
1,662	7		
1,643	15		
1,540	5		
1,495	8		
1,453	3		

ponder a un mineral caolinítico. Por otra parte, el calentamiento a 550 °C (Tablas LXX y LXXI) de las muestras de $\phi < 1, 12 \mu$ motivó la desaparición de la difracción a 7 Å, mientras que dicho tratamiento tan sólo originó un pequeño cambio en la intensidad relativa de la difracción a 7 Å de las fracciones de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ , lo cual confirma la presencia en estas últimas de dickita (128) junto con otro mineral caolinítico.

TABLA LXX

Datos de difracción de rayos X de la fracción de $\phi < 1, 12 \mu$ de las muestras SB-1 y SB-2 sometida a diversos tratamientos. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

Muestra	A.O.		AO a 550°C		AO DMSO	
	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
SB - 1	10,040	100	10,040	100	11,182	30
	7,160	20			10,040	100
SB - 2	10,040	100	10,040	100	11,182	20
	7,160	12			10,040	100

TABLA LXXI

Datos de difracción de rayos X de la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ de las muestras SB-1 y SB-2 sometida a diversos tratamientos. Yacimiento de Santa Bárbara de Cas (Huelva).

Muestra	A.O.		AO a 550°C		AO DMSO	
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
SB - 1	10,040	100	10,040	100	11,182	90
	7,160	85	7,160	50	10,040	100
					7,160	20
SB - 2	10,040	100	10,040	100	11,182	15
	7,160	23	7,160	10	10,040	100
					7,160	5

El tratamiento con DMSO de las fracciones $\phi < 1, 12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ (Tablas LXX y LXXI) motivó la desaparición de la difracción a 7A y la aparición de otra a 11,182, lo que prueba la presencia de caolinita, aunque en la fracción de diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ también hay dickita, que también hincha con el DMSO.

En las Tablas LXXII y LXXIII, se dan una estimación semicuantitativa de las especies mineralógicas presentes en las fracciones de $\phi < 1, 12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1, 12 y 20 μ .

TABLA LXXII

Composición mineralógica de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

Muestra	% I	% K	% Py	% F	% Q
SB - 1	74	12	5	5	5
SB - 2	78	10	-	8	5

I = ilita; K = caolinita; Py = pirofilita; F = feldespato;
Q = cuarzo.

TABLA LXXIII

Composición mineralógica de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

Muestra	% I	% K + D	% Q	% F
SB - 1	56	31	7	5
SB - 2	70	10	13	7

I = ilita; K + D = caolinita + dickita; Q = cuarzo; F = feldespato.

La figura 69, muestra a efectos comparativos los diagramas de polvo de las muestras SB-3 y SB-4 y de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraídas de la muestra SB-1.

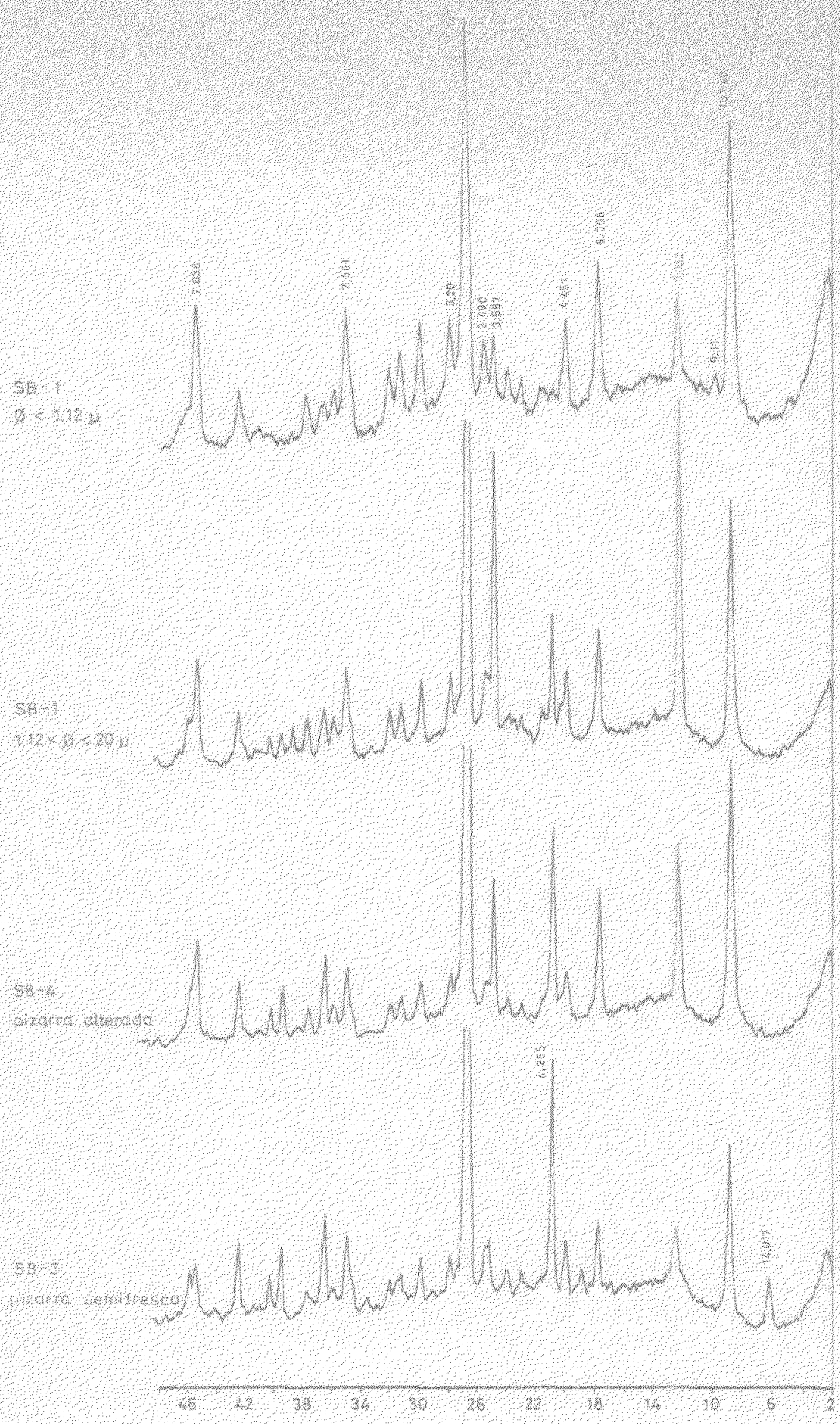


Fig. 69.- Diagramas de polvo de las muestras SB-3 y SB-4 y de las fracciones de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraídas de la muestra SB-1. Yacimiento de Santa Bárbara.

En la Tabla LXXIV se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las fracciones de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ (arenas finas) extraídas de las muestras SB-1 y SB-2. Muestran características similares en su composición mineralógica, presentándose como constituyentes principales el cuarzo y la ilita, aunque también aparece mineral caolinítico en cantidades moderadas y feldespato en pequeña proporción.

El material caolinítico es más abundante en la muestra SB-1 que en la SB-2, apareciendo en esta última indicios de pirofilita. No obstante, la especie que predomina en las dos muestras es la ilita, a la que siguen el cuarzo y el mineral caolinítico.

En las fracciones de diámetro de partícula entre 0,2 y 2 mm (arena gruesa) de las muestras SB-1 y SB-2 (datos de difracción en la Tabla LXXV se sigue manteniendo la misma composición mineralógica que en las arena finas, aunque con mayor abundancia de cuarzo, más patente en la muestra SB-2. La ilita disminuye en relación con las arenas finas, manteniéndose aproximadamente igual la proporción de mineral caolinítico.

En cuanto a la identificación del mineral caolinítico presente en las arenas, se supone que, por analogía con las fracciones más finas, debe tratarse de una mezcla de caolinita y dickita.

TABLA LXXIV

Datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la arena fina extraída de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

SB-1		SB-2	
dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
10,040	19	10,040	27
7,132	19	9,017	3
5,006	16	7,160	10
4,457	17	5,006	16
4,265	25	4,457	12
3,896	8	4,265	30
3,735	11	3,865	6
3,587	14	3,735	6
3,490	12	3,560	6
3,347	100	3,490	10
3,206	13	3,348	100
2,985	11	3,206	12
2,864	8	2,995	12
2,794	7	2,864	8
2,561	19	2,794	6
2,499	6	2,561	15
2,453	12	2,499	4
2,376	7	2,453	11
2,284	5	2,376	5
2,236	5	2,284	7
2,130	8	2,241	5
2,038	11	2,130	9
1,979	10	1,995	8
1,822	9	1,979	8
1,673	6	1,959	2
1,662	6	1,822	12
1,643	6	1,673	7
1,540	8	1,662	6
1,495	5	1,643	7
1,453	3	1,540	9
		1,495	6
		1,453	3

TABLA LXXV

Datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la arena gruesa de las muestras SB-1 y SB-2. Yacimiento de Santa Bárbara de Casa (Huelva).

SB-1		SB-2	
dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
10,040	8	10,040	7
7,132	21	7,160	20
5,006	8	5,006	7
4,457	8	4,457	8
4,265	25	4,265	38
3,896	5	3,735	5
3,735	6	3,560	7
3,587	13	3,348	100
3,348	100	3,206	6
3,206	10	2,995	5
2,985	6	2,864	3
2,864	4	2,561	10
2,794	3	2,453	18
2,561	8	2,376	3
2,499	4	2,284	11
2,453	12	2,241	9
2,376	4	2,130	13
2,324	4	1,995	4
2,284	3	1,979	8
2,236	5	1,822	24
2,130	7	1,673	7
2,038	4	1,622	6
1,979	7	1,540	18
1,822	14	1,499	4
1,668	6	1,453	3
1,662	5		
1,540	10		
1,495	4		
1,453	3		

5.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO.

La observación al microscopio electrónico de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ correspondiente a las muestras terrosas SB-1 y SB-2 pone de manifiesto la naturaleza micácea de las mismas y no se han podido observar cristales de caolinita, debido a que estos quedan probablemente ocultos por la gran profusión de láminas de mica.

La observación de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ permitió establecer las mismas consideraciones que en el caso de la fracción más fina.

En la figura 70, correspondiente a la muestra SB-2 $\phi < 1,12 \mu$, puede observarse una gran profusión de láminas de mica, y en la figura 71, correspondiente a la muestra SB-1, de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ se observan unos cristales de mica, con su bandeado típico.

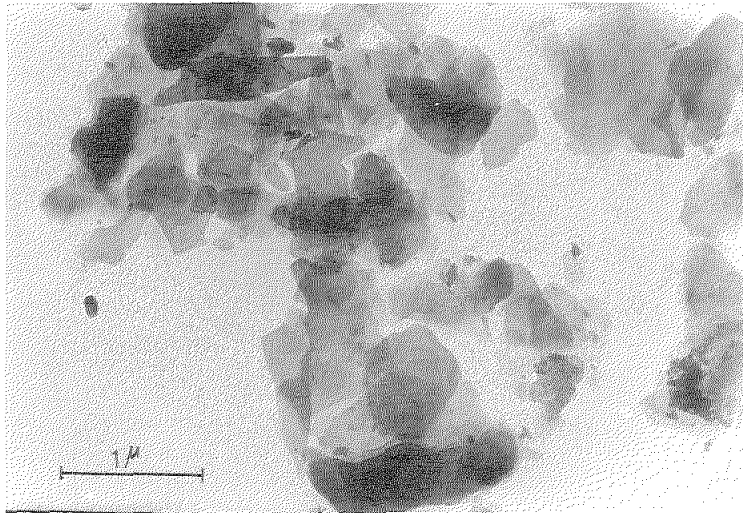


Fig. 70.- Muestra SB-2, $\phi < 1, 12 \mu$.

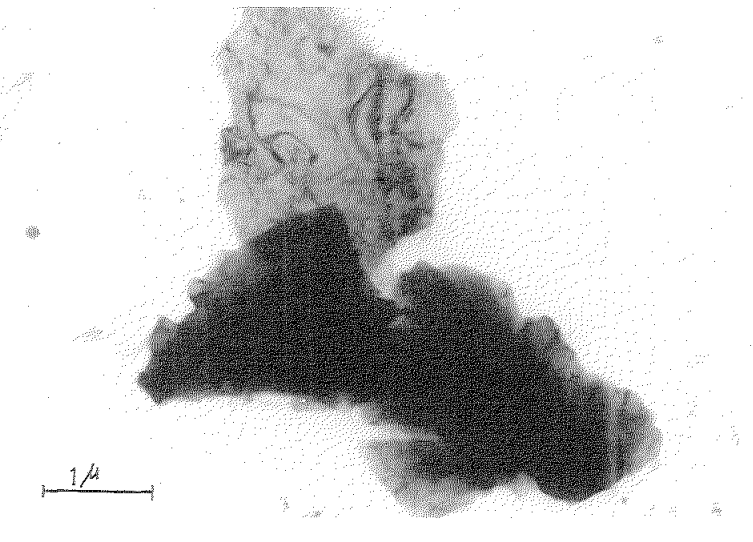


Fig. 71.- Muestra SB-1, $1, 12 \mu$
 $\phi < 20 \mu$.

6. YACIMIENTO DE EL ALAMO

6.1 ANALISIS QUIMICO.

Los análisis químicos de los materiales brutos del yacimiento de El Alamo se dan en la Tabla LXXVI.

La muestra A-1 presenta un alto valor de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lo que parece indicar la presencia de cuarzo libre. Los porcentajes de K_2O y Na_2O pueden atribuirse a la presencia de micas o feldespatos y el de CaO , a estos últimos. El de MgO puede atribuirse a la presencia de micas o cloritas, por analogía con los datos de análisis químico de las pizarras de los dos yacimientos antes estudiados. De existir la clorita el contenido en Fe_2O_3 podría atribuirse a la oxidación del Fe existente en la misma.

La muestra A-2, parte externa de la anterior, presenta como características más notables, una disminución de SiO_2 , CaO y MgO y un aumento muy notable de la pérdida por calcinación. El aumento en el porcentaje de Fe_2O_3 se puede deber a que, paralelamente a la alteración de la superficie de la muestra A-1, tiene lugar una oxidación del hierro contenido en la misma con formación de una costra de óxidos. La disminución apreciable del porcentaje de MgO puede asociarse a la destrucción y eliminación del medio de alguna especie mineralógica que lo suministre, probablemente clorita. La pérdida por calcinación más alta que la de la muestra A-1 se puede deber a la presencia de mayor cantidad de minerales arcillosos y también puede estar relacionada con la mayor presencia de óxidos de hierro.

TABLA LXXVI

Datos de análisis químicos de los materiales brutos. Yacimiento de El Alamo (Sevilla).

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
SiO ₂	64,76	56,30	55,04	64,57	56,00
Al ₂ O ₃	20,08	18,03	19,83	23,79	30,10
Fe ₂ O ₃	6,11	15,23	14,85	1,35	2,01
TiO ₂	0,97	1,07	0,85	1,20	0,70
CaO	0,18	0,03	0,03	0,02	0,04
MgO	0,60	0,19	0,33	0,13	0,25
Na ₂ O	0,87	0,88	0,60	1,02	0,75
K ₂ O	3,13	2,71	2,29	4,03	5,42
P. Calc.	<u>3,86</u>	<u>5,06</u>	<u>5,65</u>	<u>3,93</u>	<u>5,11</u>
TOTAL	100,56	99,50	99,47	100,04	100,38
SiO ₂ /R ₂ O ₃	4,60	3,45	3,19	4,45	3,03
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,48	5,31	4,71	4,61	3,16
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	28,32	9,86	9,88	128,10	74,66

La muestra A-3 presenta unas características similares a la A-2 y para ella pueden hacerse análogas consideraciones.

La muestra A-4, más alterada que la anterior, presenta una gran disminución del porcentaje de Fe_2O_3 , motivado probablemente por una acumulación de los óxidos de hierro en la muestra A-3. El mayor contenido en K_2O se puede asignar a una mayor presencia de minerales micáceos, pero el alto contenido en SiO_2 denota una gran cantidad de cuarzo libre.

La muestra A-5 presenta un contenido en Al_2O_3 mayor que las demás. Es notable también la disminución de Fe_2O_3 respecto a las muestras A-1, A-2 y A-3. El alto contenido en K_2O (5,42 %) y el valor de la pérdida por calcinación (5,11 %) puede suponer la presencia de minerales micáceos en mayor proporción que en las muestras anteriores, lo cual está también de acuerdo con el valor de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los análisis químicos de las fracciones finas extraídas de la muestra terrosa A-5 se incluyen en la Tabla LXXVII.

Como datos más significativos respecto a los anteriormente comentados, se observa en el análisis químico de la fracción de la muestra A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$ una disminución apreciable del porcentaje de SiO_2 y un aumento del de Al_2O_3 , K_2O y de la pérdida por calcinación. La razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ está próxima a la que presentan los minerales caoliníticos, pero el valor relativamente bajo de la pérdida por calcinación y el alto de K_2O hacen pensar, más bien, en la presencia de minerales ilíticos, aunque sin descartar la posible presencia de caolinita.

T A B L A L X X V I I

Análisis químicos de las muestras A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$ y A-5 (b) de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraídas de la muestra bruta terrosa A-5. Yacimiento de El Alamo (Sevilla).

	A-5 (a)	A-5 (b)
SiO ₂	46,30	50,80
Al ₂ O ₃	35,20	31,20
Fe ₂ O ₃	2,21	1,99
TiO ₂	1,25	1,70
CaO	0,06	0,01
MgO	0,40	0,29
Na ₂ O	1,07	0,92
K ₂ O	5,94	7,22
P. Calc.	<u>6,97</u>	<u>5,51</u>
TOTAL	99,40	99,64
SiO ₂ /R ₂ O	2,15	2,66
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,23	2,76
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃	55,91	68,27

El análisis químico de la muestra A-5 (b) de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ presenta un porcentaje de SiO_2 ligeramente superior al de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, lo cual era de esperar debido a la posible presencia de cuarzo en las fracciones más gruesas y un aumento sensible en el porcentaje de K_2O , que puede presuponer la presencia de mayor proporción de ilita; no obstante, el valor inferior de la pérdida por calcinación puede atribuirse también al menor contenido en minerales del grupo del caolín, lo cual coincidiría con un valor más alto de la razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,76).

6.2 ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

La figura 72 corresponde a la curva de A.T.D. de la muestra A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$, extraída de la muestra terrrosa A-5, cuyos efectos endotérmicos y exotérmicos se dan en la Tabla LXXVIII.

TABLA LXXVIII

Efectos endotérmicos y exotérmicos de la curva de A.T.D. de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de la muestra A-5 (a). Yacimiento de El Alamo (Sevilla).

Muestra	Efectos endotérmicos °C	Efectos exotérmicos °C
A-5 (a)	130°, 567°	920

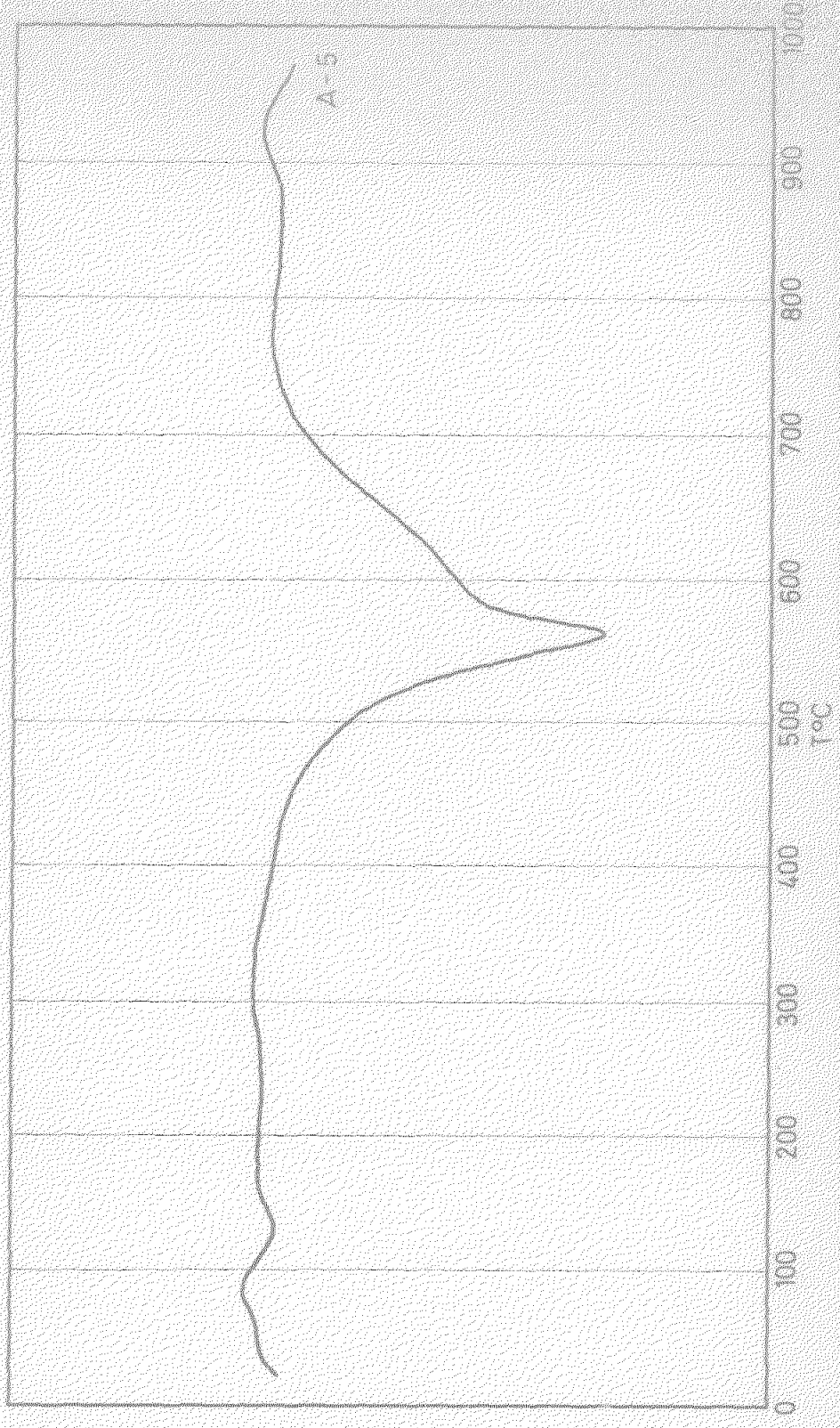


Fig. 72.- Curva de A.T.G. de la fracción de β 1, 12 u extraída de la muestra A-5. Yacimiento de El Alamo.

Esta muestra presenta un efecto endotérmico de gran amplitud a 560 °C, que junto con el exotérmico a 920°C hacen pensar en una illita. La inflexión que aparece en la parte derecha del efecto endotérmico principal puede atribuirse a la existencia de montmorillonita.

6.3 DIFRACCION DE RAYOS X.

En la Tabla LXXIX se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las muestras A-1, A-2, A-3, A-4 y A-5.

La muestra A-1, pizarra gris, presenta como constituyentes mineralógicos principales mica y cuarzo; aparece también una pequeña proporción de feldespatos y difracciones a 14 y 7 Å que desaparecen por tratamiento ácido, lo cual indica la presencia de clorita.

Del diagrama de rayos X de la muestra A-2 se deduce un alto contenido en cuarzo y mica, una pequeña proporción de feldespato, destacando también la presencia de goetita en bastante proporción (difracciones a 4,18; 2,69; 2,44; 2,19 Å etc.).

La muestra A-3 presenta unas características similares a la anterior, pero aparece, además, una difracción a 7Å, cuya intensidad relativa no se modifica por tratamiento ácido, lo que demuestra la presencia de mineral caolínítico.

La muestra A-4 se caracteriza por un alto contenido de illita, acompañada de cuarzo, feldespato y minerales a 7Å. Esta muestra se comporta igual que la anterior frente

al tratamiento ácido, lo que denota la presencia de minerales caoliníticos. En esta muestra la goetita está ausente, lo que coincide con su menor porcentaje de Fe_2O_3 en el análisis químico.

El diagrama de polvo de la muestra A-5 denota la presencia de ilita y cuarzo como especies predominantes, pero además de una pequeña proporción de feldespato, aparecen también minerales a 14 y 7 Å. El diagrama de agregados orientados de esta muestra solvatada con glicerol, previa saturación con magnesio, presenta una difracción a 18,018 Å, persistiendo la de 10 y 7 Å. El calentamiento del agregado orientado a 550°C ocasionó la desaparición de las difracciones a 14 y 7 Å, y el calentamiento a 110°C, en capilar, originó la desaparición de la difracción a 14 Å. Todo esto prueba la presencia de montmorillonita y de material caolinítico.

En la Tabla LXXX se dan los datos de difracción de rayos X de la muestra A-5, sometida a los diversos tratamientos antes mencionados.

TABLA LXXX

Datos de difracción de rayos X de la muestra A-5 sometida a distintos tratamientos. Yacimiento de El Alamo (Sevilla).

Muestra	A.O.		AO + Glic.		AO a 550°C		Polvo, 110°C	
	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀	dÅ	I/I ₀
			18,018	100				
A - 5	14,967	100						
	10,040	72	10,040	86	10,040	100	10,040	50
	7,160	27	7,160	32			7,160	25

En la Tabla LXXXI se dan los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de las distintas fracciones extraídas de la muestra terrosa A-5.

El diagrama de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ de la muestra A-5 denota la presencia de ilita como mineral pre dominante, a la que acompañan pequeñas cantidades de feldspatos, pirofilita (difracciones a 9,017 y 3,055 A) y minerales a 7A, cuya intensidad relativa no se afecta por el tratamiento ácido, lo que indica la presencia de minerales caoliníticos. En el diagrama de agregados orientados de esta fracción aparece nétamente una línea a 14 A, que desa parece por calentamiento y que expande con glicerol a 18,018 A, tratando la muestra previamente con magnesio, lo que in dica que se trata de un mineral montmorillonítico. El tra tamiento con DMSO desplazó la difracción desde 7,16 A has ta 11,182 A, lo que prueba la existencia de caolinita.

Los datos de difracción de rayos X de los diagramas de polvo de la fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ presentan unas características muy similares a las de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$, por lo que se le ads cribe la misma composición mineralógica; tan solo hay que hacer la salvedad de que al tratar esta fracción con DMSO se forma complejo a 11,182 A, lo cual prueba que la kandi ta presente es la caolinita.

En la Tabla LXXXII se dan los datos de difracción de rayos X de las muestras A-5. (a) de $\phi < 1,12 \mu$ y A-5 (b) de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ sometidas a los tra tamientos antes indicados.

TABLA LXXXI

Datos de difracción de rayos X de las distintas fracciones
obtenidas de la muestra bruta terrosa A-5. Yacimiento de
El Alamo (Sevilla).

A-5 ($d < 1,12 \mu$)		A-5 ($1,12 \mu < d < 20 \mu$)		A-5 ($20 \mu < d < 200 \mu$)		A-5 ($0,2 \text{ mm} < d < 2 \text{ mm}$)	
dA	V/lo	dA	V/lo	dA	V/lo	dA	V/lo
10,040	61	14,967	5	10,040	31	10,040	23
9,017	8	10,040	50	7,160	24	7,160	16
7,160	15	7,160	6	5,006	20	5,006	13
5,006	30	5,006	30	4,457	10	4,457	12
4,457	26	4,457	11	4,265	15	4,265	26
3,896	0	4,265	6	3,896	6	3,896	4
3,735	15	4,110	2	3,735	11	3,735	0
3,560	12	3,896	4	3,490	15	3,490	7
3,490	32	3,735	6	3,348	100	3,348	100
3,348	100	3,560	5	3,252	15	3,252	14
3,252	30	3,490	13	3,206	19	3,206	16
3,206	33	3,348	100	2,905	15	2,905	10
3,055	6	3,252	17	2,864	11	2,864	6
2,905	24	3,206	20	2,794	0	2,794	5
2,864	22	2,905	15	2,561	10	2,561	14
2,794	15	2,864	11	2,499	7	2,499	4
2,561	33	2,794	0	2,453	12	2,204	7
2,499	12	2,561	13	2,376	0	2,236	6
2,453	9	2,499	6	2,204	4	2,130	10
2,376	10	2,453	4	2,236	0	2,038	10
2,130	9	2,376	3	2,130	0	1,979	8
2,038	38	2,204	2	2,038	17	1,819	13
1,662	10	2,236	2	1,979	12	1,676	6
1,643	19	2,130	6	1,819	7	1,665	5
1,522	5	2,038	32	1,732	3	1,643	5
1,495	17	1,819	3	1,643	11	1,540	9
1,453	4	1,732	3	1,540	6	1,495	6
		1,662	7	1,522	2	1,453	2
		1,643	11	1,495	0		
		1,540	2	1,453	2		
		1,522	6				
		1,495	6				
		1,453	2				

TABLA LXXXII

Datos de difracción de rayos X de las muestras A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$ y A-5 (b) de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ sometidas a distintos tratamientos. Yacimiento de El Alamo (Sevilla).

Muestra	A.O.		AO + Glic.		AO a 550°		Polvo 110°		AO + DMSO	
	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀	dA	I/I ₀
A-5 (a)			18,018	15					19,193	10
	14,957	20							11,182	15
	10,040	100	10,040	100	10,040	100	10,040	70	10,040	100
	7,160	35	7,160	34						
A-5 (b)			18,018	22					19,193	12
	14,957	23							11,182	10
	10,040	100	10,040	100	10,040	100	10,040	60	10,040	100
	7,160	13	7,160	24						

La figura 73 muestra a efectos comparativos los diagramas de polvo de la muestra A-1, natural y tratada con ClH 6N, y de la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ y diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ extraída de la muestra A-5.

A continuación, en la Tabla LXXXIII, se da una estimación semicuantitativa de las especies mineralógicas presentes en la muestra A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$ y A-5 (b) de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ .

TABLA LXXXIII

Composición mineralógica de las muestras A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$ y A-5 (b) de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 μ . Yacimiento de El Alamo (Sevilla).

Muestra	% K	% I	% F	% Q	% Py
A-5 (a)	6	80	8	<5	<5
A-5 (b)	7	86	<5	<5	-

K = caolinita; I = illita; F = feldespato; Q = cuarzo; Py = pirofilita.

Las fracciones de diámetro de partícula entre 20 y 200 μ y entre 0,2 y 2 mm (arena fina y arena gruesa) presentan idénticas características de difracción y una composición mineralógica similar, constando de cuarzo, mica, algo de feldespato y minerales a 7 Å, que el tratamiento ácido confirma como minerales caoliníticos, por la persistencia de esa difracción sin cambio aparente en su intensidad relativa. No obstante por analogía con las fracciones más finas se supone que el mineral caolinítico es la caolinita.

6.4 MICROSCOPIO ELECTRONICO.

Se ha realizado el estudio por microscopio electrónico de la muestra A-5 (a) de $\phi < 1,12 \mu$.

Se observó en este estudio una gran proporción de láminas de mica, no apreciándose nétamente ningún cristal de caolinita, aunque algunas de las láminas observadas presentan bordes exagonales que puede asociarse a caolinitas, como puede observarse en las figuras 74 y 75.

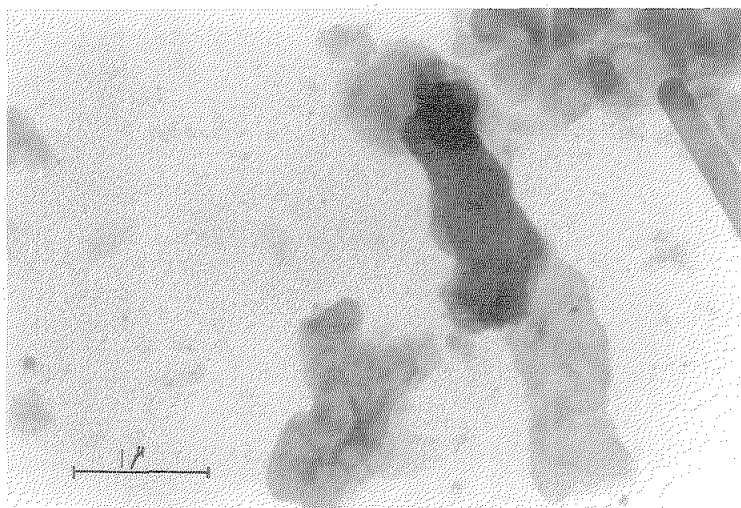


Fig. 74.- Muestra A-5 (a). $\phi < 1,12 \mu$

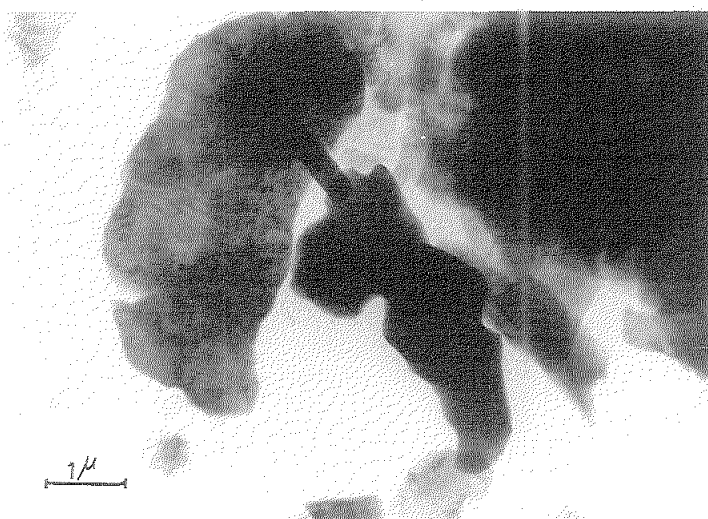


Fig. 75.- Muestra A-5 (a). $\phi < 1,12 \mu$

7. DISCUSION GENERAL ACERCA DE LA GENESIS DE LOS YACIMIENTOS DE CAOLIN ESTUDIADOS

7.1 YACIMIENTO DE CERRO COLORADO.

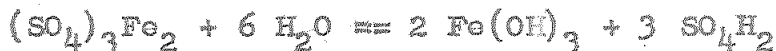
En Cerro Colorado, la gran diversidad de rocas existentes por encima de la zona de cementación ha sufrido una lixiviación ácida procedente de la hidrólisis de la capa de pirita masiva que en un tiempo unió el filón Norte con el filón Sur. Tal proceso ha podido ocurrir de acuerdo con la siguiente reacción:



El SO_4Fe se oxidaría rápidamente a $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ siguiendo alguna de las dos reacciones siguientes:

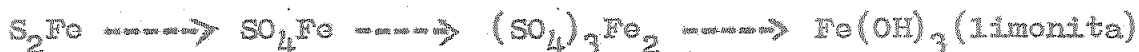


Esto $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, inestable en soluciones neutras o débilmente ácidas, se hidroliza a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, volviéndose a regenerar el SO_4H_2 según la reacción:



aunque, en realidad, esta reacción pasa por estados intermedios.

Se ve, pues, que la pirita sigue la evolución:



produciéndose, al mismo tiempo, SO_4H_2 que puede actuar sobre las rocas volcánicas originando la caolinización y alunitización que se han observado en el presente estudio.

El que no se aprecie caolinización por debajo de la zona de cementación permite desechar la hipótesis de un posible origen hidrotermal para el caolín y afirmar que la caolinización se debe a un fuerte metasomatismo de iones H^+ procedentes de la lixiviación sulfúrica. Por otra parte, la existencia de un medio rico en iones $SO_4^{=}$ junto con las materias primas adecuadas motivó la formación de alunita como especie mineralógica acompañante de los minerales caoliníticos.

Como ya se indicó en la discusión de los resultados experimentales, destaca la presencia de metahalóisita en la muestra RT-2 y de metahalóisita y caolinita en la fracción más fina de la muestra RT-3. Podría atribuirse la presencia de estos minerales caoliníticos a los feldespatos preexistentes, originándose la transformación, posiblemente, a través de la secuencia establecida por Sudo y Takahasi (55) y Ponder y Keller (56).

Feldespato ----> Alofana ----> Halóisita mal cristalizada ----> Halóisita bien cristalizada ----> Metahalóisita ----> Caolinita mal cristalizada ----> Caolinita bien cristalizada.

En el caso de la muestra RT-4, cuya fracción de $\phi < 1,12 \mu$ se compone de una mezcla de caolinita, metahalóisita e illita como minerales arcillosos, se podría admitir la misma secuencia anterior para explicar el origen de los minerales caoliníticos, aunque la presencia de una proporción razonable de mica permitiría aceptar la posible intervención de la secuencia establecida por Sand (38),

Feldespatos ----> Mica ----> Caolinita
para la caolinita presente.

En el caso de ser primaria la mica existente, se podría admitir también el proceso :

Mica -----> Caolinita

En cuanto al posible origen de los materiales caoliniticos presentes en las arcillas RT-8 y RT-9 se podrían hacer consideraciones análogas a las precedentes, pero la presencia de un porcentaje elevado de mica y caolinita, junto con una insignificante proporción de metahaloisita hacen pensar en una mayor intervención de los procesos incluidos en la secuencia establecida por Sand, así como de la transformación :

Mica -----> Caolinita

en caso de ser la mica primaria.

La presencia en algunas muestras de mezclas de minerales caoliniticos con alunita, efecto que se observa más visiblemente en las fracciones gruesas de las muestras RT-8 y RT-9, en las que aparecen mezclas de caolinita y alunita-, está de acuerdo teóricamente con lo observado en el estudio del diagrama de estabilidad de la alunita en función de las actividades del SO_4H_2 y SO_4K_2 (43), del cual se deduce que basta una pequeña concentración de iones H^+ para que se pueda formar la alunita, ya sea con el feldspato, o la mica potásicos a concentraciones relativamente altas de K^+ , o bien, con la caolinita a concentraciones de K^+ relativamente bajas.

El hecho de observarse la mayor presencia de alunita en las muestras RT-8 y RT-9 se puede relacionar con el mayor contenido de mica potásica en las mismas, ya primaria o secundaria, susceptible de suministrar los elementos necesarios para construir la estructura de la alunita por reacción con el anión sulfato existente en las aguas sulfúricas,

proceso que consideramos como el más probable en este yacimiento. Tampoco puede desecharse la posible intervención de feldespatos potásicos preexistentes en dichas rocas, ni una transformación de caolinita en alunita por aporte de los otros elementos necesarios procedentes del medio.

El no encontrar alunita en la muestra RT-2, que primariamente tendría feldespato, hace pensar en que, o la alunita procede de las micas potásicas, presentes sobre todo en las muestras RT-4, RT-8 y RT-9, o que se han dado factores locales que han favorecido la susodicha formación tan sólo en estas muestras.

7.2 YACIMIENTO DE TRASLASIERRA.

En este yacimiento la alteración se ha efectuado de igual modo que en Rio Tinto, sobre rocas volcánicas, dando lugar a una mezcla de caolinita y metahaloisita, si bien el proceso genético que ha conducido a estas especies ha sido diferente.

En el estudio por rayos X de estas rocas se observa, en las más alteradas, una disminución del contenido en feldespatos, llegando a desaparecer en las muestras T-1 y T-6. Ya se observa en la muestra T-13 la desaparición de las líneas de difracción correspondientes a las plagioclasas y la persistencia de las correspondientes a los feldespatos potásicos, lo que está de acuerdo con la menor resistencia de los primeros a la alteración. Paralelamente a la desaparición de los feldespatos se observa también un aumento en la proporción de mica y mineral caolinítico.

Por otra parte, en las fracciones de $\phi < 1, 12 \mu$ extraídas de las muestras del perfil 2, se observa también, una disminución del contenido en mica en la parte inferior del perfil, acompañado de un aumento en la proporción de mineral caolinítico.

Todas estas observaciones llevan a la consideración de que en la génesis de la caolinita la mayor intervención ha correspondido a la secuencia observada por Sand:

Feldespatos-K -----> Mica -----> Caolinita

Esta secuencia está también de acuerdo con las observaciones de Keller (129), de que las caolinitas formadas a partir de feldespatos, a través de un estado intermedio de mica, son de buena cristalinidad como, en general, ocurre en este yacimiento.

La presencia de metahaloisita, más abundante en la parte inferior del perfil 2, podría explicarse atribuyéndola a la alteración de los feldespatos plagioclasas presentes en las rocas, que darían haloisita en primer lugar, según observó Bates (50) en Hawaii, la cual por deshidratación originaría metahaloisita al cambiar las condiciones del medio. No obstante, a la profundidad máxima a que se tomaron las muestras no se pudo detectar la presencia de haloisita.

Sand observó también que todos los tipos de feldespatos se pueden alterar a haloisita, por lo que la metahaloisita presente puede provenir tanto de las plagioclasas como de los feldespatos potásicos, aunque estos se alteren fundamentalmente a caolinita. Según esta consideración, la caolinita y metahaloisita se formarían independientemente sin ninguna transición entre ellas. Parece probable que sea esto lo que haya ocurrido en este yacimiento, al menos en su mayor parte.

No obstante, el que no se haya encontrado metahaloisita en el perfil 1 y la disminución de su contenido a medida que se asciende en el perfil 2, haría llegar casi a desaparecer en la parte superior, hace pensar en que la metahaloisita evoluciona a caolinita, con lo que nos encontraríamos en los últimos pasos de la secuencia establecida por Sudo y Takahasi (55) y Ponder y Keller (56), ya referida para la transformación de los feldespatos.

A la vista de todas estas consideraciones y de la observación del yacimiento y zona circundante podría aventurarse la hipótesis de un origen hidrotermal para los minerales caoliníticos del mismo, que explicaría la mayor intensidad de la caolinización con la profundidad y la mayor proporción de feldespatos, cuarzo y geles de hierro en la parte superior del perfil 2.

Probablemente, en la parte superior del perfil 2 los agentes hidrotermales no fueron lo suficientemente efectivos para originar una caolinita bien cristalizada, como ocurre en la parte inferior, lo que hace pensar que en la secuencia establecida por Sand (38) quizá haya también una fase de caolinita mal cristalizada a la que seguiría otra de caolinita de mejor cristalización.

A la hipótesis hidrotermal ayuda el hecho de que a lo largo del yacimiento, en el contacto Norte entre las rocas volcánicas y las pizarras concordantes con las mismas se encuentren importantes indicios de tectonización, que en forma de grietas y fracturas podrían ser las vías de acceso de los fluidos hidrotermales.

7.3 YACIMIENTO DE ALMONASTER.

En este yacimiento la caolinización se ha efectuado sobre una roca diorítica, siendo los feldespatos plagioclasas de la misma los que han sufrido la alteración a caolín.

No se ha observado ningún vestigio de acción hidrotermal, por lo que parece que el agente de alteración ha debido ser la meteorización química, ya que el yacimiento se encuentra en una zona de suave pendiente, con gran extensión de bosque y monte bajo, que da lugar a una fácil evacuación de las aguas percolantes que serían ácidas como resultado de la descomposición del manto vegetal. No obstante se suponen unas condiciones climáticas con una abundancia relativa de precipitaciones superior a las de la época actual.

La erosión química alteraría los feldespatos plagioclasas a haloisita tabular, comprobada por A.T.D. y Rayos X, especie poco frecuente que tiene las características de una haloisita casi totalmente deshidratada, que retiene a 300°C cierta proporción de agua interlamilar y que presenta forma exagonal como la caolinita. Como la haloisita ordinaria es un producto normal de la meteorización, es posible que se formara en un principio, evolucionando posteriormente en su mayor parte hacia haloisita tabular.

El que se haya detectado en la fracción más fina extraída de algunas muestras del yacimiento una pequeña cantidad de caolinita y metahaloisita, junto con haloisita tabular permite suponer que la haloisita originalmente presente tendería a evolucionar según la secuencia propuesta por Sudo y Takahasi (55) y Ponder y Keller (56), pero que en su mayor parte se quedó en esa especie estabilizada, anterior

a la metahaloesita, pero de características estructurales y morfológicas particulares. Una pequeña proporción de la haloesita primitiva podría haber evolucionado también según la secuencia indicada (55) (56), dando la metahaloesita y caolinita observadas.

7.4 YACIMIENTO DE SAN TELMO.

El material caolinitico encontrado en las fracciones finas extraídas de algunas muestras de este yacimiento procede de la alteración de pizarras del Carbonífero Inferior.

Destaca, en las fracciones más finas extraídas, su alto contenido en illita y su pequeña proporción de caolinita, que alcanza hasta un 16 % en el mejor de los casos.

Respecto al posible origen de esta caolinita podrían sentarse dos hipótesis: que sea heredada o que proceda de neoformación. En el primer caso no existiría ningún problema genético complejo, pues el mineral existiría junto con otros compuestos en la pizarra misma. En el caso de proceder de nueva formación habría que pensar si se formó por erosión o por hidrotermalismo.

No parece muy evidente que la caolinita existiera al formarse la pizarra, pues en una pizarra fresca (gris) estudiada (muestra ST-10) no se ha podido detectar, y por el contrario sí se ha encontrado una gran proporción de illita con cantidades menores de cuarzo, feldespatos y clorita. Por otra parte, el estudio por rayos X de una zona de alteración de la misma pizarra (muestra ST-11), permitió compro

bar la desaparición de las líneas de difracción correspondientes a la clorita permaneciendo inalterables las restantes líneas observadas en la muestra ST-10 y no apareciendo las líneas de caolinita. A la luz de estas observaciones se deduce que la caolinita se originó en un proceso de alteración posterior a la destrucción de la clorita.

El hecho de aparecer caolinita en las fracciones más finas puede hacer pensar que se haya originado por neoformación, bien a partir de los feldespatos de la pizarra, presentes en pequeña proporción, o ya a partir de las micas, muy abundantes. No se descarta tampoco la posible contribución de los productos de descomposición de la clorita.

Es típico también encontrar la asociación:

Caolinita ----> Pirofilita ----> Illita

en pizarras que han estado sometidas a condiciones de metamorfismo regional de bajo grado. En otras ocasiones se encuentra este conjunto cuando un metamorfismo dinámico ha provisto de soluciones de continuidad para el ascenso de fluidos hidrotermales.

El hecho de no aparecer pirofilita en ninguna de las muestras se puede deber a que la acción hidrotermal ha sido insignificante o nula, como se deduce de las experiencias de síntesis de pirofilita realizadas por Roy y Osborne (130), Noll (46) y Hemley y col. (104), a temperaturas superiores a los 300 °C. Por todos los datos parece pues que en este yacimiento, la formación de caolinita se ha producido fundamentalmente por erosión de la pizarra gris.

El paso más importante de este proceso parece ser la destrucción de la clorita, que origina un blanqueamiento

de la pizarra gris por pérdida de hierro, seguido de una alteración de los feldespatos y en especial de las micas a caolinita. Sucesivos procesos de alteración de la ilita darían lugar también a la formación de montmorillonita, como se ha observado en la fracción más fina.

7.5 YACIMIENTO DE SANTA BARBARA.

Este yacimiento se encuentra también ubicado en una zona de pizarras del Carbonífero Inferior, por lo que era de esperar se encontrasen ciertas analogías con el anterior. No obstante, a pesar de existir estas, aparecen algunas diferencias que permiten establecer nuevas consideraciones genéticas para los materiales caoliníticos encontrados.

La muestra SB-3 tiene una composición mineralógica similar a la de la ST-10 de San Telmo, pero ya en la pizarra SB-4, un poco más alterada, pudo comprobarse la destrucción de la clorita y la aparición de material caolinítico, hecho que no se pudo comprobar en la muestra ST-11, lo que denota que en este yacimiento se dieron unas condiciones de alteración más intensas. Esta suposición se refuerza por el hecho de que en las fracciones finas extraídas se ha podido detectar la presencia de caolinita, dickita y pirofilita, junto con la ilita.

Se sabe que la formación de dickita en el laboratorio requiere temperaturas por encima de las normales en las aguas de la superficie terrestre, por lo que se ha usado también como indicador de la actividad hidrotermal (Kerr

(83) y Bailey y Tyler (131)), mientras que la caolinita se ha podido formar en un amplio intervalo de temperaturas por lo que tiene poco uso como geotérmómetro.

A la luz de estas consideraciones parece muy probable un origen hidrotermal para los materiales caoliníticos de este yacimiento, que explicaría, además, la presencia de pirofilita. En otro orden de importancia no hay que desechár el proceso erosivo en la génesis de estos materiales, dadas las características topográficas y de vegetación del yacimiento, situado en una profunda vaguada por donde fluyen abundantes corrientes de agua durante el invierno.

7.6 YACIMIENTO DE EL ALAMO.

Las pizarras de las que procede el material caolinítico estudiado en este yacimiento pertenecen al Devónico Superior, si bien su composición es análoga a la de los anteriores, conteniendo mayor proporción de clorita.

Igual que sucede en los dos yacimientos últimamente comentados no se pudo detectar la presencia de caolinita en la pizarra más fresca de las estudiadas (muestra A-1), aunque sí en otras muestras más alteradas tomadas de los bordes de la misma, por lo que se puede suponer que la caolinita es de neoformación y no heredada.

La presencia de pirofilita, aunque en proporción muy pequeña, permite pensar que al metamorfismo dinámico a que estuvieron sometidas estas pizarras se superpuso un metamorfismo hidrotermal que originó la formación de caolinita a partir de los feldespatos y las micas.

Sucesivos procesos de alteración darían lugar también a la formación de montmorillonita, observada también en el estudio de este yacimiento.

IV. CONCLUSIONES

Del estudio fisicoquímico y mineralógico las muestras de caolines de los distintos yacimientos objeto de este trabajo y del entorno geológico de los mismos, con referencia a la composición mineralógica y a la génesis de los minerales de la arcilla encontrados pueden establecerse las siguientes conclusiones:

- 1.- La fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras terrosas del yacimiento de Cerro Colorado (rio Tinto), se caracteriza por la presencia de mezclas de minerales caoliníticos, entre los que se encuentran caolinita y metahalosisita, acompañados en algunos casos de illita. Existe predominio absoluto de metahalosisita sobre caolinita en la muestra RT-3 y más ligero de ésta sobre aquella en la muestra RT-4, mientras que en las muestras RT-8 y RT-9 predomina ampliamente la caolinita sobre la metahalosisita. La fracción de tamaño de partícula entre 1,12 y 20 micras se diferencia de la anterior, más fina, en la ausencia de metahalosisita.
- 2.- Este predominio de uno u otro mineral del grupo del caolín en la fracción más fina en el citado yacimiento es consecuencia de la distinta naturaleza del mineral original, cuya textura, en la mayor parte de los casos, queda enmasca-

rada a causa del lixiviado sulfúrico a que ha estado sometido. Puede señalarse la muestra bruta RT-2, con textura típica de una roca piroclástica, constituida por metahaloisita, mientras que en las muestras RT-8 y RT-9, con textura típica de tobas, predomina la caolinita sobre la metahaloisita.

- 3.- Se considera que el principal agente de alteración fué el fuerte metasomatismo de iones H^+ , suministrados por la hidrólisis de la capa de pirita masiva que en un tiempo unió el filón Norte con el filón Sur y que actuó sobre la gran variedad de rocas volcánicas, existentes en Cerro Colorado, por encima de la zona de cementación. El hecho de no haberse observado caolinización por debajo de esta zona permite desechar la hipótesis de un posible origen hidrotermal para los materiales caoliniticos encontrados, reafirmando que se trata de una alteración superficial originada por el lixiviado sulfúrico.
- 4.- El neto predominio de metahaloisita sobre caolinita en la fracción más fina de la muestra RT-3 y la presencia exclusiva de la misma en la muestra RT-2 podría atribuirse a los feldespatos preexistentes, que se habrían transformado hasta dar metahaloisita, según la secuencia propuesta por Sudo y Takahasi (55) y Ponder y Keller (56). La pequeña proporción de caolinita presente en la fracción más fina de la muestra RT-3 se podría considerar derivada de la transformación de cierta proporción de metahaloisita, según la misma secuencia, o, con menos probabilidad, de la transformación del feldespato según lo establecido por Sand (38).
- 5.- Para los materiales caoliniticos presentes en la fracción más fina de la muestra RT-4 cabe hacer las mismas consideraciones hechas anteriormente, pero como en esta muestra

hay un ligero predominio de caolinita sobre metahaloisita, la transformación del feldespato a caolinita, a través de un estado intermedio de mica, tendría mayor intervención que en el caso anterior, según la secuencia propuesta por Sand (38). Esta suposición se refuerza por el hecho de que la muestra contiene una mayor proporción de mica.

- 6.- Para los materiales caoliníticos presentes en la fracción más fina de las muestras RT-8 y RT-9 caben también las mismas consideraciones anteriores, con la salvedad de que por tratarse de dos tobas ricas en minerales micáceos y haber, además, un predominio claro de la caolinita sobre la metahaloisita, la mayor intervención en la transformación a caolinita ha debido ocurrir según la secuencia establecida por Sand (38). Ahora bien, si toda la mica de las tobas no procede de los feldespatos, sino que en parte es primaria, se superpondría la transformación: Mica -----> Caolinita, a la citada anteriormente.
- 7.- La presencia en este yacimiento de mezclas de caolinita y alunita, efecto que se observa en las muestras RT-8 y RT-9, especialmente en las fracciones más gruesas, es una consecuencia del lixiviado sulfúrico, que suministra el ión SO_4^{2-} . Por otra parte, el hecho de estar asociada la alunita especialmente a las muestras más micáceas, refuerza las consideraciones hechas en la conclusión anterior para la procedencia de la caolinita: los feldespatos y las micas preexistentes suministrarían el potasio para la estructura de la alunita y al propio tiempo originarían caolinita; las micas directamente y los feldespatos a través de un estado de mica intermedio.

- 8.- En el yacimiento de Traslasierra la alteración a minerales caoliníticos se ha efectuado también sobre rocas volcánicas, entre las que se encuentran fenorriolitas y fenorriodacitas.
- 9.- Destaca en la fracción de $\phi < 1,12 \mu$ extraída de las muestras terrosas de este yacimiento, la presencia de mezclas de caolinita, metahalosisita e illita, con predominio de la primera y una disminución de la proporción de mica a medida que se profundiza en el yacimiento (efecto visible en el perfil 2), que va acompañada de un aumento en la proporción de mineral caolinítico. La fracción de diámetro de partícula entre 1,12 y 20 micras se diferencia de la naterior en la ausencia de metahalosisita.
- 10.- Se ha observado también en el estudio por rayos X de una serie de rocas de este yacimiento, en distintos estados de alteración, que, paralelamente a la disminución en el contenido de feldespatos tiene lugar un aumento en la proporción de mica y de material caolinítico.
- 11.- Todas estas observaciones inducen a considerar que en la génesis de la caolinita la mayor intervención ha correspondido a la secuencia sugerida por Sand (38) :

Feldespatos-K -----> Mica -----> Caolinita

- 12.- La presencia de metahalosisita, más abundante en la parte inferior del perfil 2, se podría atribuir a la alteración de las plagioclasas presentes en las rocas, que darían lugar primeramente a halosisita, que por deshidratación pasaría a metahalosisita.

- 13.- El hecho de no haberse encontrado metahaloisita en el perfil 1 y haberse observado una disminución de la misma a medida que se asciende en el perfil 2 sugiere que la metahaloisita va evolucionando a caolinita, según los últimos pasos de la secuencia establecida por Sudo y Takahasi (55) y Ponder y Keller (56).
- 14.- Parece probable la hipótesis de un origen hidrotermal para los materiales caoliníticos presentes, que explicaría la mayor intensidad de caolinización en profundidad y la presencia de mayor proporción de feldespatos, cuarzo y gels de hierro en la parte superior del perfil 2. Ayuda a esta hipótesis el hecho de que a lo largo de todo el yacimiento, en el contacto Norte entre las rocas volcánicas y las pizarras concordantes con las mismas, se encuentren importantes indicios de tectonización, que en forma de grietas y fracturas podrían ser las vías de acceso de los fluidos hidrotermales.
- 15.- En el yacimiento de Almonaster la caolinización ha ocurrido sobre una roca diorítica, atribuyéndose los minerales caoliníticos presentes a la transformación de los feldespatos plagioclasas de la misma. Destaca la presencia de haloisita tabular en la fracción más fina extraída de las muestras terrosas de este yacimiento, a la que acompañan caolinita y metahaloisita, si bien sólo indicios de esta.
- 16.- Para este yacimiento podría establecerse la hipótesis de que en un principio se formara haloisita que posteriormente evolucionaría en su mayor parte dando haloisita tabular, siguiendo el resto la secuencia de Sudo y Takahasi (55) y Ponder y Keller (56), dando caolinita y metahaloisita. El principal agente de caolinización de este yaci-

miento sería la erosión química intensa dadas las especiales condiciones de drenaje del mismo, que permiten una fácil evacuación de las aguas percolantes, ligeramente ácidas.

- 17.- El yacimiento de San Telmo procede de la alteración efectuada sobre pizarras carboníferas, que dan lugar a una mezcla de ilita, caolinita y montmorillonita, con predominio de la primera. La caolinita parece de neoformación y no primaria, pues no se ha podido detectar en ninguna de las muestras de pizarra fresca y sí en las fracciones finas extraídas de los materiales terrosos. Parte de la caolinita procedería de los feldespatos, que en pequeña proporción se encuentran en estas pizarras y parte de la transformación de la ilita, muy abundante.
- 18.- En el yacimiento de Santa Bárbara se ha efectuado la alteración sobre pizarras del Carbonífero, dando lugar a una mezcla de caolinita, dickita e ilita, habiéndose detectado asimismo indicios de pirofilita. Dado que para la formación de dickita y pirofilita en el laboratorio se precisaban temperaturas superiores a las normales en la superficie terrestre, parece probable un origen hidrotermal para los materiales caoliniticos presentes en el yacimiento. Los materiales caoliniticos procederían de la alteración de los feldespatos y de la mica encontrada en la pizarra.
- 19.- El yacimiento de El Alamo procede de la alteración de pizarras devónicas, dando lugar a una mezcla de ilita, caolinita y montmorillonita, con predominio de la primera. La presencia de una pequeña proporción de pirofilita permite aventurar la hipótesis de un posible origen hidrotermal para la caolinita, sin que se deseche, como ocurría en el yacimiento anterior, la superposición de la acción de los agentes atmosféricos a la de los hidrotermales.

V. BIBLIOGRAFIA

1. GALAN HUERTOS, E. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.- El caolín en España. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio. Madrid (1974).
2. GALAN HUERTOS, E. y MARTIN VIVALDI, J.L.- Estudios geológicos 27, 145-152 (1971).
3. ROSS, C.S. and KERR, P.F.- U.S. Geol. Surv. Profess. Paper 165 E, 151-176 (1931).
4. KUZVART, M. and NEUZIL, J.- Proc. Intern. Clay Confer. 1972. División de Ciencias C.S.I.C. Madrid - (1973).
5. JOHNSON, S.W. and BLAKE, J.M.- Am. J. Sci. Ser., 2, 43: 351-361 (1867).
6. MELLOR, J.W.- Trans. Ceram. Soc., 16: 83 (1916).
7. DICK, A.B.- Mineral. Mag., 15, 127 (1908).
8. BERTHIER, P.- Ann. Chim. Phys., 32: 332-335 (1826).
9. HOFMAN, U.; ENDELL, K. und WILM, D.- Ton Angew Chem., 47, 539-547 (1934).
10. MEHMEL, M.- Z. Krist., 90, 35-43 (1935).
11. CORRENS, C.W. und MEHMEL, M.- Z. Krist., 94, 337-348 (1936).
12. ALEXANDER, L.T.; FAUST, G.; HENDRICKS, S.B. and INSLEY, H.- Am. Miner., 28, 1-18 (1943).

13. Mac EWAN, D.M.G.- Mineral. Mag., 28, 36-44 (1947).
14. RIEMANN : Véase Hoffman, C.A.S. Handbuch der Mineralogie 4 (2), 182.
15. BREITHAUPT, A.J.- Prakt. Chem., 15, 325 (1838).
16. SMIRNOFF, W.P.- Z. Krist., 43, 338-346 (1907).
17. PAULING, L.- Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 16, 578-582 (1930).
18. GRUNER, J.W.- Z. Krist., 83, 75-88 (1932).
19. BRINDLEY, G.W. and ROBINSON, K.- Mineral. Mag., 27, 242-253 (1946).
20. NEWNHAM, R.E.- Mineral. Mag., 32, 683-704 (1961).
21. BRINDLEY, G.W. and NAKAHIRA, M.- Mineral. Mag., 31, 781-786 (1958).
22. BRINDLEY, G.W. (Ed.).- The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Chap. II, pp. 51-131. BROWN, G) Mineralogical Society of London (1961).
23. RADOSLOVICH, E.W.- Am. Mineralogist., 48, 76-99 (1963).
24. BAILEY, S.W.- Am. Mineralogist., 1196-1209 (1963).
25. MURRAY and LYONS.- Clay and Clay Minerals pp. 31-40 (A Swinford Editor) Publication 456, Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Coun., Washington (1956).
26. HENDRICKS, S.B.- Am. Mineralogist., 23, 295-301 (1938).
27. HENDRICKS, S.B. and JEFFERSON, M.E.- Am. Mineralogist, 23, 863-875 (1938).
28. BATES, T.F.- Am. Mineralogist., 35, 463-484 (1950).
29. GRUNER, J.W.- Z. Kristallog. 83, 394-404 (1932).
30. HENDRICKS, S.B.- Z. Kristallog. 100, 509-518 (1939).
31. AOMINE, S. and WADA, K.- Am. Mineralogist., 47, 1024-1048 (1962).

32. HENDRICKS, S.B.- J. Geol., 50, 276-290 (1942).
33. FREDERICKSON, A.F.- Bull. Geol. Soc. Amer., 62, 221 (1951).
34. KRAUSKOPF, K.B.- Geochim. Cosmochim. Acta, 10, 1 (1956).
35. YAALON, D.H.- Jour. Chem. Ed., 36, 73-76 (1959).
36. KELLER, W.D.- The Principles of Chemical Weathering, Lucas Bros, Columbia, Miss. (1957).
37. NORTON, F.H.- Am. Miner., 22, 1, (1937), *ibid.*, 24, 1 (1939). *ibid.*, 26, 1 (1941).
38. SAND, L.B.- Am. Mineralogist., 41, 28 (1956).
39. KELLER, W.D.- Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologist, 40, 2689 (1956).
40. SCHOEN, R.; WHITE, D.E. and HEMLEY, J.J.- Clays and Clay Minerals, 22, 1-22 (1974).
41. EHRLICH, G.G. and SCHOEN, R.- U.S. Geol. Survey Prof. Paper 575-c, C110-C-112 (1967).
42. KAPLAN, I.R.- N.Z.J. Sci. Tech. 37, 639-662 (1956).
43. HEMLEY, J.J.; HOSTETLER, P.B.; GUDE, A.J. and MOUNJOY, W.T.- Econ. Geology 64, 599-613 (1969).
44. DE KIMPE, C.; GASTUCHE, M.C. and BRINDLEY, S.W.- Am. Min., 46, 1370-82 (1961).
45. DE KIMPE, C.; GASTUCHE, M.C. and BRINDLEY, S.W.- Am. Min., 49, 1-16 (1964).
46. NOLL, W.- Min. Petro. Mitt., 42, 210-47 (1936).
47. LINARES, J. and HUERTAS, F.- Science, 171, 896-897 (1971).
48. LA IGLESIA FERNANDEZ, A. y MARTIN VIVALDI, J.L.- International Clay Conference. Kaolin Symposium, 185-186 (1972).
49. MOHR, E.C.J. and VAN BAREN, F.A.- Tropical soils. Interscience Publisher. New York (1954).

50. BATES, T.F.- Clays and Clay Minerals, 9, 315-328 (1962).
51. DE-VORE, G.W.- Clays and Clay Minerals, 6th Conf., Pergamon Press, New York, pp 26-42 (1959).
52. TAMURA, T. and JACKSON, M.L.- Sciences, 117, 381-383 (1953).
53. KINOSSHITA, K. and MUCHI, M.- Kyushukozan-gakkai, 22, 279-291 (1954).
54. FIELDER, M.- N.Z. Jour. Sci. and Tech., 37, 336-350 (1955).
55. SUDO, T. and TAKAHASI, H.- Clays and Clay Minerals, 4th. Conf. Natl. Acad. Sci. 456. Washington, 67-69 (1956).
56. PONDER, H. and KELLER, W.D.- Clays and Clay Minerals, 8th. Conf. Pergamon Press. New York, 44-63 (1960).
57. CHEN, P.Y.- Proc. Geol. Soc. China, 12, 30-48 (1969).
58. BATES, T.F.- Mineral Industries Pennsylvania State Univ., 29, 1 (1960).
59. HAY, R.L.- J. Geol., 67, 65-88 (1959).
60. AGUILAR TOMAS, M.J.- Acta Geol. Hisp., V (2), 39-42 (1970).
61. GALAN HUERTOS, E. y MARTIN VIVALDI, J.L.- Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 12, 79-98, 215-228, 333-340 (1973).
62. STAHL, A.- Archiv für Lagerstätten K. Preussischen Geol. Landesanstalt (1912).
63. GARCIA RAMOS, G.; GONZALEZ GARCIA, F. y PEREZ RODRIGUEZ, J.L.- Bol. Soc. Esp. Ceram. 6, 207-238 (1967).
64. HERWING, F; HOLZER and PAULWIEDEN - Inter. Geol. Congress Prague, 15, 25-32 (1968).
65. NEUZIL, J. and KUZVART, M.- Inter. Geol. Congress Prague, 14, 31-43 (1968).
66. SUDO, T.- Clay Min. Bull., 2, 96-104 (1954).

67. KELLER, W.D.- Journ. Sedim. Petrol., 22, 70-82 (1952).
68. GASTUCHE, M.C. and KIMPE, C.- Coll. Intern. C.N.R.S.,
105, 67-81 (1961).
69. NICOLAS, J.- Mem. Soc. Franc. Cerám., Supplément au
Bull. nº 35, Avril-Juin (1957).
70. NICOLAS, J.- Clay Min. Bull., 3, 244-248 (1958).
71. NICOLAS, J.- Silicates Industriels, 24, 71-76 (1959).
72. BROWN, L.G.- Clay Min. Bull. 2, 17-21 (1953).
73. IWAO, S.- XXIII International Geological Congress, 14,
107-113 (1968).
74. KELLER, W.D.- Clays and Clay Minerals, 10th. Conf.,
Pergamon Press, New York, 333-343 (1963).
75. KELLER, W.D. and HANSON, R.F.- Clays and Clay Minerals
16, 223-229 (1968).
76. KESLER, T.L.- Clays and Clay Minerals, 18, 121-124
(1970).
77. HANSON, F.R. and KELLER, W.D.- Clays and Clay Minerals,
19, 115-119 (1971).
78. KELLER, W.D.; HANSON, R.F.; HUANG, W.H. and CERVANTES,
A.- Clays and Clay Minerals, 19, 121-127
(1971).
79. STEINER, A.- Econ. Geol., 48, 1-3 (1953).
80. LINDGREN, W.- Mineral Deposits, New York (1933).
81. LOVERING, T.S.- Econ. Geol. 36, 229-279 (1941).
82. LOVERING, T.S.- Sch. Mines. 45, 231-260 (1950).
83. KERR, P.F.- Geol. Soc. Amer. spec. Paper, 62, 525-544
(1955).
84. BONORINO, F.G.- Bull. Geol. Soc. Amer., 70, 53-90
(1959).
85. GONZALEZ GARCIA, S.; SANCHEZ CAMAZANO, M. y MARTIN SAN
CHEZ; - Anal. Edaf. y Agrob., 24, 657-667
(1965).

86. HOYOS DE CASTRO, A. y GONZALEZ GARCIA, F.- Anal. Edaf. y Fisiol. Veg., 6, 79 (1947).
87. ALEIXANDRE FERRANDIS, V. y GARCIA VERDUCH, A.- Anal. Edaf. y Fisiol. Veg., 8, 33-58 (1949).
88. ALEIXANDRE FERRANDIS, V. y GONZALEZ PEÑA, J.Mª.- Anal. Edaf. y Fisiol. Veget., 13, 631-662 (1954).
89. ALVAREZ ESTRADA, D. y GONZALEZ PEÑA, J.Mª.- Bol. Soc. Esp. Cerám., 3, 141-151 (1964).
90. GARCIA RAMOS, G.; GONZALEZ GARCIA, F.; OLMEDO PUJOL, J.; y PEREZ RODRIGUEZ, J.L.- Bol. Soc. Esp. Cerám., 5, 791-821 (1966).
91. GARCIA RAMOS, G.; RODRIGUEZ MONTERO, R. y MESA LOPEZ-COLMENAR, J.Mª.- Estudios Geológicos, 30, 407 (1974).
92. HOYOS DE CASTRO, A. y DELGADO MARTINEZ, M.- Anal. Edaf. y Fisiol. Veget., 8, 703-785 (1949).
93. LOPEZ AGUAYO, F.; GALAN HUERTOS, E. y MARTIN VIVALDI, J.L.- Estudios Geológicos, 27, 145-152 (1971).
94. MARTIN VIVALDI, J.L.- XXIII International Geological Congress, 15, 225-261 (1968).
95. GALAN HUERTOS, E. y ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J.- El caolín en España. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio. Madrid (1974).
96. GASTUCHE, M.C.; FRIPIAT, J.J. and DE KIMPE, C.- Coll. Intern. C.N.R.S., 105, 67-81 (1961).
97. MILLOT, G.- Géologie des argiles. Masson et Cie. Paris (1964).
98. HERBILLON, A. et GASTUCHE, M.C.- C. R. Acad. Sci. Fr., 254, 1105-1107 (1962).
99. FRIPIAT, J.J.- Bull. Gr. Fr. Argiles, 12, 25-43 (1960).
100. WEY, R. et SIFFERT, B.- Coll. Intern. C.N.R.S., 105, 11-2 (1961).
101. SIFFERT, B. et WEY, R.- C. R. Acad. Sci. Paris, 253, 142-144 (1961).

102. DENNEFELD, F.; SIFFERT, B. et WEY, R.- Bull. Gr. Franc. Arg., 22, 179-190 (1970).
103. SIFFERT, B. et DENNEFELD, F.- Bull. Gr. Franc. Arg., 23, 91-106 (1971).
104. HEMLEY, J.J.; MEYER, C. et RICHTER, D.H.- Geol. Surv. Res. Prof. Paper, 424-D nº 408 (1963).
105. LAGACHE, M.; WYART, J. et SABATIER, G.- Compt. Rend. 256 (12), 2501-3 (1963).
106. OBERLIN, A. et TCHOUBAR, C.- Bull. Group. Franc. Argiles, 18, 49-51 (1966).
107. OBERLIN, A. et COUTY, R.- Clays and Clay Minerals, 18, 347-356 (1970).
108. OBERLIN, A. et TCHOUBAR, C.- Compt. Rend. 265, 1021-1024 (1967).
109. PARHAN, W.E.- Clays and Clay Minerals, 17, 13-22 (1969).
110. PEDRO, G.- Clay Min. Bull., 4, 266-281 (1961).
111. GONZALO y TARIN, J.- Mem. Com. Map. Geol. Esp., 2, 3ª partie 667 p. 38 (1878).
112. RAMBAUD PEREZ, F.- Mem. Inst. Geol. Min. Esp., 71, 229 (1969).
113. DESPEZ, D. et SOLER, E.- Geologie applique, nº 6, 5-17 (1971).
114. TURNER, F. y VERMOOGEN, J.- Petrologia ignea y metamórfica (Omega) (1963).
115. PRYOR, R.N.; RHODEN, H.N. and VILLALON, M.- Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 81, nº 788, A 133-159 (1972).
116. BARD, J.P.- Thèse. Université de Montpellier (1969).
117. GUTIERREZ ELORZA, M.- Mapa Geológico de España 1:50.000 Aracena. Inst. Geol. Min. Esp. (1970).
118. VILAS, L.- An. Edaf. y Fisiol. Veg., 1, 7-120 (1942).

119. BENNET, H. and REED, R.A.- Chemical Methods of Silicate Analysis. Academic Press, London (1971).
120. ESSON, J.- Pye Unicam Method Sheets, Sheet Ca3. Published Unicam Instruments Limited York Street Cambridge, England.
121. GONZALEZ GARCIA, S. y SANCHEZ-CAMAZANO, M.- An. Edaf. y Fisiol. Veg., 27, 581-592 (1968).
122. KOPP, O.C. and KEER, P.F.- Am. Miner., 42, 445-454 (1957).
123. BRAMAO, L.; CADY, J.L.; HENDRICKS, S.B. and SWERDLOW, M.- Soil Sci., 73, 273-287 (1951).
124. KERR, P.F.; KULP, J.L. and HAMILTON, P.K.- Amer. Petroleum Inst. Proj. 49. Prelim. Rpt. 3. Columbia Univ. New York (1949).
125. KUNZE, G.W. and BRADLEY, W.F.- 12th. Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals, 523-527 (1963).
126. CARSON, C.D. and KUNZE, G.W.- Soil Sci. Soc. of Amer. Proc. 34, nº 3, 538-539 (1970).
127. DAVIS, C.E.; THOMPSON, B.E.; TAYLOR, N.A. and HOLBRIDGE, D.A.- Clay Minerals, 8, 461-469 (1970).
128. BROWN, G.- The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Ed. Brown. Mineralogical Society London (1961).
129. KELLER, W.D.- Processes of origin and alteration of Clay Minerals. Soil Clay Mineralogy. Ed. Rich, C.I. and Kunze, G.W. The University of Carolina Press. Durham, North Carolina. 3-76 (1964).
130. ROY, R. and OSBORNE, E.F.- Am. Min., 39, 853-85 (1954).
131. BAILEY, S.W. and TYLER, S.A.- Econ. Geol., 55, 150-175 (1960).

