



**VNiVERSIDAD
D SALAMANCA**

Departamento de Geología

**Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora):
Mineralogía, Génesis y Propiedades**

Tesis Doctoral

Eva Manchado Macías

Salamanca, 2012



**VNiVERSiDAD
D SALAMANCA**

Departamento de Geología

**Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora):
Mineralogía, Génesis y Propiedades**

Memoria presentada por **Eva Manchado Macías** para optar al grado de **Doctor en Geología** por la **Universidad de Salamanca**.

Directoras de la Tesis:

Dra. Mercedes Suárez Barrios

Profesora Titular del Departamento de Geología (Cristalografía y Mineralogía)
Facultad de Ciencias
Universidad de Salamanca

Dra. Emilia García-Romero

Profesora Titular del Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias Geológicas. U.C.M.
Instituto de Geociencias UCM-CSIC

Salamanca, Julio del 2012

Las Dras. Dña. Mercedes Suárez Barrios, profesora titular, del Área de Cristalografía y Mineralogía en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias (Universidad de Salamanca) y Dña. Emilia García-Romero, profesora titular, en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas (Universidad Complutense de Madrid) y miembro del Instituto de Geociencias (UCM-CSIC)

CERTIFICAN QUE:

Eva M^a Manchado Macías ha realizado en el Departamento de Geología de la Universidad de Salamanca y bajo nuestra supervisión, el trabajo:

“Arcillas Especiales del Yacimiento de Tamame de Sayago (Zamora): Mineralogía, Génesis y Propiedades.”

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Salamanca, en Junio de 2012

Las directoras:



Mercedes Suárez Barrios



Emilia García-Romero

La doctoranda:

Eva Manchado Macías

A mi familia
A Santi

Agradecimientos

Como es bien sabido, la elaboración de una tesis doctoral no es nada fácil, pero he tenido la inmensa suerte de estar acompañada de mucha gente, que ha hecho que el camino sea más sencillo y agradable. Por eso me gustaría agradecer a todas esas personas que han hecho posible que este proyecto hoy sea una realidad, bien enseñándome o acompañándome o aguantándome y animándome en los malos momentos, a todos ellos gracias.

En primer lugar, y de forma muy especial me gustaría agradecer a mis directoras, Mercedes y Marisa, la confianza que han depositado en mí brindándome la oportunidad de realizar las tesis bajo su dirección, el apoyo y la ayuda que me han dado tanto a nivel científico como personal, así como su absoluta disponibilidad.

Estoy muy agradecida a la empresa “Arcillas y Feldespatos Río Pirón” porque me han facilitado información de los sondeos, proporcionado productos comerciales y la posibilidad de acceder al yacimiento en cualquier momento. Así mismo, agradecer de forma especial a Leopoldo y a Fran, que entre otras cosas se acordaron de llamar por teléfono cuando al avanzar la explotación observaron “*nuevas zonas de fractura*”. Ellos han facilitado mucho el trabajo de campo.

Quiero dar las gracias al Dr. Manuel Sánchez del Río (del E.S.R.F.), por su ayuda y en especial por enseñarme a manejar “*su programita*” que me ha permitido analizar los datos obtenidos del Síncrotrón.

Al Dr. Andrés Isaac García Luis (del área de Cristalografía y Mineralogía) por sus aclaraciones y su ayuda para llevar a cabo el tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos, muchísimas gracias.

También quiero agradecer su ayuda al Dr. Miguel Ángel Vicente Rodríguez (del departamento de Química Inorgánica), enseñándome a utilizar el espectrómetro de infrarrojos y a realizar los análisis térmicos, pero en especial por atenderme con una sonrisa y responder a mis preguntas.

Y por último, pero no por ello menos importante, quiero dar las gracias a Santi, a mi familia y mis amigos, por su comprensión y todo el apoyo que me han ofrecido durante todo este tiempo, sin vosotros no hubiera sido posible terminar esta tesis.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 ANTECEDENTES	5
1.2.1 GENERALIDADES DE LAS ARCILLAS	5
1.2.1.1 Filosilicatos 1:1 o T:O	9
1.2.1.2 Filosilicatos 2:1 o T:O:T	11
1.2.1.3 Minerales Interestratificados	16
1.2.2 GÉNESIS DE LAS ARCILLAS	17
1.2.2.1 Génesis Del Caolín	17
1.2.2.2 Génesis De Las Bentonitas	23
1.2.3 APLICACIONES DE LAS ARCILLAS	27
1.2.3.1 Propiedades y Aplicaciones de la Caolinita	27
1.2.3.2 Propiedades y Aplicaciones de la Bentonita	30
1.2.4. MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA	37
1.2.5 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA Y MARCO GEOLÓGICO DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO	40
1.2.5.1 El Domo de Tormes	41
1.2.5.2 Cuenca del Duero (Sedimentos Terciarios)	47
1.2.5.3 Tectónica	51
1.2.6 ESTUDIOS PREVIOS DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO	57
1.2.7 TRATAMIENTO DE LOS MATERIALES REALIZADO EN EL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO	59
1.3 OBJETIVOS	60
2. MATERIALES Y MÉTODOS	63
2.1 TRABAJO DE CAMPO	65
2.1.1 CANTERA DE NAVALACRUZ	66
2.1.2 CANTERA DE RODERICA	68
2.1.3 CANTERA DE RODERICA N	71
2.1.4 CANTERA DE CARBONERAS	72
2.1.5 LOCALIDADES PRÓXIMAS AL YACIMIENTO	72
2.2 TRABAJO DE LABORATORIO	74

2.2.1	TRATAMIENTO DE LOS DATOS PROCEDENTES DE LA TESTIFICACIÓN DE SONDEOS.....	74
2.2.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	74
2.2.2.1	Difracción de Rayos X (con Difractómetro Convencional).....	74
2.2.2.2	Difracción de Rayos X de Alta Resolución con Radiación Sincrotrón	78
2.2.2.3	Microdifracción Con Radiación Sincrotrón.	79
2.2.3	ANÁLISIS TÉRMICOS	80
2.2.3.1	Análisis Termogravimétrico (TG)	81
2.2.3.2	Análisis Térmico Diferencial (ATD)	82
2.2.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO (4000-300CM ⁻¹)	82
2.2.5	GEOQUÍMICA	83
2.2.5.1	Análisis Químico de Elementos Mayores Menores y Traza	83
2.2.5.2	Análisis Del Contenido En S	84
2.2.5.3	Estudio De Isótopos Estables	84
2.2.5.4	Dataciones	85
2.2.5.5	Microsonda Electrónica	85
2.2.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	86
2.2.6.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Field Emission Gun (FEG)	86
2.2.6.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	87
2.2.7	CAPACIDAD DE CAMBIO DE CATIONES Y CATIONES CAMBIABLES	88
2.2.8	ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	89
2.2.9	INDICE DE ABSORCIÓN DE METILENO (IAM)	90
2.2.10	ENSAYOS TECNOLÓGICOS	90
2.2.10.1	Límites De Atterberg	90
2.2.10.2	Peso Específico	91
2.2.10.3	Contracción Lineal	91
2.2.10.4	Contracción Volumétrica	92
2.2.10.5	Pérdida de Peso por Secado y Cocción	93
2.2.11	TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	93

3. TRABAJO DE CAMPO	95
3.1 CANTERA DE NAVALACRUZ	99
3.2 CANTERA DE RODERICA	112
3.3 CANTERA DE CARBONERAS	118

3.4 CANTERA DE RODERICA N	119
3.5 LOCALIDADES CERCANAS	131
4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	133
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	135
4.1.1 IDENTIFICACIÓN Y SEMICUANTIFICACIÓN DE FASES MINERALES CRISTALINAS	135
4.1.1.1 Granitos Alterados	136
4.1.1.2 Filones y Nódulos	139
4.1.1.3 Minerales interestratificados	145
4.1.1.4 Materiales procedentes de la cobertera terciaria	150
4.1.1.5 Materiales que aparecen en planos de origen tectónico	153
4.1.1.6 Materiales procedentes de sondeos	154
4.1.1.7 Muestras de Indicios Próximos al Yacimiento	157
4.1.2 CRISTALINIDAD DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA	158
4.1.2.1 Cristalinidad de las esmectitas (Índice de Biscaye)	158
4.1.2.2 Cristalinidad de la Illita	159
4.1.2.3 Cristalinidad de la caolinita	162
4.1.3 VARIACIÓN MINERALÓGICA A LO LARGO DE UN FRENTE ...	165
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN CON RADIACIÓN SINCROTRÓN	169
4.3 RESUMEN	172
5. TRATAMIENTO DE LOS DATOS PROCEDENTES DE LA TESTIFICACIÓN DE SONDEOS	173
5.1 COTA DE LA BASE DEL TERCIARIO	178
5.2 PORCENTAJE PONDERADO DE ESMECTITA	181
5.3 PORCENTAJE PONDERADO DE CAOLINITA	184
5.4 PROFUNDIDAD DEL GRANITO FRESCO	187
5.5 CONCLUSIONES	189
6. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA	191
6.1 ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORES	193
6.1.1 RELACIONES ENTRE LOS ELEMENTOS MAYORES Y LA MINERALOGÍA DE LAS MUESTRAS	197
6.1.2 INDICE DE ALTERACIÓN	202
6.2 ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MENORES Y TRAZA	207

6.2.2 ANÁLISIS DE ELEMENTOS MAYORES, MENORES Y TRAZA DE MUESTRAS DE INICIOS PRÓXIMOS	217
6.3 ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES	221
6.3.1 ISÓTOPOS ESTABLES DEL OXÍGENO ($\delta^{18}\text{O}$)	221
6.3.2 ISÓTOPOS ESTABLES DEL AZUFRE ($\delta^{34}\text{S}$)	223
6.4 DATACIONES ABSOLUTAS K/Ar	225
<u>7. ESTUDIO MICROTTEXTURAL</u>	<u>227</u>
7.1 MICROTTEXTURA DE LOS GRANITOS DE LAS ZAHO	229
7.2 MICROTTEXTURA DE LOS GRANITOS DE LAS ZAHE	233
7.3 MICROTTEXTURA DE LOS FILONES DE LAS ZAHO	235
7.4 MICROTTEXTURA DE LOS FILONES DE LAS ZAHE	237
7.4.1 FILONES DE ESMECTITA DE GRAN PUREZA	238
7.4.2 FILONES DE ESMECTITA CON IMPUREZAS DE ALUNITA	239
7.4.3 FILONES EN LOS QUE PREDOMINA LA ALUNITA CON ESMECTITA	240
7.4.4 FILONES DE ALUNITA DE GRAN PUREZA	243
7.5 MICROTTEXTURA DEL GRANITO FRESCO DEL BORDE OESTE DEL YACIMIENTO	244
<u>8. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE DETALLE</u>	<u>247</u>
8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	249
8.1.1 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS GRANITOS DE LAS ZAHO	249
8.1.1.1 Nav 4	249
8.1.1.2 Nav 33	253
8.1.2 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS GRANITOS DE LAS ZAHE	254
8.1.2.1 Nav 5	254
8.1.2.2 Nav 6	256
8.1.2.3 M4	256
8.1.2.4 M5	257
8.1.3 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS FILONES DE LAS ZAHO	260
8.1.3.1 Nav 4bis	260
8.1.3.2 Nav 38	261
8.1.3.3 Rd41fi2	261
8.1.3.4 Rd45	262
8.1.4 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS FILONES DE LAS ZAHE	265
8.1.4.1 Nav 9	265
8.1.4.2 Nav 12	266

8.1.4.3	RdF17	267
8.1.4.4	CrbF11	268
8.1.5	ANÁLISIS PUNTUALES DE LA BENTONITA DEL TERCIARIO	270
8.1.6	FÓRMULAS ESTRUCTURALES MEDIAS DE LAS CAOLINITAS	271
8.1.6	FÓRMULAS ESTRUCTURALES MEDIAS DE LAS ESMECTITAS	272
8.2	ANÁLISIS TÉRMICOS	275
8.2.1	ANÁLISIS TÉRMICOS DE LAS ESMECTITAS	275
8.2.1.1	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Esmectita Natural	275
8.2.1.2	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Esmectita Natural	276
8.2.1.3	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Esmectita Homoionizada con Li	278
8.2.1.4	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Esmectita de Li	278
8.2.1.5	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Esmectita Homoionizada con Ca	279
8.3.1.6	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Esmectita Homoionizada con Ca	280
8.2.1.7	Comparación de la DTG de los Tres Tipos de Esmectitas	281
8.2.2	ANÁLISIS TÉRMICOS DE LA CAOLINITA	282
8.2.2.1	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Caolinita	282
8.2.2.2	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Caolinita	283
8.2.3	ANÁLISIS TÉRMICOS DE LA ALUNITA	284
8.2.3.1	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Alunita	284
8.2.3.2	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Alunita	284
8.2.4	ANÁLISIS TÉRMICOS DE LAS MEZCLAS	286
8.2.4.1	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la mezcla Esmectita+Alunita al 50%	286
8.2.4.2	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la mezcla de Esmectita y Alunita al 50%	287
8.2.4.3	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la mezcla Caolinita + Alunita al 50%	289
8.2.4.4	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la mezcla de Caolinita y Alunita al 50%	289
8.2.5	ANÁLISIS TÉRMICOS DE LA MUESTRA NAV9	291
8.2.5.1	Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de Nav9	291

8.2.5.2	Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Muestra Nav9	291
8.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO (400-4000cm⁻¹)	294
8.3.1	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS RICAS EN CAOLINITA	295
8.3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS RICAS EN ESMECTITA	298
8.3.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS RICAS EN ALUNITA	301
8.3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS POLIMINERÁLICAS	303
8.4	MICROSONDA ELECTRÓNICA	307
8.4.1	Nav 9	307
8.4.2	Nav 9bis	311
8.4.3	Nav 12	313
8.4.4	Nav 19	316
8.4.5	Nav 36	318
8.4.6	Nav 46bis	321
8.4.7	Ju607	323
8.4.8	AB716	325
8.4.9	DISCUSIÓN Y RESUMEN	327
8.5	MICRODIFRACCIÓN CON RADIACIÓN SINCROTRÓN	334
8.5.1	DATOS TEÓRICOS	336
8.5.2	DATOS EXPERIMENTALES	343
8.5.3	COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS ...	347
9.	<u>SÍNTESIS DE RESULTADOS Y CONSIDERACIONES GENÉTICAS</u>	363
9.1	LOS MATERIALES	365
9.2	PROCESOS MINERALES Y CONDICIONES DE FORMACIÓN	366
9.2.1	FORMACIÓN DE LA CAOLINITA	366
9.2.2	FORMACIÓN DE LAS ESMECTITAS	367
9.2.3	FORMACIÓN DE LA ALUNITA	369
9.3	NATURALEZA DE LOS FLUIDOS HIDROTÉRMICOS	369
9.4	CRONOLOGÍA DE LOS PROCESOS GEOLÓGICOS	372

10. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS Y DE APLICACIÓN	375
10.1 PROPIEDADES ABSORBENTES	377
10.1.1 CAPACIDAD DE CAMBIO DE CATIONES	377
10.1.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA POR ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	383
10.1.3 DENSIDAD DE CARGA ELÉCTRICA EN SUPERFICIE	392
10.1.4 ÍNDICE DE ABSORCIÓN DE AZUL DE METILENO (IAM)	393
10.2 PROPIEDADES CERÁMICAS	396
10.2.1 CONTRACCIÓN LINEAL	396
10.2.1.1 Contracción Lineal de los Cilindros	396
10.2.1.2 Contracción Lineal de las Probetas	397
10.2.2 CONTRACCIÓN VOLUMÉTRICA	400
10.2.3 PÉRDIDA DE PESO POR SECADO Y COCCIÓN	400
10.2.4 PESO ESPECÍFICO	402
10.2.5 PLASTICIDAD	402
10.3 COMPARACIÓN CON MUESTRAS DE PERERUELA	406
10.3.1 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	406
10.3.2 PROPIEDADES CERÁMICAS	407
11. CONCLUSIONES GENERALES	409
12. BIBLIOGRAFÍA	415
13. ANEXOS	439

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

El yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago, situado al SW de la cuenca del Duero, en la provincia de Zamora, comenzó a explotarse a finales de los años 80, beneficiándose en esa época únicamente las arcillas caoliníticas. La empresa Arcillas Blancas S.A. (ABSA) explotó el yacimiento hasta el año 2002 y, a partir de entonces, es el Grupo SAMCA (S.A. Minera Catalano-Aragonesa) quien explota el yacimiento, concretamente la empresa Arcillas y Feldespatos Río Pirón S.A.

El estudio del yacimiento tiene un gran interés por motivos tanto económicos como geológicos. Su importancia económica radica en que de él se extraen dos de los principales tipos de arcillas especiales, caolinita y bentonita. Estos dos tipos de arcillas difieren en su estructura y propiedades lo que implica aplicaciones diferentes y, por tanto, la posibilidad de participar en distintos mercados. Además se trata de arcillas de cocción blanca, característica que aumenta su valor económico.

La empresa cuenta con una planta de tratamiento en el yacimiento (Fig.1.1), aunque la primera etapa de tratamiento de los materiales comienza en la misma cantera. Antes de su extracción el material se muestra, se analiza y se clasifica teniendo en cuenta la relación caolinita/esmectita. Este paso es muy importante debido a las peculiares características del yacimiento, ya que los porcentajes de esmectita y caolinita varían de forma brusca y, aparentemente, arbitraria, lo que impide tener una visión general de la distribución espacial de estos minerales en el campo. Una vez clasificados los materiales en cantera, se realiza la extracción y transporte de los mismos hasta la cercana planta de tratamiento, donde se distribuyen en diferentes acopios, dependiendo de su clasificación. El proceso de tratamiento propiamente dicho consta de varias partes y su complejidad depende del uso final del producto; simplemente mezclando y triturando los materiales se obtienen fórmulas muy homogéneas, útiles para su uso en la fabricación de cerámica estructural (Fig.1.2).



Fig.1.1. Vista general en la que se aprecia una zona de explotación, una restaurada y la planta de tratamiento.

La escasa bibliografía existente hasta la fecha de inicio del presente estudio se refiere al yacimiento como el producto de la alteración meteórica de un granito paleozoico durante el Mesozoico. Este origen justifica la presencia de caolinita, pero no explica ni la abundancia de esmectitas que siempre aparecen en este yacimiento, ni su especial distribución.

Por ello se consideró oportuno profundizar en el estudio de la génesis del yacimiento, así como en sus características mineralógicas y en las propiedades de aplicación.



Fig.1.2 Producto final de arcillas caoliníticas.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 GENERALIDADES DE LAS ARCILLAS

Las arcillas son materiales naturales constituidos en su mayor parte por filosilicatos, con un tamaño de partícula generalmente inferior a $2\ \mu\text{m}$ y con propiedades físico-químicas características. El término “arcilla” tiene diferentes connotaciones, dependiendo del ámbito en el que se emplee. Desde el punto de vista petrológico es una roca sedimentaria; sedimentológicamente es un término granulométrico que se refiere a sedimentos con un tamaño de grano inferior a $2\ \mu\text{m}$; y desde el punto de vista económico son minerales industriales con distintas propiedades tecnológicas y aplicaciones específicas.

Desde el punto de vista mineralógico los minerales de la arcilla son filosilicatos. Estos están compuestos por capas tetraédricas y octaédricas. Las tetraédricas están formadas por grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ de forma que el Si está situado en el centro del tetraedro y los 4 oxígenos están en los vértices. Estos tetraedros se unen a otros semejantes compartiendo 3 de los 4 oxígenos, constituyendo una red plana de extensión infinita, de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, la cual constituye la unidad fundamental de los filosilicatos. En estas redes, los tetraedros se distribuyen formando hexágonos, de forma que los oxígenos no compartidos con otros tetraedros están orientados en una misma dirección y se les denomina “oxígenos apicales” (Fig 1.3). Las capas tetraédricas están entonces constituidas por tres planos: el plano de los oxígenos basales o compartidos, el plano de los cationes de silicio y el plano de los oxígenos apicales. El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al^{3+} o Fe^{3+} , lo que ocasiona que la carga del tetraedro sea ligeramente superior.

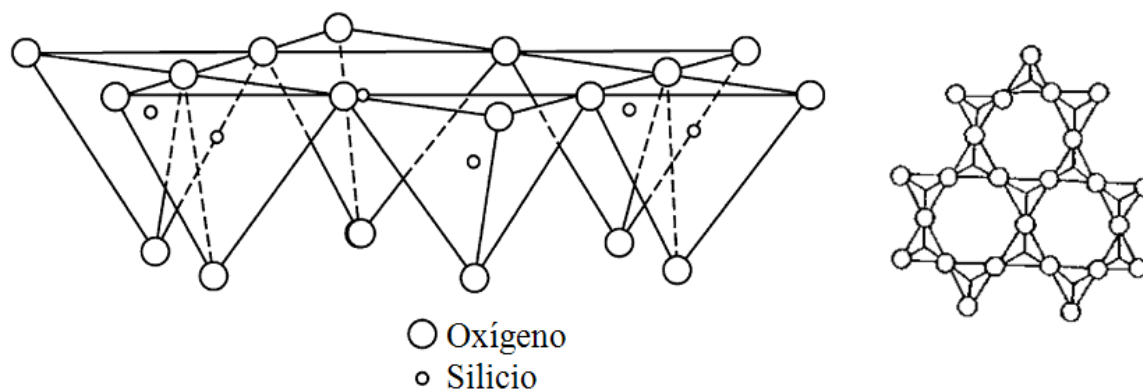


Fig.1.3 Esquema de una capa tetraédrica. A la izquierda dibujo idealizado en perspectiva paralela al eje c y a la derecha una proyección sobre el plano (001) de la disposición de los tetraedros.

Las capas tetraédricas se unen a otras octaédricas. La capa octaédrica (Fig.1.4) está formada por aniones OH^- dispuestos en los vértices de un octaedro. El hueco octaédrico está ocupado por cationes di o trivalentes como Mg^{2+} y Al^{3+} , principalmente, aunque en ocasiones pueden estar ocupados por Fe^{2+} y Fe^{3+} y más raramente por Li^+ , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} o Zn^{2+} . Si todas las posiciones octaédricas están ocupadas el mineral recibe el nombre de trioctaédrico, siendo el Mg^{2+} el catión predominante. Si sólo se ocupan dos tercios de las posiciones octaédricas el mineral se denomina dioctaédrico, y es Al^{3+} el catión más frecuente.

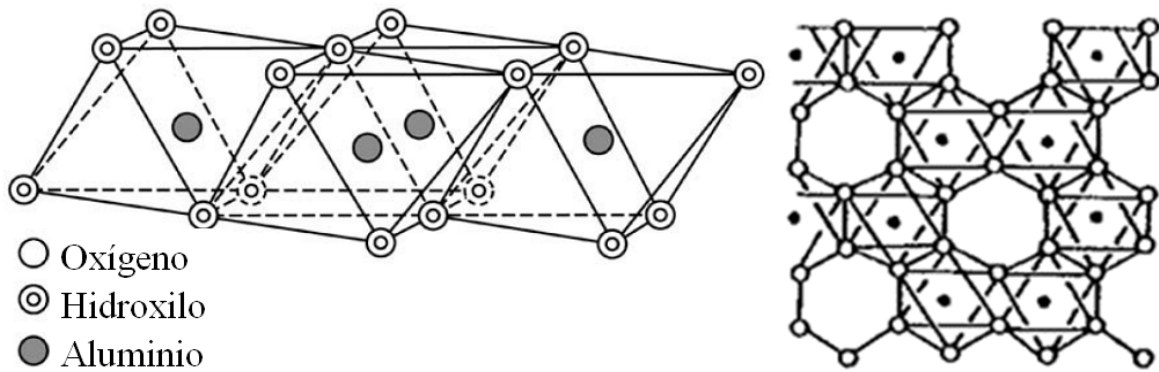


Fig.1.4 Esquema de una capa octaédrica. A la izquierda en perspectiva paralela a [001] y a la derecha una proyección sobre (001) de la disposición de los octaedros en un mineral dioctaédrico.

El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica está formado por los oxígenos apicales tetraédricos y los grupos OH^- de la capa octaédrica, de forma que los grupos OH^- quedan en el centro de los hexágonos formados por 6 oxígenos apicales. Los oxígenos apicales reemplazan al resto de los OH^- (Fig.1.5). De esta forma las capas tetraédrica y octaédrica se combinan para dar lugar a las láminas que constituyen la estructura laminar de estos minerales. En la superficie de la capa octaédrica opuesta también se puede producir una unión similar a otra capa tetraédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos, tres o cuatro capas. A los que están formados por una capa tetraédrica y una octaédrica y se les

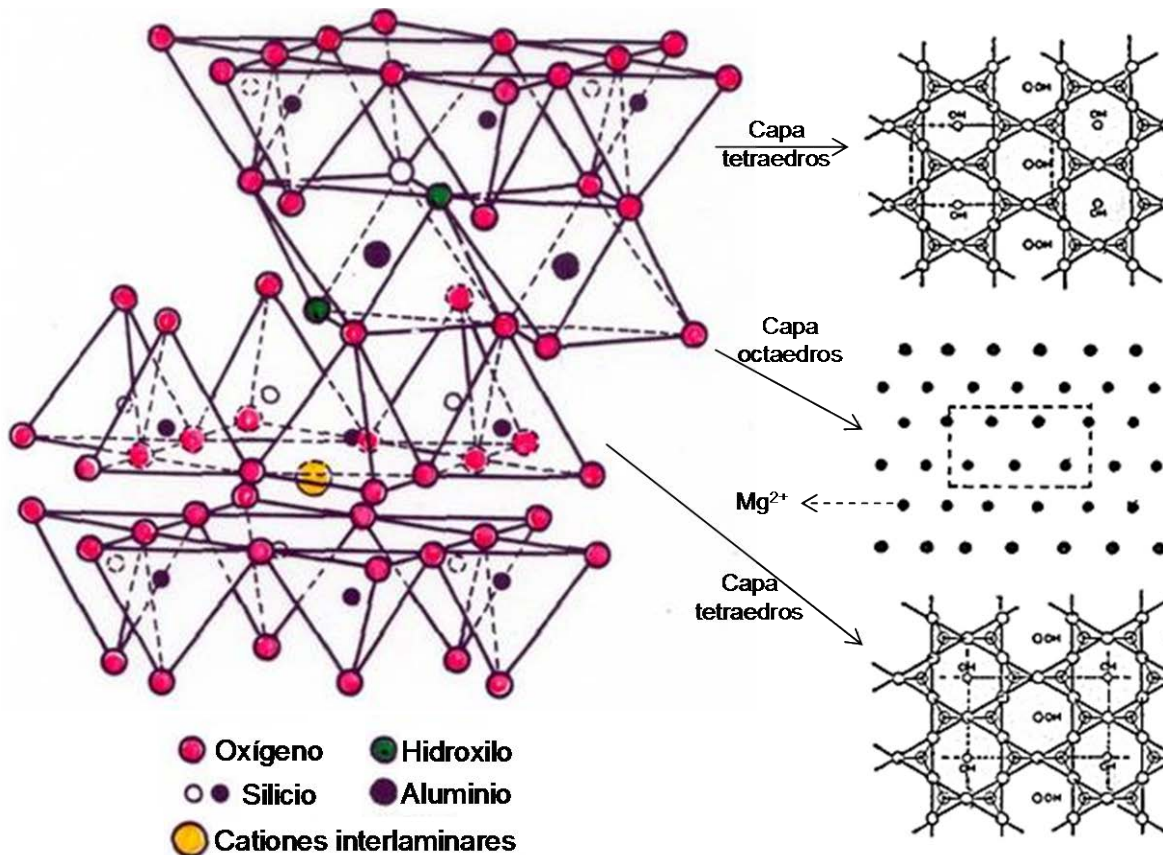


Fig.1.5 Esquema de una lámina 2:1 generada por la combinación de dos capas tetraédricas y una octaédrica. Dibujo idealizado según perspectiva paralela al eje c a la izquierda y a la derecha son proyecciones del plano (001).

denomina 1:1 o T:O. Los filosilicatos de tres capas (dos capas tetraédricas y una octaédrica) se denominan 2:1, T:O:T. Un tipo especial de filosilicatos 2:1 son los que para compensar la carga de la lámina incluyen en su interlámina una capa octaédrica completa (Bailey, 1980a), anteriormente estos filosilicatos eran considerados como 2:1:1 o T:O:T:O. Esta nomenclatura indican el número de capas tetraédricas y octaédricas presentes en cada lámina, entendiéndose por lámina la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos capas tetraédricas, dependiendo del filosilicato.

Las posibles combinaciones de las capas octaédricas y tetraédricas dan una idea de la diversidad de filosilicatos que pueden existir. Dicha diversidad no sólo viene marcada por el número de capas, sino que también influye la carga y la ocupación octaédrica.

En los filosilicatos 2:1, debido a las sustituciones isomórficas de unos cationes por otros de diferente carga tanto en posición tetraédrica como en la octaédrica, las láminas pueden no ser eléctricamente neutras. La neutralidad del mineral se produce por la entrada de cationes en el espacio interlaminar, es decir, en el espacio existente entre dos láminas consecutivas. Estos cationes interlaminares pueden ser aislados e individuales (grupo de las micas) o pueden estar hidratados (grupo de las vermiculitas y esmectitas) o bien puede ser una capa octaédrica completa como es el caso de las cloritas. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na y K) o alcalinotérreos (Mg, Ca).

La sepiolita y la palygorskita también pertenecen a este grupo de minerales, a pesar de presentar diferencias estructurales con el resto de los filosilicatos. Estructuralmente están formados por láminas discontinuas T:O:T. El plano de los oxígenos tetraédricos basales es un plano continuo, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas en el caso de la sepiolita o cada 5 posiciones en la palygorskita. Esta inversión da lugar a una discontinuidad en la capa octaédrica, originando canales en el interior de la estructura. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, estos presentan un hábito fibroso como consecuencia de su estructura con canales internos.

Como consecuencia de sus variaciones estructurales, los filosilicatos se clasifican en base a distintos aspectos. En primer lugar se clasifican en función de factores estructurales (laminares o modulados). La mayoría de los filosilicatos son laminares, por lo que estos, a su vez, se clasifican según los siguientes criterios:

- Tipo de láminas: número de capas tetraédricas y octaédricas por unidad laminar.
- Carga de la lámina.
- Ocupación de la capa octaédrica: naturaleza di- o trioctaédrica.
- Tipo de material interlaminar.

En la Tabla.1.1 se muestra, de forma esquemática, la clasificación de los grupos de filosilicatos en función de los criterios anteriormente descritos.

A continuación se resumen las características más importantes de estos grupos, haciendo especial hincapié en los grupos de las caolinitas y las esmectitas, ya que son los principales minerales que aparecen en el Yacimiento de Tamame de Sayago.

Tabla.1.1 Clasificación de filosilicatos siguiendo los criterios anteriormente indicados con las especies más comunes de cada grupo. Las especies minerales marcadas con un asterisco (*), según la clasificación recomendada por la AIPEA en Guggenheim et al., (2006) son considerados filosilicatos hidratados no laminares.

Estructura planar						
Tipo de láminas	Ocupación octaédrica		GRUPOS y especies			
1:1 T:O	Dioctaédrica		CAOLÍN (Caolinita, Nacrita, Dickita, Halloysita)			
	Trioctaédrica		SERPENTINA (Antigorita*, Crisotilo*, Lizardita, Berthierina)			
2:1 T:O:T	Carga de la lámina (Material interlaminar)	0	Dioctaédrica	PIROFILITA		
			Trioctaédrica	TALCO		
		0.2-0.6 (Cationes de cambio hidratados)	Dioctaédrica	Beidellita, Montmorillonita, Nontonita	ESMECTITA	
			Trioctaédrica	Saponita, Estevensita		
		0.6-0.9 (Cationes de cambio hidratados)	Dioctaédrica	VERMICULITA		
			Trioctaédrica			
		0.6-0.85 (Cationes no hidratados)	Dioctaédrica	ILLITAS	MICAS con interlámina deficiente	
			Trioctaédrica	Wonesita		
		0.85-1 (Cationes no hidratados)	Dioctaédrica	Moscovita, Paragonita	MICAS verdaderas	
			Trioctaédrica	Flogopita, Lepidolita		
		1.8-2 (Cationes no hidratados)	Dioctaédrica	Margarita, chernykhita	MICAS frágiles	
			Trioctaédrica	Clintonita, kinoshitalita		
		Variable	Dioctaédrica	Donbasita	CLORITAS	
			Trioctaédrica	Clinocloro, chamosita, pennantita		
Estructura modulada						
2:1	Dioctaédrica		Palygorskita			
	Trioctaédrica		Sepiolita			

1.2.1.1 Filosilicatos 1:1 o T:O

La unidad fundamental de este grupo es la lámina T:O, es decir, están compuestos por una capa tetraédrica unida a otra capa octaédrica. Estas láminas se repiten o apilan a lo largo del eje c. Las uniones entre las láminas son débiles, mediante enlaces electrostáticos como fuerzas de Van der Waals o puente de hidrógeno.

Los filosilicatos 1:1 con estructura laminar pertenecen al grupo Caolín-Serpentina (anteriormente llamados Grupo de la Caolinita-Serpentina), (Guggenheim et al. 1997) y se diferencian según su carácter di o trioctaédrico respectivamente.

Dioctaédricos, Subgrupo del Caolín

El grupo del caolín, en los años 70 se conocía como grupo de las kanditas, pero el Comité de Nomenclatura de la AIPEA, (Bailey, 1980) rechazó este término y recomendó el uso de “grupo de la caolinita”. Posteriormente, este mismo comité en la reunión de 1996, (Guggenheim, et al., 1997) estimó oportuno cambiar de nuevo el nombre del grupo a “grupo del caolín”. Afirman que la confusión que se puede dar, debido que el término “caolín” se puede utilizar tanto para la roca con alto contenido en caolinita como para el grupo mineral, se puede evitar teniendo en cuenta el contexto. Lo que diferencia a los minerales de este grupo entre si es el modo de apilamiento de las láminas y las diversas posibilidades de colocación del aluminio en la capa octaédrica (Galán y Espinosa 1974). El mineral más importante del subgrupo del caolín es la caolinita, aunque hay otros minerales considerados politipos, que son menos abundantes, como dickita, nacrita y halloysita. Ross y Kerr (1931) confirmaron que caolinita, nacrita y dickita responden a la misma fórmula: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. La halloysita se diferencia por contener dos moléculas de agua en la interlámina, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, las cuales pueden hacer que las partículas se curven y así este mineral se puede encontrar tanto con hábito planar o con una estructura enrollada.

A diferencia de otros filosilicatos, las láminas de los minerales del grupo del caolín no tienen carga y por tanto no contienen cationes interlaminares. Teniendo en cuenta que son filosilicatos dioctaédricos 1:1, la unidad estructural consiste en el apilamiento de láminas compuestas por una capa tetraédrica y una octaédrica, en la que 2/3 de sus posiciones están ocupadas por Al y el 1/3 restante queda vacante, Fig.1.6.

El apilamiento de láminas sucesivas ocurre de forma que los hidroxilos externos de una lámina están lo más próximos posible a los oxígenos basales de la adyacente, favoreciendo los puentes de hidrógeno. Las láminas que originan la caolinita están apiladas de forma que se desplazan $-a/3$, Fig.1.6 (Brindley y Robinson 1945 y 1946). Bailey (1963) denominó a las tres posiciones octaédricas diferentes que pueden ser ocupadas por el Al, como A, B y C (Fig.1.7). Posteriormente, Bookin et al., (1988) confirmaron que la posición octaédrica que queda vacante en la caolinita es la B.

Las láminas en la dickita también están desplazadas $-a/3$ pero la posición octaédrica vacante alterna entre las posiciones B y C, en láminas sucesivas, (Newham et Brindley 1956), originando una estructura monoclinica de dos láminas mientras que la caolinita tiene una celdilla triclinica. La estructura de la nacrita consiste en el apilamiento de seis láminas. Se podría elegir una celdilla más pequeña siempre que se intercambiaran los ejes cristalográficos a y b (Bailey, 1963).

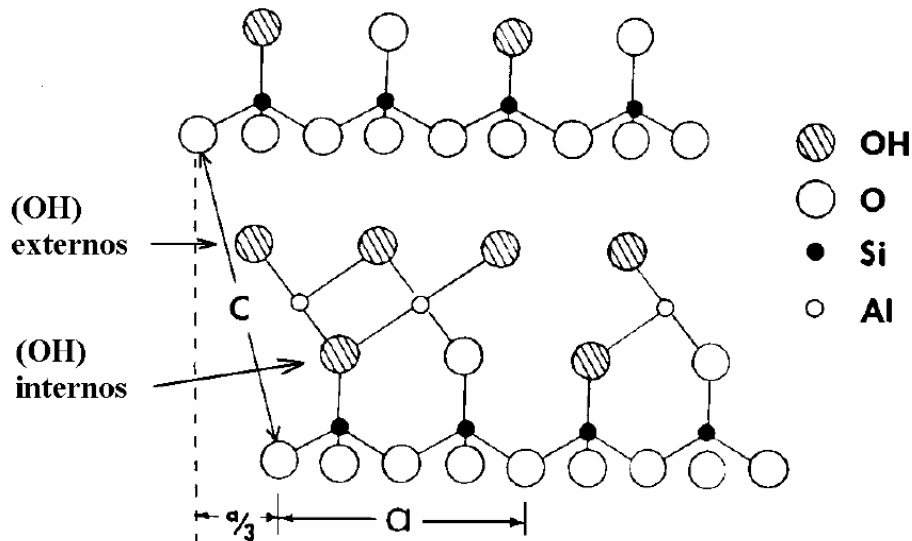


Fig.1.6 Esquema estructural de una lámina de un mineral del grupo del caolín.

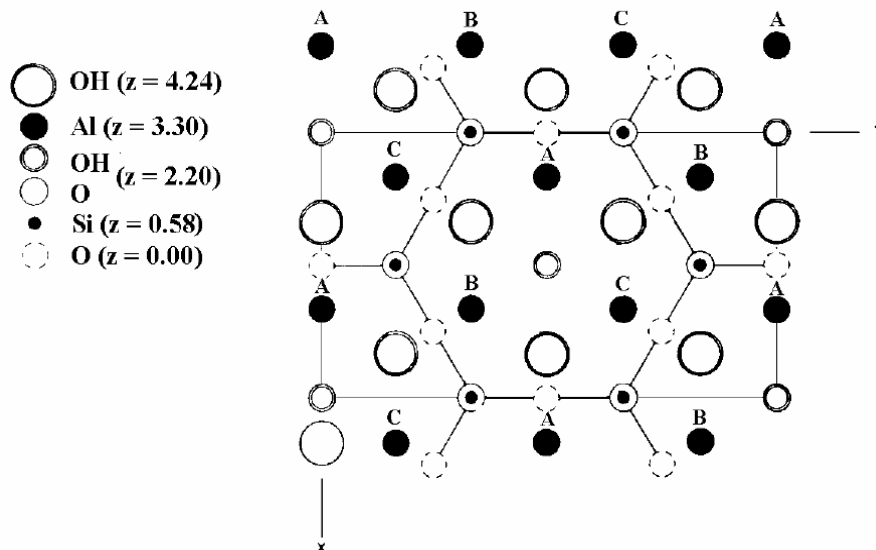


Fig.1.7 Esquema de una lámina de caolinita con las diferentes posiciones octaédricas A, B y C. (Bailey, 1980b).

Estas diferencias estructurales se observan en el espaciado interlaminar, que en el caso de la caolinita es el de una lámina (7.13 Å), en el de la dickita son dos láminas y en la nacrita 6. La halloysita hidratada tiene un espaciado basal de 10 Å mientras que la deshidratada tiene 7.2 Å.

Trioctaédricos, Grupo de la Serpentina.

La gran diferencia entre este grupo y el anterior es la ocupación de la capa octaédrica. En este caso están ocupadas las 3 posiciones octaédricas y el catión mayoritario es el Mg^{2+} . La fórmula estructural ideal es: $Si_2O_5Mg_3(OH)_4$. Las especies minerales más comunes de las serpentinas son: antigorita, crisotilo, lizardita y bertierina. Las diferencias entre estos minerales radican en las sustituciones isomórficas tanto en la capa tetraédrica (parte del Si^{4+} sustituido

por Al^{3+}) como en la capa octaédrica (parte del Mg^{2+} sustituido por Fe^{3+} , Al^{3+} ó Fe^{2+} principalmente). El crisotilo y la antigorita apenas tienen sustituciones en la capa tetraédrica mientras que la lizardita y la bertierina sí.

El grupo de la Serpentinatas, a diferencia del grupo del caolín, no son minerales arcillosos ya que suelen presentar un tamaño de partícula superior a $2\ \mu\text{m}$.

1.2.1.2 Filosilicatos 2:1 o T:O:T

La unidad fundamental de la estructura 2:1 es la lámina T:O:T, dos capas tetraédricas y una octaédrica entre las dos anteriores unidas con enlace covalente. Estas láminas se repiten y agrupan a lo largo del eje c.

Las láminas T:O:T pueden ser dioctaédricas o trioctaédricas. Ya sean las láminas di- o trioctaédricas, en ellas puede haber diversas sustituciones isomórficas, lo que origina una carga neta variable en la lámina, compensada por cationes interlaminares. Como puede observarse en la Tabla.1.1 parte de la clasificación de los minerales con estructura 2:1 se basa en la carga neta de la lámina.

Carga entre 0.2 y 0.6. Esmectitas

La característica más importante de este grupo de minerales es el hecho de que la unidad estructural o lámina T:O:T no es eléctricamente neutra, sino que tiene una carga entre 0.2 y 0.6 para $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. El origen de esta carga se debe a sustituciones isomórficas tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica. La carga laminar negativa resultante de las sustituciones se compensa, principalmente, con cationes como Na^+ y K^+ Mg^{2+} y Ca^{2+} , entre otros, en el espacio interlaminar. Estos cationes se hidratan lo que hace que la unión de estos cationes, y por tanto de las láminas, sea muy débil ya que están muy separados. Debido a la debilidad del enlace las esmectitas tiene la capacidad de cambiar el catión interlaminar dependiendo del medio que le rodea. Otra característica típica de las esmectitas es que la cantidad de agua que contienen puede ser muy variable, dependiendo del medio en el que se encuentren. La cantidad de agua que contengan va a influir en el espaciado de la lámina que oscila entre 12 y 15 Å. Esto supone una fluctuación del 25% y por eso se las considera “arcillas hinchables”.

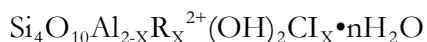
Al igual que el resto de los filosilicatos las esmectitas pueden ser di- o trioctaédricas. También existen esmectitas con carácter octaédrico intermedio, es decir, hay una continuidad completa entre esmectitas aluminicas dioctaédricas y esmectitas magnésicas trioctaédricas (Mayayo, et al., 2000). Dentro de estos dos grandes grupos (esmectitas dio- y trioctaédricas) hay varios tipos, en función del origen de la carga, las propiedades térmicas, la posición de las vacantes, la composición química, la carga de la lámina, el contenido en Fe, etc....

Esmectitas dioctaédricas.

La esmectita dioctaédrica más importante en la naturaleza por su abundancia es la montmorillonita. Beidellita y montmorillonita son los términos extremos de una serie, en la

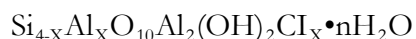
que la beidellita tiene el origen de la carga en la capa tetraédrica y la montmorillonita tiene toda la carga en la capa octaédrica. Entre estos términos extremos hay otros intermedios.

La fórmula estructural ideal de la montmorillonita es la siguiente:



Donde R^{2+} son cationes divalentes octaédricos (Mg^{2+} o Fe^{2+}), Cl son cationes interlaminares (Na^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} principalmente). El valor de X puede oscilar entre 0.2 y 0.6. El subíndice de los cationes interlaminares será X siempre y cuando el catión sea monovalente, si es divalente el subíndice será X/2. El catión octaédrico dominante es el Al^{3+} . No tiene sustituciones tetraédricas, únicamente las tiene en la capa octaédrica, por tanto la carga de la lámina es octaédrica. También se puede comprobar que la cantidad de agua es variable.

La fórmula estructural ideal de la beidellita es la siguiente:



Al igual que en la montmorillonita, el valor de X puede oscilar entre 0.2 y 0.6, Cl se refiere a los cationes de la interlámina y el valor del subíndice será X siempre que el catión interlaminar sea monovalente, si es divalente el subíndice será X/2. De la fórmula estructural ideal se puede deducir que, en este caso, no hay sustituciones isomórficas en la capa octaédrica, mientras que si las hay en la capa tetraédrica donde parte del Si^{4+} está sustituido por Al^{3+} , por tanto la carga de la lámina proviene de las sustituciones en la capa tetraédrica.

La montmorillonita es el tipo de esmectitas más abundante en la naturaleza.

Se han hecho varias clasificaciones dentro del grupo de las esmectitas dioctaédricas atendiendo a sus propiedades térmicas (Grim y Kulbicki, 1961; Schultz, 1969). La realizada por Schultz, (1969), que dividió a las esmectitas aluminicas en 6 tipos, sirvió de base para el trabajo realizado por Newman y Brown, (1987). En este trabajo, clasificaron las esmectitas aluminicas según la fórmula estructural, en cuatro tipos, fusionando algunos términos de la clasificación de Schultz, (1969). La clasificación de Newman y Brown, (1987) se resume en la Tabla.1.2

Estudios recientes (Emmerich, et al., 2009), indican que la posición de las vacantes en la capa octaédrica es muy importante en la clasificación de las montmorillonitas y a su vez relacionan la posición de estas vacantes, cis o trans, (Fig.1.8) con la temperatura de deshidroxilación de las esmectitas. Según estos autores una clasificación completa y fiable de las montmorillonitas requiere tener en cuenta la composición química, carga de la lámina, distribución de la carga (carga tetraédrica y carga octaédrica), cationes de la interlámina, carácter di- o trioctaédrico, contenido en Fe y posición de las vacantes octaédricas. Wolters et al. (2009) indican que los miembros de la serie montmorillonita-beidellita se pueden describir sin equívocos por su carga laminar, la suma de la carga tetraédrica, la disposición de los cationes octaédricos y el contenido en Fe.

La nontronita es un tipo de esmectita dioctaédrica que no aparece reflejada en la Tabla.1.2 por no ser aluminica. Su fórmula estructural es igual que una beidellita pero tiene todo el Al^{3+} octaédrico sustituido por Fe^{3+} así: $\text{Si}_{4-X}\text{Al}_X\text{O}_{10}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2\text{Cl}_X \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Tabla.1.2 Clasificación de esmectitas aluminicas según Newman y Brown, (1987). La carga total está calculada para fórmulas estructurales en base a 11 oxígenos.

Porcentaje de carga tetraédrica	Carga Total	Tipo
0-15	>0.43	Otay
15-50	<0.43	Wyoming
	>0.43	Tatatila
50-100	>0.43	Beidellita

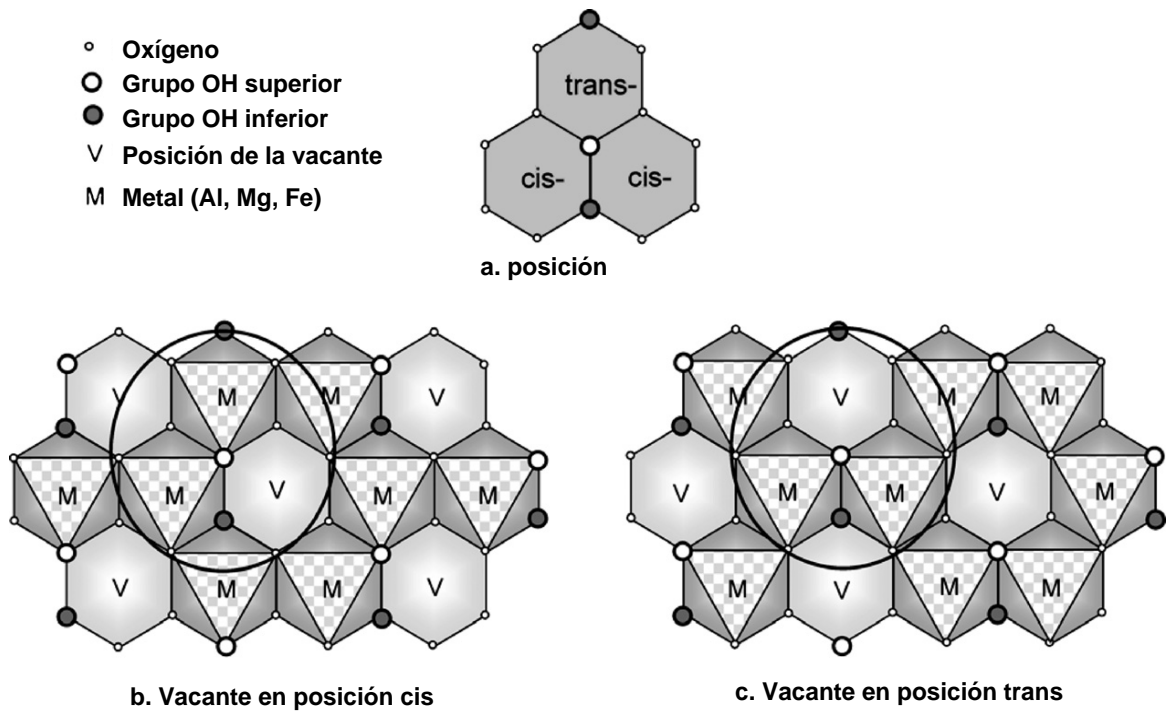
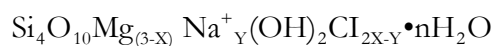


Fig.1.8 Esquema de una capa octaédrica de un mineral 2:1 dioctaédrico. **a.** posiciones cis y trans con respecto a la localización de los grupos OH. **b.** Capa octaédrica con las posiciones vacantes en posición cis. **c.** Capa octaédrica con las posiciones vacantes en posición trans.

Esmectitas trioctaédricas.

La esmectita trioctaédrica más importante, por su abundancia, en la naturaleza es la saponita, con la fórmula estructural ideal: $Si_{4-X}Al_XO_{10}Mg_{3-2X}^{2+}(OH)_2Cl_X \cdot nH_2O$, donde Cl son cationes de la interlámina, el valor de X puede oscilar entre 0.2 y 0.6. y el subíndice de Cl es X siempre que Cl sea un catión alcalino, en el caso de que sea un catión alcalinotérreo sería X/2.

La esmectita trioctaédrica en la que la carga está originada en la capa octaédrica se denomina estevensita. Para que haya un déficit de carga negativa en la capa octaédrica parte de las posiciones ocupadas por Mg^{2+} deberían estar vacantes. Según esto la fórmula estructural ideal sería:



Donde el valor de X puede oscilar entre 0.1 y 0.3, el valor de Y oscila entre 0 y X, el CI son cationes interlaminares y su subíndice es $2X-Y$ si el catión actúa con valencia 1 o $X-(Y/2)$ si el catión está con valencia 2.

Faust y Murata, (1953), Imai et al., (1970) y Newman y Brown, (1987) fueron de los primeros autores en proponer la fórmula de la estevensita con vacantes octaédricas en lugar de sustitución catiónica, concretamente Imai et al., (1970) obtuvieron una fórmula de estevensita con 2.72 cationes octaédricos por fórmula unidad.

Igual que en las esmectitas dioctaédricas hay numerosos casos intermedios entre saponita y estevensita. Se puede dar el caso que parte de la carga originada en la capa tetraédrica quede compensada, en parte, por la sustitución en la capa octaédrica del Mg^{2+} por cationes trivalentes (Newman y Brown 1987). Sin embargo, existe una tendencia en estos minerales a tener una ocupación octaédrica inferior a 3 (para 11 oxígenos), esto reduce, incluso anula, la posible compensación de cargas en la capa tetraédrica y octaédrica. Brindley (1980) sugiere que en el caso de la estevensita la carga de la lámina se debe a una deficiencia en la ocupación de cationes octaédricos (ocupación inferior a 3 para 11 oxígenos) y no a las sustituciones de cationes.

Además de estas dos especies minerales, saponita y estevensita, en la Tabla.1.1 aparece la hectorita como esmectita trioctaédrica. La hectorita tiene una fórmula estructural similar a la estevensita, se diferencia en que la hectorita tiene Li^+ como catión octaédrico sustituyendo parte del Mg^{2+} . Su fórmula estructural ideal es: $Si_4O_{10}Mg_{(3-x)}Li_x^+(OH, F)_2Cl_x \cdot nH_2O$. Además de tener Li^+ sustituyendo al Mg^{2+} , también parte de los OH^- pueden estar sustituidos por F^- , (Newman y Brown, 1987)

Carga entre 0.6 y 0.9 Vermiculitas

Las vermiculitas son minerales del tipo 2:1 que se caracterizan por tener a una carga entre 0.6 y 0.9 (para una fórmula con 11 oxígenos). Análogamente a la esmectitas, el origen de esta carga son las sustituciones isomórficas tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica, aunque en las vermiculitas son más comunes en la capa tetraédrica. Otra diferencia es que las vermiculitas están más hidratadas que las esmectitas. El agua en vermiculitas está ordenada formando una fina película, y esto hace que el enlace sea más fuerte que en las esmectitas, por ello no tienen capacidad de hinchamiento (tienen un espaciado interlaminares fijo de 14 Å). Al igual que en el resto de los filosilicatos, la lámina puede tener naturaleza di o trioctaédrica dependiendo de la ocupación y, por tanto, de la naturaleza de los cationes octaédricos, sin embargo no reciben nombres propios como ocurría en los grupos anteriormente descritos.

Las vermiculitas pueden aparecer en la naturaleza como “filosilicato verdadero” es decir con un tamaño superior a 2 µm.

Carga 1. Grupo de las Micas

La estructura de este grupo consiste en láminas T:O:T en las que la capa tetraédrica tiene una elevada sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} , dando lugar a una relación Al:Si, en esta capa, de

1:3. Otra característica de estos filosilicatos consiste en que los cationes de cambio no están hidratados.

Dentro del grupo de las micas, se pueden clasificar atendiendo a la carga de la lámina o en función de su carácter dioctaédrico o trioctaédrico predominante.

Las láminas dioctaédricas presentan la fórmula estructural ideal: $\text{Si}_3\text{Al}_1\text{O}_{10}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CI}_1$, en este caso el catión de la interlámina es casi siempre K^+ .

La fórmula estructural ideal de las láminas trioctaédricas es: $\text{Si}_3\text{Al}_1\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{CI}_1$, al igual que en las dioctaédricas el CI más habitual es el K^+ .

Los cationes interlaminares se sitúan de forma que su posición coincide con los centros de los anillos hexagonales que forman los tetraedros de la capa T y esto provoca que la unión entre las láminas T:O:T no se debe exclusivamente a las fuerzas de Van der Waals, sino que gracias a ellos se unen por fuerzas electrostáticas de mayor fortaleza que las anteriores.

Teniendo en cuenta la carga neta de la lámina, el grupo de las micas se divide en (Guggenheim et al. 2006):

- Micas con interlámina deficiente: si tienen una carga neta de la lámina entre 0.6 y 0.85. Esta carga se compensa principalmente por la entrada de cationes tanto monovalentes como divalentes en la interlámina. Los minerales de este grupo pueden tener un carácter predominantemente dioctaédrico o trioctaédrico, dentro del primer grupo se encuentra la serie de las Illitas. Serie de la que se hará una explicación más amplia a continuación. La wonesita sin embargo tiene carácter trioctaédrico.
- Micas verdaderas: cuando tienen una carga neta entre 0.85 y 1. La carga de la lámina es compensada por la entrada de cationes principalmente monovalentes ($\geq 50\%$) en la interlámina. Micas verdaderas de carácter dioctaédrico son la moscovita, celadonita y paragonita, y trioctaédrico son la flogopita, siderofilita y lepidolita. El término biotita ha quedado restringido como término de campo y petrográfico para las micas oscuras (Guggenheim et al., 2006).
- Micas frágiles: tienen una carga neta de la lámina alta, que oscila entre 1.8 y 2. Estos minerales en la interlámina tienen cationes divalentes (Ca o Ba principalmente) para compensar la carga de la lámina. Las micas frágiles, a su vez, se dividen según su carácter dioctaédrico (margarita, chemykhita) o trioctaédrico (clintonita, kinoshitalita).

Serie de las Illitas

El término illita fue propuesto por Grim et al. (1937) para denominar al grupo de las micas que tienen tamaño arcilla, es decir $< 2\mu\text{m}$. Son filosilicatos trilaminares que se caracterizan por tener una carga en la lámina de 0.9. El origen de la carga se debe a las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica y/o octaédrica. El espaciado interlaminar es fijo, de 10 \AA .

1.2.1.3 Minerales Interestratificados

Son filosilicatos en los cuales alternan dos o más láminas de distinta naturaleza (mica, clorita, esmectita, vermiculita) en una secuencia de apilamiento según el eje c. No se trata de simples mezclas físicas sino que son minerales en los cuales la celdilla unidad es mayor. Sus celdillas unidad se denominan superestructuras. Se definen en función de sus componentes, es decir, número y naturaleza de las láminas que los forman, así como del orden entre las láminas. El orden se denomina con la letra R (Reiwich) y expresa la probabilidad de que una lámina sea seguida por otra de la misma naturaleza. Se han definido tres tipos de interestratificados:

- Al azar (Random), con $R = 0$. En los que la probabilidad de que un componente siga a otro depende únicamente de su abundancia. No siguen ningún orden.
- Ordenado, con $R \neq 0$, En ellos las láminas se suceden de forma perfectamente ordenada, alternando los componentes. Si bien, los componentes no tienen que encontrarse en la misma proporción, por ello el componente que se encuentra en exceso se intercala en la estructura del mineral de forma desordenada. Pueden presentar distintos R, que indican el número de láminas de la misma naturaleza que se apilan contiguas de forma ordenada.
- Regular, con $R \neq 0$ y en que las láminas que componen el interestratificado se encuentran en la misma proporción. Realmente se puede considerar un caso especial del tipo anterior (ordenado) pero en el que los componentes están en partes iguales.

Todos los interestratificados regulares son ordenados, pero no al revés, es decir no todos los interestratificados ordenados son regulares, solo en el caso especial en el que $R = 1$ y los componentes se encuentren al 50 %.

Estos últimos suelen tener nombres propios, y sus espaciados son la suma de los espaciados de sus componentes. Por ejemplo, se denomina rectorita al interestratificado formado por láminas de vermiculita y pirofilita, que se encuentran en la misma proporción y que se distribuyen alternando de forma ordenada. Igualmente, recibe de corrensita el interestratificado $R=1$ al 50 % de clorita dioctaédrica y esmectita.

Teniendo en cuenta que en el yacimiento objeto de estudio hay, principalmente, dos tipos de arcillas: caolinita y esmectita, cabe destacar que numerosos interestratificados caolinita-esmectita han sido descritos (Wilson y Cradwick, 1972; Triki et al., 1973; Bertolino et al., 1991; Ruiz Cruz y Reyes, 1998).

1.2.2 GÉNESIS DE LAS ARCILLAS

En general, los materiales arcillosos pueden ser de tres tipos: neoformados, transformado o heredados:

- Neoformados: Formados por precipitación a partir de una disolución, ya sea salina o hidrotermal. Este proceso origina arcillas bastante homogéneas.
- Transformados: Formados a partir de otro mineral preexistente, por medio de transformaciones estructurales, por ejemplo transformación de un feldespato en caolinita, de una mica en una esmectita, etc...
- Heredados: Proceden de la alteración de rocas preexistentes, como un mineral detrítico más. Se trata de arcillas con una composición parecida a la roca madre que han sufrido algún proceso de transformación durante el transporte.

En este apartado nos centraremos en los procesos más importantes en la génesis de la caolinita y la esmectita, puesto que estos son los minerales que se extraen del yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago.

1.2.2.1 Génesis Del Caolín:

El caolín se forma, principalmente, por la alteración de una roca madre, tanto meteórica como hidrotermal o bien una mezcla de las dos, como sucede a menudo. Esta se ve favorecida por un clima templado o cálido y húmedo, en el que se produzca un importante lavado. El proceso del lavado es muy importante ya que es esencial para conseguir soluciones diluidas, que son fundamentales para la formación de caolinita. Los minerales a partir de los cuales se forman minerales del grupo del caolín son silicatos ricos en aluminio. Los más importantes son los feldespatos y la moscovita, aunque también se forman partiendo de otros minerales como por ejemplo la esmectita (Pérez del Villar et al., 2003), en este caso suele ser a través de un interestratificado caolinita-esmectita (Ryan y Huertas 2009).

Mason (1952) comprobó que la solubilidad de algunas especies químicas depende del pH. Teniendo en cuenta que los valores de pH de las aguas naturales normalmente están entre 4 y 9, que la alúmina no es soluble en este rango, que la solubilidad de la sílice aumenta paralelamente al pH y que los álcalis y elementos de las tierras alcalinas son solubles y móviles, la caolinita se forma principalmente en ambientes ácidos. Además, para la formación de caolinita es necesario que la temperatura sea inferior a 374°C (Galán y Espinosa, 1974) y la presión relativamente baja. Cuando una roca se meteoriza y sus minerales ricos en aluminio se hidrolizan, los elementos liberados pueden abandonar la roca alterada mediante el lavado. De esta forma la roca queda convertida en una arena (proceso de arenización). Posteriormente, los iones menos móviles (Al y Si) pueden precipitar, dando lugar a minerales neoformados, que podrían ser del grupo del caolín (Millot, 1964). Desde la precipitación de los minerales neoformados hasta que se forma el cristal de caolinita se han descrito una serie de pasos (Tamura y Jackson, 1953), según los cuales de feldespato potásico se transforma en alófana, posteriormente en halloysita y esta, por último, en caolinita. El último paso, la transformación de halloysita en caolinita, se produce por una ordenación progresiva de la

estructura, pasando de metahalloysita, a caolinita desordenada y por último a caolinita ordenada. Papoulis et al., (2004), observaron los pasos intermedios en la meteorización de la plagioclasa hasta la formación de la caolinita. Jeong, (2000) sugirió que este proceso de alteración de las plagioclasas no difiere significativamente entre rocas ácidas y básicas. Sin embargo, cuando el mineral de partida es la moscovita el primer paso es la transformación a caolinita y de caolinita a halloysita (Robertson y Eggleton, 1991). La caolinización a partir de las micas se produce tras la destrucción parcial o total de los feldespatos (Parga Pondal et al., 1953, Galán 1972).

Hughes, (1980) propuso una secuencia completa de meteorización de forma que los minerales del caolín aparecen en la meteorización a través de halloysita y caolín desordenado hasta la formación de caolinita bien ordenada caracterizada por partículas grandes y alto índice de cristalinidad. Cuando avanza aún más la meteorización, resulta una secuencia inversa a través de pequeñas partículas y caolín muy desordenado que se transforma en gibsitita y quizás en último término a materiales amorfos.

Factores que influyen en la formación del caolín:

- El clima. Tanto la temperatura como las precipitaciones tienen una influencia decisiva en el desarrollo del perfil de la corteza de meteorización. Los climas templados o cálidos y húmedos (al menos por encima de los 1500 mm/m² al año), son idóneos para la caolinización meteórica (Galán y Espinosa, 1974). Así mismo, favorecen la formación de caolinita los climas cálidos, en los que alternan temporadas secas y húmedas y la vegetación es abundante, los ácidos húmicos que se generan acidifican el medio favoreciendo la lixiviación del Fe y la formación de caolinita (Díaz Rodríguez y Torrecillas 2002).
- La composición de la roca madre. La naturaleza de la roca madre va a condicionar en gran medida el perfil de alteración que se origine. Las rocas más propicias a la formación de caolín son las rocas ácidas (en las que predominen los minerales ricos en SiO₂ y Al₂O₃), bien sean rocas graníticas en sentido amplio, rocas metamórficas gneísicas, volcánicas ácidas, areniscas de tipo grauváquico y arcósico o pizarras sericíticas.

Además de los tipos de rocas ya mencionadas, bajo circunstancias especiales, rocas con un carácter fundamentalmente básico han originado depósitos de caolín residual (Galán y Espinosa 1974).

Por tanto, “cualquier tipo de roca, desde ácida a ultrabásica, si contiene suficiente aluminio, puede ser caolinizada, si bien es verdad que tendrán mayores posibilidades aquellas que contengan feldespato, sílice y micas, es decir, alúmina y sílice en abundancia, y minerales de, al menos, relativamente fácil destrucción y ataque” (Galán y Espinosa 1974).

- Textura de la roca. No sólo la naturaleza y la mineralogía de la roca madre condiciona la formación de los depósitos de caolín, si no que también influyen otras características, como por ejemplo la textura. Los procesos de alteración dependen en gran medida de la porosidad de la roca madre, puesto que las rocas más porosas se alteran con mayor facilidad (Meunier et al., 2007).

- Las estructuras geológicas. Condicionan la morfología de algunos tipos de yacimientos. Los fenómenos tectónicos (levantamiento o hundimiento de bloques), pueden facilitar la circulación de fluidos a través de la red de fracturas generadas que harán que se transforme la roca madre original. Los hundimientos de bloques también favorecerán la preservación de los depósitos. La meteorización física, las fracturas y milonitizaciones de origen tectónico son factores que contribuyen a la destrucción física de la roca madre y, por tanto, que favorecen el lavado de los álcalis, alcalinotérreos y hierro puesto que aumentan la superficie de ataque del fluido meteórico en este caso, aunque lo mismo ocurre para fluidos hidrotermales (Galán y Espinosa 1974).
- El relieve del terreno. El relieve favorece la formación de un amplio perfil de meteorización. Así, los relieves con topografías de colinas medianas aseguran la percolación del agua de lluvia hasta el nivel freático y, por tanto, permiten un intercambio catiónico bajo la influencia del drenaje de la base local de la erosión. Teniendo en cuenta que para que se forme la caolinita es necesario que la solución a partir de la cual precipite tenga concentraciones iónicas muy diluidas, (La Iglesia 1973), la percolación del agua de lluvia hasta el nivel freático diluye las concentraciones. Por tanto, el proceso del lavado es muy importante ya que un fuerte lavado de cationes es esencial para conseguir soluciones diluidas, que son fundamentales para la formación de caolinita (Galán y Espinosa, 1974).
- La hidrogeología del terreno también va a tener un papel muy importante. La caolinita se forma, principalmente, en la zona de aireación por encima del nivel de las aguas subterráneas.
- El periodo geológico. La formación de los caolines primarios está ligada a periodos orogénicos o postorogénicos de la Historia Geológica de la Tierra. Las mejores condiciones físico-químicas para la formación de los yacimientos de meteorización en medios naturales se dieron durante largos periodos de interrupción de la sedimentación marina, al retroceder el mar (Díaz Rodríguez y Torrecillas, 2002). Además, teniendo en cuenta la climatología idónea para la formación de caolinita (clima templado o cálido y húmedo), Kuzvart y Konta (1968) delimitaron las posiciones del Ecuador en Europa para los diferentes periodos geológicas, obteniendo las épocas más propicias para la formación de caolines y lateritas de origen meteórico. El Cretácico inferior y el Paleógeno son los periodos en los que se formaron más depósitos caoliníticos de origen supergénico, y en menor proporción durante el Carbonífero, Jurásico medio, Cretácico medio y superior, y Neógeno. Sin embargo, no se han encontrado caolines ni lateritas formados durante el Pérmico, Triás y Jurásico superior (Galán y Espinosa 1974).

En función de si el caolín aparece “in situ” o bien si ha sido transportado se diferencian dos grandes grupos: caolín primario, y caolín secundario.

Caolín primario residual

Los yacimientos de caolín residual se forman en los perfiles de meteorización de cualquier roca feldespática u otros silicatos aluminicos. Se originan por la circulación de fluidos meteóricos a través de las rocas madre. Como se ha dicho anteriormente el clima

influye en la formación del caolín, los climas templados o cálidos y húmedos son los idóneos para la caolinización de la roca. Ejemplos de caolines primarios de origen meteórico en este tipo de climas son: los caolines de Leucogia (NE de Grecia) que se originaron bajo un clima templado (Papoulis et al., 2004), los caolines secundarios de Albán, de la cuenca de Oliete (NE de España) proceden de la meteorización de una roca madre bajo un clima cálido y húmedo (González López et al., 2005), al igual que los caolines secundarios de las provincias de Chubut y Santa Cruz de la Patagonia (Argentina) (Domínguez et al., 2008).

El granito es la roca que con mayor frecuencia origina depósitos de caolín, algunos ejemplos son: el caolín de Paraño (Galán y Martín Vivaldi 1972), Vimianzo (Wilson 1998) en España, Alvarães en Portugal (Gomes et al., 1990), el área de Carlsbad en la República Checa (Konta et al., 1970), al este de Queensland en Australia (Robertson y Eggleton 1991), o al depósito situado al este de Camerún (Wouatong et al., 1996). Ejemplos de rocas metamórficas que al meteorizarse han originado depósitos de caolín son: el gneis glandular de "Ollos de Sapo" (Espejo et al., 1992), las rocas gneísicas de Paraño, Lugo (Galán y Martín Vivaldi 1972) o los gneis leucocráticos de facies anfíbolitas de Leucogia al NE de Grecia (Papoulis et al., 2004). Las rocas volcánicas de carácter ácido meteorizadas frecuentemente forman caolines como por ejemplo el depósito de la Burela, Lugo (Galán y Espinosa, 1974), o la mayor parte de los depósitos de caolín residual de la Patagonia que proceden de la alteración del Grupo riolítico Bahía Laura (Cravero y Domínguez 1992; Domínguez et al., 2008). Además de granitos, rocas metamórficas y rocas volcánicas ácidas, bajo circunstancias especiales, a partir de rocas fundamentalmente básicas también se han formado depósitos de caolín y algunos ejemplos son: el depósito de Griva, Macedonia, Grecia, el cual procede de gabros (Galán et al., 1996), o el del E de Camerún que procede de la alteración de basaltos y traquitas (Wouatong et al., 1996).

La textura de la roca madre juega un papel importante en la formación de los depósitos de caolín y Domínguez et al., (2008) comprobaron que, al menos en los depósitos de Santa Cruz y Chubut, si la roca madre que se había alterado meteóricamente era piroclástica cristalina se formaba caolinita, mientras que si era un vidrio volcánico se formaba predominantemente halloysita y poca caolinita con un tamaño de grano menor. Con respecto a esto, Caramés et al., (1983) comprobaron que en los depósitos caoliníferos de Pontevedra la meteorización es más intensa en los materiales de textura porfídica.

Por tanto, los depósitos de caolín primario de origen meteórico se formaron durante el Carbonífero, Jurásico inferior y medio, Cretácico, Paleógeno y Neógeno cuando las condiciones climáticas era cálidas o templadas y húmedas, sobre cualquier tipo de roca siempre y cuando tenga sílice y aluminio. La formación de estos depósitos se ve favorecida cuando hay una tectónica activa y cierto relieve que permita la circulación de fluidos que laven los materiales retirando los ciertos elementos de forma que las soluciones que permanezcan tengan bajas concentraciones en iones.

Caolín primario hidrotermal.

Los depósitos de caolín de origen hidrotermal se pueden encontrar, al igual que los de origen meteórico, sobre cualquier tipo de roca y se originan por la circulación de fluidos

calientes a través de fisuras o estructuras geológicas del terreno o bien por el calor desprendido durante el lento enfriamiento de las masas graníticas intrusivas sobre los materiales suprayacentes (Díaz Rodríguez y Torrecillas 2002). No obstante, las rocas graníticas con micas no biotíticas son las rocas de caja más favorables a los procesos de caolinización hidrotermal (Bristow, 1987).

Algunos ejemplos de depósitos caoliníferos originados a partir de granitos alterados hidrotermalmente aparecen en la provincia de La Coruña. Galán y Espinosa (1974) describieron un depósito de estas características, al igual que el depósito de St. Austell, Reino Unido (Bristow, 1993). Otro ejemplo de caolín formado por la alteración hidrotermal de un granito es el del Berrocal, en la provincia de Toledo (Pérez del Villar et al., 2003), aunque en este último la alteración hidrotermal está solapada con una alteración meteórica posterior.

Ejemplos de algunos depósitos caoliníferos de origen hidrotermal cuya roca madre no es granítica son: el depósito de Arroyo de Ruidero, del Macizo de Ateca, Soria (Bastida et al., 1994) y el depósito de Los Menucos, provincia de Río Negro, Argentina (Marfil et al., 2005). Ambos depósitos proceden de la alteración de riolitas. El depósito de caolín Lípári, Italia (Morandi et al., 1992) proviene de la alteración de una riolita y una andesita. De una andesita también procede el depósito de Loma Blanca al NO de Los Menucos, provincia de Río Negro, Argentina (Marfil et al., 2010). El depósito de caolín de Desa Toraget, del norte de Sulawesi, Indonesia, está asociado a la alteración hidrotermal de rocas cuya composición oscila entre andesitas a traquiandesitas (Dill et al., 1995). Galán y Espinosa (1974) describieron depósitos en Toledo donde la roca madre es pegmatítica o porfídica altamente milonitizada.

En el caso de los caolines originados por procesos hidrotermales las estructuras geológicas tienen gran importancia, ya que los fluidos hidrotermales van a circular preferentemente por la red de fracturas existente y por tanto es posible que exista una zonación en la alteración dependiente de estas fracturas. Por ejemplo, en el depósito de caolín del Berrocal, en la provincia de Toledo, el proceso de argilitización está asociado a la fracturación y a la formación de venas de cuarzo-uranio (Pérez del Villar et al., 2003). Como ya se dijo anteriormente, para la formación de caolín es necesario un fuerte lavado de cationes de la roca madre, para obtener soluciones diluidas a partir de las cuales se forman los minerales del caolín. Aunque, al tratarse de fluidos hidrotermales, las concentraciones de iones en la solución puede ser mayor que en los fluidos meteóricos, ya que la temperatura es mayor, y esta influye en la concentración permitida para la formación de caolinita (La Iglesia, 1973). Al contrario que en el caso de la caolinización meteórica en el que el lavado de cationes se producía en sentido descendente, en el caso de la caolinización hidrotermal el sentido de este lavado es ascendente o incluso lateral.

No siempre es evidente la diferencia entre caolines generados por alteración hidrotermal y caolines generados por alteración meteórica. Además, es común que ambos procesos se encuentren solapados, ya que la desorganización que la acción hidrotermal produce en los feldspatos, los hace más vulnerables a la meteorización. Algunos de los ejemplos citados como caolines de origen hidrotermal tienen una meteorización sobrepuesta, por ejemplo el depósito del Berrocal (Pérez del Villar et al., 2003), o el de Los Menucos (Marfil et al., 2005), también en Laxe aflora un caolín hidrotermal procedente de rocas plutónicas o metamórficas que ha sido expuesto posteriormente a una meteorización (Galán y

Martín Vivaldi 1972, Galán y Espinosa, 1974) y el depósito de Burela de Cabo (España) se formó por la combinación de meteorización y actividad hidrotermal de un sill félsico (Wilson, 1998).

Para conseguir diferenciar en determinados depósitos de caolín qué tipo de alteración, los ha generado Galán y Espinosa (1974) proponen estudios de campo sobre las sucesivas zonas de alteración y de las relaciones con las fracturas y sus mineralizaciones, Meunier et al., (1983) y Dill et al., (1997 y 2000) sugieren acompañar los estudios del contexto geológico, la evidencias de campo y las asociaciones minerales con estudios geoquímicos. Concretamente Dill et al., (2000) proponen unos gráficos cruzados utilizando las parejas (Ba + Sr) vs. (Ce + Y + La), (Ti + Fe) vs. (Cr + Nb) y Zr vs. Ti, que pueden ayudar a discriminar concentraciones de caolín hipogénico y supergénico. Estos gráficos se han utilizado ampliamente desde entonces como herramienta para discriminar depósitos de caolín originados por alteraciones hidrotermales y meteóricas (Cravero et al., 2001, Marfil et al., 2005, Cravero et al., 2010, etc.). Otra herramienta muy útil para conocer el origen de los depósitos de caolín son los isótopos estables, concretamente δD y $\delta^{18}O$ (Murray y Janssen 1984; Marfil et al., 2005).

Con respecto a las asociaciones minerales, dentro de los minerales del grupo del caolín, la caolinita se forma como producto de meteorización, por alteración hidrotermal y como mineral sedimentario autigénico, la halloysita es un mineral típico de alteración meteórica e hidrotermal, siendo muy raro en depósitos sedimentarios. La dickita, según Rex, (1966) es un mineral hidrotermal y ocasionalmente autigénico en depósitos sedimentarios, y la nacrita es un mineral raro que se presenta exclusivamente como hidrotermal.

La alteración en los depósitos que se han solapado procesos hidrotermales y meteóricos suele ser afectar a una gran potencia de materiales, ya que el progreso de la alteración hidrotermal es ascendente mientras que la meteórica es descendente y por tanto se complementan.

Caolín secundario

Constituyen el grupo más abundante dentro los caolines. Se originan por la erosión y el aporte de materiales de distintos orígenes que son transportados a las cuencas sedimentarias y, por diversos mecanismos de precipitación (autigénesis) o alteración por enterramiento o diagénesis, los minerales de la arcillas recristalizan y constituyen unas determinadas litofacies con abundante caolinita. Normalmente, en los depósitos de caolín sedimentario aparecen restos de la roca madre en diferentes estados de alteración y el proceso de caolinización puede proseguir o no en el ambiente sedimentario (Galán y Espinosa 1974). Los minerales del grupo del caolín suelen formarse en estadios muy avanzados de meteorización química, con elevado drenaje.

En España se asocian, en general, a la facies Wealdense y la facies Utrillas ambas de edad Cretácica, aunque también afloran en la Sierra del Pedroso, en Sierra Morena y en Córdoba sedimentos caoliníferos de edad paleozoica, mientras que los depósitos de Guarda y Poriño, en Pontevedra, son de edad neógena y cuaternaria (Galán y Espinosa 1974). Algunos depósitos de caolín sedimentario estudiados se encuentran en la cuenca de Oliete, en la Cordillera Ibérica. Los sedimentos de edad Albiense (formaciones Utrillas y Escucha),

(González López et al., 2005; Bauluz et al., 2008). En Poveda de la Sierra el caolín sedimentario también es de edad Cretácica (Galán y Martín Vivaldi, 1973). En Portugal, en los depósitos de Viana hay evidencias de que el caolín ha sido transportado pequeñas distancias, y al E de la cuenca de Mondego (Portugal) hay una secuencia de arenas caoliníticas de edad Post cretácica (Wilson, 1998). En la Patagonia, Argentina, también se han descrito algunos depósitos de caolín sedimentario como por ejemplo en Cerro Rubio (Cravero et al., 2001) o en las provincias de S^{ta} Cruz y Chubut donde los sedimentos caoliníferos son de edad Cretácico-Paleoceno (Domínguez et al., 2008). En Warren, Georgia (EEUU) aflora un caolín de origen sedimentario de edad terciaria (Patterson y Murray 1975). En Camerún, se encuentran importantes depósitos de caolín secundario en las cuencas de Douala, en Mbanga y Bomkoul (Njopwouo 1984).

Clasificación según Galán y Espinosa 1974

Galán y Espinosa, (1974) realizaron una clasificación de los caolines de España basada en su ambiente genético, distinguiendo tres grupos de yacimientos y dentro de ellos tipos y subtipos:

- **Grupo A.** Depósitos de ambiente sedimentario. Dentro de este grupo distinguen tres tipos: Tipo I, Cordillera Ibérica, (subtipo Wealdense o subtipo Utrillas), tipo II, Asturias, (subtipo Sierra del Pedroso o subtipo Sierra Morena) y tipo III, Pontevedra.
- **Grupo B.** Depósitos asociados a alteración hidrotermal. Dentro de este grupo sólo se reconoce un único tipo, Tipo IV, Lage. Este tipo se subdivide en tres subtipos: Subtipo La Coruña, donde la roca madre es granítica o gneísica. Subtipo Toledo, de roca madre pegmatítica o porfídica altamente milonitizada y Subtipo Segovia que se trata de un tipo intermedio entre el Tipo IV y el Tipo V (meteórico).
- **Grupo C.** Depósitos asociados a alteración meteórica. Se incluyen dos tipos: Tipo V (Paraños), agrupa caolines originados meteóricamente sobre rocas plutónicas y metamórficas ácidas y tipo VI (Burela), depósitos desarrollados fundamentalmente por meteorización sobre rocas volcánicas ácidas y con una probable caolinización previa por autometamorfismo a baja temperatura.

1.2.2.2 Génesis de las Bentonitas:

Las bentonitas son las rocas arcillosas compuestas predominantemente por esmectitas. Las bentonitas se forman, principalmente, por la alteración de piroclastos y/o rocas volcanoclásticas, es decir, se forman por la alteración del vidrio volcánico. La alteración se puede dar por enterramiento diagenético, metamorfismo de contacto, actividad hidrotermal, mediante hidrólisis en lagos alcalinos y sedimentos marinos, por percolación de aguas subterráneas o por cristalización de la fase vapor normalmente asociada con la fusión de ignimbritas (Christidis y Huff, 2009). Este último proceso no es muy importante en la formación de bentonitas. En resumen, los procesos más importantes que pueden originar depósitos de bentonitas son: transformación diagenética, alteración hidrotermal o meteórica y por disolución y precipitación.

Transformación diagenética.

La transformación diagenética, principalmente de los vidrios volcánicos, a bentonita está facilitada por los flujos convectivos sustentados por los gradientes hidráulicos y controlados por la permeabilidad. Algunos ejemplos típicos de bentonitas diagenéticas son los depósitos de Wyoming, Montana y Texas (EEUU), las fuller's Earth en Inglaterra y las bentonitas de Bavaria, Alemania (Christidis y Huff, 2009).

Alteración hidrotermal.

La alteración hidrotermal, es un proceso muy importante en la formación de bentonitas. Algunos ejemplos de bentonitas formadas por alteración hidrotermal son: las bentonitas del complejo ofiolítico de Troodos, Chipre (Christidis, 2006), las bentonitas de la Martinica, en las pequeñas antillas Francesas (Pons et al., 1989), las bentonitas de La Palma, España estudiadas por García-Romero et al., (2005), algunas bentonitas de las Islas Milos, en Grecia (Christidis y Dunham, 1997), las esmectitas formadas a partir de las cenizas volcánicas del volcán Shinmoe-dake al S de Kyushuy, Japón (Mizota y Faure 1998), las bentonitas de las minas de Kawasaki, Dobuyama y Kuroishi, Japón (Masakazu et al., 1999). Dentro de la alteración hidrotermal está incluida la alteración deutérica causada por gases y vapores después del emplazamiento de las rocas piroclásticas (Grim y Güven, 1978).

Se pueden considerar dos tipos de alteración hidrotermal:

1. Alteración hidrotermal donde la fuente de energía de calor del agua está localizada a profundidad y está asociada a cuerpos magmáticos. La alteración tiene lugar a partir de fluidos que circulan a través de zonas de fractura o fallas, formando cuerpos de bentonitas alargados o elípticos que frecuentemente están zonados paralelamente a los ejes de las estructuras (Ddani et al., 2005, Yildiz y Kuşcu 2007).

2. Alteración hidrotermal donde la energía proviene del enfriamiento de la roca piroclástica en sí misma. El enfriamiento de la roca madre sustenta el sistema hidrotermal, dirigiendo la alteración. El sistema hidrotermal se activa por la diferencia de temperatura entre la roca madre enfriándose y la fase acuosa. Este tipo de alteración está favorecida por las altas temperaturas durante el emplazamiento y por eso es común en flujos piroclásticos (300 a 800 °C, según Cas y Wright 1988). Estos depósitos suelen ser estratiformes al igual que los diagenéticos, pero son más potentes, podría superar los 60 m de espesor en una serie de sucesivos flujos y se dispersan sobre áreas limitadas, según las dimensiones del flujo piroclástico (Christidis y Huff 2009).

Alteración meteórica.

Las bentonitas también están presentes en los perfiles de alteración de meteórica, principalmente de rocas volcánicas pero también pueden encontrar como producto de alteración de otros tipos de rocas. Por ejemplo en la cuenca de Calatayud, al NE de España, en las facies más proximales de la playa del sistema lacustre hay esmectitas que proceden de la alteración meteórica de rocas Paleozoicas siliciclásticas (Mayayo et al., 2000). Las bentonitas de

Benavila (Portugal) provienen de la alteración meteórica de rocas de naturaleza granítica (Dias et al., 2004).

Disolución y precipitación

Formación de sedimentos ricos en esmectitas en lagos salados y en ambientes “sabhka” normalmente por disolución de esmectitas detríticas. Este proceso no requiere que la roca madre sea piroclástica o volcanoclástica y se observa en climas áridos.

Al igual que ocurría en los depósitos de caolín, a menudo es dificultoso reconocer el origen, debido a que suceden acciones simultáneas y al solapamiento de procesos. Para diferenciar unos procesos de otros se utilizan las mismas técnicas que para el estudio de los caolines: estudios del contexto geológico y las evidencias de campo, estudios de geoquímica, isótopos estables y asociaciones minerales. Por ejemplo, Pons et al., (1989) hicieron una comparación geoquímica entre bentonitas de alteración hidrotermal y los productos de alteración meteórica, Mizota y Longstaffe (1996) y Mizota y Faure (1998) determinaron el origen de diferentes esmectitas de Japón a partir del estudio de isótopos de oxígeno, $\delta^{18}\text{O}$.

Para la formación de esmectitas es necesario que se produzca una lixiviación de los elementos alcalinos (al igual que ocurre en la formación de la caolinita), pero también es necesario que la relación $\text{Mg}^{2+}/\text{H}^{+}$ sea alta (Senkayi et al., 1984; Christidis 1998). Las esmectitas se forman en ambientes más básicos que la caolinita. La fase fluida, normalmente, es la que suministra el Mg, especialmente si la roca madre es de naturaleza ácida. Los cálculos del balance de masas indican que también es necesario que el sistema sea abierto y haya una gran proporción de agua con respecto a roca (Christidis 1998). Si la roca madre es permeable, facilitará que el porcentaje de agua con respecto a roca sea alto. Según Zhou y Fyfe (1989) y Christidis (2001), las esmectitas se forman a partir de precursores poco cristalinos, normalmente geles, en gran variedad de ambientes, pero semejante fase precursora no es necesaria siempre (Christidis y Huff 2009).

Con respecto a los precursores, se forman a partir de cualquier tipo de roca volcánica, ya sea de naturaleza básica, intermedia o ácida, si bien la roca precursora ideal es de composición traquiandesítica (Grim y Güven 1978), sobre todo para las esmectitas dioctaédricas. Las rocas ácidas no son ideales, ya que su alto porcentaje en SiO_2 con respecto a Al_2O_3 favorece la formación de polimorfos de SiO_2 tales como el ópalo-CT así como de zeolitas alcalinas.

Christidis y Dunham (1993 y 1997) y Christidis (2001 y 2006) demostraron que las características químicas de las esmectitas están contraladas por la composición de la roca madre y del fluido intersticial. Que la roca a partir de la cual se formen las esmectitas sea ácida, básica o intermedia va a influir en su composición, de forma que: las esmectitas procedentes de rocas básicas tienen más Fe^{3+} en su estructura que las que derivan de rocas ácidas y, como es de esperar, con el Si ocurre lo contrario, es decir, tiene más silicio en su estructura las esmectitas procedentes de las rocas más ácidas (Christidis, 1998 y 2006). La composición química del 91% de la esmectitas estudiadas se correlacionaba con la composición de la roca madre, y propuso un modelo según el cual se podía diferenciar a partir de la composición de la esmectita, las afinidades geoquímicas de la roca precursora (de ácida a básica).

Las esmectitas que derivan de la alteración de rocas volcánicas básicas son principalmente montmorillonitas ricas en Fe y beidellitas ricas en Fe. También influye en la composición de las esmectitas la homogeneidad de la roca madre, así las rocas intermedias son más heterogéneas que las rocas ácidas. Los sistemas heterogéneos pueden variar entre beidellita y montmorillonita tipo Tatatila (Christidis y Dunham 1997), mientras que si el sistema es homogéneo pueden ser montmorillonitas tipo Chambers (Christidis 2001).

Mayayo et al., (2000) observaron que en la cuenca de Calatayud la naturaleza de la capa octaédrica de las esmectitas está relacionada con el proceso de formación, de manera que las esmectitas dioctaédricas son detríticas y se formaron por meteorización de rocas paleozoicas, las esmectitas trioctaédricas son autigénicas formadas por precipitación de disoluciones y las esmectitas que presenta composiciones intermedias entre di y trioctaédricas corresponden a estadios intermedios en la transición de esmectitas detríticas a autigénicas. A similares conclusiones llegaron Fesharaki et al., (2007) estudiando los sedimentos miocenos de Somosaguas, en la cuenca de Madrid al comprobar que hay una mezcla de esmectitas con orígenes diferentes; la illita y la beidellita son minerales transformados, mientras que la montmorillonita es neoformada.

Huertas et al., (2000) sintetizaron hidrotermalmente caolinita y esmectita di y trioctaédrica a partir de un gel de sílice. Entre otras conclusiones, observaron que en ocasiones la caolinita comenzaba a disolverse después de aproximadamente 15 días, favoreciendo, aparentemente, la formación de esmectita dioctaédrica y también observaron que la esmectita dioctaédrica siempre coexiste con la caolinita en geles ricos en Al, o con esmectita trioctaédrica en geles de composición intermedia, con una relación Al/Mg próxima a 1, de forma que parece indicar que la esmectita dioctaédrica necesita un sustrato apropiado para nuclear (caolinita o esmectita trioctaédrica en este estudio).

No es extraño que en los depósitos de bentonitas se encuentren caolinitas, por ejemplo en la Isla de Milos (Grecia), Christidis y Dunham (1997) observaron que debido a una alteración hidrotermal, algunas esmectitas estaban siendo reemplazadas por caolinita. Martínez et al., (2007) también comprobaron que materiales bentoníticos de Cabo de Gata (Almería) habían sufrido alteración por una solución ácida que ocasionó la pérdida de masa de materiales bentoníticos y la formación de caolinita entre otras modificaciones. Del mismo modo, en depósitos de caolín es habitual encontrar minerales del grupo de las esmectitas como es el caso del caolín de Griva (Macedonia, Grecia) estudiado por Galán et al., (1996), donde las esmectitas aparecen como mineral traza. El caso de la alteración del granito del Berrocal (Pérez del Villar et al., 2003), es más complejo ya que se produce en varias etapas. En una etapa inicial, una alteración hidrotermal originó caolinita e illita y parte de la illita fue alterada meteóricamente bajo condiciones alcalinas dando lugar a esmectitas que, una vez formadas, fueron sometidas a condiciones ácidas transformándose en caolinita. En los depósitos de caolín de Isla Limnos, Grecia, estudiados por Papoulis y Tsohis-katagas (2008) hay dos tipos de zonas de alteración hidrotermal, en la de menor temperatura aparecen esmectitas asociadas a halloysita e illita y las de alta temperatura dickita y caolinita. Las esmectitas también están presentes en algunos depósitos del NO de Perú y en la cordillera Americana central (Dill et al., 1997 y 2000). Ryan y Huertas (2009) estudiaron la transformación de esmectitas en caolinitas, vía interstratificado caolinita-esmectita en suelos de unas terrazas del trópico húmedo de Costa Rica.

1.2.3 APLICACIONES DE LAS ARCILLAS.

En este apartado se resumen las características más relevantes y las aplicaciones más importantes de la caolinita y la esmectita, puesto que estos son los minerales que se extraen del yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago.

1.2.3.1 Propiedades y Aplicaciones de la Caolinita.

La caolinita tiene propiedades físicas y químicas que la hacen especialmente útil en un gran número de aplicaciones. Las propiedades más importantes de la caolinita para diferentes aplicaciones industriales según Murray, (2007) son:

- color blanco o muy próximo al blanco
- químicamente inerte en un amplio rango de pH (4-9)
- tamaño de partícula muy pequeño
- blanda y no abrasiva
- hábito laminar, lo que hace que tenga una superficie plana relativamente grande comparada con el espesor de la partícula
- hidrofílica
- se dispersa fácilmente en agua; debido a su forma, tiene buena cobertura para emplearla como un pigmento o aumentar el recubrimiento
- muy plástica
- refractaria
- de cocción blanca o próxima al blanco
- baja conductividad del calor y la electricidad
- muy baja carga estructural
- menor superficie específica que otros minerales arcillosos
- algunas caolinitas tienen una baja viscosidad
- son relativamente baratas

Durante las últimas décadas numerosas investigaciones se han centrado en modificar algunas de las características de la caolinita con objeto de potenciar algunas de sus propiedades en beneficio de las industrias. Consisten en tratamientos de tipo ácido, básico, térmico, mecánico o, incluso, varios tratamientos simultáneos.

Mediante tratamiento ácido se pueden conseguir sólidos constituidos prácticamente por sílice con una superficie específica elevada, y así la posibilidad de utilizar la caolinita como adsorbente y como soporte de catalizadores (Chin y Mills 1991, Miranda-Treviño y Coles 2003, Vicente et al., 2003, Wan et al., 2006). Estas investigaciones se centran en la activación ácida de los sólidos obtenidos tras la calcinación del caolín, metacaolines, ya que los filosilicatos 1:1 se caracterizan por tener una gran inercia química que los hace resistentes al

tratamiento ácido. Mediante un tratamiento en condiciones alcalinas se pueden obtener zeolitas (Bauer y Berger 1998).

Otro tipo de activaciones estudiadas para la mejora de las propiedades de la caolinita son la micronización y la calcinación (Murat et al., 1992, Kristof et al., 1993, Suraj et al., 1997; Temujin et al., 2001; Chandrasekhar y Ramaswamy 2002). Con la calcinación, la caolinita se desestabiliza transformándose en metacaolinita, la cual se caracteriza por tener un altísimo desorden estructural, manteniendo los enlaces Si-O, mientras que los enlaces Al-O-OH se deshidroxilan y reorganizan (Kaloumenou et al., 1999; Kakali et al., 2001). Así mismo, se pueden producir cambios de Al^{VI} a Al^{IV} (Torres et al., 1999). Este tratamiento puede modificar propiedades como la resistencia, opacidad, carácter dieléctrico incluso puede llegar a ser compatible con sistemas orgánicos. Todo ello hace que sus aplicaciones aumenten (Bundy 1993, Prasad et al., 1991 y Murray 1999). En muchas ocasiones se superponen dos tratamientos para obtener mejores resultados y la calcinación suele ser uno de ellos, Lussier, R.L. (1991) combina los tratamientos térmico y ácido para crear un material catalítico, Chandrasekhar y Pramada (1999) sintetizan zeolitas Na X mediante un tratamiento térmico y alcalino. Varios autores han estudiado la modificación de las propiedades de la caolinita del yacimiento de Tamame de Sayago (Belver et al. 2002); Belver, 2004); Belver y Vicente, 2006); Belver y Vicente, 2008) obteniendo zeolitas a partir de tratamientos básicos.

A continuación se mencionan algunas de las múltiples aplicaciones que tiene la caolinita:

- Un de los usos mas importante es en la fabricación del papel, como recubrimiento y como carga. El recubrimiento con caolinita hace que el papel sea suave, más brillante y, lo más importante, mejora su capacidad de impresión (Bundy, 1993). El tamaño y forma laminar de las partículas de caolinita la hacen ideal para conseguir una superficie lisa, densa y de porosidad uniforme.
- Se utiliza como pigmento extendedor blanco, reemplazando parcialmente el dióxido de titanio en pinturas. La tendencia a la producción de pinturas con base acuosa ha impulsado el uso de la caolinita lavada en agua aunque también se utiliza en estas pinturas la caolinita previamente calcinada y delaminada. Aporta viscosidad a las pinturas en suspensión. Los caolines delaminados proporcionan brillo y un acabado liso a las pinturas, mientras que los calcinados mejoran el poder cubriente en seco y hacen que la película de pintura sea más resistente. Otra ventaja de la caolinita en la pintura es que reduce la cantidad de pigmento necesario.
- La caolinita es el mineral de la arcilla que más se utiliza en aplicaciones cerámicas debido a su elevada plasticidad, refractariedad, blancura, y la baja contracción lineal y volumétrica. Estas propiedades hay que observarlas tanto en la arcilla verde (arcilla con agua de plasticidad), en la arcilla seca (arcilla que ha perdido el agua de plasticidad) y en la arcilla cocida (arcilla en la que se ha producido el sinterizado de las partículas). Entendiendo por plasticidad la propiedad de un material que, al mezclarse con agua, se hace moldeable y mantiene la forma de manera indefinida una vez cocido. La plasticidad se cuantifica según los límites de Atterberg.

- Se emplea para reforzar y dar rigidez al caucho ya que es relativamente barata en comparación con otros pigmentos (Murray, 2007).
- Se utiliza también como carga en los plásticos, proporcionando una superficie de acabado lisa, además de reducir el agrietamiento y la contracción durante el secado. Mejora la estabilidad térmica, la resistencia a la acción química y a la intemperie y por tanto la durabilidad. Generalmente, la caolinita con tamaño de grano pequeño es el mejor refuerzo de las propiedades físicas en todos los polímeros.
- Como catalizador en el craqueo catalítico del petróleo aprovechando su carácter refractario.
- Como componente principal en la fibra de vidrio.
- Como componente del cemento Pórtland aporta alúmina, sílice y le da blancura.
- Para unir los abrasivos de las ruedas abrasivas; en adhesivos, selladores y masillas. Mejora la adherencia, reduce el tiempo de secado y aumenta la viscosidad.
- En cosmética aporta una textura suave, absorbe la humedad, mejora las bases blancas para colores, se adhiere a la piel. Últimamente se está empleando como acondicionador para el pelo y para aumentar aparentemente su volumen.
- En los esmaltes proporciona protección contra la corrosión y la decoloración.
- Si el agua potable contiene niveles elevados de fluoruros la caolinita puede absorberlos ya que tiene afinidad por el fluoruro.
- Como aditivo en productos alimenticios; y en los fertilizantes químicos, para diluir y proporcionar una concentración óptima de elementos.
- En las mezclas de fundición aprovechando su alta refractariedad.
- Una aplicación relativamente nueva es aplicar una capa fina (con caolinita) con un aerosol sobre frutas y hortalizas para protegerlas de los rayos ultravioletas mientras maduran, con la lluvia esta capa se pierde y tiene que ser aplicada de nuevo, si además en el contenido del aerosol se añaden insecticidas se protege también de los insectos.
- Como soporte de insecticidas y plaguicidas, para este uso, la superficie de la arcilla debe ser químicamente compatible con los ingredientes activos.
- Sirve para aclarar y dar a la piel una sensación suave y tersa en los procesos de curtido del cuero.
- En medicina y en la elaboración de medicamentos como absorbente en problemas gastro-intestinales, como agente de suspensión, en cataplasmas, etc... para estos usos, la caolinita no puede contener elementos metálicos tóxicos y ha de ser esterilizada para eliminar posibles microorganismos patógenos.
- La caolinita calcinada tiene una dureza entre 6 y 7 en la escala de Mohs lo que la hace útil como abrasivo suave para pasta de dientes, ceras de automóviles, etc...; También se emplea para fabricar tejas ya que es dura, resistente, insoluble y buen reflector. Además, dado que ha perdido los hidroxilos y es una fase menos cristalina tiene una elevada

constante dieléctrica que la convierte en un material excelente empleado como revestimiento de los cables eléctricos.

- Las caolinitas ricas en hierro se utilizan en jabones y detergentes para diluir el jabón y ayudar en la dispersión de los componentes ácidos grasos.

Dentro de este grupo de arcillas plásticas podemos algunos nombres comerciales son los siguientes: las denominadas “ball-clays” o arcillas caoliníferas plásticas dispersables en agua, que son grises o negras pero que cuecen blanco y son los materiales más interesantes para la fabricación de cerámica blanca de gran calidad. Las “fire-clays” o arcillas refractarias propiamente dichas, suelen tener óxidos de hierro, lo que hace que no cuezan blanco. Las “flint-clays” o arcillas caoliníferas duras, carentes de plasticidad se utilizan fundamentalmente para la fabricación de refractarios silicoaluminosos. Por último las “Tonsteins (underclays)”, son muy similares a las “flint-clays”, son niveles volcánicos.

1.2.3.2 Propiedades y Aplicaciones de las Bentonitas.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades físico-químicas. Las propiedades físico-químicas más importantes de las esmectitas destacadas por Murray (2007) son:

- láminas 2:1 expansibles
- alta carga de la lámina
- alta capacidad de cambio de cationes
- tamaño de partícula pequeño
- alta superficie específica
- alta capacidad de absorción
- plasticidad
- alta viscosidad
- tixotropía
- color variable: marrón, verde oliva, color canela, azul grisáceo, blanco.

La capacidad de cambio de cationes es una propiedad fundamental de las esmectitas. Consiste en la capacidad que tienen, de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales o en el espacio interlaminar, por otros iones existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La capacidad de absorción es la capacidad que tienen para absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar. Se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso las bentonitas, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

La tixotropía es el fenómeno que consiste en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si a continuación se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla muestre este comportamiento tiene que poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido.

Los criterios utilizados por la industria para clasificar las bentonitas se basan en su comportamiento y sus propiedades físico-químicas, así desde un punto de vista comercial hay dos tipos principales de bentonitas:

- bentonitas sódicas
- bentonitas cálcicas

Se denomina bentonita sódica a la bentonita que tiene mayoritariamente sodio como catión de cambio. Se caracteriza por su capacidad de absorber grandes cantidades de agua, por ser viscosa y poder originar suspensiones tixotrópicas. La bentonita cálcica (bentonita con calcio como catión de cambio), en cambio, se caracteriza por su baja capacidad de absorber grandes cantidades de agua, por ser poco hinchable y por no tener la capacidad de permanecer suspendida en agua. Así, cada tipo de bentonita tiene sus propias aplicaciones.

Las bentonitas, al igual que las caolinitas, también se someten a diferentes tratamientos con el fin de potenciar alguna de sus propiedades o incluso incorporar alguna nueva y así mejorar sus propiedades. Los tratamientos más importantes a los que se someten algunas esmectitas son la activación (ácida o sódica) y la pilarización.

La activación ácida de las bentonitas consiste en añadir a las esmectitas una mezcla de agua con ácido clorhídrico o sulfúrico. Mediante esta activación se consigue disolver algunas impurezas, reemplazar algunos iones y abrir las láminas, provocando así un aumento de la superficie específica, de la porosidad, de la capacidad de cambio catiónico y de la actividad catalítica (Mendiroz, et al., 1987; Vicente 1994; Flores et al., 1995; Vicente et al., 1996; Gates et al., 2002; y Madejová et al., 2009).

La activación sódica, consiste en tratar las esmectitas cálcicas con carbonato sódico, con objeto de obtener esmectitas sódicas. Las bentonitas también se tratan con otros elementos alcalinos, no sólo con sodio (Bauer y Velde 1999; Jozefaciuk 2002).

También es posible cambiar los cationes inorgánicos de la interlámina por cationes orgánicos de cadena larga como tetraamónio o alkilamina consiguiendo, de esa forma, que las esmectitas tengan un comportamiento organofílico e hidrofílico y por tanto nuevas aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos. También se pueden emplear en la fabricación de pinturas, como gelificantes de líquidos orgánicos, en lubricantes, etc... Esmectitas sometidas a tratamientos orgánicos también se utilizan para obtener nanocomposites, García-López et al. (2003), López Manchado et al. (2004), García-López et al. (2005) Carrado y Komadel (2009).

La pilarización es una de las modificaciones más importantes que se realizan sobre las esmectitas. Consiste en introducir en el espaciado interlaminar, mediante un cambio catiónico, un polication muy voluminoso que, tras calcinación, da lugar a un óxido estable. Estos

policationes son los denominados “pilares” y tienen grupos funcionales que les otorgan ciertas propiedades catalíticas. Además, los pilares hacen que el espaciado basal sea fijo y mayor que el de una esmectita sin tratar, entre 16.4 Å y 28.4 Å y la superficie específica de las esmectitas pilarizadas puede oscilar entre 200 y 500 m²/g (Pergher et al., 1999). Esto supone un aumento de la superficie específica y una porosidad fija y permanente de tamaño controlado muy útil para emplear estos materiales como tamices moleculares, catalizadores (Figueras, 1988), sorbentes selectivos, etc. En la Fig.1.9 se puede observar el esquema de una esmectita pilarizada propuesto por Pergher et al. (1999).

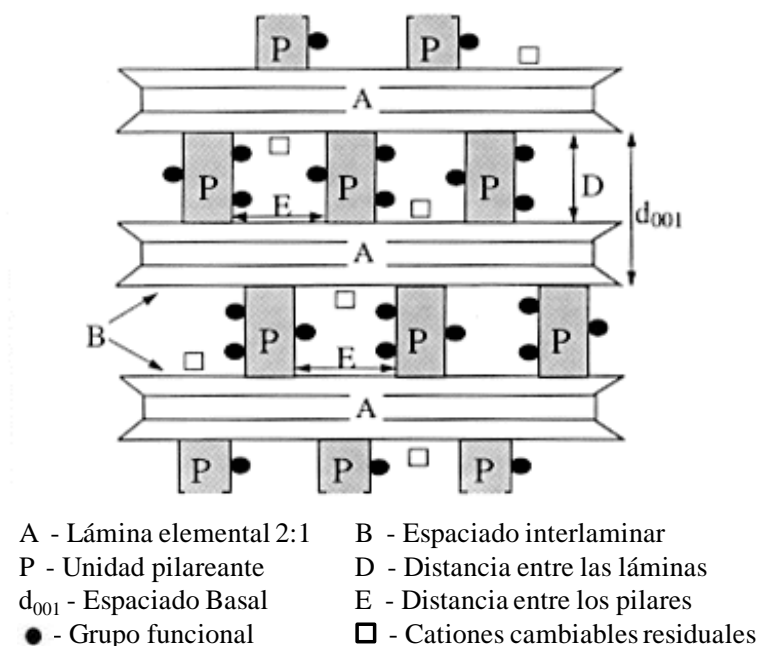


Fig.1.9 Esquema de una esmectita pilarizada propuesto por Pergher et al. (1999).

Las aplicaciones más importantes de las bentonitas, consideradas por Eisenhour y Brown (2009) son las siguientes: fundición de metales, cama de gato, lodos de perforación, peletización de minerales de hierro, blanqueante y clarificante, desecante, carga en la industria papelera, selladores medioambientales, en la ingeniería civil. Estos mismos autores recogen en su trabajo las estadísticas de las aplicaciones de la bentonita en USA durante el año 2006: 25% lodos de perforación, 25% absorbentes de residuos de mascotas, 16% arenas de moldeo, 16% peletización, 8% ingeniería civil, 4% impermeabilización y sellado, 3% alimentación animal, 2% rellenos y extensores, 1% filtración, aclarar y decolorante.

- Arenas de moldeo. Este es el uso principal de las bentonitas aunque la industria ha evolucionado considerablemente y ha ido sustituyendo las bentonitas por otros productos en la fabricación de moldes para fundición. La bentonita se utiliza para proporcionar cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y dándole resistencia suficiente para mantener la forma adquirida después de retirar el moldeo y mientras se vierte el material fundido. Para este proceso se utilizan tanto bentonitas sódicas como cálcicas de forma individual o ambas mezcladas. El tipo y la cantidad de bentonitas utilizadas depende del metal fundido, del tamaño y complejidad de la fundición y el tipo de equipo de moldeo.

- Absorbente de los residuos de las mascotas. En este mercado las bentonitas están compitiendo con otras arcillas absorbentes como son la sepiolita y la palygorskita. El uso de las bentonitas como cama de gato es, quizás, la aplicación más ampliamente reconocida ya que no requiere ningún tipo de tratamiento, es usada directamente por los consumidores. La propiedad principal de la bentonita es que aglutina las heces de la mascota sin que sea necesario cambiar todo el contenido cada vez que es usada, pues forma pellets de masa sólida en el lugar donde depositan las heces (separados del resto). En la actualidad esta es la mayor aplicación de la bentonita sódica.
- Lodos de perforación. La bentonita que se emplea en este campo también es la sódica. Las funciones que debe cumplir el lodo son: extracción del ripio y limpieza del fondo del pozo, enfriamiento de la herramienta de perforación, control de presiones de formación y estabilización de las paredes, mantenimiento en suspensión del ripio, transmisión de potencia hidráulica al tricono, soportar parte del peso de la sarta de perforación, permitir la adición de agentes densificantes e impedir la penetración del agua del fluido de perforación en las formaciones (en el suelo o la roca). Por tanto, los lodos de perforación han de tener una alta viscosidad y ser tixotrópicos. La demanda de bentonita para perforaciones ha aumentado los últimos años debido a que los precios del petróleo y el gas natural han impulsado la exploración de nuevos recursos (Eisenhour y Brown, 2009).
- Peletización (minerales de hierro). La bentonita sódica es la que se utiliza como aglutinante en la producción de pelets del material previamente pulverizado durante las tareas de separación y concentración. Para este uso se emplean principalmente bentonitas sódicas, naturales o activadas, puesto que son las únicas que forman buenos pelets con las resistencias en verde y en seco requeridas, así como una resistencia mecánica elevada tras la calcinación.
- Decolorantes y clarificantes. Aprovechando la elevada superficie específica de la bentonita, que le confiere una gran capacidad tanto de absorción como de adsorción. Se emplea en decoloración y clarificación de líquidos alimentarios. Las bentonitas cálcicas se utilizan para aclarar, decolorar o incluso blanquear aceites, tanto vegetales, como animales y minerales (Diaz and Souza-Santos, 2001). Estas bentonitas son realmente efectivas cuando son activadas mediante un tratamiento ácido (sulfúrico o clorhídrico) que incrementa su porosidad y aumenta la carga. Las bentonitas sódicas se han utilizado a lo largo de la historia como clarificante de vinos y zumos, para adsorber proteínas en suspensión y otros coloides orgánicos y después eliminarlos mediante floculación.
- Desecantes. Las bentonitas son capaces de absorber la humedad del aire. Las cálcicas son las ideales para esta aplicación, normalmente se secan a temperaturas entre 90 y 150°C para eliminar la mayor parte del agua de la interlámina. La temperatura no debe exceder de los 150° debido a que si se produce el colapso de la esmectita pierde la capacidad de absorber agua. Se emplean las bentonitas cálcicas porque además de tener una mayor capacidad de absorción se desestabilizan a menos temperatura.
- Fabricación del papel. Las bentonitas se utilizan en la industria del papel para eliminar la tinta en el papel reciclado, blanquearlo y para el papel de copia sin carbón. Además evita la aglomeración de la pulpa y las resinas en la fabricación del papel. El proceso de “destintado” del papel reciclado consiste en calentar el papel reciclado en una solución

con sosa cáustica con el fin de liberar los pigmentos de tinta y a continuación añadirle detergente para liberar el pigmento de las fibras de celulosa. La bentonita se añade para absorber la tinta cuando las fibras de celulosa ya están limpias y finalmente se eliminan las esmectitas que tienen la tinta (Murray, 2007). Las bentonitas con tratamiento ácido se utilizan para la fabricación del papel autocopiante (Eisenhour y Brown, 2009).

- Material de sellado. Algunas de las características que hacen que la bentonita sea el material ideal para el sellado en aplicaciones medioambientales son: su elevada superficie específica, su gran capacidad de hinchamiento, buena lubricidad, alta impermeabilidad y baja compresibilidad. Las bentonitas más utilizadas para sellados son las sódicas, por tener mayor capacidad de hinchamiento. Tanto los depósitos de residuos tóxicos y peligrosos como los radiactivos de baja y media actividad se sellan con bentonitas. Durante muchos años los suelos en torno a los vertederos se han mezclado con bentonitas para disminuir la permeabilidad de estos y así impedir el escape de gases o lixiviados generados en el vertedero. Más recientemente ha surgido una nueva tendencia en el diseño de barreras de impermeabilización que se basa en la fabricación de complejos bentonitas-geosintéticos (geomembranas y geotextiles). Consiste en la colocación de una barrera de arcilla compactada entre dos capas, una de geotextil y otra de geomembrana (plásticos manufacturados, como polietileno de alta densidad o polipropileno, entre otros). La geomembrana es impermeable, mientras que el geotextil es permeable, de modo que permite a la bentonita hinchar, produciendo la barrera de sellado compactada. Las bentonitas sódicas se utilizan como material impermeabilizante y contenedor en los siguientes campos: como contenedores de aguas frescas (estanques y lagos ornamentales, campos de golf, canales...); como contenedores de aguas residuales; en suelos contaminados; en el sellado de pozos de aguas subterráneas contaminadas; como impermeabilizante para evitar filtraciones en los sótanos...
- Ingeniería civil. Las bentonitas se utilizan para cementar fisuras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que se produzcan derrumbamientos en túneles o excavaciones, para impermeabilizar trincheras, para estabilizar las charcas, etc... Para estas aplicaciones las características requeridas son: un marcado carácter tixotrópico, viscosidad, alta capacidad de hinchamiento y buena dispersabilidad. Estas características son propias de las bentonitas sódicas o cálcicas activadas. Algunos de los usos en este campo son: creación de membranas impermeables en torno a barreras en el suelo, o como soporte de excavaciones, prevención de hundimientos, protección de tuberías: como lubricante y relleno de grietas; en cementos para aumentar su capacidad de ser trabajado, su plasticidad y mejorar la impermeabilidad; en túneles: ayuda a la estabilización y soporte en la construcción de túneles, actúa como lubricante, evita inundaciones si se perfora por debajo del nivel freático y también sirven para transportar los materiales excavados en el seno de fluidos bentoníticos por arrastre; en tomas de tierra, proporcionando seguridad en el caso de rotura de cables enterrados; transporte de sólidos en suspensión.
- Aditivos en alimentación animal. Una aplicación relativamente reciente de las bentonitas es como ligante de alimentos pelletizados, como soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y de otros aditivos, para animales como pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos y ganado vacuno fundamentalmente. El empleo de esmectitas como aditivo para

la alimentación animal está regulado por la legislación europea debido a las interacciones con nutrientes y otros aditivos. Las bentonitas, debido a su gran capacidad de adsorción, mezcladas con el alimento hacen que los nutrientes permanezcan más tiempo en la zona intestinal (reduce su velocidad de tránsito) aumentando su rendimiento. Es importante la capacidad de las esmectitas para adsorber toxinas tanto de los piensos como del aparato digestivo de los animales, que pueden ser eliminadas en los excrementos. Éstos a su vez son más consistentes debido a que las bentonitas también absorben el agua y así los lechos permanecen más tiempo limpios reduciendo la posibilidad de epidemias y proliferación de moscas y parásitos. Las bentonitas además de proporcionar una protección gástrica e intestinal y prevenir diarreas, reducen la emisión de amoníaco en las heces y por tanto reducen los malos olores. Otra de las ventajas de la utilización de bentonita en la alimentación de vacas es que ésta absorbe carotenos que producirían la coloración amarillenta de la grasa de la leche. También pueden aumentar la producción de leche y de huevos, siempre y cuando se hayan tenido en cuenta las correcciones necesarias para eliminar el efecto de las interacciones, por ejemplo con la vitamina A.

- Catálisis. Las bentonitas se utilizan tanto como catalizadores como soporte de catalizadores. Las propiedades catalíticas de las bentonitas son el resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos. Se emplean en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, etc... La gran capacidad de intercambio catiónico también las convierte en catalizadores eficaces por ejemplo en la purificación y la hidrogenación de grasas comestibles. Existen muchas patentes en el campo de la catálisis utilizando como base las montmorillonitas.
- Industria farmacéutica. Las bentonitas y otras arcillas se utilizan en la industria farmacéutica porque no son tóxicas, ni irritantes y además no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano. Se utilizan como adsorbente, estabilizante, espesante, agente suspensor, aglutinante, gelificante y como modificador de la viscosidad. Se utilizan para elaborar preparaciones tanto de uso tópico como oral, aunque su principal uso es para la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usa como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede ralentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos (la hectorita y la saponita se utilizan en fármacos o drogas retardantes). Robertson (1986) confirmó que la montmorillonita se puede emplear para la absorción de venenos, la acidez y dolor de estómago y diarrea.
- Detergentes. Este uso se ha hecho más frecuente desde que se ha restringido el uso de fosfatos en los detergentes por motivos medioambientales. Se utiliza tanto en limpieza en seco (por su poder adsorbente) como con agua, como emulsionante y por su poder ablandador del agua, debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico.
- Fabricación de pinturas. Las bentonitas más utilizadas son las de sodio, altamente coloidales y agentes dispersantes. Las montmorillonitas de Na o Li se utilizan como espesantes en las pinturas con base acuosa.
- Fabricación de plásticos. La bentonita se utiliza en algunos compuestos de caucho como aditivo al látex como espesante y estabilizante.

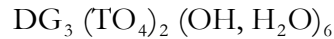
- **Cosméticos.** La bentonita de sodio, bentonita de calcio con tratamiento ácido, hectorita y bentonita blanca se utilizan en numerosas formulaciones cosméticas, como aditivos. Se utilizan por ser hinchables, tixotrópicas, alta capacidad de intercambio catiónico, por sus propiedades gelificantes, por su blancura y brillo principalmente. Como espesantes son componentes ideales en champús, dentífricos y gel de ducha. Se utilizan como astringentes en forma de gel en las mascarillas para la cara. Las bentonitas también ayudan en la dispersión del perfume en los baños de burbujas. En los maquillajes líquidos las bentonitas evitan deformaciones de los componentes del pigmento gracias a su alta viscosidad (Murray, 2007). También se emplean en las lacas de uñas como agentes de dispersión.
- **En agricultura.** Las bentonitas mejoran las propiedades de los suelos arenosos o ácidos. Se utilizan como aditivos en los fertilizantes químicos como diluyentes para conseguir la concentración deseada de los elementos. En los fertilizantes líquidos actúa como agente de estabilización y ayuda en la suspensión. La bentonita cálcica también está presente en algunos plaguicidas, insecticidas y herbicidas facilitando la dilución y una distribución efectiva. Hace relativamente poco se ha comprobado que recubriendo ciertos tipos de semilla con esmectitas sódicas de forma que su tamaño aumente resulta más fácil la distribución mecánica a la vez que se mejora la germinación ya que la esmectita proveerá el agua a la semilla. Esto se hace principalmente en huertos e invernaderos.
- **Gel mejorador de suelos.** El gel mejorador de suelos está compuesto principalmente por bentonita y sulfato de cobre. Se utiliza en la puesta a tierra de instalaciones eléctricas ya que reduce sustancialmente el valor de la resistividad, alarga la vida útil debido a que las lluvias no producen dispersión en este producto, y da estabilidad en el valor de resistividad de la puesta en tierra al tener un alto grado de retención de la humedad.

Las aplicaciones de las bentonitas son tan numerosas que es casi imposible citarlas todas. Otras aplicaciones todavía no mencionadas son: para la limpiar la lana; en adhesivo como ligninas, almidón, látex y asfalto (Murray, 2007); en algunos aerosoles como soporte para repelente de mosquitos, además mantiene el repelente adherido al cuerpo durante más tiempo; en cerámica se pueden encontrar como aditivo en pequeñas proporciones para mejorar la plasticidad; en los lápices de colores, de cera hace que sean menos propensos a doblarse y que duren más; como emulsionantes y estabilizantes en sistema de petróleo; en emulsiones de aceite en agua y agua en aceite, emulsiones asfálticas, etc...

1.2.4 MINERALES DEL GRUPO DE LA ALUNITA

En el yacimiento se ha identificado la presencia de minerales del grupo de la alunita que, si bien no son importantes cuantitativamente, aportan una importante información sobre la naturaleza de los procesos que han ocurrido. A continuación se hace un resumen de las características más importantes de este grupo.

El grupo de la alunita está constituido por más de 40 especies minerales entre las cuales son frecuentes las soluciones sólidas (Dutrizac and Jambor, 2000). La fórmula general de este grupo es:



donde D puede estar ocupado por iones monovalente como (K, Na, NH₄, Ag, Tl, H₃O), divalentes como (Ca, Sr, Ba, Pb), trivalentes como (Bi, REE) y ocasionalmente tetravalentes (Th) (Stoffregen et al., 2000).

La posición G puede estar ocupada por Al³⁺ o por Fe³⁺ dando lugar a la familia de alunita y jarosita respectivamente. De forma excepcional Ga o V también pueden ocupar esta posición (Dutrizac y Jambor, 2000).

La posición T está ocupada por S⁶⁺, P⁵⁺ y As⁵⁺, dando lugar a los tres grandes subgrupos de la familia de la alunita (Fig.1.10): alunita, crandalita y arsenocrandalita. Stoffregen et al., (2000) añaden que además de estos elementos se podrían incluir cantidades subordinadas de Cr⁶⁺ o Si⁴⁺.

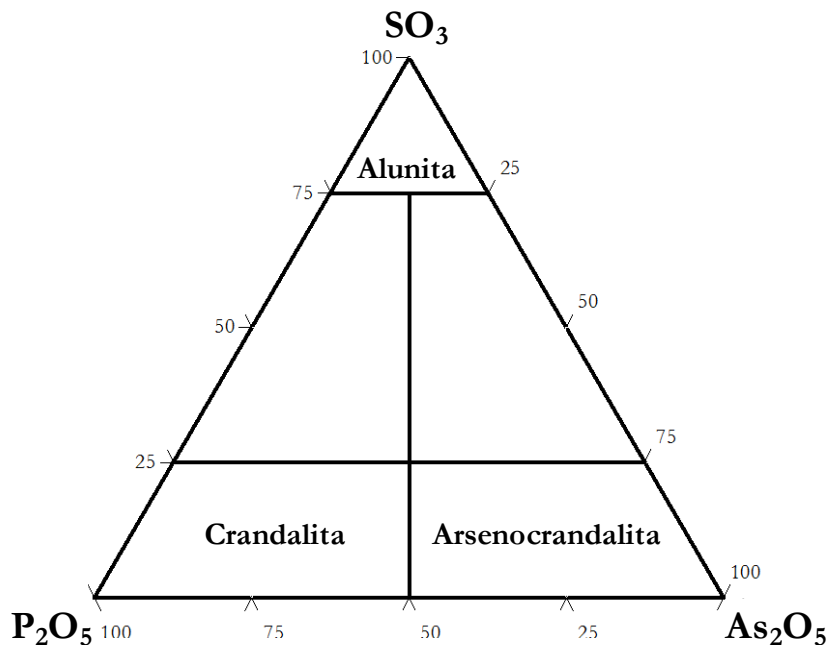


Fig.1.10 Límites composicionales de minerales de la familia de la alunita (Dutrizac and Jambor, 2000).

Hendricks (1937) fue el primer autor que determinó la estructura cristalina de minerales del supergrupo de la alunita (alunita, jarosita y plumbojarosita). Están compuestos por una serie de láminas, formadas por capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (T-O-T),

unidas por cationes (Serna et al., 1986). La capa tetraédrica en la familia de la alunita está compuesta por $(\text{SO}_4)^{3-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ o $(\text{AsO}_4)^{2-}$ y la octaédrica por $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$, ambas están ligeramente distorsionadas, Fig.1.11 (Stoffregen, et al., 2000). Cada tetraedro de $(\text{SO}_4)^{2-}$ tiene un O enlazado con el Al, produciendo una simetría C_{3v} (Adler y Kerr, 1965), o $3m$ según la nomenclatura de Hermann Mauguin.

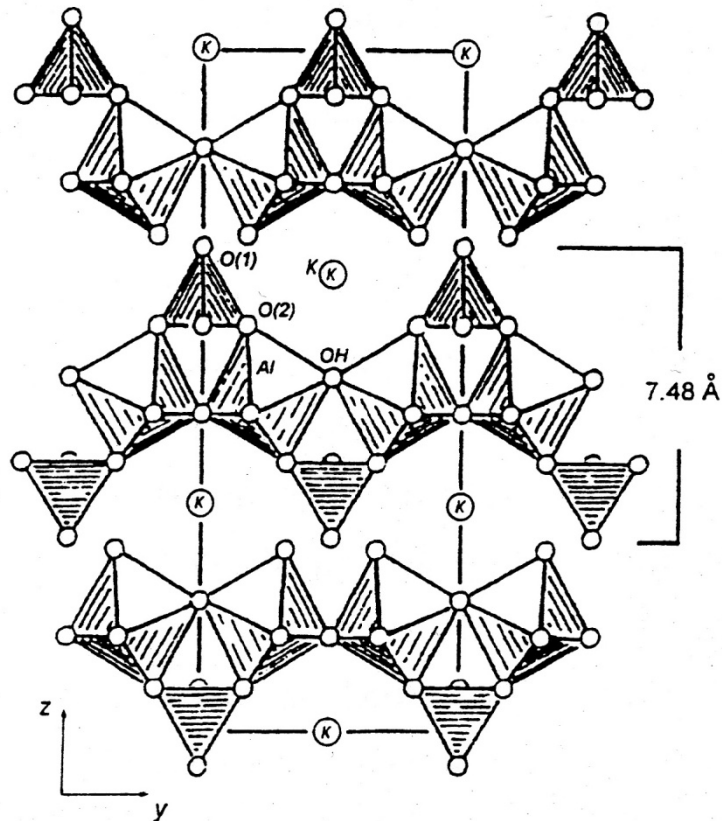


Fig.1.11 Estructura de la alunita, vista paralela al eje a (Stoffregen et al., 2000).

La mayoría de los minerales del supergrupo de la alunita son raros. Se han descrito relativamente pocas localidades, generalmente asociados a depósitos de oro (Stoffregen et al., 2000). En condiciones naturales es raro encontrar composiciones extremas, son típicas las soluciones sólidas entre una o más posiciones D, G y T. Alunita, natroalunita, jarosita y natrojarosita son los minerales del supergrupo de la alunita más abundantes en la naturaleza (Stoffregen, et al., 2000). Las asociaciones alunita+caolinita y alunita+caolinita+moscovita (o illita) son frecuentes en alteraciones argílicas avanzadas. (Stoffregen et al., 2000).

Stoffregen and Alpers (1992) propusieron una clasificación para las alunitas naturales en 4 grupos en función de su tamaño de grano, forma de aparecer y morfología: diseminada, en venas anchas, venas porcelanas (su textura recuerda a la porcelana) y grano fino. La alunita diseminada aparece en forma de cristales laminares de 1 a 10 mm de longitud, que reemplazan granos de feldspatos, acompañados por cuarzo y pirita diseminada en grano fino. Las venas anchas de alunita puede llegar a alcanzar varios metros de ancho. En ellas aparecen cristales de más de 1 mm. A menudo son monominerálicas o muy próximas a ello. En las venas porcelanas se originan granos de entre 5 y 100 μm de tamaño, con superficies

irregulares, en venas de escasa potencia (entre unos pocos milímetros a pocos centímetros) en las cuales la alunita puede estar acompañada por cuarzo y caolinita.

Las alunitas de grano fino aparecen en forma de granos pseudocúbicos entre 0.5 y 5 μm en vetas, pequeñas concreciones, o estratos sedimentarios. Generalmente este tipo de alunitas se forman a baja temperatura, la temperatura no es el único factor que afecta al tamaño de grano. Las alunitas de grano fino parecen estar limitadas a ambientes próximos a la superficie. Este tipo de alunita ha sido identificada en perfiles de alteración (por ejemplo, Meyer and Peña dos Reis, 1985), en ambientes intermareales marinos (Khalaf, 1990), ambientes lacustres (Alpers et al., 1992) y cuevas (Polyak et al., 1998).

Las venas porcelanosas de alunita se pueden formar a baja temperatura, como sucede con la alunita de Round Mountain, Nevada, que ha sido interpretada como supergénica por Fífarek and Gerike (1991) y Rye et al., (1992). En ambientes hidrotermales aparecen venas porcelanosas de alunita y alunita diseminada (Stoffregen, et al., 2000). La alunita diseminada se forma a 200-300°C como ha sido determinado mediante geotermometría isotópica y corroborado con evidencias geológicas (Rye et al., 1992). Las temperaturas de formación de las venas gruesas de alunita no están bien limitadas, es probable que sean similares a las de la alunita diseminada ya que los dos tipos tienen asociaciones espaciales comunes (Stoffregen, et al., 2000).

En la bibliografía, es fácil encontrar asociaciones de alunita y minerales APS con materiales silíceos y/o filosilicatos, pero son más frecuentes en sistemas de venas epitermales de metales preciosos: Summitville, USA (Stoffregen, 1987), Coipa en Chile (Oviedo et al., 1991), Desa Toraget en el N de Sulawesi, Indonesia (Dill et al., 1995b), algunos depósitos de la región de los Cárpatos (Bajnóczi et al., 2004), Chelopech en Bulgaria (Georgieva et al., 2011), entre otros. Todos ellos pertenecen a la alteración argílica avanzada que requiere una alta oxidación y sulfuración.

La alunita y los minerales APS se pueden formar durante la diagénesis temprana como es el caso de los encontrados en las areniscas de la formación Chaswood en el SE de Canadá (Pe-Piper and Dolansky, 2005), se originaron como resultado del flujo de aguas meteóricas por debajo del nivel freático.

1.2.5 LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA Y MARCO GEOLÓGICO DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO.

El yacimiento de caolinita y esmectita de Tamame de Sayago está situado al SW de dicha localidad, en dirección hacia Fresno de Sayago. Ambas localidades pertenecen al municipio de Peñausende que, a su vez, forma parte de la comarca de Sayago. La comarca está limitada al N por el río Duero, al W por Portugal, al S por la provincia de Salamanca y al E por la “Tierra del Vino”. Topográficamente, corresponde a una penillanura suavemente ondulada limitada por el encajamiento del río Duero al N y W y el río Tormes al S. La penillanura tiene una altura media de 750 m, estando ligeramente inclinada hacia el SW, donde el río Tormes se encaja a unos 650 m de altura. En la actualidad se encuentra recubierto por las aguas del embalse de la Almendra hasta una cota máxima de 730 m. El río Duero se encaja en la zona de los Arribes del Duero a una cota de 500 m en algunos tramos. La zona en que la penillanura alcanza la mayor cota (886 m) es en la localidad de Peñausende, en un resalte producto de la erosión diferencial de materiales de materiales silicificados.

Geológicamente el yacimiento se sitúa en la Zona Centro Ibérica del Macizo Ibérico según Juliver et al., (1972) y, más concretamente, entre la región sayaguesa del Domo del Tormes y el borde SW de la cuenca del Duero, como puede verse en el mapa de la Fig.1.12.

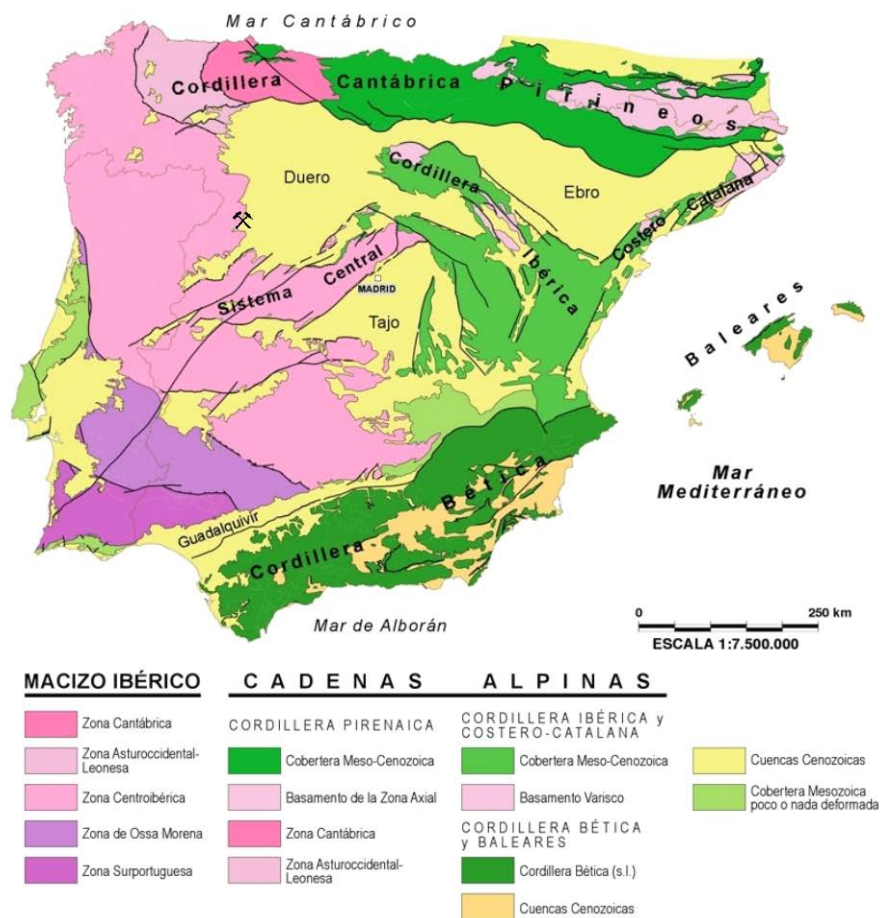


Fig.1.12 Mapa esquemático de las principales unidades geológicas de la península Ibérica y las islas Baleares (Vera, 2004).

La Hoja del Mapa Geológico de España a Escala 1:50.000 que incluye el yacimiento es la 424, (Almeida) I.G.M.E. (2000). Según este mapa, el yacimiento se encuentra emplazado sobre granito de dos micas de grano medio no porfídico (Granito de Figueruela de Sayago). En la memoria de este mapa se considera la fuerte foliación subhorizontal, definida principalmente por la biotita y, en parte, por la moscovita, como una S_2 con carácter fluidal o de deformación a alta temperatura y, por tanto, se considera al granito como sincinemático con la segunda fase de deformación, aunque tiene un cierto carácter tardío respecto a esta fase 2 Varisca. En esta misma memoria (424) también se indica que los granitos en algunas localidades se encuentran afectados por una fuerte alteración caolinítica, de forma que los únicos minerales reconocibles son el cuarzo y la moscovita y, según el grado de alteración, algo de biotita.

1.2.5.1 El Domo de Tormes

El Domo del Tormes es un área anatética varisca, ampliamente estudiada, caracterizada por el desarrollo de un conjunto plutónico-metamórfico de alto grado, compuesto principalmente por una asociación de gneises glandulares migmatizados y granitos de anatexia (López Plaza, 1982; Martínez et al., 1988). Esta macroestructura está delimitada por cizallas dúctiles al N y al S, la de Pereruela y la de Juzbado respectivamente. Escuder Viruete et al., (1994) definen el Domo Gneísico del Tormes como una “ventana tectónica que hace aflorar rocas corticales profundas por debajo de una zona de cizalla extensional de escala cortical”.

Rocas Metamórficas

Las rocas metamórficas del Domo de Tormes se pueden dividir en dos tipos: gneises y metasedimentos. Dentro de los gneises se van a diferenciar dos tipos: uno de grano fino y otro glandular, siendo este último tipo el más abundante.

En la zona de estudio están presentes diversas facies de gneises glandulares que han sido estudiadas en detalle por López Moro y López Plaza (1993), a muro las facies son más ricas en biotita, mientras que hacia el techo son más leucocráticas con una mayor proporción cuarzo-feldespática en su mesostasis. También varía la proporción de porfidoblastos, de forma que a medida que subimos en la columna van disminuyendo hasta gneises de glándulas dispersas. Los porfidoblastos son principalmente de feldespato potásico y el tamaño oscila entre 3 y 10 cm. Los gneises glandulares presentan un bandeo que se hace más regular hacia el techo. La foliación principal de los gneises se debe a la segunda fase de deformación Varisca (D2) y está definida principalmente por la orientación de las biotitas. Se pueden reconocer de forma puntual crenulaciones D3 que afectan a la foliación principal, I.G.M.E., (2000). Al menos los gneises que afloran en la hoja de Almeida se pueden correlacionar con los gneises “Ollo de Sapo” que aparecen en el Macizo Hespérico (Magna 451).

López Moro y López Plaza (1993) definen los gneises de grano fino como rocas leucocráticas bandeadas con un tamaño más fino hacia techo y un bandeo más marcado.

Rocas Metasedimentarias

Las rocas metasedimentarias que aparecen en la zona de estudio encima de los gneises son predominantemente micaesquistos y paragneises feldespáticos, con una fuerte fábrica planar o plano-linear paralelizada a la estratificación. López Moro y López Plaza, (1993) denominan a estas materiales “Serie Fémica Heterogénea” e indican que a muro predominan los gneises félicos y a techo las metapelitas. En la memoria de Siemcalsa, (1997) se corresponden con “series metasedimentarias indiferenciadas” formadas principalmente por esquistos y micaesquistos y las agrupa como Complejo Esquisto-Grauváquico indiferenciado. López Moro y López Plaza, (1993) sugieren unas posibles correspondencias: los gneises félicos con la parte más baja de la Unidad Superior del Complejo Esquisto Grauváquico, los gneises de grano fino con los tramos detríticos de la Unidad Inferior y los gneises glandulares podrían formar parte de esta unidad inferior o representar el zócalo granítico infrayacente.

Rocas Ígneas

Según Gonzalo et al., (1994) y López Plaza y López Moro (2008), las rocas graníticas del Domo de Tormes se pueden agrupar en tres tipos:

1. Leucogranitos peraluminicos que incluyen granitos equigranulares y porfídicos, (en una proporción del 76.5%). Los leucogranitos peraluminicos más abundantes son los no porfídicos, con mayor abundancia de moscovita que de biotita. El tamaño de grano de estos granitos es muy variable. Son, predominantemente, granito monzoníticos (López Plaza y Gonzalo, 1993). Estos granitos requieren un estudio más detallado que se realiza a continuación.

2. Granitos biotíticos con allanita y de moderadamente a débilmente peraluminosos. (20.2%). Los granitos biotíticos suelen ser porfídicos de mesostasis de grano medio, aunque también los hay de grano fino con feldespato principalmente calcoalcalino y, si presentan moscovita, esta suele ser secundaria. A menudo presentan enclaves microgranudos de composición granodiorítica, tonalítica o diorítica-cuarzodiorítica. Según su color son de subleucocráticos a mesocráticos.

3. Pequeños cuerpos o enclaves de rocas intermedias. (3.3%). Atendiendo a la mineralogía, las rocas intermedias se pueden clasificar en dos grupos (López Plaza y Gonzalo, 1993): rocas biotíticas (granodioritas y tonalitas) y rocas biotítico-anfibólicas (cuarzomonzodioritas, monzodioritas, dioritas y cuarzodioritas). Los dos grupos presentan un carácter mesocrático, un tamaño de grano fino-medio y menos frecuentes de grano medio y porfirismo poco desarrollado.

En la Fig.1.13 se muestra un mapa geológico del Domo de Tormes de López Plaza y López Moro (2004) y sobre él se ha localizado el yacimiento de Tamame de Sayago, que está situado sobre un plutón de granitos equigranulares de dos micas de grano fino.

Los leucogranitos de grano fino tienen las siguientes características: tamaño de grano de aproximadamente 1.03 mm, textura granofílica, ocupan un área de un 18.7%, las intrusiones tienen una forma laminar o anular y presentan estructuras de flujo. La mineralogía

es cuarzo, plagioclasa (An_{13-01}), feldespato K ($Or_{91-94}-Ab_{5-8}-An_{0.35}$), moscovita, biotita ($Fe^{2+}/(Mg+Fe^{2+})=0.64-0.81$) como minerales esenciales; andalucita, cordierita, sillimanita y granate como minerales característicos; circón, apatito y monazita como minerales accesorios (López Plaza y López Moro 2004 y 2008). En general, los leucogranitos equigranulares de grano fino son más ricos en cuarzo que los de grano medio o grueso, clasificados como monzogranitos.

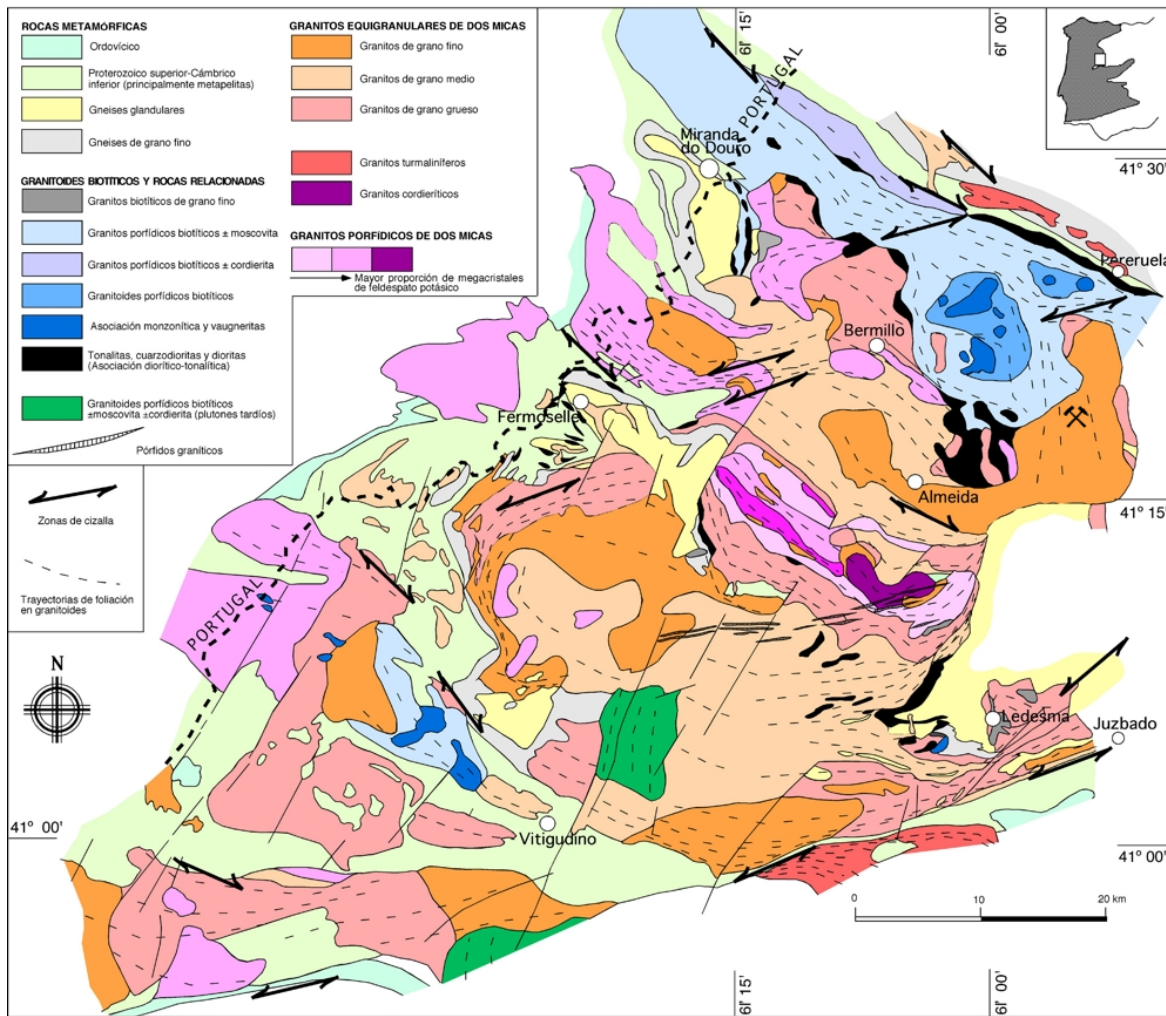


Fig.1.13 Mapa geológico del Domo de Tormes según López Plaza y López Moro, (2004)

López Plaza et al., (2008) estudian de forma detallada la geoquímica de los leucogranitos equigranulares del Domo de Tormes, obteniendo las siguientes características:

1. elevado índice A/CNK.
2. enriquecimiento en elementos incompatibles y móviles, como el Rb y K, anomalías negativas en Nb, Ti, Sr, Ba y Eu.
3. alto fraccionamiento de tierras raras, con un rango de $(La/Lu)_n$ entre 28 y 75.
4. valores altos de $\delta^{18}O$ (10.3-12.9).

Estas características manifiestan una afinidad cortical (granitos tipo S). Otras características geoquímicas destacadas por Martínez (1974), Carnicero (1980) y García Luis, (1991) son el elevado contenido en sílice, por lo general superior al 70%, así como los bajos contenidos en Mg y Ca.

Franco et al. (1983) describen el granito de Figueruela de Sayago, (perteneciente al mismo plutón que el yacimiento) como granito de grano fino no porfídico, con feldespato alcalino y más moscovita que biotita. La plagioclasa es principalmente albítica y ocasionalmente oligoclasa ácida.

Alteración

La primera referencia bibliográfica del yacimiento es de Azcarate (1988), que asocia el yacimiento de Tamame de Sayago a una caolinización supergénica de granitos hercínicos peniplanizados conservada gracias a los depósitos paleógenos y a una tectónica de bloques alpina, reactivadora de la intensa red de fracturación (N-S, a NE-SW). Esta alteración meteórica preterciaria transforma principalmente los feldespatos y en menor medida las micas en caolinita.

Los análisis granulométricos realizados por Azcarate (1988) indican una disminución de la fracción fina en profundidad, datos coherentes con una alteración meteórica. En este mismo trabajo se indica que la potencia media del intervalo caolinitizado es de aproximadamente 4.5 m, aunque llegan a alcanzar los 23.4 m en uno de los sondeos realizado en Tamame de Sayago, siendo la potencia media del recubrimiento estéril de unos 5m.

El origen meteórico de esta alteración ha sido puesto de manifiesto por Siemcalsa (1997) y posteriormente por Blanco (2005). Este último trabajo, es un estudio detallado de esta alteración que afecta a todos los materiales hercínicos. Bustillo y Martín Serrano (1980) consideran que esta alteración se produjo durante el Mesozoico bajo unas condiciones climáticas tropicales. Por otro lado, como es bien sabido, la blancura del caolín es una de las características que más repercusión económica tiene. Teniendo en cuenta esta puntualización, Blanco (op.cit.) observa los productos de alteración de diferentes materiales hercínicos e indica que los caolines más blancos se originan en granitos monzoníticos equigranulares de tamaño fino-medio en los que la biotita haya sido previamente cloritizada.

Por los efectos de la erosión, gran parte de esta alteración caolinítica ha sido desmantelada. No obstante, aún se preservan zonas de alteración que se encuentran sobre bloques tectónicos hundidos y están recubiertas por materiales terciarios, como es el caso del yacimiento objeto de estudio en este trabajo, (Siemcalsa, 1997). En esta región hay otros dos indicios que comparten, a grandes rasgos, la misma génesis que el de Tamame de Sayago y están en las localidades de Peñausende y Pereruela, pero estos no se encuentran en explotación en la actualidad.

Según la base de datos de indicios mineros de Castilla y León de (Siemcalsa, 1997) en el yacimiento de Tamame hay dos indicios diferentes: uno al sur, Carboneras (indicio 4408) y otro al norte, Navalacruz (4409). Los datos de estos dos indicios de Tamame, además de los de Peñausende (4410) y de Pereruela (4251) se recogen en la Tabla.1.3.

Tabla.1.3 Datos de 4 indicios de la zona con características similares publicados por Siemcalsa, 1997.

		Pereruela	Peñausende	Navalacruz	Carboneras
Situación	UTM X	260.100	261.500	256900	255.500
	UTM Y	4.589.300	4.573.950	4578400	4.577.350
	Hoja 1:50000	396	425	424	
Yacimiento	Mena	Caolín			
	Ganga	Cuarzo, Moscovita			
	Tipología	Alteración superficial			
	Roca Encajante	Leucogranito alterado	Granito alterado		
	Distrito Minero	Zona Centroibérica			
	Alteración	Caolinización			
	Unidad	Granito de Villaseco-Pereruela	Series siderolíticas		
Geometría	Longitud	300 m	3000 m	8000 m	8000 m
	Anchura	80 m	1000 m	1000 m	1000 m
	Profundidad	2-6 m	3,3 m	5 m	8 m
Minería	Reservas (t)	1.500.000	10.000.000	30.817.696	6.688.127
	Leyes (%)	12-20	-	30	
	Labores	2 canteras de 80x30x5 m y 30x20x3 m. 18 sondeos	Cortas y pozos en una ha. 17 sondeos	Una corta de 145x50x12 m	Una corta de 70x50x8 m
	Observaciones	Cerámica en Zamora. Explotación tradicional	Laboreo artesano	Caolín resultante de la alteración preterciaria de una intrusión Varisca. Se emplea en la industria cerámica, como refractario.	

Con respecto a los datos de la Tabla.1.3, en la actualidad hay algunas modificaciones, la primera es que la mena de los indicios de Tamame no es únicamente el caolín sino que también lo es la esmectita y la segunda se refiere al indicio de Pereruela que en la actualidad no se explota ni si quiera de forma tradicional, aunque esta localidad sigue siendo reconocida por su alfarería artesana.

En el mapa geológico de la zona de estudio de la Fig.1.14 de Siemcalsa (1997) están representados los indicios de Pereruela y Peñausende así como el yacimiento de Tamame de Sayago. El caolín obtenido del indicio de Pereruela es el producto de alteración de un

leucogranito moscovítico (clave litológica 60 de la Fig.1.14) mientras que el caolín de Peñausende procede de la alteración de un leucogranito de grano medio-grueso de dos micas (clave 62) y, como ya se ha dicho anteriormente, el origen del yacimiento de Tamame está asociado a la alteración de un leucogranito de grano fino-medio de dos micas (clave 61).

Tanto en el yacimiento de Tamame como en los indicios de Pereruela y Peñausende los materiales que se encuentran en superficie, fosilizando el manto de alteración, pertenecientes a la cuenta del Duero y serán tratados con más detalle en el siguiente bloque.

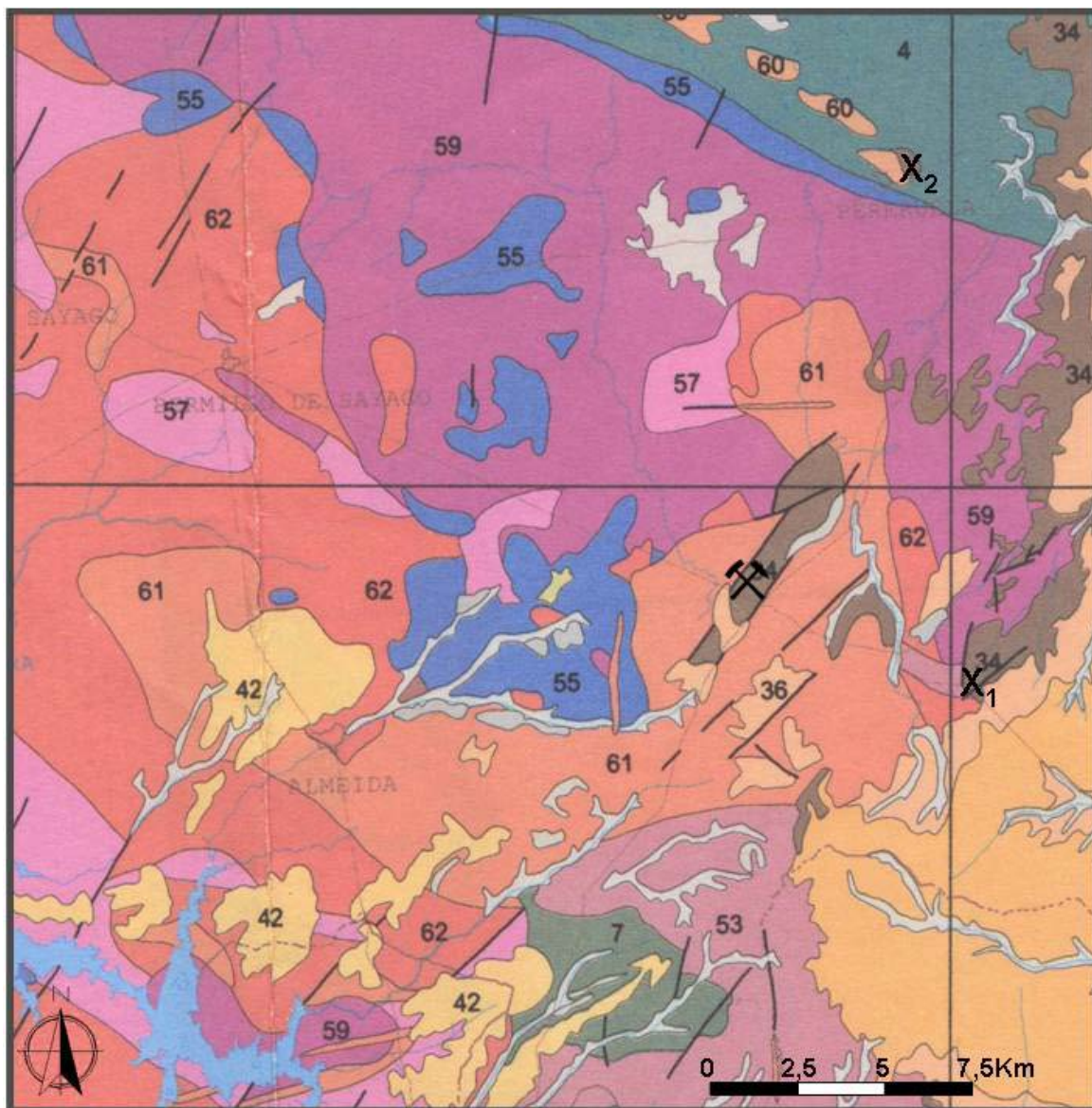


Fig.1.14. Fragmento del mapa geológico y minero de Castilla y León de Siemcalsa (1997) en el que se ha localizado el yacimiento de Tamame y los indicios (X₁) de Peñausende y (X₂) de Pereruela. Según la leyenda de dicho mapa: 4. Series metasedimentarias indiferenciadas. 7. Serie de Los Cabos y equivalentes, Fms. Oville y Barrios: cuarcitas, areniscas y pizarras. 34. Series siderolíticas: conglomerados, arenas y lutitas. 36. Serie detrítica eo-oligocena: conglomerados, arenas y lutitas. 42. Facies Tierra de Campos: arenas y lutitas con intercalaciones de calcretas y paleosuelos. 53. Ortogneises. 55. Rocas básicas e intermedias. 57. Granitoides biotíticos de grano medio-grueso±moscovita. 59. Granitoides biotíticos de grano grueso±cordierita. 60. Leucogranitos moscovíticos±turmalina y complejos aplopegmatíticos. 61. Leucogranitos de grano fino-medio y dos micas. 62. Leucogranito de grano medio-grueso y de dos micas.

En el fragmento de mapa geológico que se muestra en la Fig.1.14, se puede observar que el bloque hundido sobre el que se sitúa el yacimiento está limitado por dos fallas de dirección aproximada N30°E. El indicio de Peñausende también se encuentra limitado por dos fallas.

1.2.5.2 Cuenca del Duero (Sedimentos Terciarios)

Los sedimentos terciarios corresponden a sedimentos de la cuenca del Duero, que es una cuenca cenozoica de intraplaca de evolución compleja. La cuenca del Duero se divide en varios sectores, ver mapa de la Fig.1.15 publicado por Alonso-Gavilán y Armenteros, (2004), con características tectosedimentarias diferentes. El yacimiento se encuentra situado en el sector occidental de la cuenca que está caracterizado, sobre todo durante el Paleógeno, por una tectónica de “horst y grabens” a favor de las fallas de dirección SW-NE y sus conjugadas (Alonso-Gavilán, 1981).

Según Alonso-Gavilán et al., (2004), la evolución dinámica y sedimentaria de la cuenca del Duero y la estructuración y evolución de los frentes montañosos que bordean la cuenca es

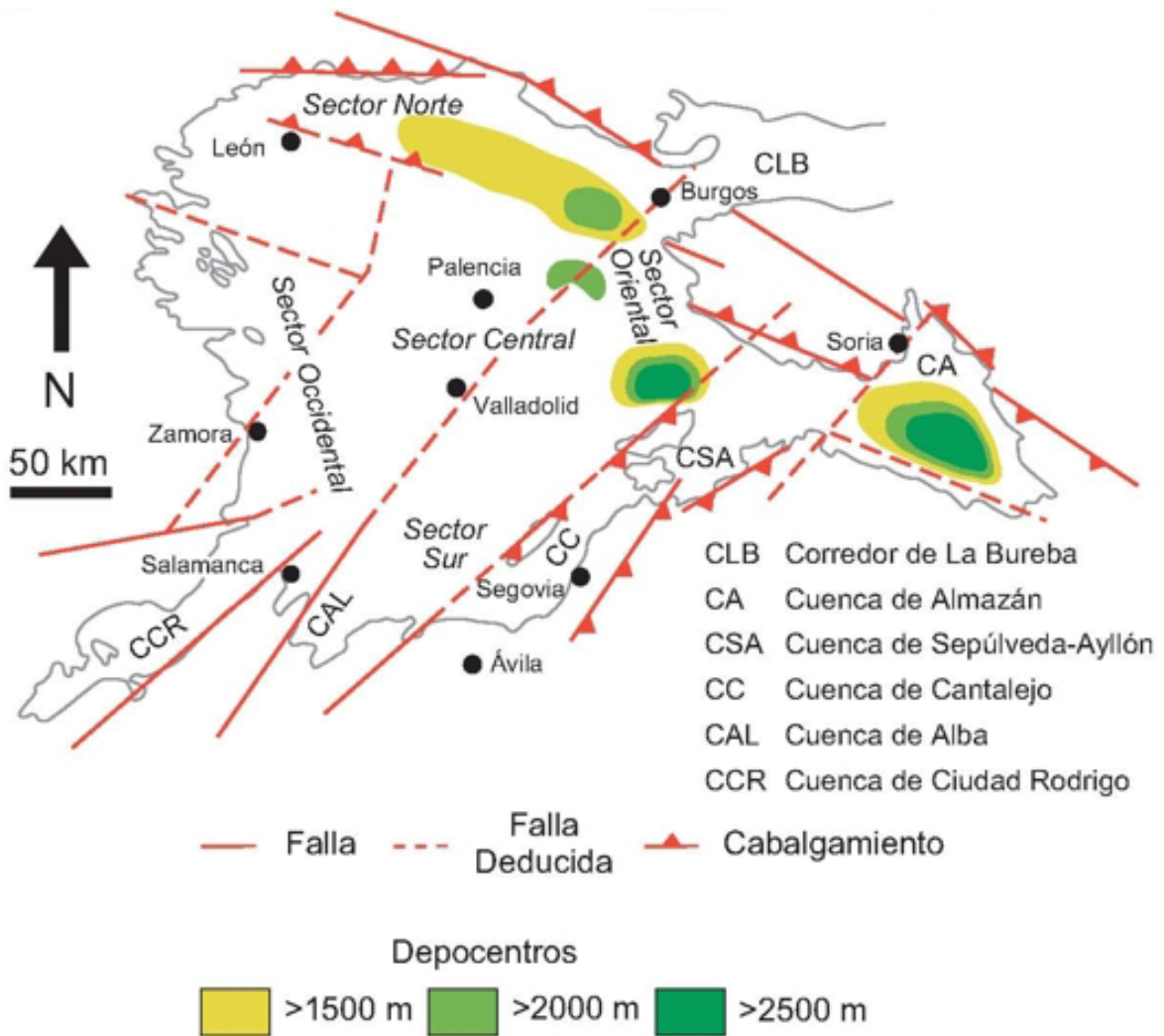


Fig.1.15 Situación de los sectores diferenciados y principales cuencas que configuran la Cuenca del Duero.-Alonso Gavilán y Armenteros (2004)

la respuesta a la convergencia de las placas ibérica y europea, a la colisión de la placa ibérica y la africana y al cambio de régimen tectónico. En el Mesozoico era extensional mientras que en el Terciario era compresional.

Las áreas fuente del Sector Occidental son las rocas metasedimentarias y granitoides precámbricos y paleozoicos del Domo de Tormes, anteriormente descritos.

En el registro sedimentario de la cuenca están reflejados cambios climáticos relacionados con:

1. El cambio de latitud de la Península Ibérica de los 30°N en el Cretácico a los 40°N en el Neógeno.
2. La creación de barreras montañosas a su alrededor.
3. El cambio de sentido de giro de la Península Ibérica de horario, durante la apertura del Golfo de Vizcaya, a antihorario cuando el Golfo de Vizcaya se transforma en un rift abortado.

Santesteban et al., (1991) dividieron los materiales del sector suroccidental de la cuenca del Duero, pertenecientes al Paleógeno, en cuatro unidades tectosedimentarias limitadas por discordancias: U.T.S. MC, U.T.S. P1, U.T.S. P2 y U.T.S. P3.

UTS.MC

Son materiales del tránsito entre el Mesozoico y el Cenozoico que forman una megasecuencia positiva. Está constituida por dos unidades, la unidad Siderolítica y la Unidad Silíceo.

Unidad Siderolítica.

La sedimentación se produjo bajo un clima tropical y en condiciones de inactividad tectónica. Registra el progresivo relleno de las paleotopografías creadas en la etapa de fracturación que afectó al zócalo (Santesteba et al., 1991).

Corrochano (1977) y posteriormente Bustillo y Martín Serrano (1980) trabajaron sobre estos sedimentos paleocenos de la Cuenca del Duero en la provincia de Zamora. Observaron que estos sedimentos proceden de la desmantelación y sedimentación de los productos de alteración de los materiales variscos. Concretamente, en Montamarta en la base de la unidad inferior comprobaron que, tanto la coloración como la naturaleza de la litología tienen fuertes semejanzas con la roca varisca subyacente. La roca madre de los sedimentos de la unidad superior son los horizontes más bajos del perfil laterítico y zonas de roca fresca. Estos autores comparan estos sedimentos con las “facies siderolíticas” del Eoceno en Europa, África y América

Según Siemcalsa (1997) la serie siderolítica está formada por facies de conglomerados, areniscas y lutitas moteadas de colores blancos, verdes y rojos. Estas facies tienen una

composición de cuarzo, principalmente, y en menor proporción feldespatos y micas, con una matriz arcillosa caolinítica, aunque en esta fracción pueden aparecer esmectitas. La cementación se puede deber a oxihidróxidos de hierro principalmente en la base, y hacia la mitad de la unidad por silicificaciones que, a veces, están acompañadas por alunita.

La sucesión comienza con depósitos conglomeráticos con tamaños de grano menores a medida subimos en la columna, con morfología canalizadas en las que la relación profundidad/anchura va disminuyendo. Hacia techo aparecen depósitos de llanura de inundación en forma de lentejones de limos bioturbados que pasan a ser niveles tabulares lateralmente persistentes (Santisteban et al., 1990).

Esta unidad se dispone discordante sobre las rocas metamórficas e inconforme sobre las rocas intrusivas, y fosiliza parte del manto de alteración. La base es muy irregular debido a la estructuración en horsts y grabens del zócalo. También influye en esta irregularidad el hecho de que la base del perfil de alteración que desmantela es una *superficie grabada* (Martín-Serrano, 1988).

Unidad Silícea.

La composición es siliciclásticas y el tamaño de grano oscila entre grava y arcilla. Las fracciones grava, arena y limo están compuestas principalmente por cuarzo, y menor proporción cuarcita y lidita mientras que el feldespato aparece como accesorio. La fracción arcillas es relativamente escasa y la caolinita es el mineral principal aunque pueden aparecer esmectita, illita y micas como accesorios. Esta unidad presenta una intensa cementación silícea, aunque también se pueden encontrar óxidos de hierro cementándola. Santisteban et al., (1991) describen esta unidad como una sucesión monótona, constituida por una alternancia de bancos tabulares de gravas con arenas y bancos tabulares de limoso-arcillosos con tendencia granodecreciente y estratocreciente.

La edad de los sedimentos que forman la U.T.S MC ha sido objeto de estudio para varios autores y no todos los resultados son coherentes entre sí. Los primeros datos en Jiménez (1970) dan una edad Preluteciense. Blanco et al., (1982), mediante datación radiométrica por el método K-Ar, en alunita presente a techo de esta unidad, obtuvo una edad entre 66 a 57 Ma. Estudios posteriores, Buscalioni y Martínez-Salanova (1990) dataron los restos de un dinosaurio fitófago que indica una edad Cretácico superior en el yacimiento de Armuña (Segovia). Armenteros et al., (2002) correlacionan esta serie con otros sedimentos próximos de edades que oscilan entre el Campaniense y el Maastrichtiense.

De los datos anteriores se puede deducir que la edad obtenida de la datación de la alunita corresponde a un proceso posterior a la sedimentación de esta unidad y posterior a la siguiente. Estudios recientes (Blanco et al., 2008) asocian la formación de la alunita y el ópalo con alternancia de periodos secos y húmedos que provocan principalmente cambios geoquímicos. Concretamente, el ópalo y la alunita se formarían al inicio de un periodo húmedo con bajo pH. En este mismo trabajo contemplan la posibilidad de que la alunita provenga de la oxidación de sulfatos de hierro en llanuras de inundación o precipitar como una evaporita, debido a la concentración en sulfato y ausencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} en las aguas subterráneas.

Bustillo y Martín Serrano (1980) consideraron un cambio en los ambientes sedimentarios, ya que las facies siderolíticas las asociaban a ambientes cálidos y húmedos, mientras que asocian a las silíceas con ambientes más áridos.

Las U.T.S. P1, P2 y P3, son megasecuencias negativas.

U.T.S. P1 “Arcósica Basal”

Es la unidad que recubre el yacimiento (Santisteban et al., 1991). Es la siguiente unidad, de composición arcósica o subarcósica, con tamaños de granos que oscilan entre grava y arcillas. Las fracciones grava, arena y limo están constituidas por cuarzo y feldespato y la fracción arcilla por mica, esmectita y caolinita. Presenta una megasecuencia grano y estratocreciente y una geometría cuneiforme que aumenta de espesor hacia el E y NE. (Santisteban et al., 1991). La coloración de esta unidad varía entre el verde-grisáceo hasta el blanco-gris con algunas intercalaciones de color ocre (principalmente en los sedimentos más finos). Cuando estos materiales aparecen relacionados con superficies morfológicas su color es rojo (I.G.M.E., 2000). Hacia techo son frecuentes las impregnaciones violáceas por óxidos de hierro de origen edáfico. También se pueden presentar cementaciones por sílice, o por carbonatos en cuyo caso se trata de una cementación tardía (Santisteban et al., 1991). Estos autores interpretan esta unidad como sistemas fluviales con parte de su enraizado en el zócalo y registra una evolución desde depósitos fluviales de alta sinuosidad hasta otros de baja sinuosidad. Jiménez (1974) consideró que estos sedimentos se habían depositado bajo unas condiciones tropicales-subtropicales.

En los materiales de la U.P.S. P1, en la provincia de Zamora, se encuentran restos de peces, quelónios y cocodrilos que indican una edad del Eoceno inferior (Román y Royo Gómez, (1922) y Jiménez, (1977 y 1982).

U.T.S. P2 “Detrítica Intermedia”

La unidad “Detrítica Intermedia” está separada de la U.T.P. P1 por un hiato sedimentario según Santisteban et al., (1991), y se dispone sobre esta discordante, formando un ángulo inferior a 8°. La edad de estos materiales está comprendida entre el Eoceno medio y el Oligoceno inferior. Esta unidad consiste en principalmente conglomerados junto con arenas y limos de naturaleza subarcósica y arcillas. Las fracciones de grava a limo están compuestas por cuarzo, cuarcita, feldespato (alterado y redondeado), lidita y fragmentos de pizarras y esquistos (muy escasos). La fracción arcilla está formada por micas, illita, clorita, esmectita y palygorskita. Hacia techo muestra rubefacciones. Presenta cementaciones dolomíticas y calcíticas hacia base y techo respectivamente, y se pueden observar silicificaciones tardías. Esta unidad forma una megasecuencia grano y estratocreciente y presenta unos depósitos de llanura de inundación mejor preservados. Durante la sedimentación de estos materiales la temperatura debía ser cálida y una estacionalidad cada vez más marcada hacia techo, sin llegar a una estación árida (I.G.M.E., 2000).

U.T.S. P3 “Arcósica Superior”

La unidad “Arcósica Superior” pertenece al Oligoceno. Estos sedimentos están muy influenciados por los corredores tectónicos donde se alojan, originando una geometría compleja. Su composición es arcósica o subarcósica, con un tamaño de grano que oscila entre grava y arcilla. Las fracciones de grava a limo están constituidas por cuarzo y feldespato principalmente y, en menor proporción, cuarcita, granito, lidita, pizarra y esquisto. La fracción arcillosa está compuesta por una mezcla de minerales heredados (micas, caolinita) y minerales neoformados (esmectita y palygorskita). El cemento es principalmente de naturaleza carbonatada. Esta unidad presenta una tendencia grano y estratocreciente organizada en cuerpos canalizados que se cortan unos a otros dando bancos de gran continuidad lateral limitados por cicatrices erosivas de orden mayor. Durante la sedimentación de esta UTS el clima presenta largos periodos de aridez con una corta estación húmeda pero con precipitaciones muy intensas. (I.G.M.E., 2000)

A modo resumen, la columna litológica de la zona del tiene cuatro partes, de muro a techo: granito (más o menos fresco), manto de alteración del granito varisco (zona explotable), depósitos sedimentarios correspondientes a facies siderolíticas de la U.T.S. P1 y, por último, ya en superficie, un suelo relativamente poco desarrollado.

1.2.5.3 Tectónica

El Domo de Tormes se configura a favor de los fenómenos plutono-metamórficos que acompañan al levantamiento de la cadena Varisca en la región. Está afectado por etapas de deformación frágil variscas, tardivariscas y alpinas. Antón, (2003) afirma que la región del Domo de Tormes ha estado sometida a deformación frágil con una intensidad de deformación de moderada a baja desde el Pérmico a la actualidad.

Para este estudio se van a tener en cuenta principalmente las deformaciones producidas durante la Orogenia Varisca y las posteriores.

Deformación Varisca

La deformación varisca es polifásica, lleva asociados metamorfismo y plutonismo, con tres fases principales de deformación y una cuarta D_4 de menor entidad y de carácter dúctil a dúctil-frágil.

Primera fase. (D_1)

Es una fase compresiva que origina pliegues de dirección NO-SE, con el plano axial subvertical y una longitud de onda kilométrica, acompañados de esquistosidad penetrativa subvertical S_1 de tipo “*slaty cleavage*”. Es muy frecuente que deformaciones posteriores originen una segunda esquistosidad que impida diferenciar en qué tipo de flanco D_1 nos encontramos (Díez Balda et al., 1990).

Segunda fase (D₂)

En algunos casos esta fase es una continuación de la deformación compresiva de la fase anterior generando cabalgamiento dúctiles y pliegues acostados, con dirección y vergencia comparables a los de la D₁, provocando un engrosamiento de la corteza hasta alcanzar el estado de inestabilidad gravitacional. Como respuesta a este engrosamiento cortical aparecen las estructuras extensionales como son las zonas de cizalla dúctil que desplazan el bloque de techo hacia el SE. (Siemcalsa, 1997). Para Díez Balda et al., (1990) esta segunda fase da lugar a zonas de cizalla dúctil horizontales de escala kilométrica provocando una deformación de distribución heterogénea que se superpuso a la ya existente. Se produjo una esquistosidad subhorizontal (S₂) que varía entre una débil crenulación a una esquistosidad según el metamorfismo.

Ares Yáñez et al., (1995) interpreta el desplazamiento del bloque de techo como un colapso extensional posterior al engrosamiento cortical resultante de la primera fase.

La deformación de la segunda fase en los granitos origina una reorientación de biotitas o bien una foliación que reorienta globalmente los componentes minerales de la roca.

Tercera fase (D₃)

Esta fase representa una nueva etapa compresiva que genera pliegues muy abiertos de dirección N100°E a N120°E, con plano axial subvertical y con una esquistosidad asociada de crenulación que afecta normalmente a la S₂ y excepcionalmente a la S₁. (Díez Balda et al., 1990)

Según Díez Balda et al., (1995) la fase D₃ pliega los flancos normales subhorizontales de la primera fase, las zonas de cizalla y cabalgamientos de la segunda fase, y las isogradas de metamorfismo.

Las cizallas subverticales que forman un sistema conjugado NO-SE/ENE-OSO para Díez Balda et al., (1990) son sincrónicas con la D₃, mientras que otros autores como Iglesias y Choukroune (1980) e Iglesias y Ribeiro (1981) las datan como tardifase III.

Las cizallas de Juzgado y Pereruela, que limitan al S y al N el Domo de Tormes, son los principales representantes de este episodio de cizallamiento.

Cuarta Fase (D₄)

Genera estructuras a escala macroscópica (pliegues hectométricos) y mesoscópica (pliegues suaves de escala métrica) originando cambios en la disposición y orientación de elementos estructurales anteriores. La orientación principal de estas estructuras es de N10°E a N30°E, aunque pueden variar. (Gil Toja et al., (1985). Aunque estos autores indican que esta fase es anterior a la intrusión de los granitoides tardivariscos y al desarrollo de la Zona de Cizalla de Juzgado Penalva do Castelo.

La cuarta fase de deformación origina cizallas subverticales de dirección N-S, NNE-SSO desarrollan de forma local pliegues de eje vertical y desplazan a pliegues de generaciones

anteriores. Esta deformación genera otras estructuras menores de carácter dúctil y frágil-dúctil que son kink bands, pliegues asimétricos y schlierens. (Antón, 2003).

Deformación Tardivarisca

Deformaciones tardías o tardivariscas son los nombres empleados por autores como García Figuerola et al., (1992) o Arenas Yáñez et al., (1995), que han englobado las estructuras con evidencias de ser posteriores a las etapas variscas anteriormente descritas. Díez Balda et al., (1990) emplea el término “otras deformaciones” para explicar que las grandes estructuras generadas en la tercera fase de deformación hayan sido localmente reorientadas a direcciones anómalas. También engloba como consecuencia de estas “otras deformaciones” la presencia en la región de numerosas fallas de dirección N80°E subverticales.

Capote et al., (1987) diferencian dos tipos de deformaciones dentro de esta etapa tardivarisca. La primera es una fase de distensión uniaxial, que pasa a tectónica de tipo de desgarre, que afectan a las rocas de una manera dúctil. Originando zonas de cizalla dúctiles de dirección E-O y posteriormente desgarres con dirección de compresión N100°E y, por último, provoca el movimiento de fallas de dirección N70-110°E. El emplazamiento de los macizos graníticos más tardíos sería coetáneos con esta primera fase de deformación tardivarisca. Y la otra etapa más tardía de deformación es netamente frágil, pasando, desde desgarres con una dirección de compresión N50°E, hasta distensión radial y moviendo fallas de direcciones N20°E-N30°E y N70°E-N90°E.

El estudio más detallado del análisis de la fracturación en la región del Domo de Tormes lo realiza Antón, (2003), definiendo tres campos de paleoesfuerzos con direcciones de máxima compresión horizontal E-W, NE-SW y N-S. El campo de paleoesfuerzos E-W coincide con la últimas etapas de deformación Varisca, es compatible con las fallas de dirección entre N70°E y N150°E y la edad obtenida por esta autora para este campo de esfuerzos es de 210 ± 11 Ma. El campo de paleoesfuerzos NE-SW es coherente con fallas con un amplio rango de orientaciones de NNW a E-W si son de tipo normal, si son de desgarre NNW-NE, si son dexas o EW a NE si son senestras. El campo de paleoesfuerzos N-S explica las fallas dexas de dirección NW-SE y las senestras de dirección NE-SW.

Deformación reciente

Diversos autores como Antón, (2003), Antón y de Vicente, (2006) y de Vicente, et al., (2007) han realizado estudios sobre la actividad sísmica, comprobando que el Domo de Tormes es una región sísmicamente activa y poniendo de manifiesto la existencia de tectónica actual.

Antón y de Vicente, (2006) comprueban que la mayor parte de los epicentros de los 72 sismos registrados entre el año 944 y el 31 de enero de 2003 en el Domo de Tormes se localizan en dos zonas: al NE de Almeida y al SE de Zamora, como se muestra en la Fig.1.16. Dichos autores reconocen dos “crisis sísmicas” en la zona, una en el año 2001 en la que suceden 9 sismos y otra en Enero de 2003 en la que se producen 29 sismos. Las magnitudes extremas son 5.2 y 1.8 mientras que el 87% de los sismos presentan una magnitud entre 2 y

3.5. La mayor parte de los eventos ocurren a una profundidad inferior a 15 Km afectando sólo a la parte superior de la corteza, característica propia de sismicidad de intraplaca en zonas continentales.

La orientación de máxima compresión horizontal es N-S y ha sido obtenida a partir del cálculo de los mecanismos focales de dos de los sismos ocurridos al NE de Almeida. Ambos son de desgarre e indican la actividad con orientaciones N187°E y N192°E, con sentido de movimiento sinestroso (Fig.1.17) Según estos datos las grandes estructuras NE-SW también se podrían considerar potencialmente activas. (Antón y de Vicente, 2006).

Un dato muy importante para este estudio es que los epicentros de los sismos registrados entre el año 944 y el 31 de enero de 2003, obtenidos del Catalogo de Sismos Próximos del Instituto Geográfico Nacional (IGN), se pueden agrupar en dos zonas una al

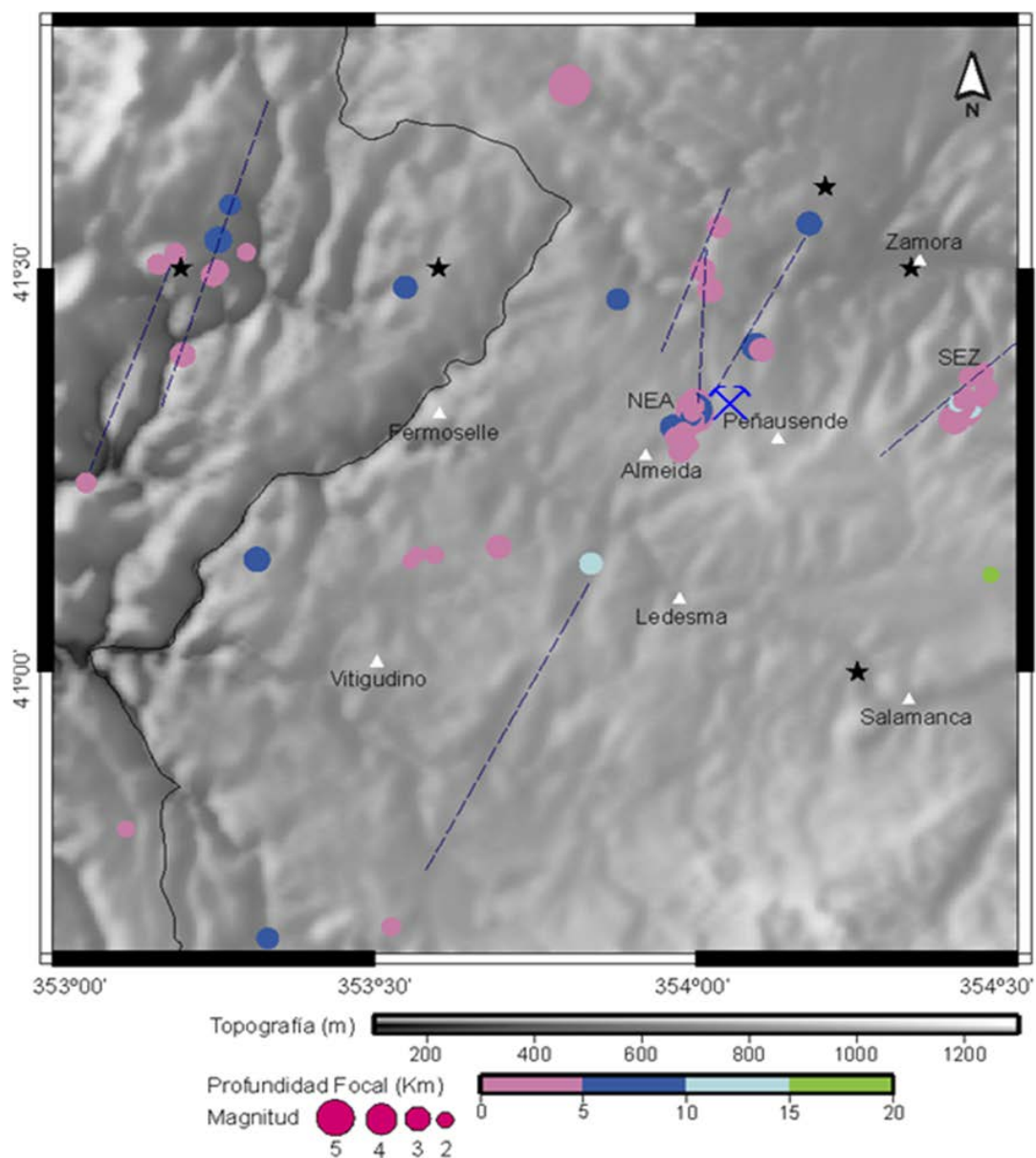


Fig.1.16 Mapa de distribución epicentral de Antón, L. (2003), con el yacimiento localizado. Las estrellas representan los terremotos históricos y los círculos los instrumentales. Las líneas discontinuas representan algunos lineamientos estructurales coherentes con la distribución de epicentros.

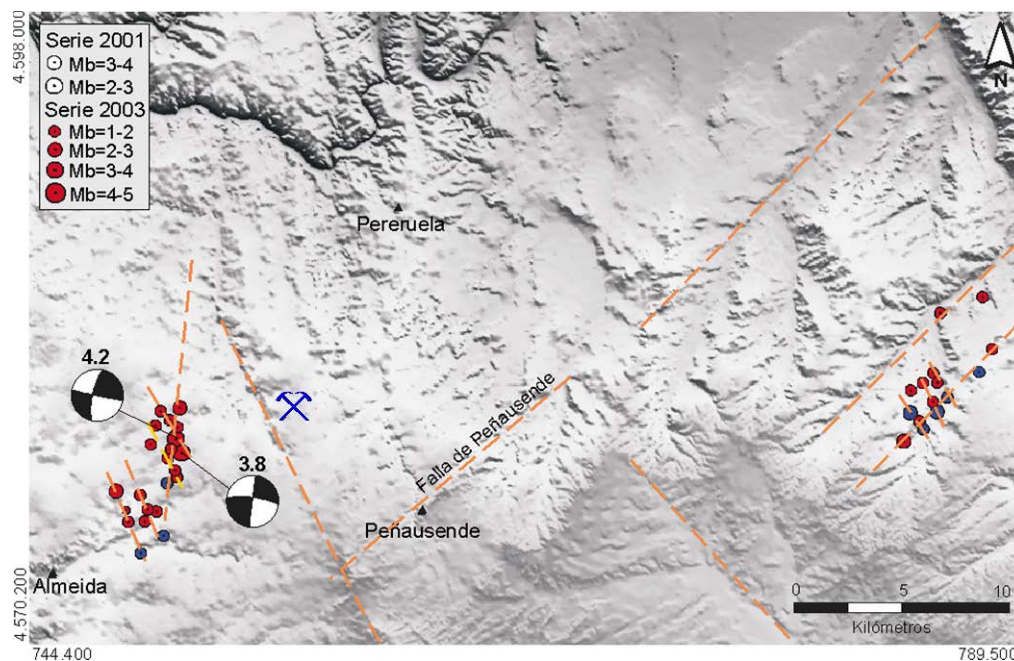


Fig.1.17 Situación de los terremotos correspondientes a las Series 2001 y 2003. Mecanismos focales dedos de los terremotos ocurridos el 12 y 23 de enero de 2003. Las líneas discontinuas representan fallas y/o lineamientos estructurales y posibles alineaciones de terremotos. (Antón, 2003).

NE de Almeida y otra al SE de Zamora. (Antón y de Vicente, 2006), situándose los epicentros muy próximos al yacimiento.

De Vicente et al., (2007) amplían los estudios anteriores tanto en tiempo, hasta el 27 de enero de 2005, como en espacio, ya que se refieren a todo el sistema central español (Fig.1.18). Según este estudio en el SW de la cuenca del Duero, entre Enero del 2003 y el 27 de enero de 2005 se produjeron 99 terremotos y consideran que el sistema de fallas de Vilarica-Braganza es moderadamente activo dentro de la cuenca del Duero, desde la costa Atlántica hasta la longitud de Zamora.

Según datos obtenidos del Instituto Geográfico Nacional desde 2005 hasta el 25 de Abril de 2011, en latitudes comprendidas entre 40° y 42°N y en longitudes comprendidas entre 7° y 4.5°W se han registrado 55 terremotos, con magnitudes inferiores a 3. La proyección de los epicentros se muestra en la Fig.1.19, así como la localización del yacimiento de Tamame de Sayago. El sismo con mayor magnitud 2.7 y una intensidad de II, se produjo en el año 2005 al SE de la localidad de Carbellino, Zamora, es el terremoto más próximo al yacimiento, en dirección SW, si bien otro sismo en 2010 tuvo una magnitud ligeramente inferior (2.6) pero la intensidad fue de III, registrándose el epicentro en la localidad zamorana de Villalcampo. La magnitud media de los sismos registrados entre el 2005 y 2012 es de 1.7, la mayor concentración espacial es al oeste de Muelas del Pan en la provincia de Zamora.

En el Anexo 1 están recogidos los datos de los terremotos registrados entre el 27 de Enero de 2005 (fecha en la que finaliza el estudio de Vicente et al., 2007) y el 25 de Abril de 2012, obtenidos de la página del Instituto Geográfico Nacional (www.ign.es). El primer sismo registrado en el 2005 ocurrió en el mes de Abril, no se registró ningún terremoto entre el 1 y el 27 de Enero de 2005. En esta tabla se puede comprobar que los eventos sísmicos ocurren generalmente a profundidades inferiores a los 15 km, como ya habían observado para los terremotos anteriores, Antón (2003) y Antón y de Vicente (2006).

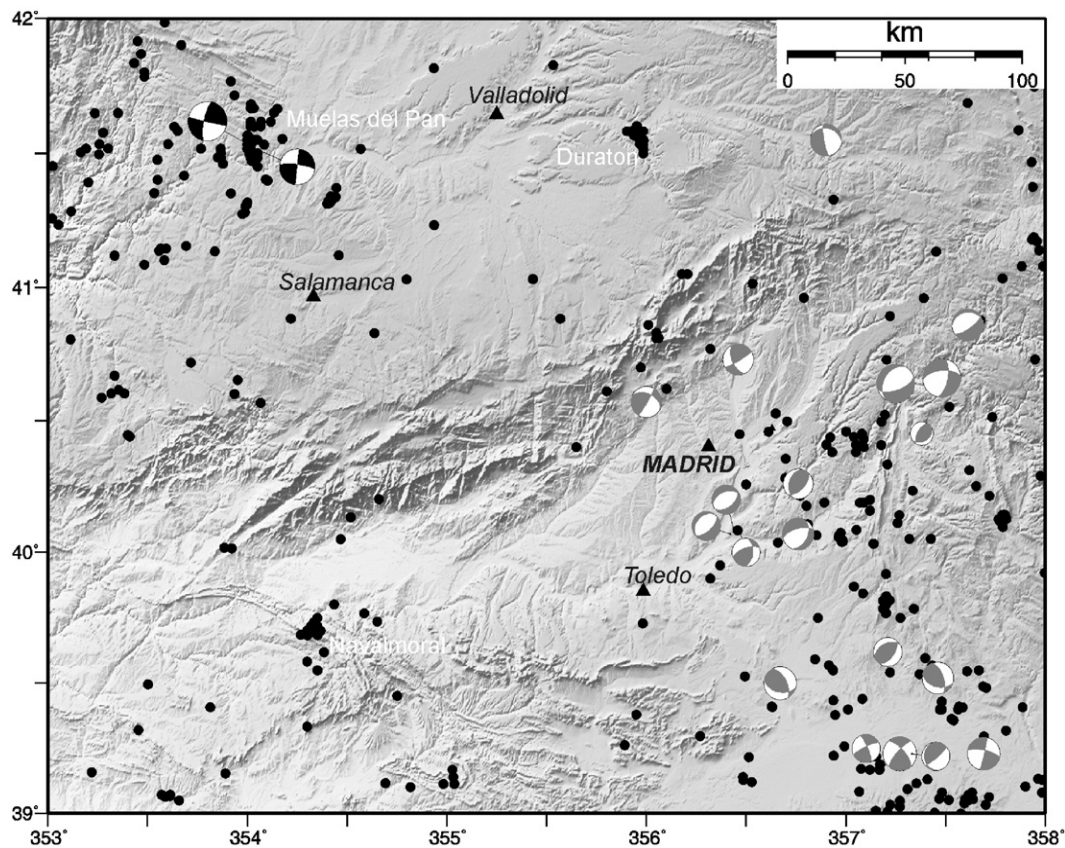


Fig.1.18 Mapa de distribución de terremotos entre 1961 y 2005 y mecanismos focales en el centro de la península Ibérica. (De Vicente et al., 2007).

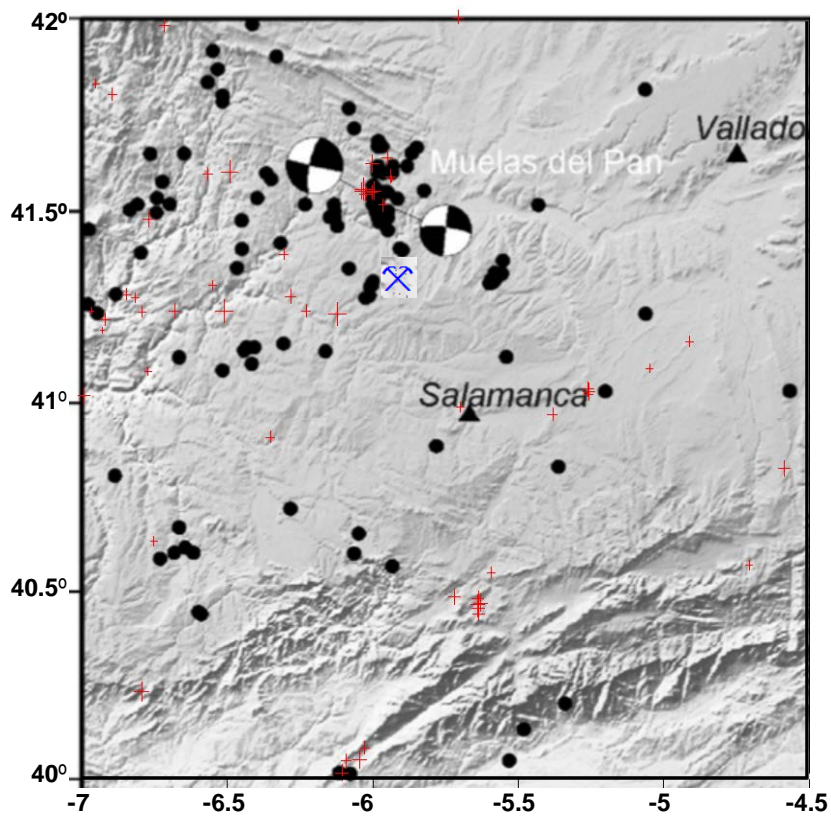


Fig.1.19 Detalle del mapa anterior (De Vicente 2007) con la distribución de los epicentros de los terremotos, en rojo, ocurridos entre el 27 de Enero de 2005 y el 25 de Abril de 2012.

1.2.6 ESTUDIOS PREVIOS DEL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO.

Son muy pocos los trabajos publicados sobre este yacimiento desde el punto de vista geológico. El primer trabajo que se ha encontrado es de Arzarate (1988) quien hace público el descubrimiento de los yacimientos de Tamame, Peñausende y Pereruela y los describe como productos de la caolinización supergénica de granitos variscos peniplanizados, no obstante, sugiere que antes de la alteración meteórica se produjeron fenómenos deutéricos que facilitaron la posterior caolinización. Según este autor esta alteración no tuvo lugar de forma generalizada, sino sólo en aquellos entornos que previamente habían adquirido, por procesos preparatorios, en sentido ascendente, esa alterabilidad potencial. Además la proximidad de las zonas caolinizadas al techo de la intrusión (comprobado por los relictos de esquistos micáceos englutidos que encontraron), donde los procesos de albitización habían tenido previamente un desarrollo mayor, y la coincidencia espacial de los yacimientos con zonas del granito singularmente fracturadas, atestiguan la participación preparatoria de fenómenos deutéricos en el desarrollo posterior de las áreas caolinizadas. Este autor también indica que estos depósitos paleógenos se han preservado gracias a la tectónica de bloques alpina que reactivó la intensa red de fracturación (N-S, a NE-SW).

Arzarate (1988) realizó los primeros estudios de caracterización mineralógica de este yacimiento, así como estudios granulométricos y análisis químico de las fracciones granulométricas más caoliníferas y estimó la reserva del yacimiento en 30Mt. La mineralogía encontrada en roca total fue fundamentalmente caolinita, acompañada, de cuarzo- α , moscovita, algún relikto de feldespato potásico y parcial de las micas, en las que apreciaron varias etapas de transformación, en las que observaron desde retazos pseudomórficos semicaolinizados hasta productos caolínicos criptocristalinos totalmente modificados. Los resultados del estudio granulométrico fueron los siguientes: el 20 % pertenece a una fracción mayor de 1000 μm , el 29 % del material está comprendido entre 90 y 1000 μm y el 51 % corresponde a la fracción inferior a 90 μm . Los resultados de los análisis químicos por fracciones que este autor obtuvo se muestran en la Tabla.1.4.

La potencia media del intervalo caolinizados es de aproximadamente 4.4 m, aunque pueden alcanzar localmente los 23.4 m, y el recubrimiento estéril suprayacente tiene un espesor promedio de alrededor de 5 m (Arzarate 1988). El ratio medio de m^3 estéril/t mineral caolinífero es próximo al 1.5.

Siemcalsa (1997) y Blanco (2005) corroboran el origen meteórico de la caolinización. Siemcalsa (1997) estimaron las reservas del yacimiento en algo más de 37Mt, cifra ligeramente superior a la propuesta por Arzarate (1988).

Los materiales del yacimiento han sido estudiados desde el punto de vista de sus propiedades físico-químicas por diversos autores:

Suárez et al., (1995) estudian las propiedades de las bentonitas destacando su baja superficie específica (menos de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), y su elevada capacidad de cambio de cationes (111 mequiv/100g), además de clasificarlas como montmorillonitas. El análisis térmico realizado por estos autores indica una pérdida del 18% del peso al calentar la muestra a 900°C . Estos

Tabla.1.4 Análisis químicos según fracciones de Azarate 1988.

	<63µm y >20µm	<20µm y >5µm	<5µm
SiO₂	49.2	46.8	46.8
Al₂O₃	29.1	29.3	29.7
Fe₂O₃	1.8	1.9	1.9
CaO	0.83	2.4	2.2
MgO	1.3	1.3	1.3
SO₃	0.01	0.12	0.12
K₂O	1.4	1	0.86
Na₂O	0.02	0.06	0.05
TiO₂	0.39	0.36	0.35
P₂O₅	0.11	0.1	0.12
Pérdidas al fuego	14.7	15.6	15.5
BaO	0.2	0.2	0.2
ZrO	0.2	0.2	0.2
PbO	0.2	0.2	0.2
SrO	0.2	0.2	0.2
Cu + Zn	0.3	0.3	0.4
Total	99.96	100.04	100.1

autores proponen la industria de la decoloración (vinos, aceites, detergente, etc.) como posible mercado para las bentonitas de este yacimiento.

Flores-González et al., (1995) realizan tratamientos de activación de la bentonita, tanto ácidos como térmicos. Mediante el tratamiento térmico, los materiales no manifiestan variaciones importantes en las isoterms de adsorción-desorción, mientras que en el caso del tratamiento ácido obtienen materiales con mayor superficie ($196 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Con respecto al estudio de las propiedades físico-químicas de la caolinita y de los tratamientos de activación y síntesis de otros materiales a partir de esta son de destacar los estudios realizados por Belver et al., (2002) y Belver (2004). Estos autores activaron la caolinita de Tamame de Sayago, en primer lugar con un tratamiento térmico, transformando la caolinita en metacaolinita y posteriormente bajo condiciones ácidas y alcalinas, obteniendo materiales con mayor superficie y aptos como soporte para catalizadores en el caso del tratamiento ácido y del alcalino obtuvieron zeolitas K-F. Belver y Vicente (2008) Mediante un lixiviado ácido de caolinita previamente calcinada y transformada a metacaolinita obtuvieron un gel de sílice poroso.

1.2.7 TRATAMIENTO DE LOS MATERIALES REALIZADO EN EL YACIMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES DE TAMAME DE SAYAGO.

La primera etapa de tratamiento de los materiales comienza en la misma cantera, antes de su extracción el material se analiza y se clasifica según su composición teniendo en cuenta la relación caolinita/esmectita presente. La clasificación se traduce en unas marcas en los frentes de cantera (Fig.1.20).

Una vez clasificados, se realiza la extracción y transporte de los mismos hasta la cercana planta de tratamiento, donde se distribuyen en diferentes acopios, dependiendo de su clasificación. El proceso de tratamiento propiamente dicho consta de varias partes y su complejidad depende del uso final del producto; simplemente mezclando y triturando los materiales se obtienen fórmulas muy homogéneas, útiles para su uso en la fabricación de cerámica estructural.

Los procesos de separación son físicos, por vía húmeda, aprovechando las diferencias de densidad, tamaño y forma de grano de los minerales. Para productos más refinados y diferenciados como caolines, arcillas caolinítico-esmectíticas, micas y cuarzos el proceso varía, si bien la parte inicial del mismo es común (triturado y homogeneización). El proceso se inicia en la planta lavadora, donde los materiales granulados pasan de un tromel desenlodador, que separa los estériles, a los tornillos preparadores, en los que se separan el cuarzo de las arcillas y las micas para seguir procesos diferentes. El cuarzo se hidroclasifica, para después ser almacenado en silos. Las micas y las arcillas se separan en los ciclones.

Las micas pasan de los ciclones a espirales, y posteriormente a un filtro prensa donde se les extrae gran parte del agua, de aquí se transportan a un silo pulmón y de este a un secadero. Por últimos pasan por una criba clasificadora pudiendo finalmente ser micronizadas.

Las arcillas se introducen de nuevo en ciclones y vibrotamices, en tanque espesadores y de aquí se llevan a filtros prensa para retirar la mayor parte del agua. Las tortas de arcilla que se sacan de los filtros van a una extrusora que genera cilindros de ~1cm de diámetro. Este puede ser el producto final o bien ser molido en un molino de martillos para obtener la arcilla pulverizada.



Fig.1.20 Marcas en un frente de cantera clasificando los materiales en función de la relación caolinita/esmectita.

1.3 OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis doctoral consiste en el estudio del yacimiento de arcillas especiales situado en la localidad zamorana de Tamame de Sayago, desde tres enfoques diferentes: la génesis del yacimiento, la caracterización mineralógica detallada de las arcillas especiales objeto de la explotación (caolinita y esmectita) y, por último, el estudio de las propiedades físico-químicas y de aplicación de estos minerales.

Para llegar a entender la génesis del yacimiento es necesario conocer la distribución espacial de los distintos minerales mayoritarios del yacimiento y con especial interés las variaciones de los contenidos en esmectita y caolinita, las variaciones geoquímicas en diferentes zonas del yacimiento, las relaciones texturales entre los distintos minerales, así como las posibles relaciones entre la distribución de los minerales arcillosos y las características geológicas tanto del yacimiento como del entorno (red de fracturas, rasgos geomorfológicos, etc...). En definitiva, se pretenden estudiar los procesos o mecanismos que han originado el yacimiento y, en especial, explicar la presencia de importantes cantidades de esmectitas en un granito meteorizado.

Se pretende realizar una exhaustiva caracterización mineralógica de la caolinita y de las esmectitas, que son los minerales más abundantes del yacimiento y el objeto de la explotación, así como de otros minerales presentes en el yacimiento que pueden aportar datos de especial interés en relación con los procesos que han ocurrido a lo largo del tiempo. Este estudio mineralógico se centrará principalmente en la cristalografía de los citados minerales.

En el yacimiento de Tamame de Sayago se extraen dos de los principales tipos de arcillas especiales: caolín y bentonitas. Teniendo en cuenta que los dos tipos de arcillas extraídas tienen campos de aplicación muy diferentes, se hará un estudio de las propiedades físico-químicas y de aplicación de las mismas basado en los dos grandes sectores industriales a los que se destinan: cerámica y absorbentes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las técnicas empleadas para el estudio, además del trabajo de gabinete para el tratamiento de los datos, se puede agrupar en: trabajo de campo y trabajo de laboratorio.

Los materiales objeto de estudio en este trabajo han sido recogidos del propio yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago (Zamora), un pequeño número de muestras proceden de indicios próximos al yacimiento y además se han podido analizar 12 productos comerciales y testificar 5 sondeos de los que se han estudiado 23 muestras. Tanto los productos comerciales como los sondeos han sido proporcionados por la empresa encargada de la explotación. Todos los materiales que han sido estudiados, están brevemente descritos en el Anexo 2.

2.1 TRABAJO DE CAMPO

En el yacimiento de Arcillas Especiales de Tamame de Sayago actualmente hay abiertos cuatro frentes de cantera. En la ortofoto de la Fig.2.1. se pueden observar tres frentes de cantera y se ha marcado el contorno de una nueva cantera, llamada Roderica N, que la empresa comenzó a explotar durante el verano del 2008.



Fig.2.1 Ortofoto del yacimiento de Tamame de Sayago, obtenida del visor SigPac en 2011, en la que se le ha dibujado el contorno de la nueva cantera, representado con un asterisco azul.

Aunque se ha trabajado en las 4 canteras, la mayor parte de las observaciones de campo se realizaron en el área de Roderica-Navalacruz, siguiendo los frentes de cantera de la explotación de manera continuada desde el verano de 2006. El trabajo de campo ha consistido en la observación de los frentes, medida de direcciones de planos y recogida de muestras. Además de la recogida de muestras, durante el trabajo de campo se tomaron imágenes de los diferentes frentes, así como de detalle de zonas de especial interés para el estudio. También se realizaron medidas de dirección y buzamiento de planos de fractura y filones observados, para poder obtener un estudio estadístico de los mismos, así como, en el caso de los filones, comprobar posibles relaciones entre la mineralogía y la dirección de estos.

El avance constante de la explotación facilita, por un lado, la interpretación del trabajo de campo, debido a los numerosos frentes que a lo largo del estudio se han podido observar. Pero, a la vez, implica la destrucción de los antiguos frentes y, por tanto, impide realizar nuevas observaciones en los mismos.

A continuación se describen las características de las diferentes canteras estudiadas.

2.1.1 CANTERA DE NAVALACRUZ

De la cantera de Navalacruz se han analizado un total de 111 muestras, la localización de las mismas se indica en los mapas de las Fig.2.2 y Fig.2.3. De estas 111 muestras 46 son fragmentos representativos del granito alterado, 44 proceden de filones, 7 de nódulos y 9 de materiales terciarios de la cobertera. También están incluidas en las 111 muestras, las zonas que han sido separadas manualmente al observar zonas con cambio de textura, que en el caso de la Nav5nd corresponde a un nódulo incluido en la muestra Nav5, en el caso de las muestras Nav5Nd, Nav29fi y Nav33fi se separaron dos pequeñas venas, y la muestra Nav9 se dividió en dos zonas según su color amarillo-anaranjado (Nav9ama) o blanco (Nav9bla) (ver el Anexo 2).

El muestreo, por norma general, no se ha realizado de forma sistemática, debido a la heterogeneidad de los frentes de cantera. En zonas de la cantera de aspecto homogéneo se han recogido menor número de muestras que en zonas heterogéneas en las que la textura de las rocas varía en espacios muy pequeños y se encuentran numerosos filones. Se hicieron dos excepciones a este muestreo asistemático con una serie de muestras que comprenden de la Nav1 a la Nav38, localizadas, al igual que la serie siguiente, en el mapa de la Fig.2.2. La otra serie corresponde a los materiales terciarios situados en el mismo frente, pero como es lógico en bancos superiores. La serie de la Nav1 a la Nav38 son en total 51 muestras, incluyendo 27 representativas, 18 de filones, 1 nódulo y 4 fueron separadas manualmente y se han descrito en el párrafo anterior. Esta serie se recogió del frente SW del 2006 de Navalacruz, aproximadamente en la misma horizontal con una separación máxima de 2 m, si se observaba un cambio en la textura de la roca se muestreaba con menos separación. La serie del Terciario se recogió de este mismo frente siguiendo dos horizontales. Las muestras cuyo nombre comienzan con la misma letra (sólo en el caso de los materiales terciarios) corresponden a una misma vertical y el número que precede a la letra indica la horizontal en la que están tomadas, puede ser 1 si se recogió 1 m por debajo del suelo o 2 si estaba 2 m por debajo del suelo. La separación entre las muestras en la misma horizontal oscila entre 30 y 36 m. H3 y H4

corresponden a la misma vertical que H1 y H2 pero del banco inferior, y se tomaron para comprobar que en este banco el material sigue siendo el mismo.

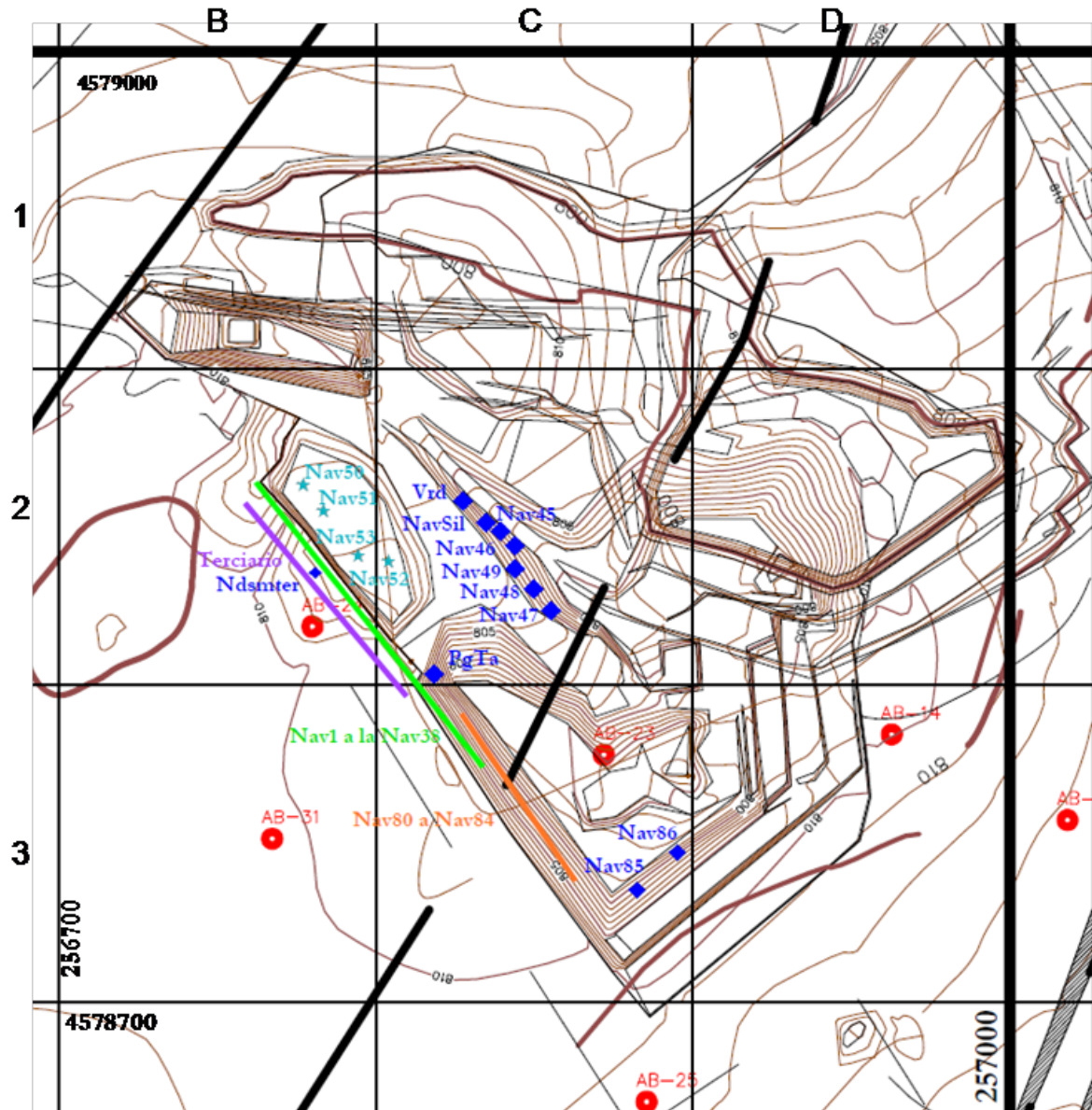


Fig.2.2 Localización de muestras en la cantera de Navalacruz, sobre un mapa topográfico realizado por la empresa a finales del año 2006.

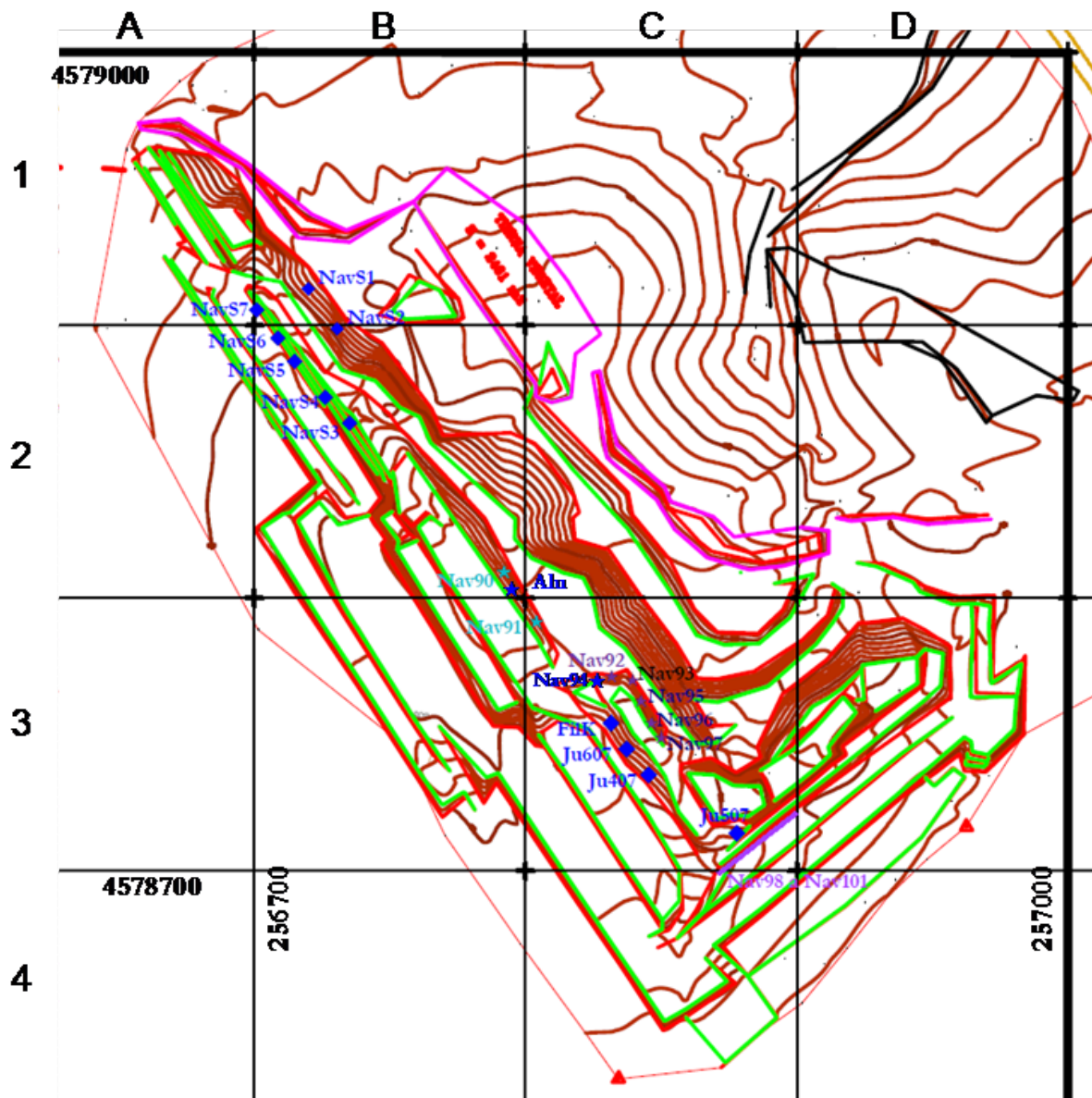


Fig.2.3 Localización de muestras en la cantera de Navalacruz, sobre un mapa topográfico realizado por la empresa a finales del año 2010.

2.1.2 CANTERA DE RODERICA

En la cantera de Roderica se han recogido y analizado un total de 39 muestras correspondientes a rocas representativas de frente de cantera (14), filones (11, de los cuales 6 están orientados), nódulos incluidos en el granito alterado (4), nódulos incluidos en los materiales terciarios (4) y otras procedentes de la separación manual después del estudio de detalle. Dos de estas corresponden a pequeñas venas observadas en la muestra Rd41 (Rd41fi1 y Rd41fi2) y el resto corresponden a diferentes zonas de los nódulos NdSmRd, M3 y M9 (Enndsm, M3a, M3b, M3c y M9r). Se incluyen más datos sobre todas estas muestras en el Anexo 2.

La localización exacta de estas muestras se puede observar en los mapas topográficos de las figuras Fig.2.4 y Fig.2.5 correspondientes a la cantera de Roderica a finales del 2006 y del 2010 respectivamente.

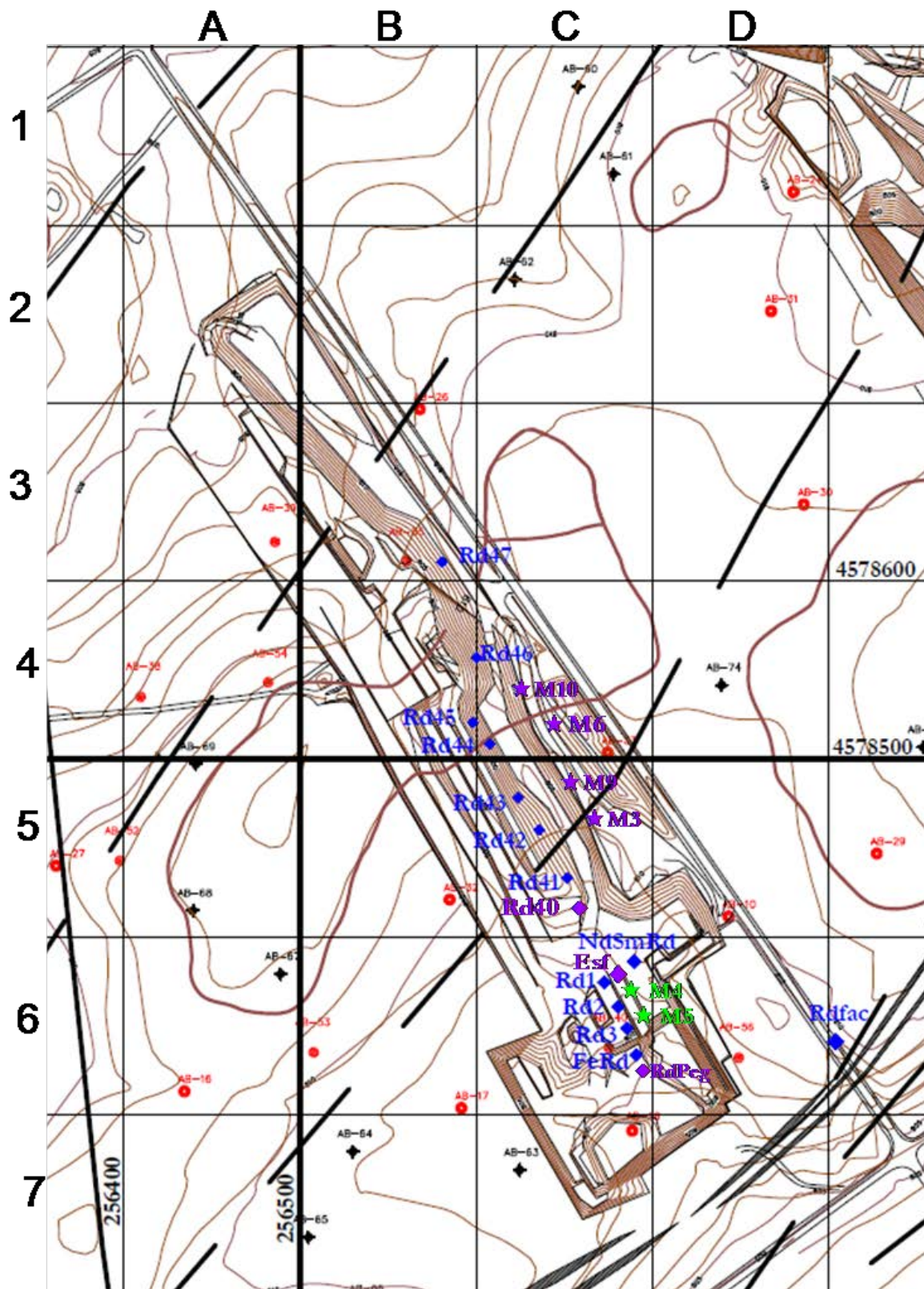


Fig.2.4 Localización de muestras en la cantera de Roderica, sobre un mapa topográfico realizado por la empresa a finales del año 2006.

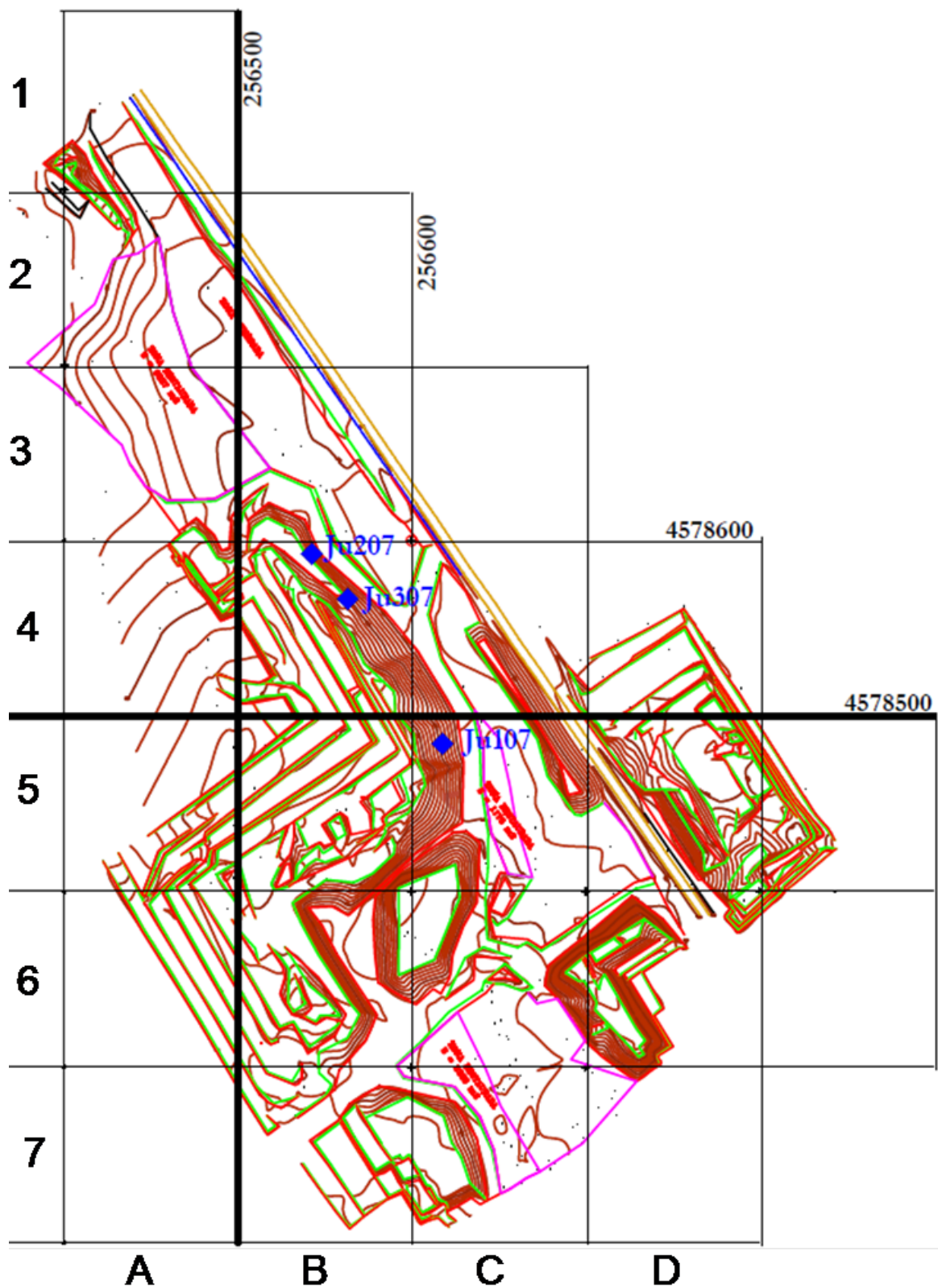


Fig.2.5 Localización de muestras en la cantera de Roderica, sobre un mapa topográfico realizado por la empresa a finales del 2010.

2.1.3 CANTERA DE RODERICA N

La explotación de la cantera de Roderica N comenzó durante la temporada (primavera verano) del año 2008. Desde entonces es la cantera más activa debido a los intereses comerciales de la empresa.

Se han recogido y analizado un total de 32 muestras de las cuales 12 son de rocas representativas, 13 son de filones y 7 nódulos, todas ellas están detalladas en el Anexo 2.

Estas muestras se han localizado en diferentes frentes de la cantera de Roderica N, sobre el mapa topográfico realizado a finales del 2010 y proporcionado por la empresa (Fig.2.6).

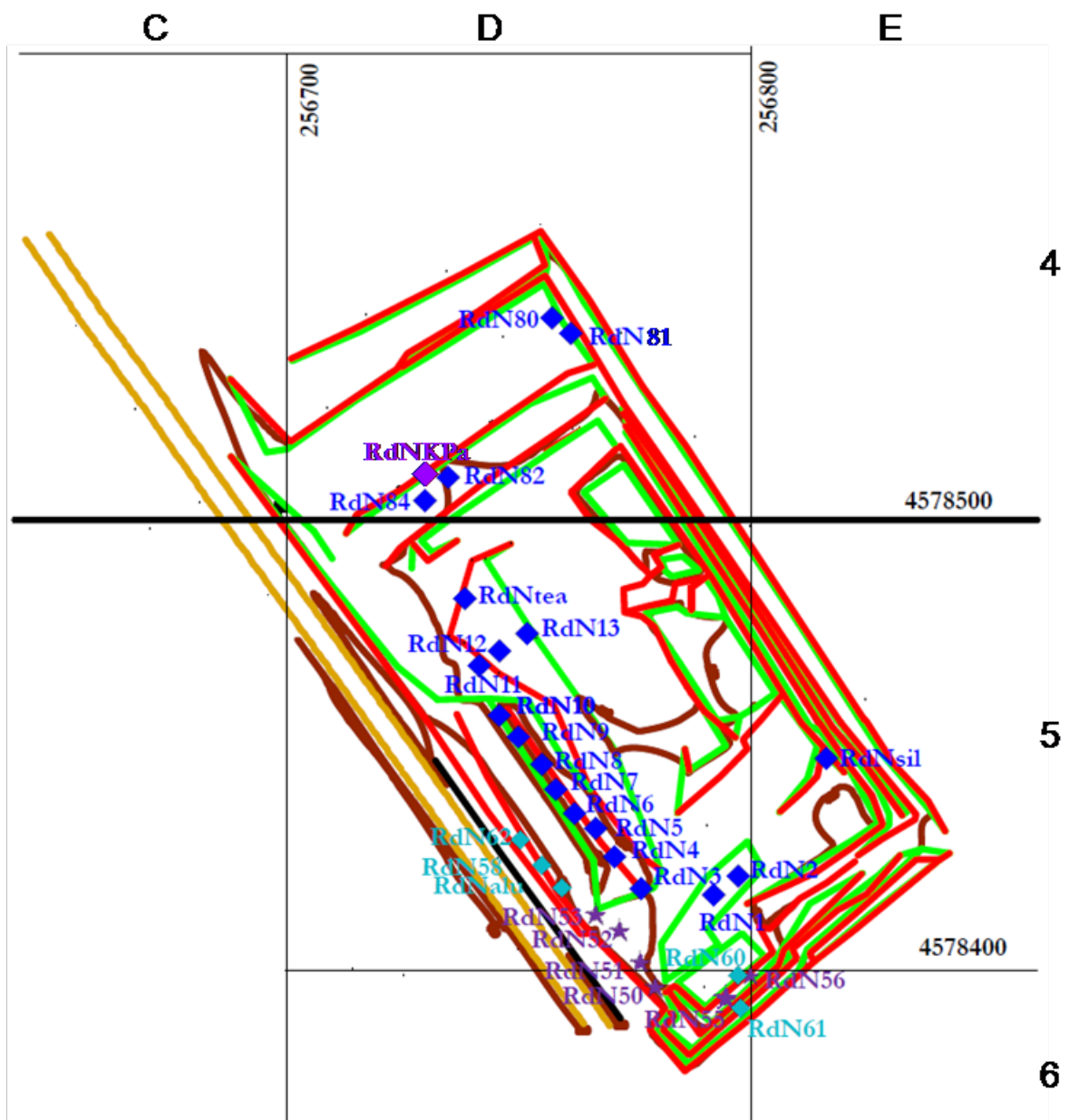


Fig.2.6 Localización de muestras en la cantera de Roderica N, sobre un mapa topográfico realizado por la empresa a finales del año 2010.

2.1.4 CANTERA DE CARBONERAS

La cantera de Carboneras está situada al S del yacimiento y no se ha explotado durante los años que ha durado este estudio, por eso se muestra un único mapa topográfico (Fig.2.7). Las muestras de filones orientados no están situadas en el mapa.

Se han analizado un total de 23 muestras procedentes de la cantera de Carboneras, 2 son rocas representativas del frente de cantera, 13 proceden de filones (y de 11 de ellos se conoce la orientación), 4 nódulos y de la muestra Crb1 se ha dividido manualmente en 4 zonas según sea el color predominante ocre (Crb1o), verde (Crb1v), blanco (Crb1b) o rosa Crb1r. Todas estas muestras se relacionan en el Anexo 2.

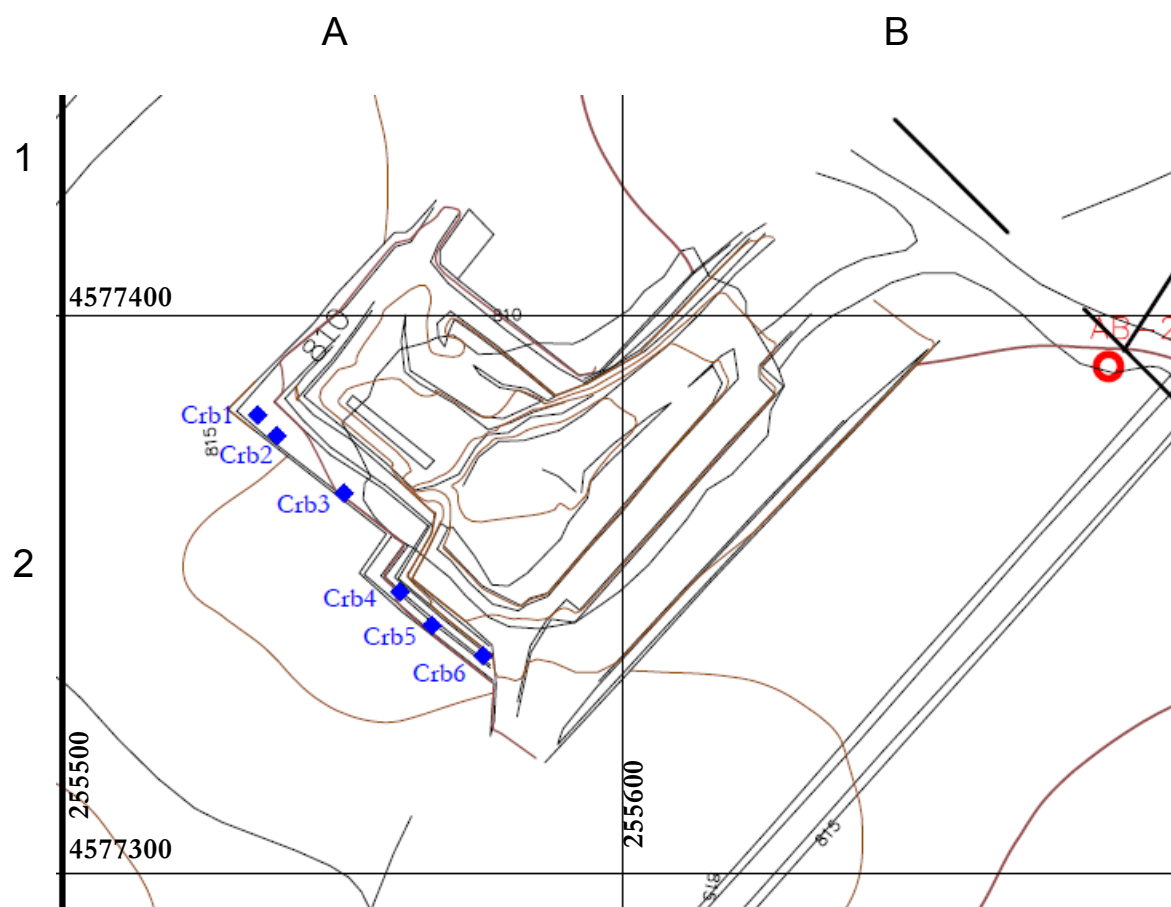


Fig.2.7 Localización de muestras en la cantera de Carboneras, sobre el mapa topográfico realizado por la empresa a finales del año 2006.

2.1.5 LOCALIDADES PRÓXIMAS AL YACIMIENTO

También se muestrearon los indicios de caolinita próximos al yacimiento en las localidades de Pererucla y Peñausende, así como materiales terciarios del Balneario próximo a la localidad de Almeida de Sayago. Estos materiales terciarios del balneario (TrBl), fueron analizados por su gran similitud con los materiales bentoníticos masivos del yacimiento de

Tamame de Sayago. Fueron facilitados por el dueño del balneario ya que proceden de un sondeo.

De las muestras cogidas en Pereruela 8 pertenecen al depósito de caolín denominado Las Barreras, Es un granito alterado, (se denominan Lbr y a continuación un número) y otra proviene del terciario (TerPr) que se emplea, junto con las arcillas procedentes del granito alterado, para la fabricación de las cerámicas.

La muestra tomada del indicio de Peñausende se denominó Cur. Esta muestra así como las anteriormente citadas están relacionadas junto con una breve descripción en el Anexo 2.

La situación de estas muestras y el yacimiento de Tamame de Sayago, se pueden observar en el mapa de la Fig.2.8.

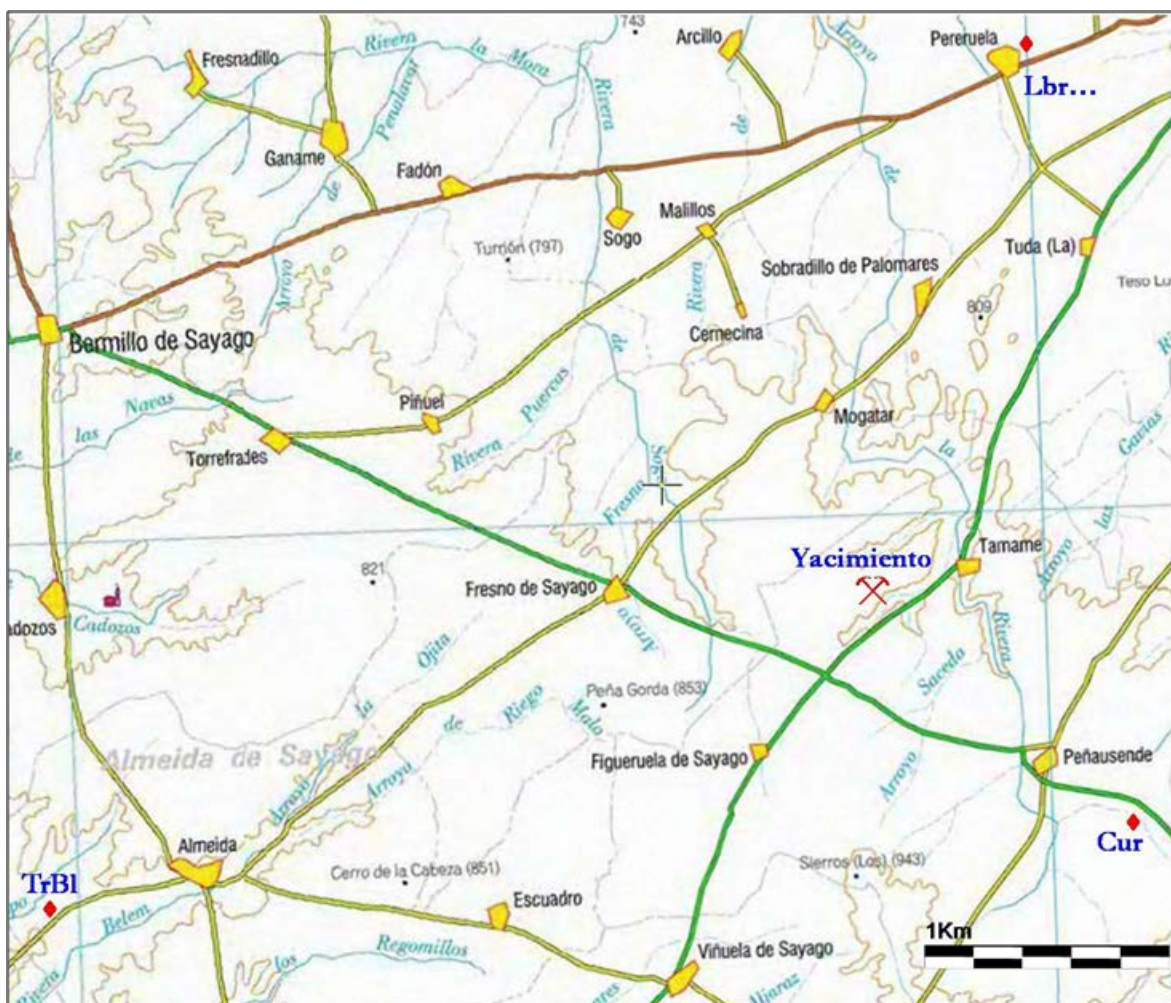


Fig.2.8 Mapa de la región con la localización de las muestras recogidas en las localidades próximas de Almeida, Peñausende y Pereruela.

2.2 TRABAJO DE LABORATORIO

2.2.1 TRATAMIENTO DE LOS DATOS PROCEDENTES DE LA TESTIFICACIÓN DE SONDEOS.

Para este estudio se contó con los datos procedentes de la testificación de 64 sondeos de recuperación continua de testigo. La empresa “Arcillas y Feldespatos Río Pirón” analizó las muestras procedentes de estos sondeos mediante difracción de Rayos X y facilitó las fichas con los datos mineralógicos.

Los porcentajes de los minerales correspondientes al “todo uno” (T.U.) de cada muestra y las profundidades de toma de muestras, se incorporaron a una base de datos que permitió el tratamiento de los mismos mediante el programa SURFER 8.

Del tratamiento de estos datos se obtuvieron mapas de isocontenidos de caolinita y esmectita así como esquemas de las profundidades de la base del Terciario y las profundidades a las que se encuentra el granito fresco. Entendiendo por “granito fresco” el granito en el que no es rentable la explotación por estar menos alterado.

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La base del estudio mineralógico ha sido la difracción de Rayos-X, la técnica más empleada para la identificación y semicuantificación de minerales del grupo de las arcillas, por lo que todas las muestras, relacionadas en el Anexo 2, han sido estudiadas mediante difracción de rayos-x convencional. De forma puntual se han empleado otros equipos utilizando radiación de sincrotrón para realizar difracción de rayos X de alta resolución y microdifracción.

En la preparación de muestras para difracción de Rayos X, hay dos pasos comunes que son:

- Secado de la muestra, introduciéndola durante aproximadamente 24 horas en una estufa a 40°C.
- Cuarteos sucesivos de la muestra, obteniendo una porción homogénea de la misma de aproximadamente 3 g.

2.2.2.1 Difracción de Rayos-X (con difractómetro convencional).

Se han realizado diferentes estudios con el difractómetro convencional, un equipo marca Siemens, modelo D-500, empleando radiación de Cu K α ($\lambda= 0,15418$ nm) y trabajando a 30 mA y 40 kV. Este difractómetro está provisto de monocromador de grafito, encontrándose conectado a un microprocesador DACO-MP. Todas las muestras han sido estudiadas en polvo desorientado de roca total y una gran parte de ellas han sido estudiadas de acuerdo a la rutina clásica de los estudios de minerales arcillosos, realizando la separación de la fracción menor de 2 micras y los correspondientes agregados orientados y sus diferentes tratamientos.

Las condiciones de trabajo, con el difractómetro convencional, se muestran en la Tabla.2.1, según el tipo de medida.

Tabla.2.1 Condiciones de trabajo para las medidas de polvo desorientado de “Roca Total”, agregado orientado (A.O.), agregado orientado solvatado con etilén glicol (E.G.) y calcinado a 550° (CC).

Tipo de medida	Velocidad de barrido		Región explorada	
	Paso (2 θ)	Tiempo	2 θ inicio	2 θ final
Roca Total	0.05 °	1 s	2 °	65 °
A. O.	0.05 °	1 s	2 °	40 °
E. G.	0.05 °	1 s	2 °	40 °
CC (550°C)	0.05 °	1 s	2 °	15 °

Roca Total

La preparación de la muestra para efectuar el análisis de “roca total” mediante difracción de Rayos-X requiere otro paso posterior a los ya mencionados pasos comunes:

- Molienda manual con mortero y mano de ágata, hasta conseguir un pulverizado de la muestra.

El polvo obtenido se utiliza directamente para la obtención del difractograma empleando portamuestras de carga vertical para disminuir la orientación de partículas laminares. Como ya se ha dicho anteriormente, este análisis se la ha realizado a todas las muestras, las cuales están brevemente descritas en el Anexo 2.

Agregado Orientado de la Fracción Menor de 2 μ m

El estudio de la fracción < de 2 μ m sólo se ha realizado sobre 52 muestras, ya que la composición mineralógica no varía mucho. Entre ellas están representadas las canteras de Navalacruz (22 muestras), Roderica (4), Roderica N (6), Carboneras (2), indicios próximos (8), sondeos (1) y los productos comerciales (8). Dentro de las muestras de Navalacruz la mayoría pertenecen al frente muestreado sistemáticamente (18 de ellas), son casi todas muestras representativas de granito alterado, sólo 4 son muestras de filones y un nódulo (Nav1, Nav2, Nav3, Nav4, Nav5, Nav6, Nav7, Nav8, Nav9, Nav9bis, Nav11, Nav12, Nav13, Nav14b, Nav16, Nav17, Nav25, Nav33, Nav37, Nav50 y Nav101Nd). De la cantera de Carboneras se seleccionó una muestra representativa y un filón (Crb2, CrbF11), de Roderica 2 representativas y 2 filones (Rd40, Rd44, Rd45 y RdF17), de Roderica N 2 representativas, un filón y 3 nódulos (RdN5, RdN55s, RdN58, RdN60, Rdn62 y RdN81). Las muestras de indicios próximos, sondeos y productos comerciales de las que se ha estudiado la fracción <2 μ m son: LBr1, LBr2, LBr3, LBr4, LBr5, LBr6, LBr7, TerPr, AB45, AR35, AR40, AR60, ATU10, ATU35, BENPAL, BENTER y AB7135.

La fracción menor de 2 μ m se separa por decantación siguiendo la Ley de Stokes a partir de una dispersión en medio acuoso. Con la suspensión de la fracción 2 μ m se preparan

los agregados orientados. Una vez obtenido el difractograma correspondiente al agregado orientado, se procede a la solvatación con etilén glicol del mismo, para detectar si existen fases hinchables en la muestra. Para ello, se introduce el agregado orientado en un desecador con una atmósfera saturada en etilén-glicol (E.G.) y se mantiene a una temperatura de ~ 60 °C durante toda la noche. Posteriormente se procede al tratamiento térmico del agregado orientado, a una temperatura de 550 °C durante dos horas en un horno, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Todos los difractogramas obtenidos fueron analizados mediante el programa EVA (Graphics Evaluation Program).

Identificación de Fases Minerales

La identificación de las distintas fases minerales se realiza por comparación con los patrones recogidos en el fichero JCPDS (Joint Comité on Powder Diffraction Standards, 1977).

Análisis Semicuantitativo

La asociación mineral presente en la mayor parte de las muestras (cuarzo \pm mica \pm caolinita \pm esmectita) presenta una dificultad para seguir el Método de los Poderes Reflectantes (Martín Pozas, 1975) debido a la presencia de micas verdaderas e illitas, cuya reflexión diagnóstico coincide a 10 Å en el difractograma y, por tanto, no se pueden diferenciar ni cuantificar por separado. Para solucionar este problema se establecieron “poderes reflectantes” para cada mineral, en el difractograma de roca total y se consideraron la moscovita y la illita con una única fase. Para ello se hicieron mezclas en el laboratorio con muestras de los minerales del yacimiento de gran pureza (cuarzo, “micas”, esmectita, caolinita y alunita) que fueron analizadas mediante DRX. A partir de esos difractogramas de polvo desorientado, se calcularon los poderes reflectantes de cada mineral que aparece en el yacimiento de Tamame de Sayago. En la Tabla.2.2 se muestran los minerales identificados, su poder reflectante y la reflexión en el que ha de aplicarse.

Los resultados de la semicuantificación de las muestras se evaluaron mediante el contraste con los datos de geoquímica y de los análisis térmicos.

Tabla.2.2 Picos diagnóstico y poderes reflectantes calculados para los minerales en los difractogramas de polvo de “roca total”.

Mineral	Reflexión	Espaciado Å	Poder Reflectante
Cuarzo	011	3.34	1
Alunita	113	2.98	0,36
Mica	002	10	0,42
Esmectita	001	\sim 15	0,76
Caolinita	001	7	0,22

Índices de Cristalinidad

Se calcularon los índices de cristalinidad de la esmectita, la illita y la caolinita, presentes en las muestras.

El índice de cristalinidad de las esmectitas, se calculó según el método propuesto por Biscaye (1965) que mide la relación de intensidades “valle/pico” de la reflexión 001, sobre el agregado orientado solvatado con etilén-glicol, de acuerdo con la Fig.2.9. Cuanto más cercano a la unidad sea el índice, mayor es la cristalinidad de la esmectita. Este índice se ha calculado para todas las muestras de las que se dispone agregado orientado solvatado con etilén glicol.

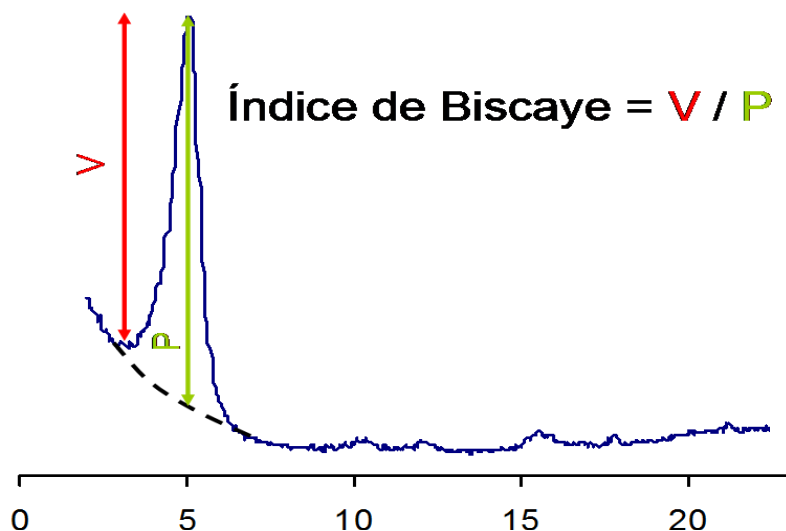


Fig.2.9 Índice de cristalinidad de las esmectitas según Biscaye (1965) sobre el difractograma del agregado orientado solvatado con etilén-glicol.

Existen muchos métodos para calcular la cristalinidad de la caolinita, los más importantes están recogidos en Aparicio y Galán (1999) y Aparicio et al. (1999 y 2001). En estos últimos proponen el índice “AGFP”. El índice “AGFP” no se ha calculado debido a que no se dispone del software necesario para hacer la modelización matemática previa del diagrama de difracción. De todos estos métodos se ha optado por calcular el propuesto por Hinckley (1963) ya que es un parámetro fácilmente calculable y ampliamente empleado en la bibliografía, así como el índice de Amigó et al., (1987), recomendado por Aparicio y Galán (1999) según la mineralogía presente en las muestras.

El cálculo del índice de Hinckley, (1963) se realiza sobre el difractograma de polvo de roca total, y se define como la suma de las intensidades de las reflexiones $1\bar{1}0$ y $11\bar{1}$ sin fondo, dividido entre la intensidad de la reflexión $1\bar{1}0$ sin restar el fondo según Fig.2.10. Las caolinitas tienen mejor cristalinidad cuanto más alto es el índice de Hinckley.

El índice de Hinckley se ha calculado a 110 muestras cuyo porcentaje de caolinita es lo suficientemente alto como para poder tomar las medidas de intensidad descritas anteriormente.

Los índices de Amigó, et al., (1987) se obtienen midiendo la anchura a la mitad de la altura de las reflexiones 001 y 002 de la caolinita en el difractograma obtenido del agregado orientado.

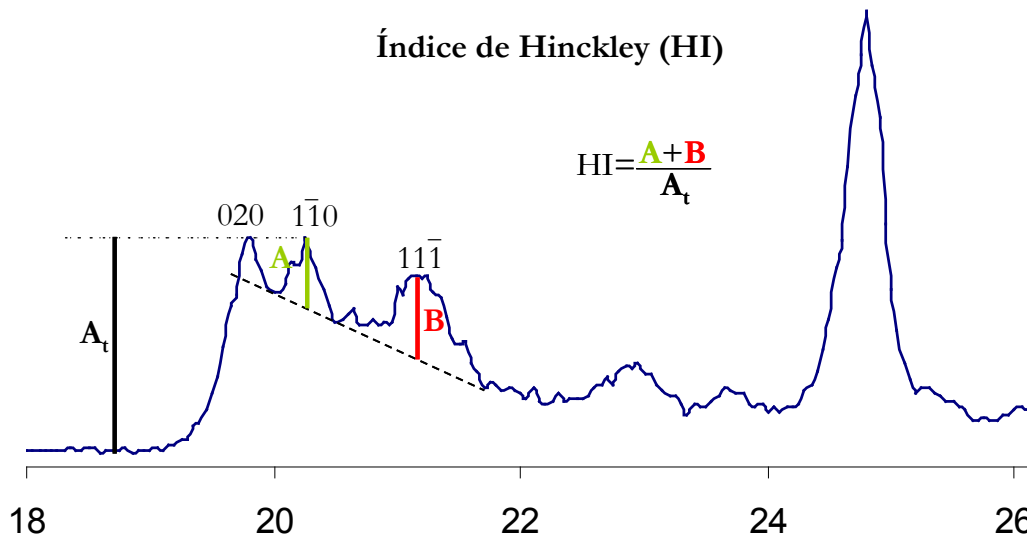


Fig.2.10 Índice de cristalinidad de la caolinita según Hinckley (1962) sobre el difractograma de polvo de roca total.

La cristalinidad de las illitas se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito por Kubler (1968) que consiste en medir la anchura de la reflexión 001 de la illita a la mitad de la altura. El valor de índice de Kubler (IK) se expresa en $^{\circ}2\theta$ y cuanto menor es este valor mejor cristalizada está la illita, dando picos estrechos y simétricos. Además, como este índice es sensible a pequeños porcentajes de láminas expandibles (Joboyedoff et al., 2001), se midió la anchura a la mitad de altura de esta misma reflexión pero en el agregado orientado solvatado con etilén glicol.

Se ha calculado este índice en todas las muestras de las que se dispone difractograma del agregado orientado que contienen el citado mineral.

2.2.2.2 Difracción de Rayos X de Alta Resolución con Radiación Sincrotrón.

Se realizaron medidas de difracción de polvo de alta resolución utilizando radiación de sincrotrón con el objetivo de identificar posibles interestratificados tipo esmectita-caolinita a partir de la presencia de hombreras o asimetrías en las reflexiones 001 de los filosilicatos. Estos análisis se realizaron en la línea española BM25A de la instalación de radiación sincrotrón europea (ESRF), localizada en Francia.

Durante el experimento se mantuvo una longitud de onda fija, ligeramente diferente de una medida a otra pero siempre próxima a 0.8 Å (15 keV). Las muestras, previamente pulverizadas, se introdujeron en capilares de 1 mm sellados posteriormente en la parte superior con la ayuda de un soldador para evitar que la muestra se saliese, ya que el capilar se mantiene en rotación durante el registro (Fig.2.11). Es importante que al fijar el capilar en la base metálica, quede perfectamente alineado, y tanto el capilar como la cabeza goniométrica tengan el mismo eje de giro, si no es así el haz no incidiría constantemente en la muestra. Los datos fueron recogidos en modo 2θ de forma continua de 3 a 20° con un paso angular de

0.02°. El fondo fue restado utilizando un algoritmo multi-strip desarrollado en XOP/XPLOT (Sánchez del Río y Dejus, 2004).

Se estudiaron las muestras Nav2, Nav9 y Cur. La Nav2 y Nav9 que fueron elegidas por ser muestras ricas en caolinita (51%) y esmectita, respectivamente. La muestra Nav9, además de tener aproximadamente un 61% de esmectita, tiene otro interés particular y es que tiene un 30% de alunita. La muestra Cur, se seleccionó para poderla comparar con la Nav2 ya que, aunque también es rica en caolinita (56%), esta no pertenece al yacimiento, sino al indicio cercano de la localidad de Peñausende.



Fig.2.11 Introducción de la muestra en la cabeza goniométrica rotatoria en la línea BM25 del ESRF.

2.2.2.3 Microdifracción con Radiación Sincrotrón.

El estudio mediante microdifracción con radiación sincrotrón fue realizado para profundizar en la caracterización de los sulfatos (minerales del grupo de la alunita) identificados mediante DRX convencional, ya que estos minerales aparecen con tamaños micrométricos (entre 2 y 4 μm).

Teniendo en cuenta que los minerales del grupo de la alunita tienen gran variedad de sustituciones isomórficas y que los estudios estadísticos realizados a partir de los datos obtenidos de la mineralogía y la geoquímica correlacionan los minerales presentes en estas muestras con los contenidos en P, Pb, Sr y Ba, mediante este estudio de microdifracción se pretende comprobar si existe una mezcla de minerales puros, o si, por el contrario, todos los cristales contienen disolución sólida de los distintos términos.

Se tomaron un total de 525 imágenes de difracción en la línea ID18F del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) en Grenoble, Francia (Fig.2.12) (Somogyi et al., 2001.). Las características generales de la línea son: rango energético de 6-28 keV y monocromaticidad de 10⁻⁴ dE/E. En el experimento se utilizó una $\lambda = 0.861002 \text{ \AA}$, haz focalizado por una CRL

(Compound Refractive Lense) de dimensiones $1.5 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ y como detector una cámara MAR165. La cámara tiene 2048×2048 pixeles y la dimensión de 1 pixel es de $78.5 \mu\text{m}$, con un tiempo de exposición variable hasta 120 s (Fig.2.13). Las imágenes de difracción fueron calibradas utilizando un compuesto de referencia (alúmina) para refinar los parámetros geométricos (punto de intersección de la línea con el detector y la posición de la muestra). Utilizando estos parámetros es posible obtener un difractograma convencional 1D (intensidad frente ángulo 2θ) mediante el software XOP/XPLOT2D, que también se ha empleado para el tratamiento de los datos. Las medidas se realizaron sobre las muestras introducidas en capilares y el haz se focalizaba mediante una cámara que tiene incorporada el equipo.

Se estudiaron 3 muestras, (Nav9, Nav9bis, y Nav99) ricas en estos sulfatos, con contenidos aproximados del 30-60% de *alunita*. Además también se analizaron las muestras Nav9ama y Nav9bla procedentes de la separación manual de las dos zonas fácilmente diferenciables por su color amarillo oscuro o blanco, de la muestra Nav9.

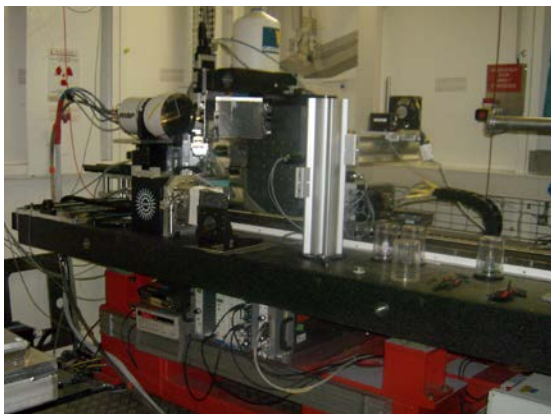


Fig.2.12 Línea ID18F del ESRF, en Francia, dedicada a la microdifracción. El haz está dirigido de derecha a izquierda.



Fig.2.13 Detalle de la colocación de muestra en la ID18F, a la izquierda la cámara MAR165.

2.2.3 ANÁLISIS TÉRMICOS

Se realizaron estudios de análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) sobre muestras de gran pureza con el objeto de completar la caracterización de los minerales, conociendo las variaciones de peso o las reacciones energéticas, bien endotérmicas o exotérmicas, que las muestras experimentan durante el proceso de calentamiento. Ambos estudios se han realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca.

Se seleccionaron 3 muestras representativas, Esfrd, Cur y Alc. La muestra Esfrd se escogió por ser una de las más ricas en esmectita, puesto que en la fracción $< 2 \mu\text{m}$ sólo contiene esmectitas (no tiene ni caolinita ni illita). La muestra Cur es la única que en la fracción arcilla sólo tiene caolinita. Alc, corresponde a una muestra de alunita de gran pureza

procedente de la localidad de Madriguera, Segovia utilizada en este trabajo como muestra de referencia de alunita.

La preparación de las muestras consiste en la extracción de la fracción menor de 2 μm de las muestras Esfrd y Cur obteniendo muestras puras de esmectita y caolinita respectivamente. Posteriormente estas dos muestras, más la alunita, se pulverizaron.

Para comprobar la influencia del catión de cambio de la esmectita en el tratamiento térmico la muestra Esfrd fue sometida a dos tratamientos. En uno de los casos el catión interlamilar fue sustituido por Li y en el otro caso por Ca, obteniendo dos nuevas muestras que también fueron analizadas con estas técnicas.

Estos tratamientos se realizaron sobre suspensiones de una parte de la fracción arcilla de la muestra Esfrd, en una disolución saturada de LiCl (para el caso de la esmectita de litio) o de CaCl (para la esmectita de calcio). Estas suspensiones se mantuvieron durante un día en agitación y a continuación se lavaron con agua destilada hasta eliminación de cloruros. Los productos se secaron en la estufa a 100 °C durante una noche y posteriormente se pulverizaron.

También se realizaron estos mismos estudios sobre mezclas de laboratorio en proporciones determinadas, así como a una muestra problema para evaluar la validez de los poderes reflectantes calculados para la semicuantificación mediante DRX. Esta validación se realizó estudiando las pérdidas de peso a ciertas temperaturas características que corresponden a determinados procesos (todos de deshidratación) correspondientes a cada uno de los minerales estudiados. Sabiendo qué pérdida de peso se produce a una determinada temperatura se puede calcular la cantidad de mineral presente en la muestra que a dicha temperatura experimenta una pérdida de peso. Las muestras estudiadas son:

- Alunita + Esmectita: Se preparó una mezcla al 50% de esmectita y alunita, mezclando 1 g de alunita y 1 g de esmectita.
- Alunita + Caolinita: Se preparó una mezcla al 50% de caolinita y alunita, mezclando 1 g de Alunita y 1 g de Esmectita.
- Nav9: Muestra cuya composición semicuantitativa a partir de los datos de DRX es: 2% de cuarzo, 31% de alunita, 61% de esmectita, 6% de caolinita.

Por tanto se analizaron: las muestras puras de caolinita, esmectita y alunita, las esmectitas de litio y de calcio, las mezclas realizadas en el laboratorio de alunita+esmectita y alunita+caolinita, y por último la muestra Nav9.

2.2.3.1 Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico (TG) permite estudiar las variaciones de peso de las muestras bajo calentamiento controlado.

Estas variaciones de peso se deben a la pérdida de agua debida a la deshidratación, la deshidroxilación y pérdidas de otros compuestos volátiles que tienen lugar durante la transformación de la muestra con el aumento de temperatura. Cada pérdida de peso sucede a una temperatura determinada que depende de la composición mineralógica. Están

relacionadas con modificaciones en la estructura de los minerales, por tanto el comportamiento térmico de un mineral es siempre el mismo y permite su identificación. El porcentaje de pérdida de peso relacionado con un determinado tipo de agua estructural permite, en algunos casos, su cuantificación.

Los análisis se llevaron a cabo en una termobalanza Perkin-Elmer TGA-7 con estación de datos TAC7/DX y programa de análisis TGA7 HT que permite la obtención de la curva DTG. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 900°C, y con un flujo continuo de 35 cm³/min de aire, excepto para las esmectitas de litio y calcio que sólo se calentaron hasta 300 °C, con la misma rampa de calentamiento. Se utilizaron aproximadamente 20 mg de muestra en polvo.

2.2.3.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

El análisis térmico diferencial permite estudiar las variaciones energéticas que tienen lugar en la muestra por comparación con una referencia inerte, alúmina calcinada a 1250 °C. Se registran los cambios energéticos que se producen ya sea por cesión (reacción exotérmica) o por absorción de calor (reacción endotérmica), y la temperatura a la que ocurren.

Los análisis se realizaron en un equipo Perkin-Elmer DTA-7 con estación de datos TAC7/DX y programa de análisis DTA7, dotado de un horno vertical, con termopares y registro automático. La velocidad de calentamiento, al igual que para los análisis termogravimétricos, fue de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, excepto para las esmectitas de Litio y Calcio que únicamente se calentaron hasta los 300 °C, como ya se ha indicado en el caso de los análisis termogravimétricos. El experimento se llevó a cabo bajo atmósfera dinámica de 35 cm³ / min de aire, utilizando aproximadamente 1 mg de muestra en polvo.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO (4000-300 CM⁻¹).

La espectroscopia de radiación infrarroja proporciona información sobre la estructura molecular y la naturaleza y magnitud de las fuerzas interatómicas, siendo además sensible, no sólo a la configuración local de los átomos y forma de empaquetamiento, sino al tamaño de las partículas y el grado de cristalinidad (Hlavay et al., 1977).

Los espectros de absorción IR fueron registrados en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier, Perkin-Elmer FTIR 1600, acoplado a un ordenador Pentium II. Se trata de un espectrómetro monohaz provisto de una fuente de radiación láser He-Ne (632.8 nm). Los datos fueron recogidos y tratados con el programa Spectrum for Windows. Estos análisis se realizaron en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca.

Los espectros se realizan sobre muestras pulverizadas compactadas bajo presión. La preparación de la muestra tiene una gran importancia ya que se ha demostrado que al realizar las pastillas se producen cambios en la intensidad relativa de los picos de los hidroxilos entre 3700 y 3600 cm⁻¹. La magnitud de estos cambios depende de la presión ejercida al compactar la pastilla, el tiempo que se mantiene esa presión así como la sal que se emplea (Bell et al., 1991).

Teniendo en cuenta lo anterior, los espectros fueron realizados sobre pastillas de KBr. Esta técnica consiste en diluir una pequeña cantidad de muestra (1 mg, aprox.) en KBr empleando una relación de 1 a 200 aproximadamente. Para ello se emplea KBr de uso espectroscópico, que ha sido previamente molido y desecado en estufa a 110 °C. El KBr actúa únicamente como compactante, ya que no da señal al infrarrojo en el intervalo de longitudes de onda utilizado. Tras mezclarlo de forma homogénea con la muestra a estudiar se obtiene la pastilla mediante prensado, al ser sometido a 8 T/cm². La región del espectro estudiada está comprendida entre 4000 y 300 cm⁻¹, realizando 12 barridos sobre cada muestra.

Se han estudiado un total de 12 muestras, elegidas por su alto contenido en caolinita, esmectita o alunita:

- Nav101nd, AB25 y AB45 contienen entorno al 80% de caolinita.
- RdF17 y Vrd cuyo contenido en esmectitas es de ~90%.
- Smfrrd-Li y Smfrrd-Ca.
- Ju607 y Nav46bis son muestras con un contenido en alunita es próximo al 80%
- Alc es prácticamente 100% alunita.
- La mezcla de Smfrrd y Alc al 50%.
- Nav9. Muestra cuya composición semicuantitativa a partir de los datos de DRX es: 2% de cuarzo, 31% de alunita, 61% de esmectita, 6% de caolinita.

2.2.5 GEOQUÍMICA

Se han realizado diferentes análisis químicos de elementos mayores, menores y traza, contenido en S, determinación de isótopos estables, dataciones así como análisis químicos puntuales mediante microsonda electrónica.

2.2.5.1 Análisis Químico de Elementos Mayores Menores y Traza.

Los análisis químicos de los elementos mayores, menores y traza se realizaron en el Activation Laboratory Ltd. en Ancaster (Ontario, Canadá). La técnica empleada en el caso de los elementos mayores fue la espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (FUS-ICP) y para los elementos menores y traza la espectrometría de masas (FUS-MS).

Para este estudio se seleccionaron un total de 60 muestras. En la selección de muestras se tuvieron en cuenta diferentes criterios: que el número de muestras analizadas de granitos alterados y de filones fuese similar (30 rocas caja y 27 filones). También se analizaron muestras de los indicios próximos para su posterior comparación (2 muestras del indicio de Pererueta y 1 de Peñausende). Otro criterio a seguir fue incluir muestras de todas las canteras abiertas hasta el momento del análisis (la cantera Roderica N no estaba abierta en ese momento), y que, los granitos alterados de cada cantera formaran parte de un mismo frente. Se eligieron 30 muestras de un mismo frente de Navalacruz (23 granitos alterados y 7 filones), 6 muestras de

Roderica (5 granitos alterados y 1 filón perteneciente al mismo frente que las rocas caja) y 13 muestras de Carboneras (2 granitos alterados y 11 filones, todas ellas provienen del único frente accesible de esta cantera). Así mismo, se incluyeron muestras de un nódulo y de otros 7 filones no pertenecientes a los frentes anteriores (6 de la cantera de Roderica y 1 de Navalacruz). La Tabla.2.3 muestra un resumen de las muestras objeto de este análisis.

Tabla.2.3 Muestras analizadas químicamente y su procedencia.

Navalacruz	De un mismo frente	Rocas caja	Nav1, Nav2, Nav3, Nav4, Nav5, Nav6, Nav7, Nav8, Nav11, Nav13, Nav16, Nav17, Nav19c, Nav20, Nav23, Nav25, Nav27, Nav29, Nav30, Nav31, Nav33, Nav35 y Nav37.
		Filones	Nav9, Nav9bis, Nav12, Nav14b, Nav19b y Nav15.
	Diferentes frentes	Filones	Vrd.
		Nódulo	Ndsmt.
Roderica	De un mismo frente	Rocas caja	Rd40, Rd41, Rd42, Rd43 y Rd44.
		Filón	Rd45.
	Diferentes frentes	Filones	RdF12, RdF13, RdF14, RdF16, RdF17 y RdF18.
Carboneras	De un mismo frente	Rocas caja	Crb2 y Crb6.
		Filones	CrbF1, CrbF2, CrbF3, CrbF4, CrbF5, CrbF6, CrbF7, CrbF8, CrbF9, CrbF10 y CrbF11.
Otros indicios	Peñausende	Roca caja	Cur
	Pereruela	Roca caja	Per1 y Per 2

2.2.5.2 Análisis del Contenido en S.

Este estudio permitió contrastar la semicuantificación de la alunita mediante difracción de Rayos X, así como evaluar el rendimiento de las reacciones en los ataques precisos para la medida de los isótopos de S. Estos análisis se realizaron en el Servicio General de la Universidad de Sevilla.

Se seleccionaron 10 muestras con diferentes contenidos en alunita. Las muestras seleccionadas y su contenido en alunita (según los datos de Difracción de Rayos X) son: RdF16 (14%), Nav15 (25%), Nav85 (28%), Nav9 (31%), Nav12 (32%), Nav5N (51%), Nav36 (61%), Nav9bis (64%), Nav86 (67%) y Nav46b (86%).

2.2.5.3 Estudio de Isótopos Estables.

Se han determinado las relaciones isotópicas de ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) y ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) en el Activation Laboratory Ltd.” de Ancaster (Ontario, Canadá). Estos estudios pueden aportar información sobre las condiciones y ambiente de formación.

Para la determinación del $\delta^{18}\text{O}$ se seleccionaron 12 muestras, compuestas exclusivamente por silicatos (ricas en caolinita o esmectita), para evitar la contaminación por otros grupos minerales como la alunita. Las muestras ricas en caolinita en las que se ha determinado el $\delta^{18}\text{O}$, tienen entorno al 60% de este mineral y son: Nav30, Nav35, Crb6 y Rd43. Las ricas en esmectita, tienen entre el 61 y 98% de dicho mineral y son: Nav6, Nav7, Nav11, Nav16, RdF13, RdF17, CrbF11yVrd.

También se eligieron 4 muestras (Nav9, Nav9bis, Nav12 y Nav36) con contenidos en minerales del grupo de la alunita que oscilan entre 31 y 64% para la determinación del $\delta^{34}\text{S}$.

2.2.5.4 Dataciones

Mediante el método de datación K/Ar se dataron 4 muestras procedentes de filones de la cantera de Navalacruz con el objetivo de conocer la edad del proceso de fracturación e hidrotermalismo que afecta a los materiales del yacimiento. La datación fue realizada en el Activation Laboratory de Ontario (Canadá) sobre muestras procedentes de filones con un elevado contenido en alunita y sin trazas de micas, para que el K de estas últimas no influyera en la datación.

Fueron elegidas las muestras Nav9, Nav9bis, Nav15 y Nav36. Las dos primeras tienen un doble interés: pertenecen a filones distintos cortados entre sí (la Nav9bis corta a la Nav9). Las dataciones de estas muestras pueden servir para controlar la fiabilidad de las determinaciones.

2.2.5.5 Microsonda Electrónica.

El objetivo de esta técnica es obtener análisis químicos puntuales de los diferentes minerales que componen las muestras. El estudio se centró principalmente en minerales del grupo de la alunita ya que la técnica adecuada para el estudio de las arcillas es el microscopio electrónico de transmisión. Se han obtenido 343 análisis mediante microsonda electrónica de 8 muestras. Seis de ellas fueron seleccionadas por su alto contenido en alunita Nav9, Nav9bis, Nav12, Nav36, Nav46bis y Ju607. La Nav19 fue escogida por ser muy heterogénea de “*visu*” presentando tres zonas muy diferentes, y la Ab716 por tener un grado de alteración no muy elevado y, por tanto, presentar contenidos relativamente altos de feldspatos junto con esmectita y caolinita.

Los análisis se realizaron con una microsonda electrónica marca JEOL modelo superprobe JXA 8900-M del Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

- Las condiciones de medida fueron: intensidad de corriente 15 Kv, 20 mA y 5 μm de diámetro del haz de electrones.
- Los elementos analizados fueron: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, S, Pb, As y Ba.

La preparación de las muestras requiere la metalización con grafito de una muestra totalmente plana por lo que se utilizaron láminas delgadas sin cubrir. Las láminas delgadas se realizaron en el servicio de preparación de muestras de la Universidad de Salamanca.

2.2.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Este estudio se basa en tres aspectos diferentes:

- Estudio microtextural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y Field Emission Gun (FEG).
- Estudio morfológico por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Obtención de la fórmula estructural de minerales arcillosos a partir de análisis puntuales obtenidos con microscopía electrónica de transmisión (AEM).

2.2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Field Emission Gun (FEG).

Estas técnicas permiten estudiar la microtextura de muestras y, en el caso del SEM hacer análisis semicuantitativos puntuales, a lo largo de una línea, o incluso mapas de distribución de elementos. Se han realizado en Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

La base de la técnica consiste en focalizar un haz de electrones, emitidos por un filamento de W sometido a una diferencia de potencial del orden de 15.000 V, sobre la superficie de la muestra, describiendo líneas paralelas a ella. Es necesario que a lo largo de la trayectoria exista un vacío de al menos 10^{-7} bars. La microscopía de barrido emplea tanto los electrones secundarios que son los electrones que han sido arrancados de la muestra, como los retrodispersados que son los electrones del haz incidente que “rebotan” sobre la superficie.

La preparación de las muestras requiere una serie de pasos. La muestra seca, (en una estufa a una temperatura entre 40 y 60°) se fractura manualmente, se fija a un portamuestras y posteriormente se metaliza para hacerla conductora. Se puede metalizar con oro o vaporizar con grafito, y consiste en dejar caer sobre la muestra una fina película de uno de estos dos materiales. La metalización con oro proporciona imágenes con mejor calidad, mientras que el grafito permite obtener mejores análisis.

Los equipos empleados han sido un Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL-30 (Scanning Electron Microscope) con un sistema de análisis por energías dispersivas acoplado, EDS-EDAX. Se ha trabajado a 40 kV, con electrones secundarios y retrodispersados y en un intervalo de 100 y 75.000 aumentos. Además, para obtener mayor resolución de las imágenes, se ha utilizado un equipo JEOL JSM-6330F (Field Emission Scanning Electron Microscope). Se ha trabajado con 10 kV, wd 15 mm y con SEI.

La metalización se ha realizado, en todos los casos, con una metalizadora K 550 Sputter Coater a 25 mA y ha consistido en vaporizar una película de oro o grafito sobre las muestras durante 1 minuto.

Las muestras estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido se seleccionaron teniendo en cuenta varios criterios: i) que parte de las muestras pertenecieran al frente NW de Navalacruz que fue muestreado de forma sistemática, ii) que fuesen muestras ricas en

diferentes minerales como caolinita, esmectita, alunita y feldespatos, y por último, iii) que los distintos tipos de materiales identificados en campo estuvieran representados. Teniendo en cuenta estos criterios, se realizó el estudio de las siguientes muestras: Nav1, Nav2, Nav8, Nav9, Nav9bis, Nav11, Nav12, Nav22, Nav33, Nav35, Nav38, Nav46bis, Nav86, Nav92, Nav100, Nav101Nd, RdF17, Ju607, Rd1 y Rd44. También se estudió el granito fresco y rojizo que aflora a la entrada al recinto de la empresa (GrPl). Se han estudiado un total de 21 muestras como se muestra en la Tabla.2.4.

Tabla.2.4 Listado de muestras estudiadas con microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) y con el microscopio Field Emission Gun (F.E.G.).

Microscopio empleado	Muestras
M.E.B.	Nav2, Nav8, Nav9, Nav9bis, Nav11, Nav12, Nav101Nd y Rd44.
F.E.G.	Nav1, Nav2, Nav8, Nav9bis, Nav22, Nav33, Nav35, Nav38, Nav46bis, Nav86, Nav92, Nav100, Ju607, Rd1, RdF17 y GrPl.

2.2.6.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

En la microscopía electrónica de transmisión un haz de electrones atraviesa la muestra de manera que parte de ellos forman el haz transmitido y otra parte (los que varían su trayectoria) forman el haz dispersado. Ambas radiaciones, analizadas conjuntamente, permiten estudiar la muestra tanto en modo imagen como en modo difracción (obtención de imágenes SAED).

La muestra ha de ser transparente al haz de electrones. Con el microscopio electrónico de transmisión se ha trabajado con muestras en suspensión, lo que ha permitido estudiar la morfología de los cristales y realizar microanálisis de los mismos y así asociar las imágenes con su composición química.

El método de trabajo seguido para este estudio consiste en preparar una dispersión de la muestra en acetona o butanol que se deposita sobre una rejilla de Cu que, previamente, se ha cubierto con una membrana de collodion. El alcohol o la acetona de la suspensión se evaporan rápido quedando únicamente la muestra dispersa en la rejilla.

La microscopía electrónica de transmisión se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid y en el CIC de la Universidad de Granada. En el centro de microscopía de la U.C.M. se utilizó un equipo JEOL modelo JEM 2000 FS de 200 Kv cuya resolución es de 3.3 Å. Dicho microscopio electrónico está equipado con un espectrómetro de energías dispersivas de Rayos X marca OXFORD ISIS con una resolución de 136 eV a 5.39 KeV y el software para análisis cuantitativos. En el CIC de la Universidad de Granada, sólo se estudiaron muestras en suspensión con un microscopio Philips CM-20 a 200kV equipado con una ventana ultrafina (de Li a Si), y detector de energías dispersivas de Rayos X.

Se estudiaron 10 muestras en suspensión, realizando un total de 207 análisis puntuales. La mayor parte de estas muestras se seleccionaron por ser representativas de los distintos tipos

de materiales identificados en campo (granitos ZAHO, ZAHE y filones). El propósito del estudio del producto comercial, Benter (Bentonita del Terciario), fue la caracterización de esmectitas del Terciario y la comparación con las esmectitas presentes en el granito alterado.

2.2.7 CAPACIDAD DE CAMBIO DE CATIONES Y CATIONES CAMBIABLES

Para la determinación de capacidad de cambio de cationes y de los cationes cambiados se ha realizado el cambio de los cationes utilizando acetato amónico. La CCC se ha calculado a partir de la suma de los cationes cambiados analizados en la disolución resultante. Se ha seguido el siguiente procedimiento: Se mezclan 5 g de muestra molida con 5 g de celite 635, (harina de Kieselguhr purificada) que se comporta como un inerte, para favorecer la percolación. Esta mezcla se introduce en un tubo de percolación con una bolita de perlón (algodón sintético) que se utiliza como filtro en la parte inferior del tubo. Una vez introducida la muestra en el tubo de percolación se introduce más perlón, aproximadamente 2cm para fijar la mezcla de la muestra con el celite y que no se remueva al verter en el tubo las soluciones extractoras. La parte inferior del tubo de percolación se conecta con una llave de gotero que permite controlar la salida del lixiviado, como se observa en la Fig.2.14.

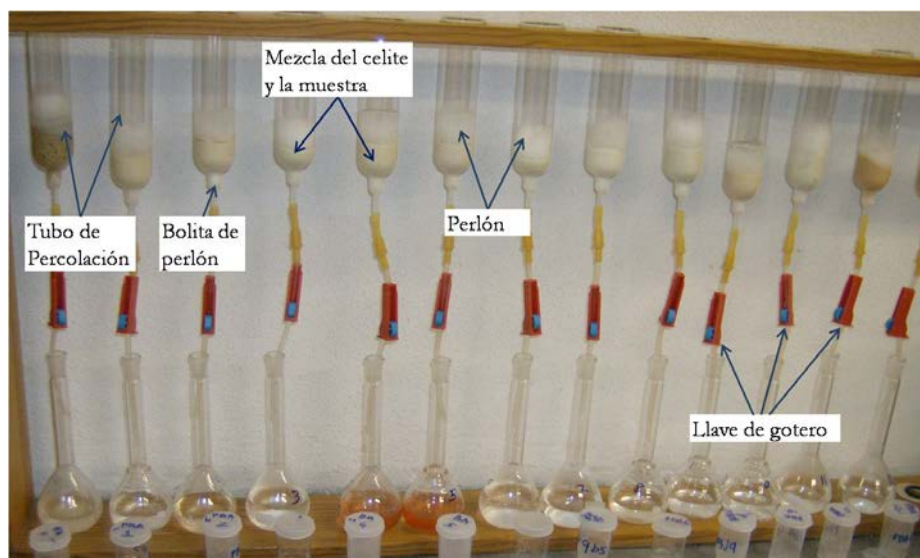


Fig.2.14 Dispositivo de laboratorio para realizar el cambio de cationes

Se prepara el reactivo, en este caso acetato amónico 1 M pH 7, se deja enfriar y se lleva a volumen de 2 l con agua bidestilada. Se ajusta el pH a 7.0 con ácido acético o hidróxido amónico. Una vez preparados el reactivo y el tubo de percolación, se coloca debajo de cada tubo de percolación un matraz aforado de 100 ml y se abre la llave. Se agregan 25 ml de solución de acetato amónico 1 M, aproximadamente. Cuando la muestra se ha mojado completamente, pero antes de que la solución comience a gotear se cierra la llave del gotero y se mantiene la solución en contacto con la muestra durante toda una noche. Una vez transcurrido este tiempo se abre la llave del gotero y se recoge el lixiviado resultante en el matraz. Se repite este proceso otras tres veces manteniendo el contacto entre la solución y la

muestra durante, al menos, una hora en cada proceso. El lixiviado resultante de estas percolaciones se recoge, se lleva a volumen y se analizan los cationes de cambio de la muestra.

El análisis químico de los lixiviados se realizó en el servicio general de análisis químico de la Universidad de Salamanca. Se analizaron los siguientes elementos: Ca, Fe, Mg, K y Na.

La equivalencia para cambiar de unidades de ppm a meq/100g es:

$$\text{meq} / 100 \text{ g} = \frac{\text{ppm del catión}}{\text{peso equivalente} \times 10}$$

Teniendo en cuenta esta equivalencia y que en el caso de nuestro experimento sólo se utilizaron 5 g de muestra, la fórmula que se debe utilizar para calcular la capacidad de cambio de las muestras es:

$$CCC = \left(\frac{X_{Na}}{Peq_{Na}} + \frac{X_K}{Peq_K} + \frac{X_{Mg}}{Peq_{Mg}} + \frac{X_{Ca}}{Peq_{Ca}} + \frac{X_{Fe}}{Peq_{Fe}} \right) \times 2$$

Aunque el celite 635 es un material inerte, se realiza un “blanco” de este en las mismas condiciones que para el resto de las muestras para corregir si es necesario. Por tanto se hacen las mismas operaciones tratando el celite como una muestra más y los resultados de este se restan a cada muestra si es necesario, de forma que X_{Na} es el dato proporcionado por el análisis químico de la muestra (en ppm) menos el dato proporcionado para el mismo catión en el caso del celite. Peq se refiere al peso equivalente del catión que indica el subíndice.

Se ha determinado la capacidad de cambio de cationes y los cationes de cambio de 14 muestras:

-12 productos comerciales (AB25, AR35, AB45, AR4, AR40, AR60, ATU10, ATU35, Benter, Benpal, BTUT y Chuk), para tener una caracterización completa de las propiedades de aplicación.

-2 muestras de filones: Nav9 y Nav9bis, fueron seleccionadas por ser ricas en esmectita y por haberse estudiado mediante microsonda electrónica y AEM en MET de modo que se puede contrastar la composición de los cationes de cambio y de carga de la lámina obtenidos por los distintos métodos.

2.2.8 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂

El uso de medidas de adsorción de gases para la determinación del área superficial es una técnica comúnmente utilizada en el estudio de las propiedades físico-químicas de los minerales de las arcillas. La superficie específica de las muestras se determina mediante la realización de isothermas de adsorción-desorción de N₂. Mediante esta técnica se han obtenido, entre otros parámetros, el área de la superficie externa de cada muestra, el área de la superficie de los microporos o área interna y la superficie específica, así como el volumen de

microporos. Las isothermas se han realizado con un equipo Micromeritics ASAP 2010 que permite la desgasificación previa en el mismo aparato. La desgasificación se lleva a cabo hasta una presión residual de 3 μm de Hg. Durante la desgasificación se calienta la muestra bajo vacío durante 4 horas a 105 °C. Posteriormente a esta desgasificación la muestra se pesa y se procede a la adsorción-desorción de N_2 . Básicamente, el proceso consiste en ir introduciendo paulatinamente volúmenes conocidos de N_2 y dejando que se restablezca el equilibrio. Así el N_2 será adsorbido por la muestra rellenando poros de diferente tamaño. Hay dos tipos diferentes de adsorción: *Adsorción en monocapa*, cuando las moléculas adsorbidas de N_2 forman una única capa y están fuertemente quimisorbidas en la superficie del absorbente y *Adsorción multicapa* cuando las moléculas adsorbidas forman varias capas de forma que no todas las moléculas de N_2 están en contacto directo con la capa superficial de la muestra. El volumen de N_2 de la monocapa permite el cálculo de la superficie específica mediante distintos cálculos.

La superficie específica se ha calculado mediante la aplicación del método BET (Brunauer, Emmet and Teller, 1938) a las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , para ello se utilizó el software ASAP 2010 V3.00. Este método permite la determinación estadística de la capacidad de la monocapa de un adsorbato de referencia, en el caso de este estudio N_2 .

Se determinó la superficie específica de 10 productos comerciales (AB25, AB45, AR4, AR35, AR40, AR60, Benter, Benpal, BTUT y Chuk) para completar sus propiedades de aplicación y otras 5 muestras procedentes de la cantera, 3 de filones (Nav9, Nav12 y Tahi) y bentonitas masivas M4F y M5F.

2.2.9 ÍNDICE DE ABSORCIÓN DE AZUL DE METILENO (IAM)

El índice de azul de metileno indica la capacidad de absorción de una muestra. Se utilizan 2 g de muestra para absorber una disolución con 0.01 meq de azul de metileno disuelto en agua. El procedimiento seguido para obtener este índice es el descrito en la norma internacional ASTM, C387-09.

Las muestras estudiadas son productos comerciales con diferentes proporciones de caolinita / esmectita (AB45, AR40, AR35 y AR60).

2.2.10 ENSAYOS TECNOLÓGICOS

Se han realizado diferentes ensayos tecnológicos entre los que están recogidos los límites de Atterberg (límite líquido, límite plástico e índice de plasticidad), el peso específico o densidad relativa de las partículas, contracción lineal tanto en seco como en cocido de cilindros y de probetas, contracción volumétrica de probetas en seco y en cocido, así como la pérdida de peso de las muestras tanto por secado como por cocción. Todos estos ensayos se detallan a continuación.

2.2.10.1 Límites de Atterberg

Se han determinado los límites de Atterberg para obtener en términos numéricos la plasticidad de algunos productos comerciales, concretamente AB45, AR35, AR40 y AR60.

Los límites de Atterberg constan de 3 determinaciones: el límite líquido, el límite plástico y el índice de plasticidad.

La determinación del Límite Líquido (Ll) por el método de la cuchara de “Casagrande” se realizó siguiendo los pasos de la norma UNE 103-103/94.

La determinación del Límite Plástico (Lp) por el método de los cilindros se realizó según los pasos de la norma UNE 103-104/94.

El índice de plasticidad (Ip) se calculó según la fórmula:

$$I_p = Ll - L_p$$

Los resultados obtenidos de la determinación de los límites de Atterberg y el Índice de Plasticidad de las 4 muestras se han proyectado en el Diagrama propuesto por Casagrande (1932).

2.2.10.2 Peso Específico

El peso específico es un parámetro adimensional que relaciona la densidad de un material sólido y la densidad del agua. Se define como el cociente entre la masa de un determinado volumen de material exento de poros a una temperatura, y la masa del mismo volumen de agua destilada exenta de aire a la misma temperatura.

Se calculó el peso específico (o densidad relativa), siguiendo la norma UNE 103-302/94, para obtener una caracterización más completa de los productos comerciales estudiados en el apartado anterior (AB45, AR35m AR40 y AR60).

2.2.10.3 Contracción Lineal

El estudio de la contracción lineal se ha realizado tanto a cilindros como probetas prensadas.

Contracción Lineal de los Cilindros

Se ha determinado tanto la concentración lineal en seco como en cocido de las muestras (AB45, AR35, AR40 y AR60). En primer lugar se moldearon los cilindros en húmedo (de 15 cm de largo por 5 mm de diámetro, aproximadamente).

Contracción Lineal en Seco de los Cilindros

Una vez moldeados los cilindros se introdujeron en una estufa a 105 °C con una oscilación máxima de temperatura de ± 5 °C, durante 24 horas, periodo tras el cual se midieron de nuevo para calcular la contracción lineal en seco (Cls), según la fórmula (donde ls es la longitud seco):

$$Cls = \frac{15 - l_s}{l_s} \times 100$$

Contracción Lineal en Cocido de los Cilindros

Los cilindros, una vez secos, se cocieron en un horno eléctrico con velocidad de calentamiento de 2 °C por minuto hasta alcanzar una temperatura de 1000 °C, temperatura a la que se mantuvieron durante dos horas. Una vez fríos los cilindros se midieron para calcular la contracción lineal en cocido (Clc) según la fórmula (donde l_s es la longitud del cilindro seco y l_c es la longitud del cilindro cocido):

$$Clc = \frac{l_s - l_c}{l_c} \times 100$$

Contracción Lineal de las Probetas

Las probetas de este estudio se realizaron en un prensa vertical, que tiene acoplado un molde de 4 cm de diámetro, ejerciendo una presión de 80 bares durante aproximadamente 4 s.

Para el estudio de la contracción lineal de las probetas se ha tenido en cuenta la variación del diámetro y del eje axial de las probetas.

Una vez prensadas las muestras se introdujeron en una estufa a 100 °C durante 24h, y transcurrido este tiempo se midió el diámetro y eje axial de las probetas en seco. Ambas medidas se realizaron por duplicado en cada probeta siguiendo direcciones perpendiculares para evitar heterogeneidades, y se calculó la media de ambas medidas obteniendo el diámetro medio en seco (D_s) y la dimensión del eje axial medio en seco (A_s).

Estas mismas medidas se realizaron sobre las probetas cocidas a 1105 °C y a 1250 °C obteniendo la media del diámetro de las probetas cocidas (D_c) a estas dos temperaturas y la media de la dimensión del eje axial de estas probetas cocidas (A_c) a 1105 °C y a 1250 °C.

Con estas medidas se calculó la contracción lineal diametral (Clc(D)) y axial (Clc(A)) de las probetas cocidas a 1105 °C y a 1250 °C, aplicando las siguientes fórmulas:

$$Clc(D) = \frac{D_s - D_c}{D_c} \times 100 \qquad Clc(A) = \frac{A_s - A_c}{A_c} \times 100$$

Las muestras a las que se les ha medido la contracción lineal en probetas son los productos comerciales obtenidos en la planta de tratamiento: AB45, AR40, AR35 y AR60, que contienen diferentes proporciones de caolinita y esmectita.

2.2.10.4 Contracción Volumétrica

Se ha calculado la contracción volumétrica de las muestras a 1105 °C, para ello se han empleado las medidas diametrales y axiales de las probetas y se ha calculado el volumen de las probetas en seco y tras ser cocidas a 1105 °C, según la fórmula del volumen del cilindro.

Una vez conocido el volumen en seco (V_s) y en cocido (V_c) de las probetas, la contracción volumétrica se ha calculado según la fórmula:

$$CV_c = \frac{V_s - V_c}{V_c} \times 100$$

Se ha calculado la contracción volumétrica de las siguientes muestras, con diferentes proporciones de caolinita / esmectita: AB45, AR40, AR35 y AR60

2.2.10.5 Pérdida de Peso por Secado y Cocción

En el estudio de la pérdida de peso por secado y por cocción se van a utilizar los mismos cilindros que para el estudio de la contracción lineal y, por tanto, las mismas muestras. Para llevar a cabo este estudio es necesario pesar los cilindros una vez moldeados antes de secar, lo que se conoce como peso en verde (P_v), volverlos a pesar en seco (P_s), es decir, después de haber pasado 24 h en una estufa a 105 °C con una oscilación máxima de temperatura de ± 5 °C. Por último, se pesan de nuevo los cilindros después de la cocción (P_c) ya sea a 550 °C o bien a 100 °C.

La fórmula que se aplica para el cálculo de la pérdida de peso por secado (PPS) es:

$$PPS = \frac{P_v - P_s}{P_s} \times 100$$

La fórmula que se aplica para el cálculo de la pérdida de peso en cocido (PPC) es:

$$PPC = \frac{P_s - P_c}{P_c} \times 100$$

La pérdida de peso por cocción es una propiedad muy importante para la industria cerámica ya que está asociada con el coste energético de la cocción, cuanto más diferencia de peso haya, mayor es el coste energético y por tanto mayor coste económico del proceso.

2.2.11 Tratamiento estadístico de los datos.

El tratamiento estadístico de los datos se realizó con los programas SPSS versión 13 y Past.

3. TRABAJO DE CAMPO

El trabajo de campo se ha centrado fundamentalmente en el yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago (Fig.3.1), y dentro de este principalmente, en las canteras de Navalacruz y Roderica, no obstante también se han realizado observaciones, recogido y analizado muestras de la cantera de Carboneras y de otras localidades próximas como Pereruela y Peñausende, donde están localizados los indicios de caolín que ya han sido mencionados, y por tanto son materiales similares a los del yacimiento objeto de estudio.

Como se ha dicho anteriormente, la empresa encargada de la explotación del yacimiento antes de la extracción analiza y clasifica los materiales teniendo en cuenta su relación caolinita/esmectita. Estas marcas que se observan en varias fotografías de este capítulo, sirven para la planificación de la explotación y su significado es el siguiente: BeT = bentonita, Est. = estéril (normalmente se debe a que las arcillas tienen una coloración rojiza), los números del 1 al 4= diferentes proporciones de caolinita/esmectita, siendo 1 la roca más caolinitica y 4 la más esmectica, por último el número 5 indica que la roca tiene demasiado feldespato.



Figura.3.1 Ortofoto del yacimiento de Tamame de Sayago, obtenida del visor SigPac en 2010 a la que se le ha dibujado el contorno de la nueva cantera, indicado en la ortofoto con un asterisco de color azul.

El trabajo de campo se ha realizado a lo largo de los años que ha durado el estudio, aprovechando que la explotación ha ido evolucionando en algunas de las canteras como es el caso de Roderica y Navalacruz, incluso se ha abierto una nueva cantera, Roderica N. La cantera de Carboneras en la actualidad permanece igual que al principio del estudio.

El estudio del trabajo de campo se organiza por canteras en el siguiente orden: Navalacruz (situada al N del yacimiento), Roderica (en la zona central del yacimiento), Carboneras (la cantera más pequeña situada al sur del yacimiento) y por último Roderica N (situada al NE de Roderica y separada de ella por un camino).

En la zona del yacimiento el granito alterado objeto de la explotación se encuentra debajo de una capa no muy potente (1-5 m) de sedimentos de edad Terciario. A lo largo de este capítulo y de los siguientes se utilizará la siguiente nomenclatura: *zonas de alteración homogénea* y *zonas de alteración heterogénea*, abreviadas como ZAHO y ZAHE, respectivamente. Se trata de un criterio de campo utilizado para diferenciar los dos tipos de materiales que aparecen en el yacimiento bajo la cobertera sedimentaria. Los materiales identificados como granitos de ZAHO son granitos alterados en los que la textura del granito se conserva estando los feldespatos caolinitizados y presentando el aspecto característico de un regolito formado por alteración meteórica del granito (Fig.3.2a). Los materiales pertenecientes a ZAHE frecuentemente no conservan la textura del granito, están muy fracturados, presentan variaciones de color y en ocasiones filones; son materiales muy heterogéneos que pueden llegar a ser rocas arcillosas en las que se observan algunos granos de cuarzo y de micas alteradas (Fig.3.2b).



Fig.3.2. Aspecto de campo de las rocas de **a)** zonas de alteración homogénea (ZAHO) y **b)** Zonas de alteración heterogénea (ZAHE).

3.1 CANTERA DE NAVALACRUZ

La cantera de Navalacruz se ha explotado y se ha restaurado parcialmente durante el periodo de estudio del yacimiento, principalmente en el transcurso de los primeros años, una prueba de ello se puede observar en la Fig.3.3, donde se muestran las 2 ortofotos disponibles en la red (Visor SigPac del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino) en este periodo. La imagen de Navalacruz descargada de la red en 2007 y la descargada en 2010 muestran diferencias importantes. La parte inferior de la Fig.3.3 es un montaje donde se han solapado el contorno de esta cantera en los dos momentos, y así poder observar de un vistazo hacia donde se ha dirigido la explotación y las zonas que se han restaurado. Conviene recordar que la última imagen descargada en 2010, no corresponde con la situación actual de la cantera puesto que en 2008 la empresa abrió una nueva cantera que aún no aparece en la ortofoto.

Con respecto a la textura de la roca, si bien mayoritariamente (tanto en esta cantera como en todo el yacimiento) es la propia de un regolito, es decir, la roca residual de la alteración del granito y caracteriza zonas del yacimiento que se han denominado “*zonas de alteración homogénea*” o ZAHO, son numerosas las evidencias a todas las escalas de la influencia de procesos de fracturación y circulación de fluidos de origen hidrotermal que afectan al granito de manera irregular. Existen amplias zonas (tanto en el yacimiento en general como en la cantera de Navalacruz en particular) en las que la roca no conserva la textura típica de roca granítica, son las zonas donde abundan las evidencias de fracturación y circulación de fluidos, y en este trabajo se han denominado “*zona de alteración heterogénea*” o ZAHE.

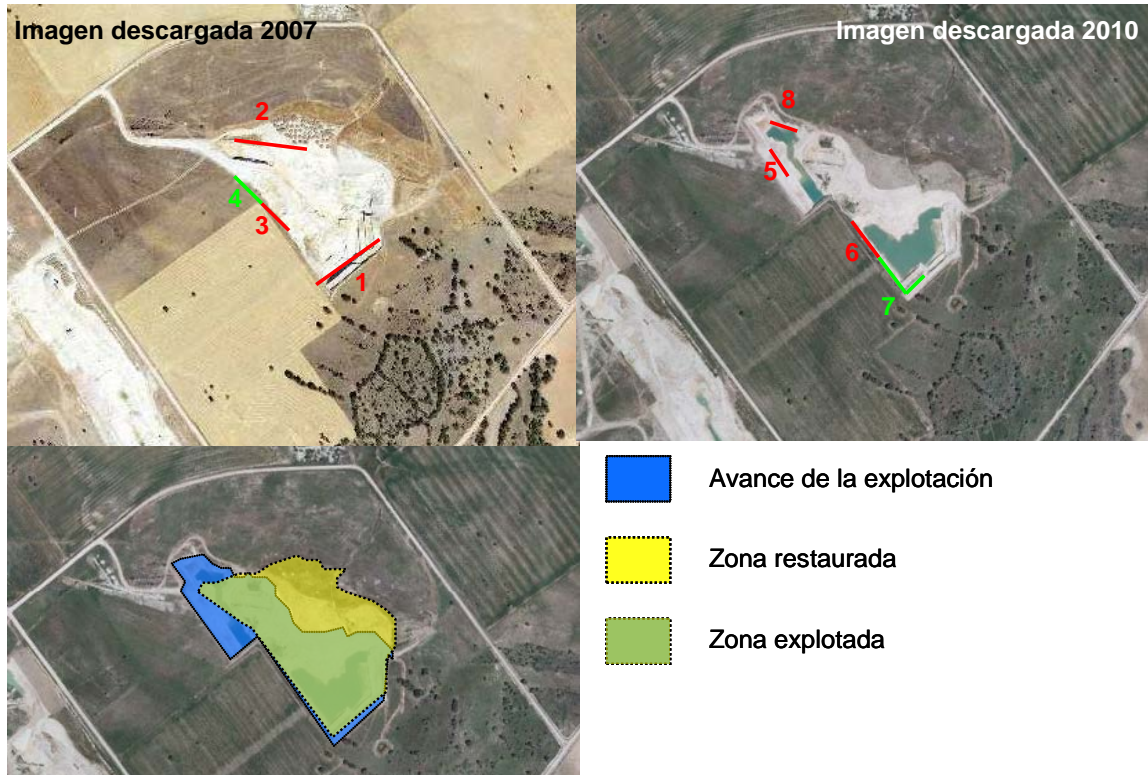


Figura.3.3 En la parte superior ortofotos de la cantera de Navalacruz del yacimiento de Tamame de Sayago, obtenidas del visor SigPac en 2007 y 2010. En las ortofotos superiores están localizados los frentes que han sido fotografiados y se muestran a continuación. En la parte inferior de la figura un montaje con los contornos solapados de Navalacruz obtenidos de las imágenes superiores.

El contacto entre materiales de ZAHO y de ZAHE puede ser gradual o neto por fracturas que ponen en contacto granito caolinitizado, característico de ZAHO, con materiales arcillosos, a menudo verdosos o multicolores debido a la circulación de óxidos de Fe y Mn a través de las fracturas. A lo largo del capítulo se verán imágenes tanto generales como de detalle de los dos tipos de zonas que servirán para la caracterización de las mismas.

La evolución de la cantera de Navalacruz a lo largo del tiempo de estudio ha permitido observar y muestrear distintos frentes como se ha dicho anteriormente. La Fig.3.4 corresponde al frente número 1, localizado en la ortofoto de la Fig.3.3. Este frente pertenece a la zona de alteración homogénea, en la que la textura original del granito se conserva y aunque hay evidencias de fracturación que dejan superficies concavo-convexas, la alteración que predomina en esta zona es meteórica. En la parte superior de la imagen se pueden observar materiales de edad terciaria también con signos de fracturación.

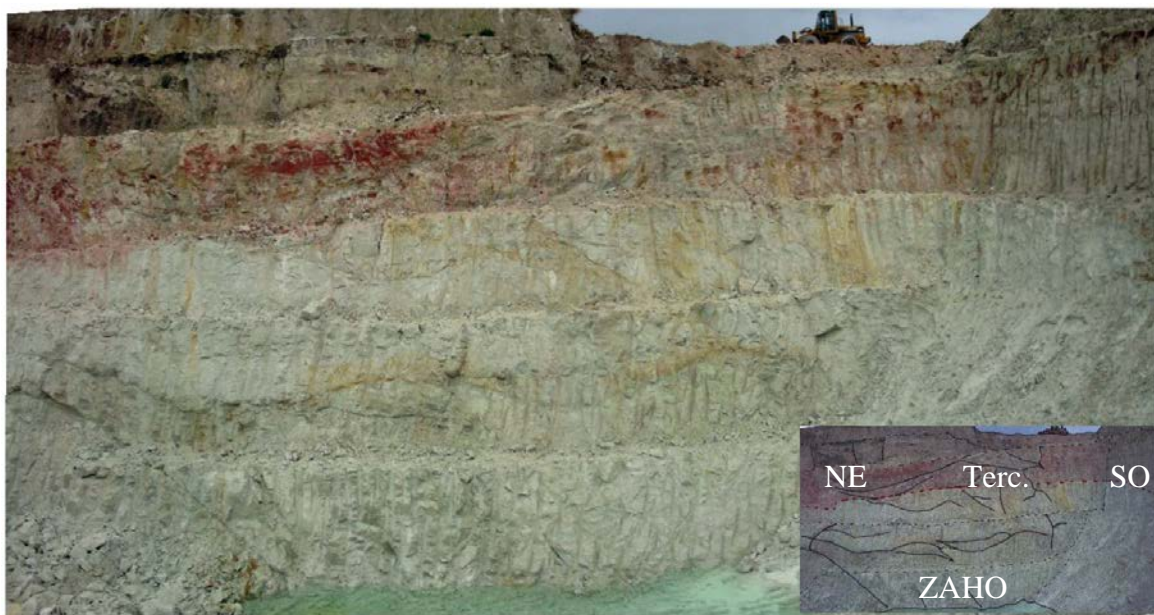


Figura.3.4 Imagen del frente de Navalacruz denominado como 1 en la Fig.3.1. La parte izquierda está situada al NE y la derecha al SO. Es una zona de alteración homogénea.

La Fig.3.5 corresponde al frente 2 de la Fig.3.3, es la parte N de la ortofoto descargada en el 2007. A diferencia de la imagen anterior esta es una zona de alteración heterogénea. En estas zonas no se conserva la textura original del granito, la proporción de fracturas es mayor y en general el aspecto es más heterogéneo. Este frente presenta el aspecto caótico y color verdoso intenso característicos de ZAHE y debidos a una mayor proporción de esmectitas. Asociadas a estas fracturas se encuentran evidencias de hidrotermalismo, con una intensamente argilitización.

También se puede observar en este frente que el contacto del terciario con el granito alterado, presenta en ocasiones superficies curvadas correspondientes a planos de deslizamiento que se pueden confundir con bases de canales. Estas superficies de deslizamiento relativo de bloques contienen, en ocasiones, estrías de movimiento marcadas sobre planos de esmectita. Son contactos tecto-sedimentarios, originados por una tectónica activa en el momento de la sedimentación de estos depósitos. En la parte superior del frente

(Fig.3.5) se encuentra la cobertera vegetal, de color más oscuro que el resto de materiales debido a la concentración de materia orgánica.

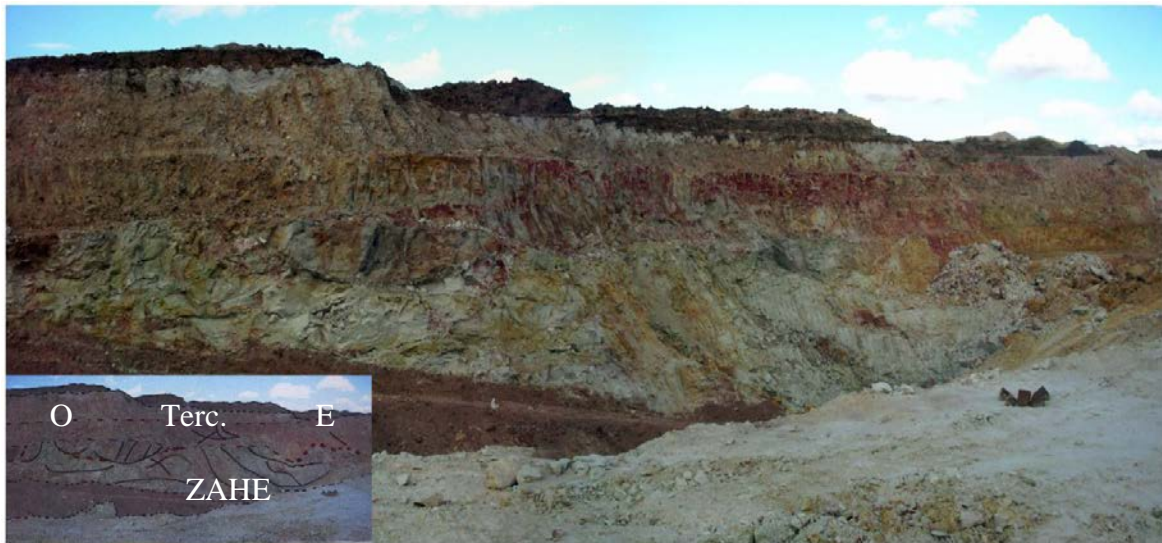


Figura.3.5 Imagen del frente de Navalacruz denominado como 2 en la Fig.3.3.

En estas zonas, las esmectitas pueden ser el mineral mayoritario de la roca, de carácter más o menos bentonítico, o bien tratarse de esmectitas puras como es el caso que se muestra en la Fig.3.6. Estas esmectitas pueden aparecer en filones, rellenando espacios abiertos en etapas distensivas, o bien aparecer como roca de falla, en el plano de movimiento de los materiales. La neoformación de los minerales arcillosos en los planos de falla da lugar a superficies estriadas que permiten deducir la dirección de desplazamiento.

Una de las zonas en las que aparecen esmectitas puras se puede observar en el centro de la imagen de la Fig.3.6, son de color verde más o menos intenso dependiendo de la humedad que tengan absorbida.

La imagen de la Fig.3.7 muestra el frente de Navalacruz número 3 de la Fig.3.3. En este frente se observa el contacto por falla entre dos zonas diferentes: ZAHO hacia la izquierda y ZAHE hacia la derecha. La zona de alteración homogénea se caracteriza por tener una coloración blanquecina bastante homogénea. La empresa encargada de la explotación del yacimiento, tiene marcada la zona con 1, y por tanto es rica en caolín. La zona de alteración heterogénea presenta colores más oscuros y aunque no se puede apreciar en la imagen está marcada con BET, es decir, bentonitas. El contacto de las dos zonas es complejo, como se muestra en la Fig.3.8. Los materiales de ZAHE aparecen intensamente fracturados y con numerosos filones centrimétricos de aspecto opalino.

En la zona de alteración homogénea, se puede observar el aspecto típico de un granito caolinitizado en el que, en muestra de mano, se conservan los restos de la textura granítica con la distribución homogénea del cuarzo restítico y las micas muy alteradas, en una matriz arcillosa caolinítica. Estas características son comunes a todas las zonas de alteración homogénea del yacimiento.



Figura.3.6 En el centro de la imagen, detalle de esmectitas masivas (muestra Nav46), situadas al E del frente de la Fig.3.5. También se puede observar el nódulo de óxidos de hierro en el centro de las esmectitas.



Figura.3.7 Imagen del frente de Navalacruz denominado como 3 en la Fig.3.3. Contacto entre zonas de alteración homogénea y de alteración heterogénea, la persona está situada aproximadamente en el límite.



Figura.3.8 Foto detalle de la Figura.X.6. Contacto entre la zona de alteración heterogénea y la zona de alteración heterogénea.

En la Fig.3.9 se muestra la continuación de este frente hacia el NO, es decir, continúa con la zona de alteración heterogénea hasta el extremo NO donde vuelve a predominar la alteración meteórica. Por tanto en la zona NO de este frente se localiza otro contacto entre la bentonita y el granito caolinitizado (clasificado por la empresa como tipo 2). Este contacto se estudiará con detenimiento más adelante.



Figura.3.9 Imagen del frente 4 de Navalacruz. Predominan materiales de ZAHE muy fracturados.

El aspecto de campo de los materiales de ZAHO se muestra en la Fig.3.10. En estas zonas se pueden encontrar fisuras rellenas de caolinita principalmente, como se muestra en la imagen en la que se puede observar como la roca conserva la textura original del granito de grano fino y de forma puntual aparecen estas pequeñas fisuras rellenas por caolinita.



Figura.3.10 Foto de detalle de granito alterado (ZAHO) con pequeñas fisuras rellenas de material arcilloso blanquecino.

Las zonas de alteración heterogénea en general, y en este frente en particular, son las más intensamente fracturadas, habitualmente presentan un aspecto caótico con mezclas de colores y muchos planos de fractura que separan rocas con evidencia de circulación de fluidos en las que frecuentemente no se conservan restos de la textura original del granito. Son zonas especialmente ricas en esmectitas, la empresa explotadora marca estas zonas como BET (bentonita).

A continuación se muestran algunos ejemplos que evidencian el proceso de fracturación y alteración que origina los materiales tipo ZAHE en los frentes 3 y 4. En la Fig.3.11 se aprecian una superficie convexa con otros planos verticales de un material de color blanquecino. Al observar estos planos con detenimiento, se puede comprobar que son antiguos filones de cuarzo de un espesor de unos 3cm que están completamente fracturados perpendicularmente a la vena y recubiertos de una matriz muy abundante de naturaleza esmectítica. La matriz esmectítica puede ser el producto de una actividad hidrotermal asociada a la fracturación de la vena de cuarzo. En la Fig.3.12 (derecha) se muestra una de estas zonas blanquecinas en la que se aprecian los fragmentos de cuarzo dentro de una matriz arcillosa. También en esta Fig.3.12 (izquierda) se puede observar una muestra de mano recogida de otro filón de las mismas características de esta zona heterogénea. El filón de cuarzo fragmentado de esta muestra de mano tiene una potencia entre 1 y 2 cm.



Figura.3.11 Foto detalle de la zona de alteración heterogénea del frente 4.



Figura.3.12 Foto detalle de filones de cuarzo fracturados embebidos en una matriz esmectítica.

Además de estos filones de cuarzo fracturados, en las zonas de alteración heterogénea pueden aparecer otro tipo de filones, relleno de espacios abiertos en etapas distensivas. Frecuentemente presentan aspecto opalino como el mostrado en la Fig.3.13. El proceso de fracturación y circulación de fluidos hidrotermales no se ha desarrollado en una única etapa encontrándose frecuentemente filones más recientes que cortan a otros más antiguos (Fig.3.13.c)

Los filones de aspecto opalino corresponden a las primeras etapas de fracturación y alteración hidrotermal del granito anteriormente meteorizado. Se han encontrado filones opalinos cortados por la superficie erosiva del Terciario (Fig.3.14 a y c que corresponden a las

muestras Nav5bis1 y Nav5bis2 respectivamente). Excepcionalmente se han podido observar fragmentos de estos filones, puesto que son textural y mineralógicamente idénticos, como cantos blandos en los sedimentos del Terciario (Fig.3.14 d). Concretamente el nódulo de la imagen Fig.3.14.d corresponde a la muestra NdSmter. La Fig.3.14 b es un filón opalino hace de base del canal del Terciario, posiblemente por la erosión diferencial de estos materiales, de forma que a la izquierda del filón están materiales terciarios y a la parte derecha del filón en la imagen se observa el granito alterado.

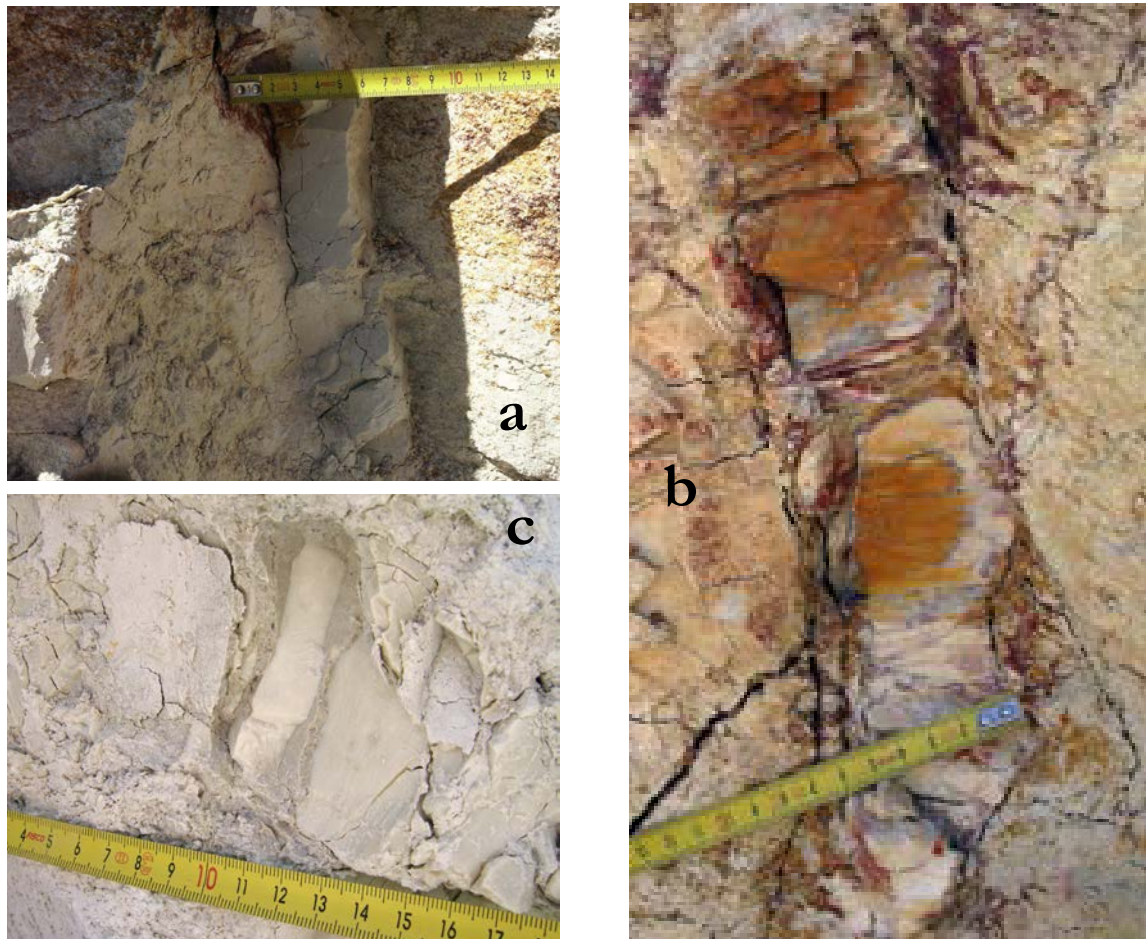


Figura.3.13 Foto detalle de filones de aspecto opalino de la cantera de Navalacruz. En la imagen “c” se puede observar como un filón de estas características está cortando a otro anterior.

En esta zona de la cantera de Navalacruz se han encontrado filones subverticales cortados por los sedimentos terciarios, lo que permite establecer una cronología relativa indicando que parte del proceso de fracturación y circulación de fluidos que origina filones de aspecto opalino son previos a la deposición de los sedimentos terciarios.

También es relativamente frecuente encontrar planos de falla con formación de arcillas con estrías que indican la dirección del desplazamiento. Estos planos arcillosos de composición principalmente esmectítica actúan como lubricantes, facilitando el desplazamiento de los bloques. Al ser materiales con una alta plasticidad las marcas de estrías se observan con claridad (Fig.3.15).

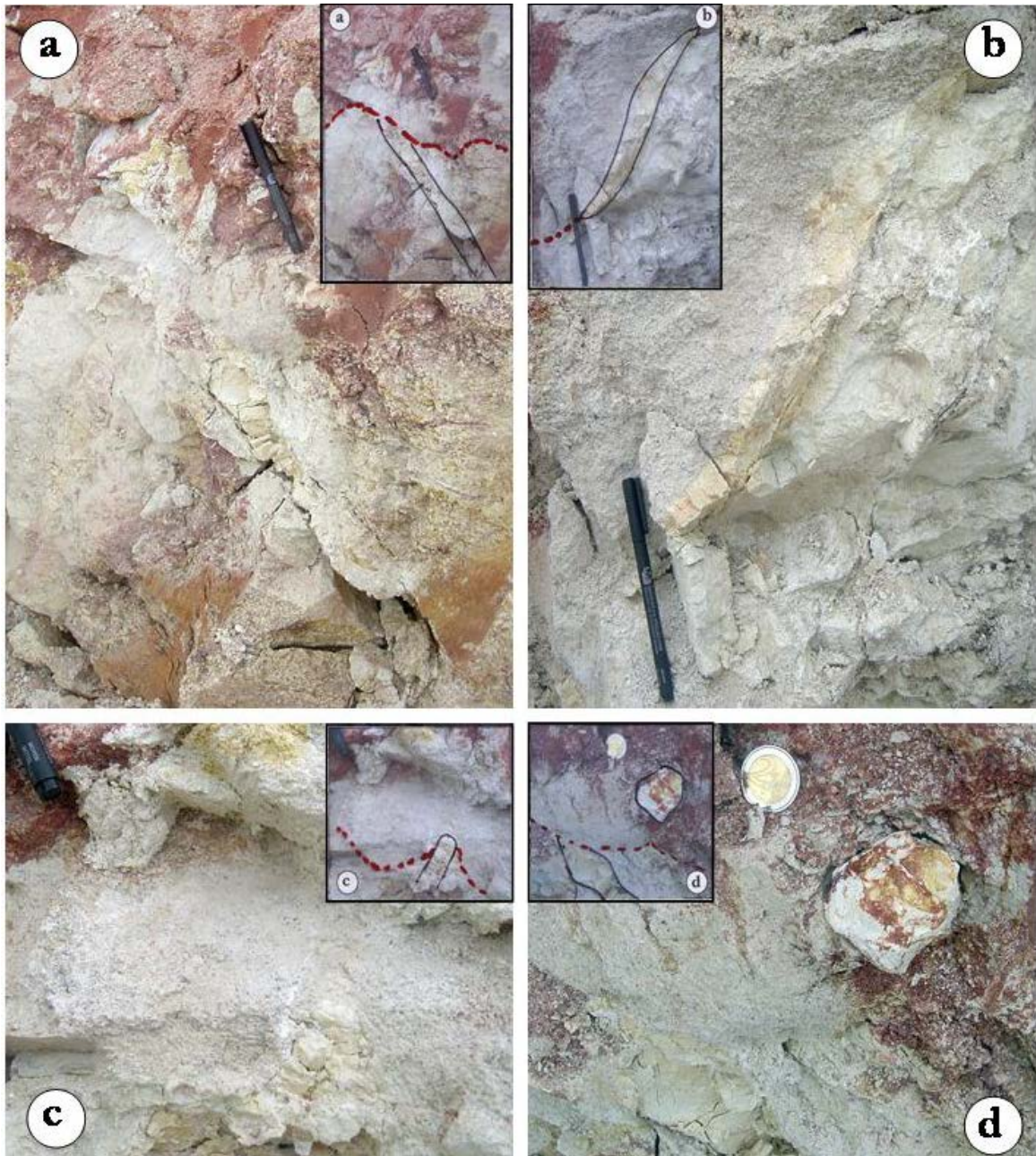


Figura.3.14 a. Filón opalino cortado por la base erosiva del Terciario. b. Filón que hace de base de canal del Terciario. c. Foto detalle del contacto entre un filón y la base del Terciario. d. Canto blando mineralógica y texturalmente idéntico a los filones opalinos, en el interior de los sedimentos de edad terciaria. En la parte inferior de esta imagen también se puede observar el contacto erosivo entre un filón y la base de estos materiales terciarios.

Cuando los trabajos de explotación se reanudaron y avanzaron unos metros más en este frente, el aspecto era completamente diferente, no había zona de alteración heterogénea, únicamente alteración meteórica, y la potencia del terciario aumentó considerablemente, como puede observarse en la imagen de la Fig.3.16. En esta zona las evidencias de fracturación y circulación de fluidos son mínimas.



Figura 3.15 Espejo de falla con estrías que indican la dirección del movimiento relativo de los bloques.



Figura.3.16 Aspecto de los frentes 3 y 4 de Navalacruz cuando la explotación ha avanzado unos metros.

El frente 5, que se muestra en la Fig.3.17, es el avance en profundidad del frente 4. La primera impresión, por la falta de colores intensos, hace pensar en materiales de ZAHO, pero si se observa con atención hay numerosas fracturas, planos de falla y además las marcas de la empresa indican que en esta zona el mineral más abundante es la esmectita, características propias de una zona de alteración heterogénea. Se identifican planos de fallas con estrías como el mostrado en el detalle de la Fig. 3.18. La empresa tiene clasificada la parte inferior del frente como arcilla 4, y la parte superior derecha como arcilla 2.

Los avances en la explotación hacia el SE dejan al descubierto los frentes 6 y 7 (el uno continuación del otro) que se muestran en la Fig.3.19. En ambos frentes las esmectitas son más abundantes que la caolinita ya que las marcas realizadas por la empresa son de arcillas 3 ó 4, aunque el aspecto es bastante homogéneo por la ausencia de colores vivos los filones y fracturas son abundantes. Se trataría de una zona de transición gradual de zona caolinítica (desde el NW, en el frente 6) hacia una más bentonítica (en el frente 7).

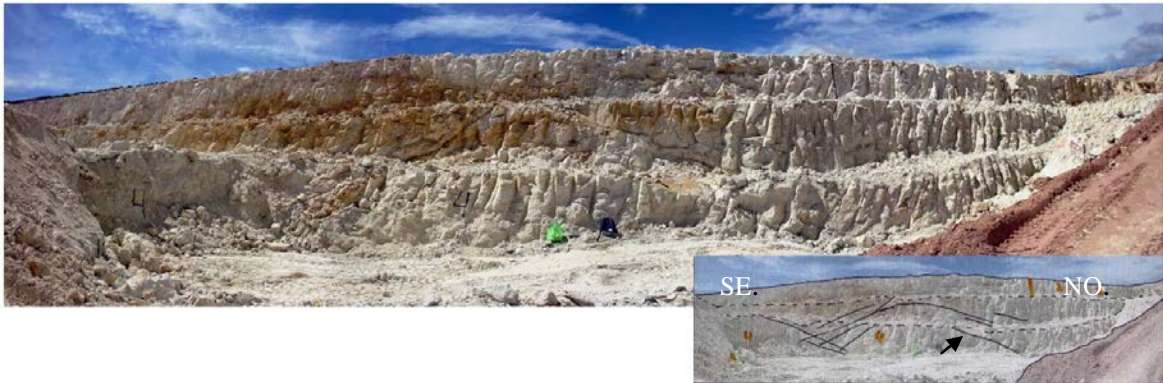


Figura.3.17 Frente 5 de Navalacruz. Es el resultado del avance de explotación del frente 4 en profundidad.

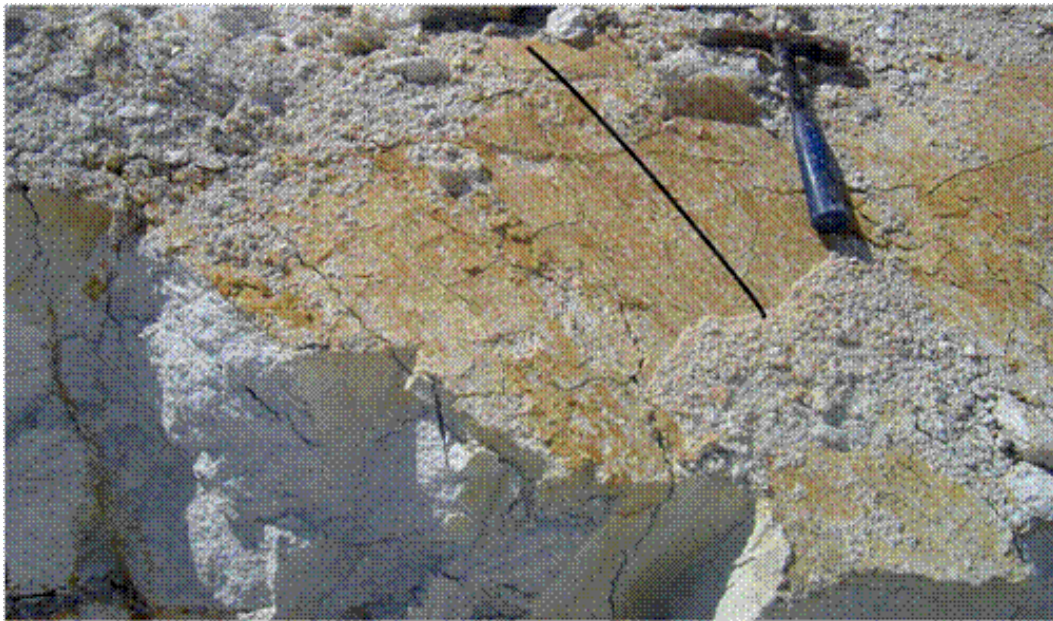


Figura.3.18 Foto detalle del plano indicado en el esquema de la Fig.3.16 con una flecha. Plano de falla que afecta al granito alterado en el que hay un depósito (capa de esmectitas) simultáneo al desplazamiento de los bloques indicando la dirección del movimiento.

Esta zona de unión entre los denominados frente 6 y 7, situada al sur de la cantera de Navalacruz coincide con la traza de una de las fracturas deducidas mediante el tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos como se ve en la Fig. 3.18. En esta figura, están sobreimpuestos el mapa de isocontenidos de esmectitas y las trazas de falla deducidas. Se puede comprobar como, efectivamente en esa zona de la cantera interpretada como ZAHE, intensamente fracturada y rica en esmectitas coincide la zona de la falla. Sin embargo en el mapa de isocontenidos de esmectita no se aprecia la zona bentonítica correspondiente a los frentes 3 y 4. Ello es debido a la falta de datos ya que en esa zona son muy pocos los sondeos disponibles.

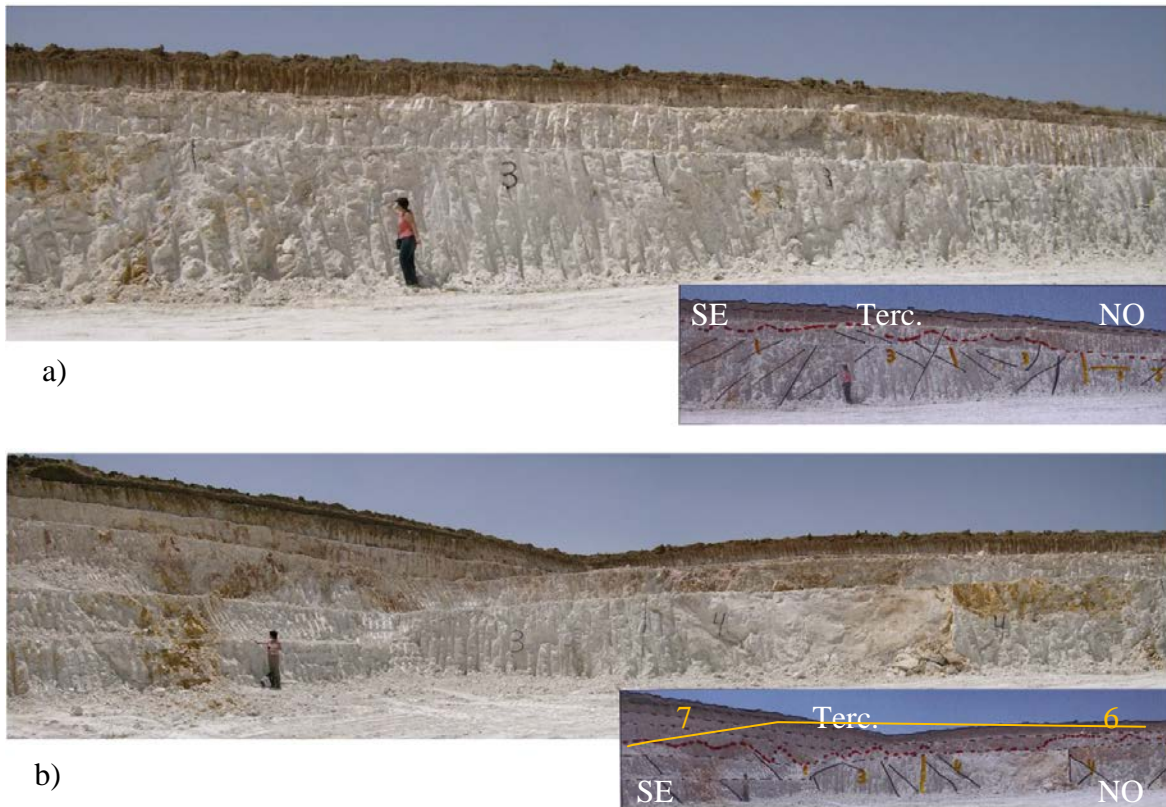


Figura.3.19 a) Frente 6. b) frentes 6 y 7 de Navalacruz

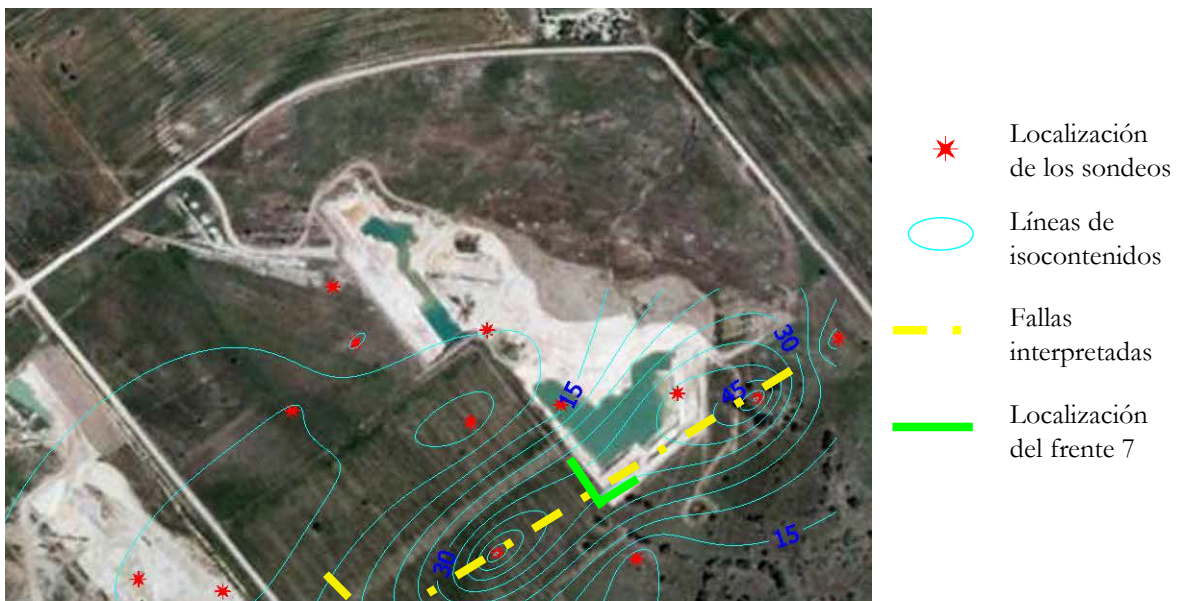


Figura.3.20 Ortofoto de la cantera de Navalacruz, con el mapa de isocontenidos en esmectitas solapado, localización de la falla interpretada a partir de los datos de los sondeos y la localización del frente 7.

En la Fig.3.21 se puede observar el frente situado más al N de la cantera de Navalacruz, es el frente 8 según la Fig.3.3. La zona central la empresa la ha marcado con un 5, que indica que el granito no está muy alterado. Dos bancos por encima del 5, la empresa lo tiene marcado como estéril debido a su coloración. A la derecha de esta marca se observan planos y manchas de óxidos con una aspecto típico de zonas de cizalla que limitan los materiales muy poco alterados, ricos en feldespatos con otros de granito caolinitizado rico en esmectitas de acuerdo con las marcas de explotación.

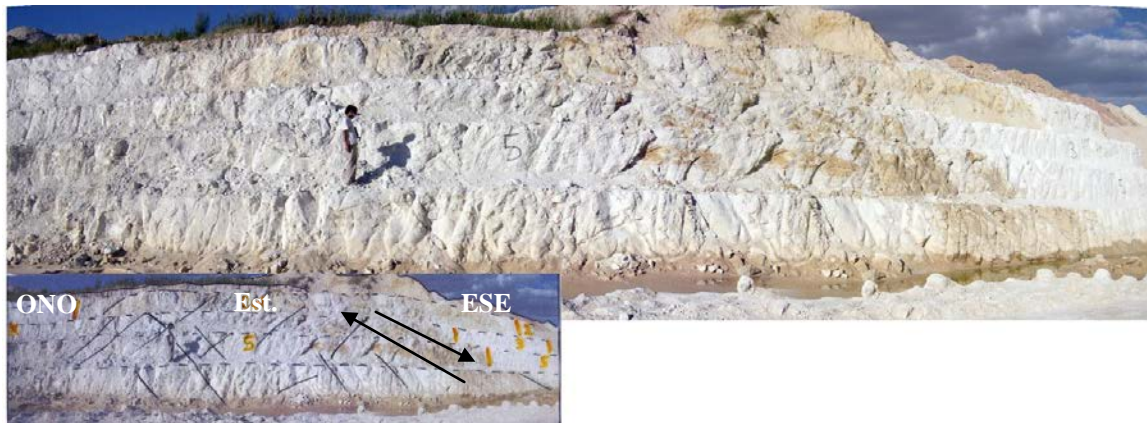


Figura.3.21 Frente nº 8 de Navalacruz (Fig.3.3). Est. = esteril (por coloración)

Aunque no se haya hecho mucho hincapié en los materiales terciarios, se puede indicar que en el yacimiento en general, y en esta cantera en particular se presentan dos tipos, uno con textura arenosa como puede observarse en la Fig.3.22 y otro con textura más arcillosa y composición bentonítica como el terciario de la Fig.3.5, ambos materiales están muy poco consolidados. El contacto es siempre erosivo y muy irregular.



Figura.3.22 Contacto del granito alterado y el terciario con textura arenosa en la cantera de Navalacruz

3.3 CANTERA DE RODERICA

La cantera de Roderica se ha explotado y restaurado parcialmente durante los años en los que se ha realizado este estudio. En la Fig.3.23 se pueden observar las dos ortofotos disponibles en la red (Visor SigPac del Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino) en este periodo. La imagen correspondiente a 2007 es la ortofoto superior izquierda y su contorno está representado en la ortofoto inferior en amarillo. La imagen descargada en 2010 es la ortofoto superior derecha y el contorno de la cantera en el momento que se tomó esta imagen está representado en azul en la ortofoto inferior. La superposición de los contornos de la cantera en los dos momentos en la parte inferior, permite comprobar hacia donde ha avanzado la explotación (azul) y las zonas que se han restaurado (amarillo).

También conviene recordar que la imagen descargada no se corresponde con la situación actual, ya que en esta ortofoto no aparece la cantera situada en la otra parte del camino en la zona NE de Roderica (Roderica N) que comenzó a explotarse en el verano de 2008.

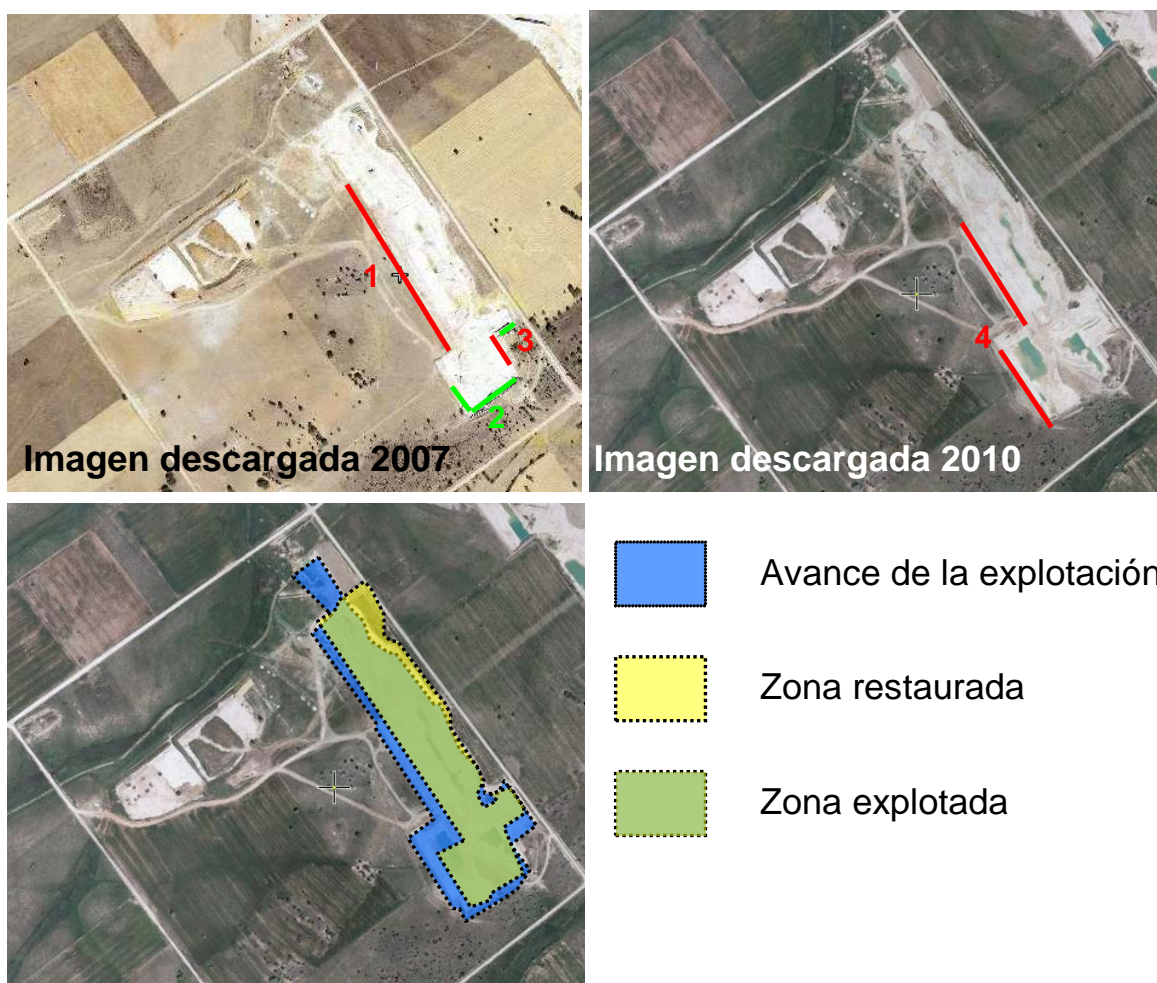


Figura.3.23 En la parte superior ortofotos de la cantera de Roderica del yacimiento de Tamame de Sayago, obtenidas del visor SigPac en 2007 y 2010. En la ortofotos de la parte superior están localizados los frentes que han sido fotografiados y se muestran a continuación. En la parte inferior de la figura un montaje con el solapamiento de los contornos de Roderica obtenidos de las imágenes superiores.

En la cantera de Roderica predominan las zonas de alteración homogénea, como se verá a continuación, únicamente el frente 3 de la Fig.3.23 corresponde a una zona de alteración heterogénea.

En la Fig.3.24 se puede observar el frente 1 (Fig.3.23) de la cantera de Roderica, se trata de una ZAHO de la que se extrae caolín de gran pureza. En la imagen se puede observar como sobre el granito alterado se encuentran los materiales terciarios de tonos rojizos que en ocasiones tiñen el granito situado justo debajo. Los materiales terciarios tienen una composición bentonítica. También es importante resaltar que el contacto de estos dos materiales, granito alterado y terciario bentonítico, está afectado por una tectónica más reciente, en la parte central de la imagen se puede observar como el granito alterado se introduce parcialmente en los sedimentos terciarios con unos límites laterales netos como resultado de un pequeño movimiento relativo de bloques.



Figura.3.24 Imagen del frente 1 de Roderica.

El contacto del granito alterado con el terciario no es la única evidencia de desplazamientos provocados por una tectónica activa con posterioridad al depósito del recubrimiento terciario en este frente, si bien no es fácil comprobar estos desplazamientos relativos se encuentran otras evidencias como la mostrada en la Fig.3.25.

No son las únicas evidencias de movimientos provocados por una tectónica activa en este frente de Roderica, además de estas evidencias de movimiento en la vertical, hacia el SE de este frente hay evidencias de desplazamientos próximos a la horizontal. La Fig.3.26 muestra planos subverticales, marcados por la orientación de arcillas, con estrías que indican la dirección del movimiento que en este caso indican desplazamientos de bajo ángulo. Las arcillas que se encuentran orientadas en estos planos son principalmente esmectitas, aunque este frente de la cantera de Roderica sea caolinítico. En este frente también se han localizado cuarzos filonianos intensamente fracturados con matriz arcillosa-esmectítica relleno de las fracturas, al igual que se los observados en la cantera de Navalacruz



Figura.3.25 Detalle de una pequeña fractura con desplazamiento dentro del granito alterado, en el frente 1 de la cantera de Roderica.

Las arcillas que se encuentran orientadas en estos planos son principalmente esmectitas, aunque este frente de la cantera de Roderica sea caolinítico. En este frente también se han localizado cuarzos filonianos intensamente fracturados con matriz arcillosa-esmectítica



Figura.3.26 Detalle de un plano subvertical, marcado por la orientación de arcillas, con desplazamiento próximo a la horizontal, al SE del frente 1 de la cantera de Roderica.

rellenando las fracturas, al igual que se los observados en la cantera de Navalacruz.

La Fig.3.27 muestra la zona Sur de la cantera de Roderica, es el frente 2 de la Fig.3.23. Cabe destacar la potencia del terciario en esta zona, que en algunos puntos supera los 4 m. Es una zona en la que predominan los materiales bentoníticos si bien en el centro de la imagen se observa una masa de granito ZAHO.



Figura.3.27 Imagen del frente S de Roderica (frente 2 en la Fig.3.27). El Terciario es bastante potente, ya que el granito alterado está únicamente en el banco inferior.

El frente 3 de Roderica corresponde a una importante zona de alteración heterogénea de esta cantera (Fig.3.28). Se trata de una zona de falla con un buzamiento alto hacia el SE.

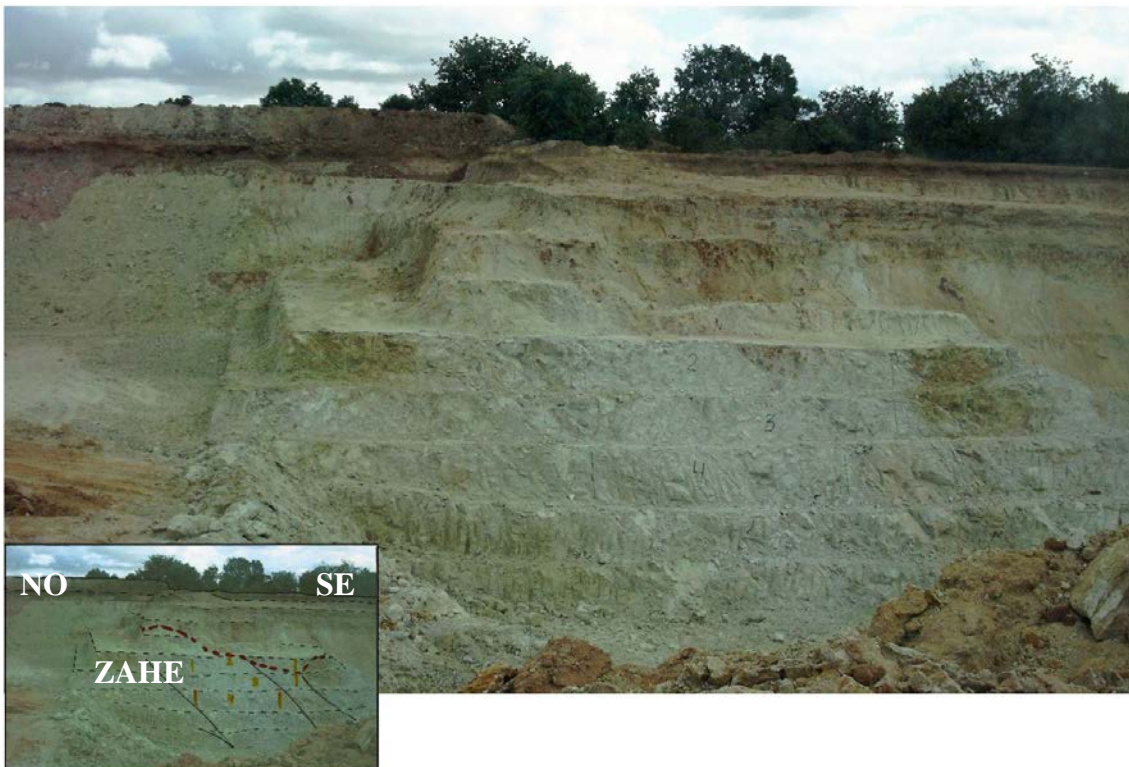


Figura.3.28 Imagen del frente E de Roderica (frente 3 en la Fig.3.23).

Los materiales de la zona central de la falla están marcados por la empresa como 3 y 4, es decir, con altos porcentajes en esmectita. En este frente de materiales bentoníticos se encuentran numerosos planos tectónicos rellenos de esmectitas y que sirven de planos lubricados para el despegue de bloques en los movimientos tectónicos, (Fig.3.29).

El frente 4 de Roderica es el avance del frente 1 y corresponde el aspecto general de la cantera en la actualidad. Es una zona de alteración homogénea, de la que se extrae principalmente caolín, aunque no se explota en su totalidad debido a que en ocasiones el caolín está teñido por óxidos de hierro.

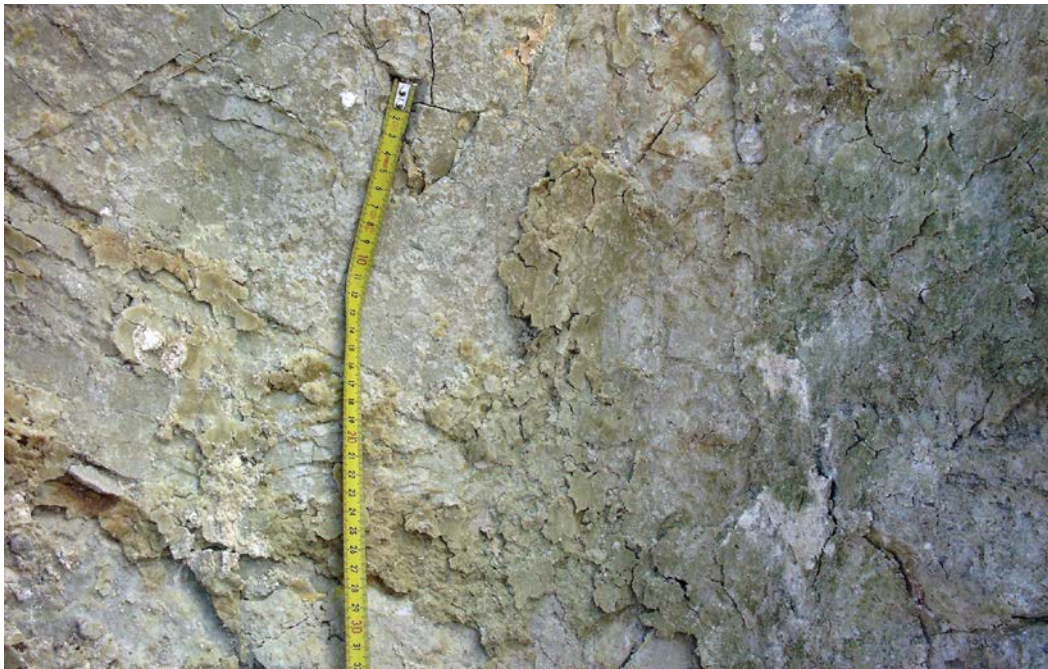


Figura.3.29 Detalle de un plano relleno con una delgada capa de esmectitas del frente 3 de la cantera de Roderica.

Al igual que ocurría con la cantera de Navalacruz, en Roderica, los datos obtenidos del trabajo de campo corroboran las conclusiones obtenidas del tratamiento de datos de los sondeos. La zona de alteración heterogénea, es decir, el frente 3 según la Fig.3.23 coincide sobre la falla que se había interpretado a partir del mapa de isocontenidos obtenido de los datos de los sondeos, Fig.3.30. Teniendo en cuenta la imagen del frente, Fig.3.28, es posible que la falla interpretada que lo corta tenga un buzamiento elevado y hacia el SE como se podía observar en el frente 3.

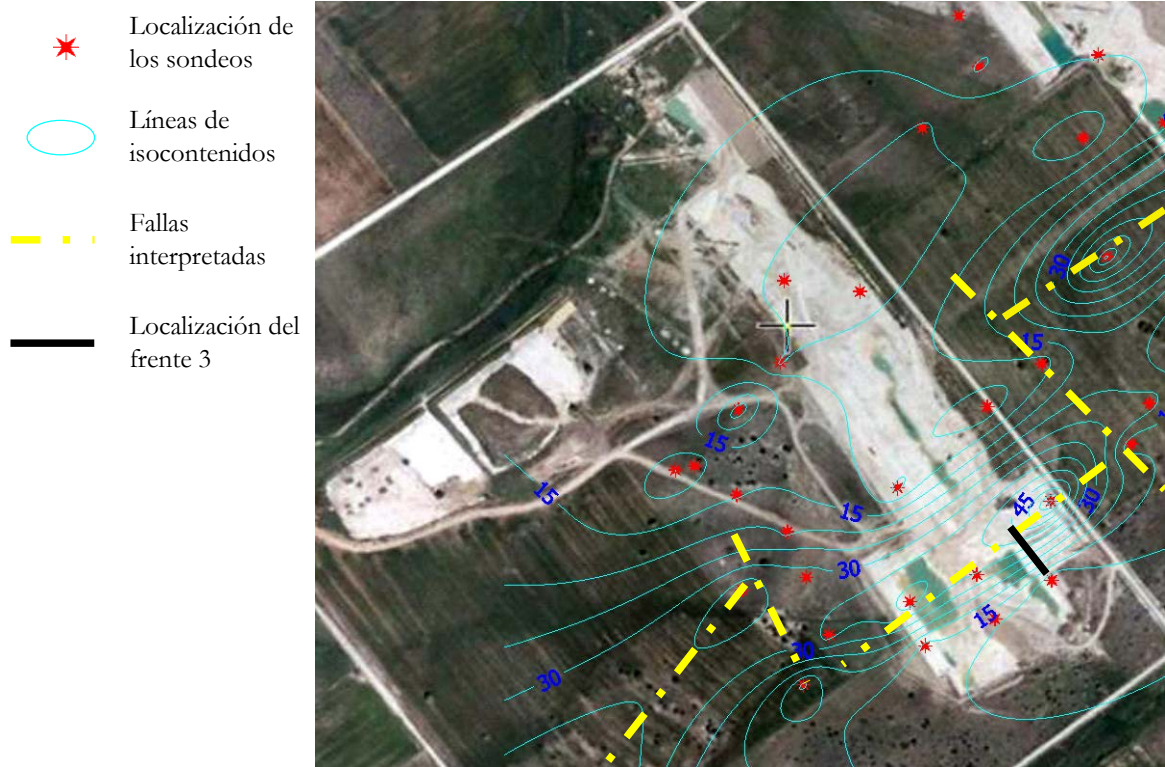


Figura.3.30 Ortofoto de la cantera de Roderica, con el mapa de isocontenidos en esmectitas solapado, localización de la falla interpretada a partir de los datos de los sondeos y la localización del frente 3 de esta cantera

3.3 CANTERA DE CARBONERAS

La cantera de Carboneras (Fig.3.31) no ha sufrido modificaciones desde el inicio de este estudio hasta la actualidad puesto que no se ha explotado ni restaurado. Es la cantera situada más al S del yacimiento y la más pequeña. De esta cantera se ha estudiado el único frente accesible, y libre de materiales caídos, situado al SO.



Figura.3.31 Ortofoto de la cantera de Carboneras, obtenida del visor SigPac en el 2010, el frente estudiado está indicado con la línea roja.

El frente marcado con una línea roja en la Fig.3.31 se corresponde con la imagen de la Fig.3.32. En esta zona se encuentran materiales característicos de zona de alteración homogénea, con textura de regolito y colores homogéneos y blanquecinos. De acuerdo con esta tipología la marca de explotación es la correspondiente a materiales caoliníticos, aunque no se puede apreciar en la foto, la parte más baja del frente está marcada como arcilla 1, es decir principalmente caolinita.

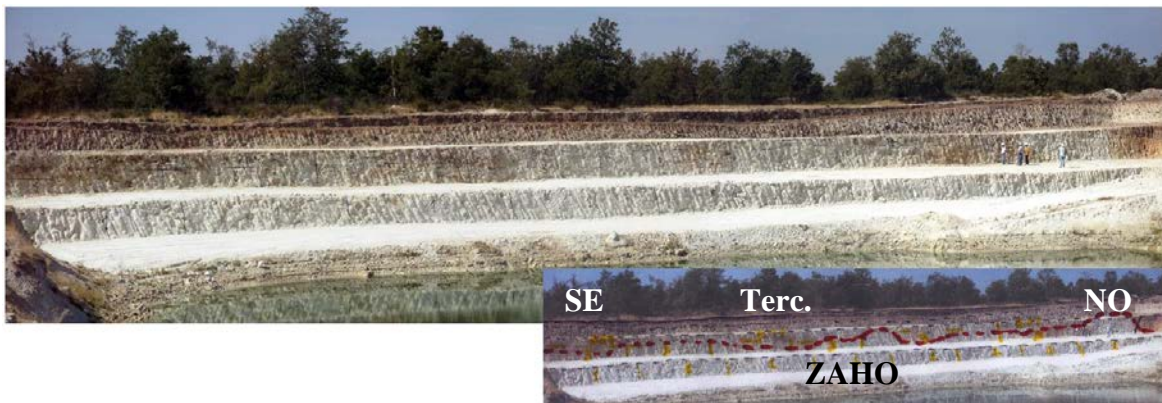


Figura.3.32 Imagen del frente de Carboneras localizado en la Fig.3.31 por una línea roja.

3.4 CANTERA DE RODERICA N

La cantera de Roderica N, se abrió el verano del 2008 y desde entonces es una de las zonas de explotación de bentonitas más importantes del yacimiento. En la actualidad no se dispone de una ortofoto en la que se puede observar esta cantera, pero se ha dibujado el contorno de la misma (en color azul) utilizando un dispositivo gps y el resultado se muestra en la Fig.3.33.

En la Fig.3.33 en color azul están marcados el contorno y los frentes actuales de la cantera, y en color negro los frentes antiguos estudiados en las primeras etapas de explotación de esta cantera.



Figura.3.33 Ortofoto sobre la que está marcado el contorno (línea azul) de la cantera Roderica N. Están localizados los diferentes frentes de la cantera que han sido estudiados. En negro los correspondientes a la primera etapa de explotación de la cantera y en azul los frentes actuales.

El frente 1 según la Fig.3.33 se muestra en la Fig.3.34. Se trata de granito ZAHE, es decir de materiales bentoníticos. El granito alterado está recubierto por aproximadamente 2m de materiales sedimentarios de edad terciaria. En este frente se han encontrado evidencias de movimientos tectónicos tales como numerosas fracturas, pequeñas venas de esmectita con morfología lenticular en respuesta a los esfuerzos tectónicos (Fig.3.35 izquierda, corresponde a la muestra RdN2) y también numerosas estrías de falla que han quedado reflejadas en planos de esmectitas, como puede observarse en la parte derecha de la Fig.3.35, donde se ha señalado una de las estrías.

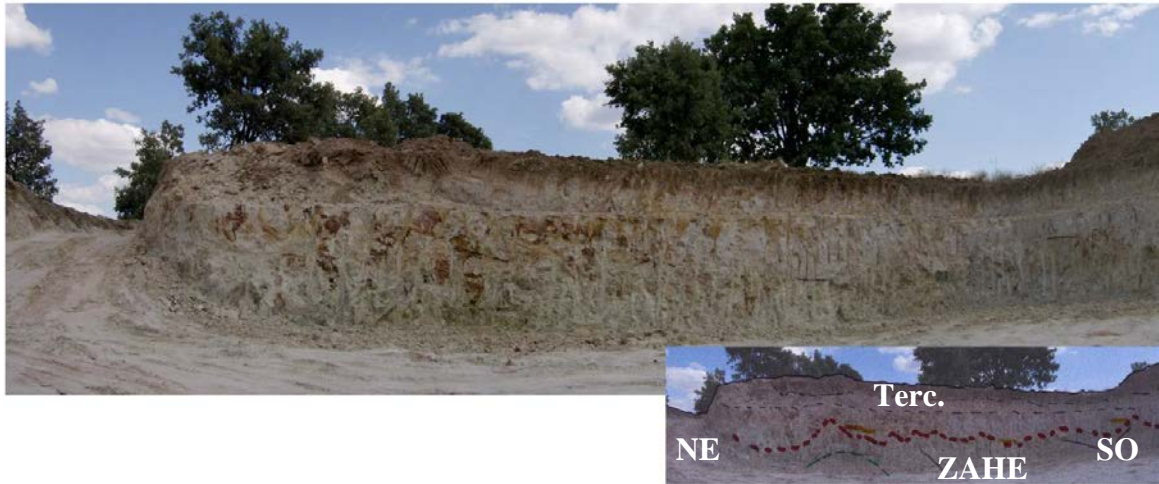


Figura.3.34 Imagen del frente Roderica N, denominado como 1 en la Fig.3.33.



Figura.3.36 En imagen de la izquierda dos venas de morfología lenticular rellenas de esmectitas. En la imagen de la derecha un plano de esmectitas con estrías que indican movimiento en la vertical. Ambas imágenes han sido tomadas en el frente 1 de Roderica N.

Al avanzar la explotación del frente hacia el SE, y profundizar unos metros, apareció un enrejado de un material blanco fracturado con morfología tabular y rellanando estas fracturas un material arcilloso de color verde-grisáceo como se puede observar en la Fig.3.36. El material de color verde-grisáceo son esmectitas (corresponde a la muestra RdN55s) mientras que el blanco es principalmente tridimita (corresponde a la muestra RdN55a). Esto indica que el aporte de sílice en esta zona fue muy importante. Posteriormente fue fracturado por otro esfuerzo tectónico y posiblemente asociado a este, un fluido originó las esmectitas neoformadas que rodean los fragmentos de tridimita.

El frente 2 de la cantera de Roderica N se muestra en la Fig.3.37. Una característica importante de este frente es la variación de potencia del terciario, a medida que nos desplazamos hacia el NO la potencia de los materiales terciarios aumenta. Si recordamos la potencia del terciario del frente 1, estudiado anteriormente, era de aproximadamente 2 m, y en el frente 2 la potencia del terciario supera los 3m a partir del centro de la imagen (Fig.3.37). La flecha vertical que apunta hacia abajo en la zona central, ligeramente hacia el SE, indica donde está el límite terciario-granito alterado. Es una zona de alteración heterogénea principalmente.



Figura.3.36 A la izquierda, enrejado de tridimita y esmectitas que aparece en el frente 1 de la cantera de Roderica N. A la derecha una foto de detalle de este enrejado.



Figura.3.37 Imagen del frente 2 de Roderica N. La imagen está orientada de forma que el SE está a la izquierda y el NO está hacia la derecha.

En la Fig.3.38 se puede observar en detalle este límite, el terciario tiene un aspecto arenoso, mientras que debajo de él están unos materiales bentoníticos en los que es imposible reconocer la textura original del granito, posiblemente porque se trate de un material neoformado a partir de los fluidos hidrotermales que han sido muy activos en esta zona del yacimiento.

En este frente se encuentran también numerosas evidencias de la tectónica activa y algunas de ellas se reflejan en las Fig.3.39 y Fig.3.40. En la Fig.3.39 un filón de cuarzo de unos 10 cm de potencia intensamente fracturado como consecuencia de esfuerzos tectónicos. Este filón de cuarzo fragmentado, a diferencia de los otros que se han encontrado en el yacimiento, tiene la matriz que recubre los fragmentos de la misma composición que la roca que encaja el filón, aunque intensamente triturada.

En la Fig.3.40 se puede observar el plano por el que se ha deslizado un bloque con respecto a otro, es decir un espejo de falla con las estrías provocadas por un movimiento en la vertical de un bloque con respecto al otro. En la imagen de la izquierda de la Fig.3.40 se observa el espejo de falla, ya que parte de uno de los bloques se ha derrumbado. La imagen de la derecha, es un detalle del espejo de falla donde se pueden observar las estrías verticales, se ha marcado una de las estrías para facilitar su identificación.



Figura.3.38 Detalle del contacto neto entre el terciario y el granito alterado de composición bentonítica y sin restos de la textura original.

En la zona central de este frente, donde el contacto con el terciario está en la zona más baja explotada, aparecen materiales característicos de ZAHO predominando la caolinita frente a la esmectita. Este contacto entre los materiales terciarios y el granito principalmente caolinitizado se puede observar en la Fig.3.41. La muestra RdN10 corresponde al granito alterado que corresponde a los materiales más blancos de la Fig.3.41.

Al avanzar la explotación tanto en profundidad como en la dirección SO, el frente presentaba el siguiente aspecto, Fig.3.42, donde se puede comprobar como la variación de la cota de la base del Terciario a lo largo de este frente es importante. El contacto entre la zona de alteración heterogénea y homogénea no es neto, sino que es progresivo, y está localizado en el esquema entre las líneas discontinuas verde y azul, quedando la zona bentonítica a la izquierda y la caolinítica a la derecha de estas líneas.



Figura.3.39 Evidencias de tectónica activa en el frente 2 de la cantera de Roderica N.



Figura.3.40 Evidencias de tectónica activa en el frente 2 de la cantera de Roderica N. A la izquierda un plano de falla subvertical del que se ha desprendido un fragmento de uno de los bloques. A la derecha una imagen de detalles del espejo de falla en la que se pueden observar las estrías provocadas por el movimiento sub-vertical de un bloque con respecto al otro.

Teniendo en cuenta que la profundidad de la base del Terciario aumenta hacia el NO en el frente 2, es lógico pensar que en el frente 3, el contacto entre los materiales terciarios y el granito se localizará a bastante profundidad, esto se puede comprobar en la imagen de la Fig.3.43, donde los materiales que se observan son la mayoría de edad terciaria a excepción de la zona bentonítica situada al NE de la imagen, es decir, a la derecha. En esta zona el mineral más abundante es la esmectita y se observan de nuevo los tonos verdosos.

En el frente 3, Fig.3.43 se han encontrado de nuevo evidencias de actividad tectónica y circulación de fluidos, afectando en este caso a la potente capa de materiales terciarios.



Figura.3.41 Contacto entre los materiales terciarios y el granito caolinitizado a una profundidad de más de 4 metros, en el frente 2 de Roderica N.



Figura.3.42 Aspecto del Frente 2, de la cantera de Roderica N, cuando la explotación ha avanzado unos metros en sentido SO y unos metros en profundidad con respecto a la Fig.3.37.



Figura.3.43 Imagen del frente 3 de Roderica N. El SO está a la izquierda y por tanto el NE a la derecha de la imagen

Algunas de las evidencias de esta actividad tectónica posterior a la sedimentación de los materiales terciarios se pueden observar en la Fig.3.44, son fracturas que afectan a los materiales con diferentes direcciones. En ocasiones los planos de fracturación se encuentran rellenos por esmectitas, mineral que se asocia a la circulación de fluidos en estas etapas de actividad tectónica.



Figura.3.44 Fracturas en el Terciario en el frente 3 de la cantera de Roderica N. En la imagen de la derecha además se puede apreciar como asociado a las fracturas hay una capa de esmectitas muy puras.

Las esmectitas de color verdoso, de gran pureza, no sólo aparecen en los planos de fractura, sino que también en ocasiones parecen formando grandes nódulos, como es el caso de las imágenes expuestas en la Fig.3.45, donde aparecen grandes masas de esmectita pura con una “estructura de flujo” debido a su alta plasticidad.

El origen de las grandes masas de esmectita de la Fig.3.45 está relacionado con los fluidos hidrotermales asociados a los esfuerzos tectónicos. En la imagen derecha de la Fig.3.45 quedan fragmentos de materiales terciarios dentro de la masa esmectítica. Por tanto es importante resaltar que los últimos episodios de circulación de fluidos han ocurrido con posterioridad a la sedimentación de los materiales terciarios



Figura.3.45 Masas de esmectitas muy plásticas incluidas en los sedimentos terciarios del frente 3 de Roderica N.

La masa bentónica que se observa al NE del frente 3 tiene continuidad en el frente 4 de Roderica N, aunque en la imagen Fig.3.46 no se aprecie con claridad. De esta imagen cabe destacar el brusco cambio de color en el centro de la imagen, quedando a la izquierda un color verdoso típico de zonas bentónicas de este yacimiento y a la derecha de un color más claro una masa de materiales terciarios. El contacto entre los dos tipos de materiales es neto y subvertical, es un contacto mecánico producido por una falla con desplazamiento en la vertical. En esta imagen se observa que dentro de las masas de bentonitas se encuentran otros bloques, relativamente grandes, de materiales terciarios, que son las manchas de color más blanquecino a la izquierda de la imagen, (marcadas en negro en el esquema).

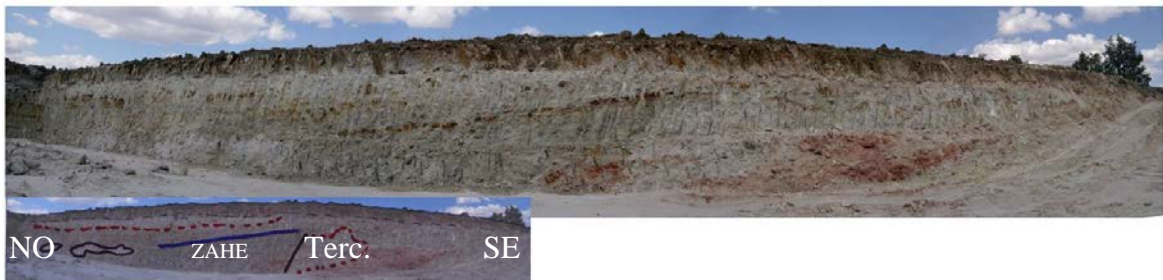


Figura.3.46 Imagen del frente 4 de Roderica N.

El frente 5 de la cantera de Roderica N corresponde al avance de la explotación del frente 1. La explotación de este frente, Fig.3.47, permite observar como las bentonitas, de color verdoso, aparecen en la parte baja de la cantera delante del frente.

La continuación del frente 5 por el NO es el frente 6 como se muestra en la Fig.3.48, en él se puede observar como de izquierda a derecha hay diferentes materiales: a la izquierda predominan los tonos verdosos de los materiales bentónicos, en la zona central los materiales



Figura.3.47 Frente 5 de Roderica N. En la parte inferior de la imagen se distinguen las bentonitas por su coloración verdosa.

caolíníticos de color blanco intenso y a la derecha de la imagen tonos más rojizos y parduscos de los materiales terciarios. También se puede observar el contacto erosivo entre los sedimentos terciarios y el granito caolinitizado, mientras que el contacto entre las bentonitas y el granito caolinitizado es neto por contacto mecánico y con una inclinación de aproximadamente 40°.

En el frente 7 de Roderica se pueden observar de nuevo contactos mecánicos entre materiales ZAHO y ZAHE producidos por fallas. El aspecto general de este frente se muestra en la Fig.3.49, en la que se puede observar como los materiales situados al oeste son de naturaleza caolínítica (ZAHO), mientras que hacia el E, los tonos verdosos y anaranjados indican la existencia de una ZAHE. En la Fig.3.49 la excavadora se encuentra situada sobre el contacto entre la bentonita de la derecha y el caolín de la izquierda. En la Fig.3.50 se observa un detalle de este contacto mecánico entre el caolín casi puro, marcado como “K” por la empresa, a la izquierda y las bentonitas, clasificadas como “arcilla 4”. En la imagen de la Fig.3.51 se puede observar otro aspecto de detalle de esa zona en la que aparecen numerosos planos con la misma dirección que el contacto entre la bentonita y la caolinita, formados por varias láminas de esmectita que facilitaron el desplazamiento relativo de los bloques.

La continuación de estos materiales en el frente 8 de la cantera de Roderica N se puede observar en la Fig.3.52, donde predominan los colores característicos de las ZAHE. Se trata de una zona intensamente fracturada con contactos mecánicos entre los tres tipos de materiales característicos de la zona de estudio: ZAHO, ZAHE y sedimentos terciarios.



Figura.3.48 Frentes 5 y 6 de Roderica N.



Figura.3.49 Frente 7 de Roderica N.



Figura.3.50 Detalle del contacto mecánico entre la bentonita clasificada, como arcilla 4.



Figura.3.51 Detalle del contacto mecánico entre la bentonita y el caolín.

Al NO del frente 8 de Roderica N hay una zona en la que una masa de bentonitas se introduce en el terciario, como puede comprobarse en la Fig.3.53. Estas bentonitas masivas, situadas a la derecha de la línea, son de color verde muy intenso. Justo en el otro extremo del frente 8 de Roderica N, es decir, hacia el SE, una falla pone en contacto los materiales terciarios y un dique de cuarzo que limita el yacimiento por el este. Esta falla se define perfectamente en la imagen de la Fig.3.54, donde los materiales terciarios de un color más grisáceo quedan a la izquierda, es decir hacia el NO y el dique de cuarzo de color más blanquecino al SE.

Teniendo en cuenta las zonas de los frentes de cantera de Roderica N en los que han aparecido bentonitas puras o casi puras y comparándolas con el mapa de isocontenidos en esmectitas de esta zona del yacimiento, obtenido del tratamiento de datos de los sondeos, y las fallas que ya se habían interpretado con anterioridad, se puede comprobar que las zonas de bentonitas masivas corresponden con zonas de falla (Fig.3.55).



Figura.3.52 Frente 8 de Roderica N.

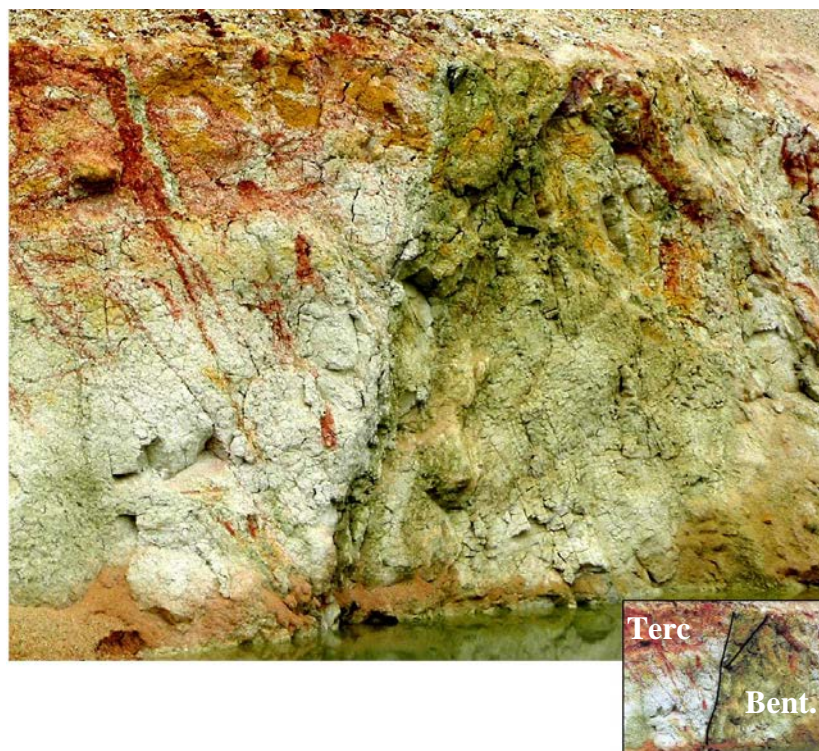


Figura.3.53 Contacto neto, por falla, entre los sedimentos terciarios y bentonitas.



Figura.3.54 Plano de falla que pone en contacto materiales sedimentarios de edad Terciario con un dique de cuarzo.

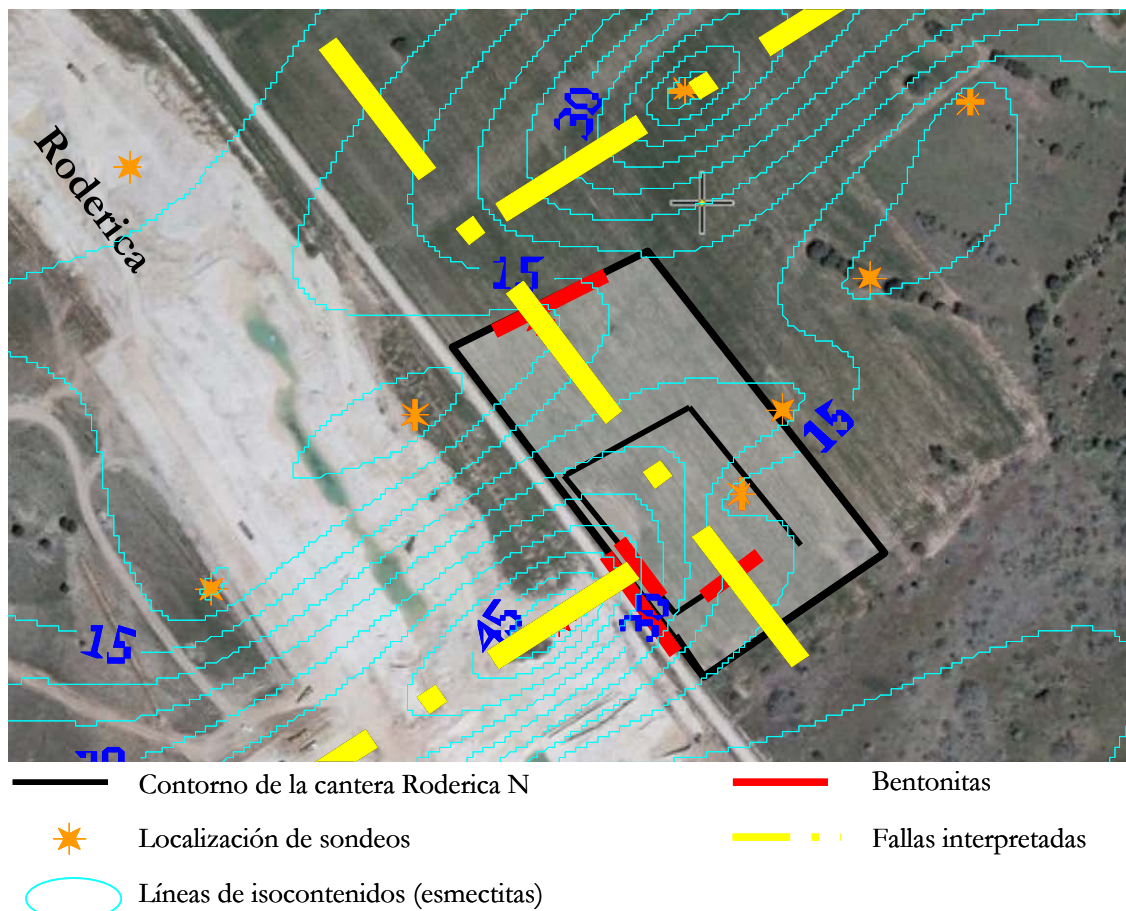


Figura.3.55 Ortofoto de la zona de estudio en la que se han superpuesto: la cantera de Roderica N, el mapa de isocontenidos en esmectitas, las fallas interpretadas a partir de los datos de los sondeos y la localización de las zonas bentoníticas de los frentes. Sepuede comprobar comolas zonas bentoníticas coinciden con las zonas de falla deducidas.

3.6 LOCALIDADES CERCANAS

Aunque el trabajo de campo se ha centrado en el yacimiento de Tamame de Sayago, también se han realizado observaciones, recogido y analizado muestras en otras localidades cercanas como Peñausende y Pereruela.

En el caso de Pereruela se ha realizado un estudio un poco más detallado puesto que la accesibilidad es mejor debido a que los vecinos de esta localidad han explotado desde el siglo XV estos afloramientos como materia prima para la industria cerámica. El lugar donde se extraían estos materiales se conoce como “Las Barreras” y su aspecto es similar a las zonas de alteración homogénea del yacimiento de Tamame de Sayago como se puede comprobar en la Fig.3.56. En la actualidad los alfareros de la localidad no extraen su materia prima de estos frentes porque la concesión minera pertenece a Arcillas y Feldespatos Río Pirón, empresa concesionaria de la explotación del yacimiento de Tamame de Sayago.



Figura.3.56 Frente de “Las Barreras” en la localidad de Pereruela.

En la Fig.3.56 se puede observar como en esta localidad de Pereruela el granito alterado también presenta fracturas subhorizontales. Este granito contiene pequeñas venas de cuarzo fracturados como aparecen en el yacimiento de Tamame de Sayago. Se recogieron 4 muestras de granitos alterados en la localidad de Pereruela y otra en el indicio de caolín que aflora en las proximidades de Peñausende.

La visita a Almeida de Sayago se realizó para obtener información sobre las aguas termales surgentes a una temperatura de 30°C que en la actualidad abastecen al balneario de la localidad. Además se recogió una muestra de recuperación de un sondeo en la que se observó dentro de materiales terciarios una masa bentonítica de color verde intenso de similares características a las observadas en el Yacimiento de Tamame de Sayago.

4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A lo largo de este capítulo se hará una caracterización mineralógica de las muestras procedentes del Yacimiento de Tamame de Sayago y de los indicios próximos a esta localidad.

Dentro de este capítulo las muestras han sido agrupadas en función de sus litologías, es decir se han dividido en: granitos alterados, materiales de la cobertera terciaria, filones y nódulos. Todos ellos, a excepción de los materiales terciarios, se han subdividido en dos subgrupos teniendo en cuenta si proceden de zonas de alteración homogénea (ZAHO) o heterogénea (ZAHE). También se han separado como un único grupo los rellenos de planos de origen tectónico, independientemente de que tengan estrías de falla o no, o de que se encuentren de granitos alterados o en materiales terciarios

La herramienta básica utilizada para la caracterización mineralógica de las muestras ha sido la difracción de rayos X convencional. Todas las muestras se han estudiado a partir de polvo desorientado. Además, de gran parte de ellas se ha extraído la fracción menor de 2 μm . Se han preparando 52 agregados orientados que han sido estudiados tras haber sido secados al aire, solvatados con etilén glicol y calcinados a 550°C, según la metodología habitual en el estudio de minerales arcillosos.

A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X de polvo desorientado se ha realizado un análisis semicuantitativo de las fases cristalinas identificadas previamente. También se han calculado índices de cristalinidad de los minerales de la arcilla.

Para completar la caracterización con difracción convencional, y sobre un pequeño grupo de muestras seleccionadas, se ha realizado difracción de rayos X de alta resolución (HRXRD) con radiación sincrotrón en la línea española (Spline) BM25A del European Synchrotron Radiación Facility (ESRF) de Grenoble.

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X. DIFRACTÓMETRO CONVENCIONAL.

4.1.1 IDENTIFICACIÓN Y SEMICUANTIFICACIÓN DE FASES MINERALES CRISTALINAS.

Los datos correspondientes al análisis semicuantitativo de todas las muestras estudiadas se muestran en el Anexo 3. La identificación de las distintas fases minerales se realiza por comparación con el fichero JCDS. Se han encontrado importantes variaciones mineralógicas, según los distintos tipos litológicos (rocas representativas de granitos alterados, rellenos de planos, de filones, nódulos), si bien, en general, los principales minerales mayoritarios identificados son cuarzo, esmectita y caolinita, todos ellos presentes en la mayor parte de las muestras. También de forma sistemática aparecen micas en una proporción muy inferior a la de los otros minerales mencionados, y aproximadamente el 30% de las muestras contienen minerales del grupo de la alunita en diferentes proporciones. Como es lógico en una alteración tan intensa, los feldspatos aparecen en la mayor parte de las muestras estudiadas (con excepción de los filones) pero en contenidos muy bajos. Los resultados del estudio mineralógico de estas muestras, divididas en bloques según litologías, se reflejan en la Tabla.4.1 y en la Fig.4.1.

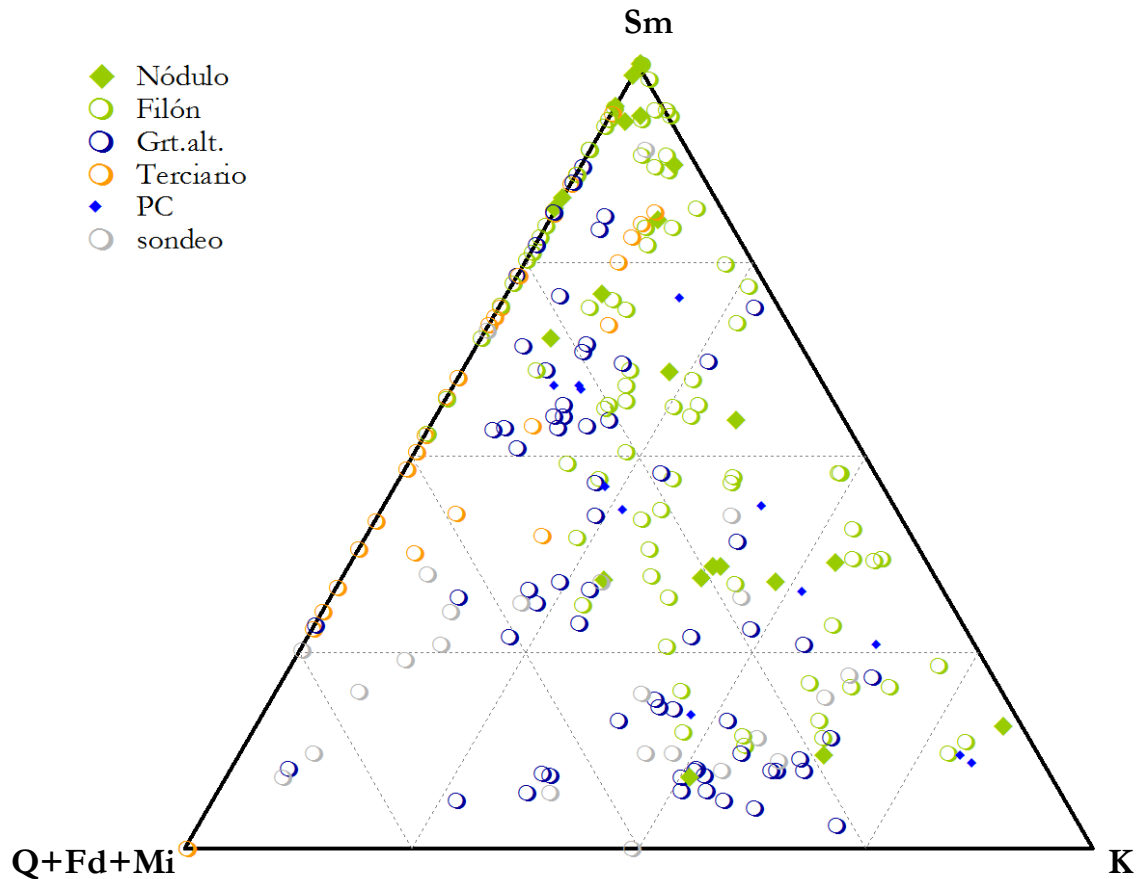


Fig.4.1 Diagrama triangular en el que se proyecta la composición mineralógica de las muestras del yacimiento de Tamame de Sayago. En los vértices están representados los contenidos en “Sm” esmectita, “Q+Fd+Mi” = cuarzo+feldespato+mica, y “K” = caolinita. “Grt. Alt”: = granitos alterados, “PC” = productos comerciales.

4.1.1.1 Granitos Alterados

Las muestras procedentes de granitos alterados recogidas en los distintos frentes de cantera se pueden dividir en dos grandes grupos en función de su pertenencia a una de las denominadas ZAHO (zonas de alteración homogénea) o ZAHE (zonas de alteración heterogénea) de acuerdo a los criterios de campo anteriormente descritos.

En la Tabla.4.2 se muestra la composición mineralógica (valores máximo, mínimo y media) de las muestras procedentes de ZAHO y ZAHE. Se ve claramente que la caolinita aparece asociada a las ZAHO, en cambio la esmectita se asocia preferentemente con las ZAHE. Cabe destacar que la desviación típica de la caolinita en las ZAHO y la de la esmectita en las ZAHE es de 16.19 y 16.26, respectivamente, valores relativamente bajos puesto que la media de estos minerales es de 42.63 % y 60.28 %, respectivamente.

Tabla.4.1 Composición mineralógica (valores mínimo, máximo, media y desviación típica) de las muestras naturales, procedentes de Tamame de Sayago, según diferentes tipos litológicos. N = Número de muestras.

	Cuarzo	Feldespatos	Alunita	Esmectita	Mica	Caolinita
Granito alterado						
Media	21.35	4.15	0.89	36.55	7.83	29.15
Mínimo	3	0	0	3	0	0
Máximo	50	74	12	87	35	70
N	66	66	66	66	66	66
Desv.Típica	8.46	12.61	2.17	25.50	6.20	20.96
Filón						
Media	13.07	1.13	7.18	51.43	3.19	22.70
Mínimo	0	0	0	9	0	0
Máximo	100	20	64	98	14	78
N	84	84	84	84	84	84
Desv.Típica	13.14	2.56	13.83	23.57	3.18	21.88
Nódulo						
Media	8.24	0.32	18.36	41.40	2.80	19.20
Mínimo	0	0	0	9	0	0
Máximo	32	3	86	88	10	79
N	25	25	25	25	25	25
Desv.Típ	8.47	0.90	29.57	26.75	3.00	23.77
Terciario						
Media	33.67	0.50	3.77	43.37	1.27	3.07
Mínimo	2	0	0	0	0	0
Máximo	100	8	51	86	10	18
N	30	30	30	30	30	30
Desv.Típica	28.34	1.59	10.11	24.82	2.74	5.18
Sondeo						
Media	27.67	10.21	1.42	24.75	6.21	29.67
Mínimo	5	0	0	0	0	0
Máximo	70	36	21	90	26	62
N	24	24	24	24	24	24
Desv.Típica	14.52	11.78	4.59	19.56	5.44	21.46

Tabla.4.2 Composición mineralógica (valores mínimo, máximo, media y desviación típica) de las muestras procedentes de granitos de zonas de alteración tanto homogénea como heterogénea. N = Número de muestras.

	Cuarzo	Feldespatos	Alunita	Esmectita	Mica	Caolinita
Homogénea						
Media	24.54	2.74	0.97	17.89	10.17	42.63
Mínimo	9	0	0	3	0	8
Máximo	50	37	6	54	35	70
N	35	35	35	35	35	35
Desv.Típica	8.12	6.44	1.58	12.86	7.12	16.19
Heterogénea						
Media	18.45	1.34	0.86	60.28	5.55	13.48
Mínimo	3	0	0	19	0	0
Máximo	31	5	12	87	12	42
N	29	29	29	29	29	29
Desv.Típica	7.13	1.37	2.8	16.26	3.31	11.61

Los difractogramas de polvo de roca total de dos muestras representativas de ZAHO y ZAHE se encuentran en la Fig.4.2. Se trata de las muestras Nav3 y Nav11 cuya composición mineralógica está muy próxima a la composición media de cada grupo:

- Nav3: 26% cuarzo, 2% feldespato, 4% alunita, 17% esmectita, 8% mica y 43% caolinita.
- Nav11: 21% cuarzo, 2% feldespato, 0% alunita, 61% esmectita, 7% mica y 9% caolinita.

La reflexión 060 de los filosilicatos de ambas muestras aparece a 1.49 Å, lo que indica un predominio de filosilicatos dioctaédricos en ellas. Los difractogramas de los agregados orientados de la fracción menor de 2 µm, de las mismas muestras se recogen en la Fig.4.3 La comparación de los difractogramas del agregado orientado, glicolado y calcinado permite la identificación de las esmectitas por el hinchamiento con etilén-glicol y el colapso a 10 Å tras calentamiento a 550 °C, y de la caolinita por la desestabilización de la estructura por calcinado y formación de la metacaolinita.

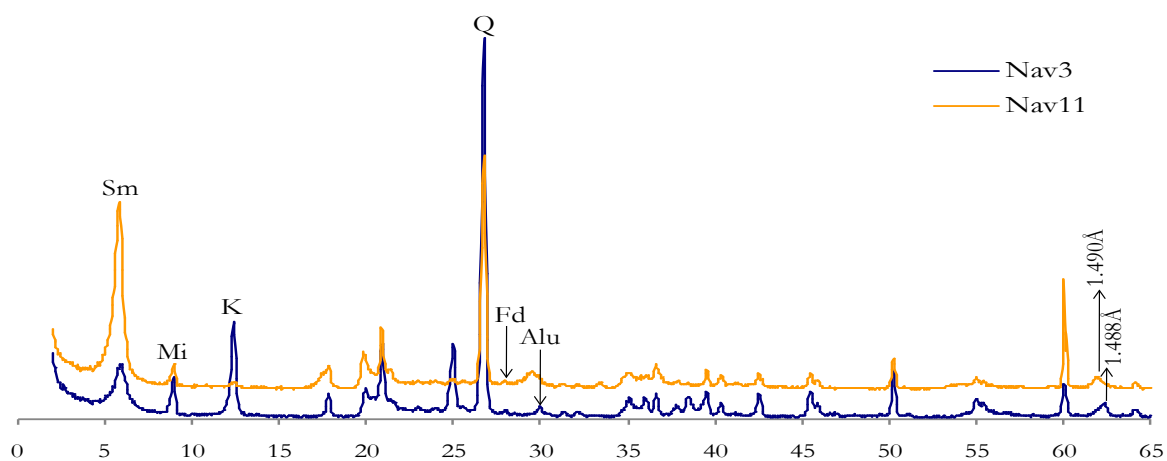


Fig.4.2 Difractogramas de roca total representativos de zona de alteración homogénea (Nav3) y alteración heterogénea (Nav11).

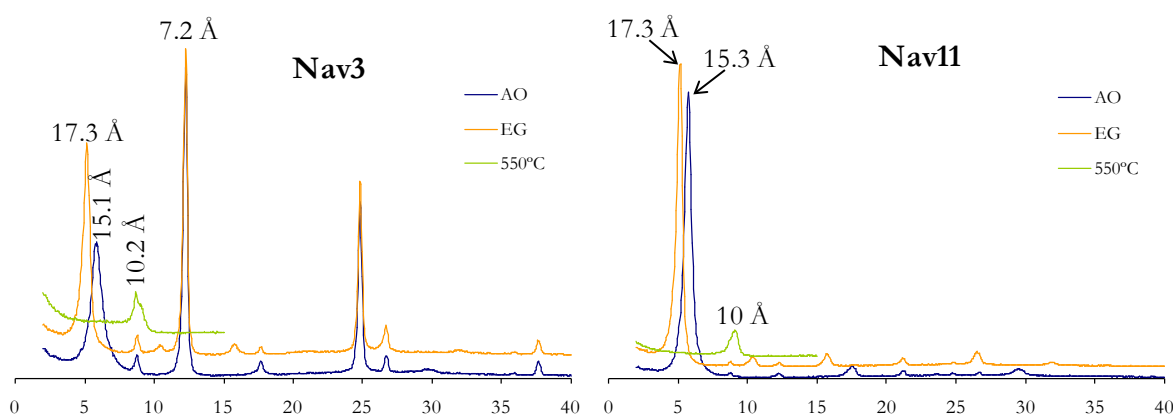


Fig.4.3 Difractogramas de los agregados orientados y sus diferentes tratamientos de la fracción <2µm de las muestras Nav3, a la izquierda (zona de alteración homogénea), y Nav11, a la derecha (zona de alteración heterogénea).

4.1.1.2 Filones y Nódulos

Los filones y los nódulos emplazados en los granitos alterados se pueden clasificar atendiendo al mismo criterio de procedencia de ZAHO o ZAHE. La composición mineralógica (máximo, mínimo y media) de las muestras de los dos tipos de filones se puede observar en la Tabla 4.3. Como queda reflejado en la variación de valores máximo, mínimo y desviación típica, hay una marcada variación composicional en los filones y nódulos. Al igual que ocurre en las muestras de los granitos alterados, en los filones y nódulos de las ZAHO los porcentajes de cuarzo, feldespato, mica y caolinita son más altos que en las ZAHE. Al contrario ocurre con la esmectita, ya que, tanto en filones como en nódulos, este mineral es más abundante en las ZAHE. La alunita también es más abundante en ZAHE tanto en nódulos como en filones. En la Fig.4.4 se puede comprobar que las muestras procedentes de ZAHE y ZAHO se separan, ya sean granitos alterados, filones o nódulos. Las muestras procedentes de ZAHO son más ricas en caolinita, mientras que las que proceden de ZAHE están desplazadas hacia el vértice de las esmectitas, pudiendo por tanto denominar también las ZAHO como zonas caolíníticas y ZAHE como zonas bentoníticas. Los granitos alterados procedentes de ZAHO son los que se proyectan más próximos al vértice inferior izquierdo, es decir, son las muestras que tienen una composición más próxima al granito original, ya que este vértice corresponde a la suma de los contenidos en cuarzo, feldespato y micas.

Los datos de composición mineralógica de las muestras procedentes de los filones y nódulos se proyectan en el gráfico de la Fig.4.5. Como puede verse, al igual que en el gráfico anterior, la caolinita está preferentemente asociada a las zonas de alteración homogénea, mientras que la esmectita y la alunita lo están a las zonas de alteración heterogénea.

Tabla.4.3 Composición mineralógica (valores mínimo, máximo, media y desviación típica) de muestras procedentes de filones y nódulos de zonas de alteración homogénea y heterogénea.

	Cuarzo	Feldespato	Alunita	Esmectita	Mica	Caolinita
Homogénea						
Media	14.88	1.15	1.94	36.12	4.26	40.24
Mínimo	2	0	0	9	0	0
Máximo	32	7	28	92	11	79
N	34	34	34	34	34	34
Desv.Típica	8.85	1.76	5.01	23.37	2.74	24.17
Heterogénea						
Media	10.87	0.88	13.64	56.04	2.58	13.81
Mínimo	0	0	0	9	0	0
Máximo	100	20	86	98	14	58
N	73	73	73	73	73	73
Desv.Típica	13.68	2.55	22.07	22.35	3.19	15.56

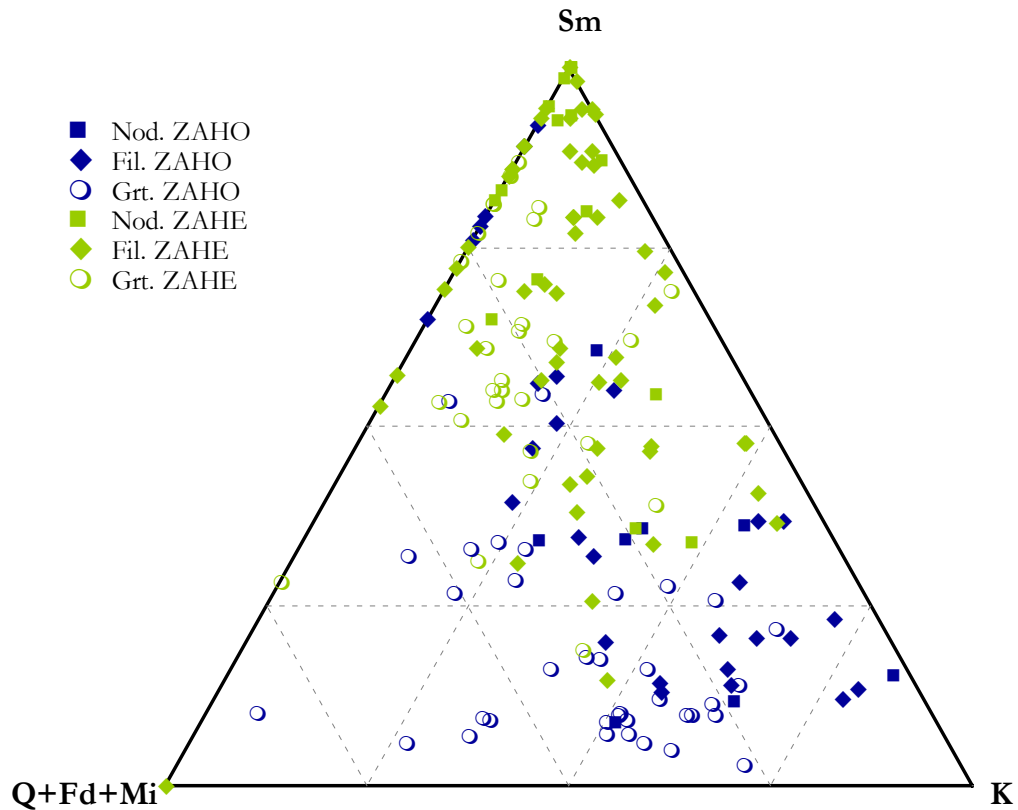


Fig.4.4 Proyección de los contenidos en “Sm” =esmectita, “Q+Fd+Mi” = cuarzo+feldespato+mica, y “K” = caolinita, de las muestras estudiadas. Nod. = Nódulo; Fil.=Filones; Grt. = Granito.

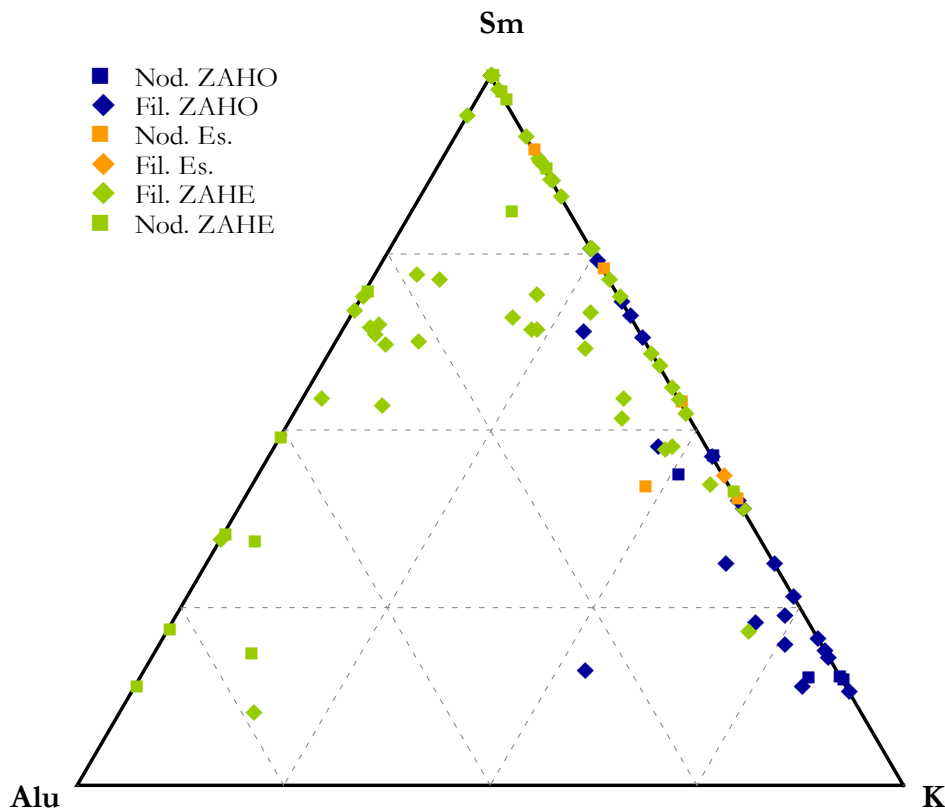


Fig.4.5 Proyección de los contenidos en “Sm” esmectita, “Alu” alunita, y “K” caolinita, de las muestras estudiadas. Nod. = Nódulo; Fil.= Filones; Nod. Es = Nódulo con algún mineral poco común en el yacimiento, Fil. Es. = Filón con algún mineral poco común en el yacimiento.

Como queda reflejado en el gráfico de la Fig.4.5, hay varios tipos de filones y nódulos con distinta mineralogía:

- Ricos en esmectita, algunos incluso son monominerálicos.
- Ricos en caolinita, en ningún caso puros.
- Ricos en alunita, en ningún caso puros.
- Mezcla de caolinita y esmectita
- Mezcla de esmectita y alunita.
- Mezcla de esmectita, caolinita y alunita
- Con presencia de algún mineral poco frecuente en el yacimiento como turmalina, hematites, cristobalita y tridimita.

Los difractogramas de polvo de roca total de muestras representativas de filones y de nódulos ricos en esmectita, en caolinita y en alunita se muestran en la Fig.4.6. La muestra RdF17 (en color azul en la Fig.4.6) contiene un 93% de esmectita, Nav4bis (en color naranja) contiene un 61% de caolinita y Nav46bis (en verde) contiene un 86% de minerales del grupo de la alunita. Se puede observar que la reflexión 060 de los filosilicatos aparece a 1.49 Å lo que indica, por tanto, un predominio de los minerales dioctaédricos.

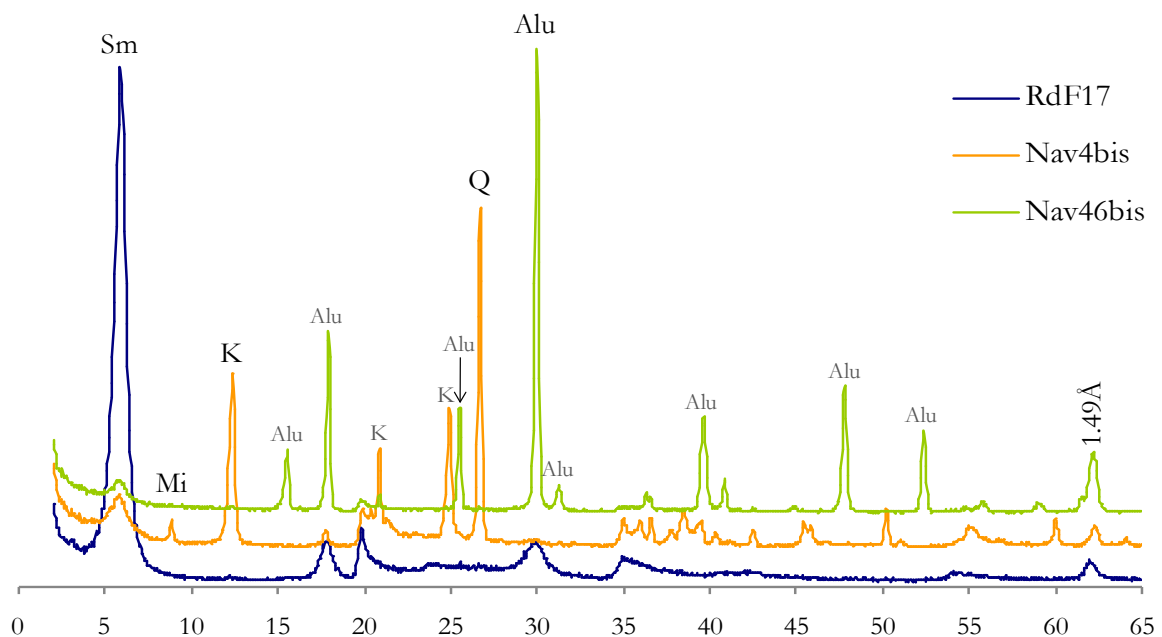


Fig.4.6 Difractogramas de roca total de filones y nódulos representativos ricos en esmectita en azul (RdF17), ricos caolinita en naranja (Nav4bis) y ricos en alunita en verde (Nav46bis).

Los difractogramas de los agregados orientados de la fracción menor de 2 µm de los filones ricos en caolinita y esmectita aparecen en la Fig.4.7. La muestra Nav4bis también presenta las reflexiones características de esmectitas e illitas, pero estos minerales son menos abundantes que la caolinita.

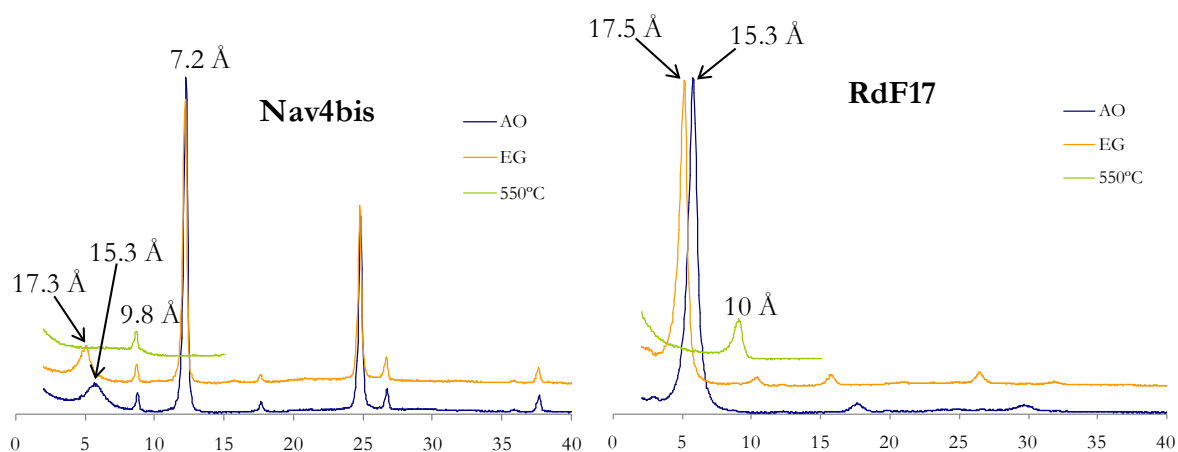


Fig.4.7 Difractogramas de los agregados orientados y sus diferentes tratamientos de la fracción $< 2\mu\text{m}$ de las muestras Nav4bis (filón rico en caolinita), a la izquierda (zona de alteración homogénea), y RdF17, a la derecha (filón rico en esmectita). “A.O.” agregado orientado, “E.G.” agregado orientado solvatado con etilén glicol, “550°C”, agregado orientado calcinado a 550°C.

Los difractogramas de polvo de roca total de muestras representativas de nódulos y filones de los tipos: mezcla de caolinita y esmectita (Nav5bis2), mezcla de alunita y esmectita (Alu) y mezcla de minerales del grupo de la alunita, caolinita y esmectita (Nav85), se encuentran en la Fig.4.8. En estos difractogramas, al igual que en los casos anteriores, la reflexión 060 de los filosilicatos aparece a 1.49 Å poniendo de manifiesto su carácter dioctaédrico.

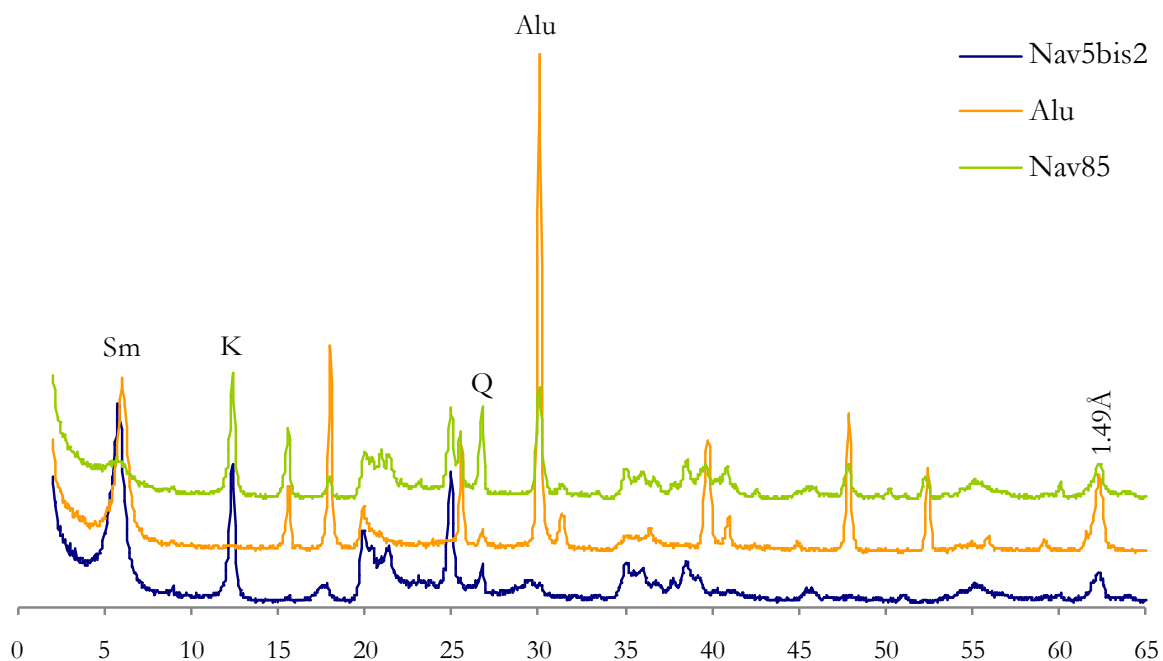


Fig.4.8 Difractogramas de roca total de filones y nódulos representativos cuya composición es una principalmente una mezcla de: caolinita y esmectita en azul (Nav5bis2), esmectita y alunita en naranja (NdSmter) y esmectita, caolinita y alunita en verde (Nav85).

Además de los tipos de filones y nódulos descritos anteriormente hay otros que tienen en su composición minerales menos comunes en el yacimiento como turmalina, hematites, cristobalita y tridimita.

La turmalina, se ha identificado en una sola muestra que procede de un nódulo próximo a un filón de cuarzo. En este nódulo se pueden diferenciar dos zonas, una interior de color oscuro y otra exterior blanquecina, la interior es la muestra M9 y la exterior M9r. Los difractogramas de roca total de estas dos zonas del nódulo se puede observar en la Fig.4.9, en ambos hay turmalina y en la zona exterior aparecen cristobalita y tridimita.

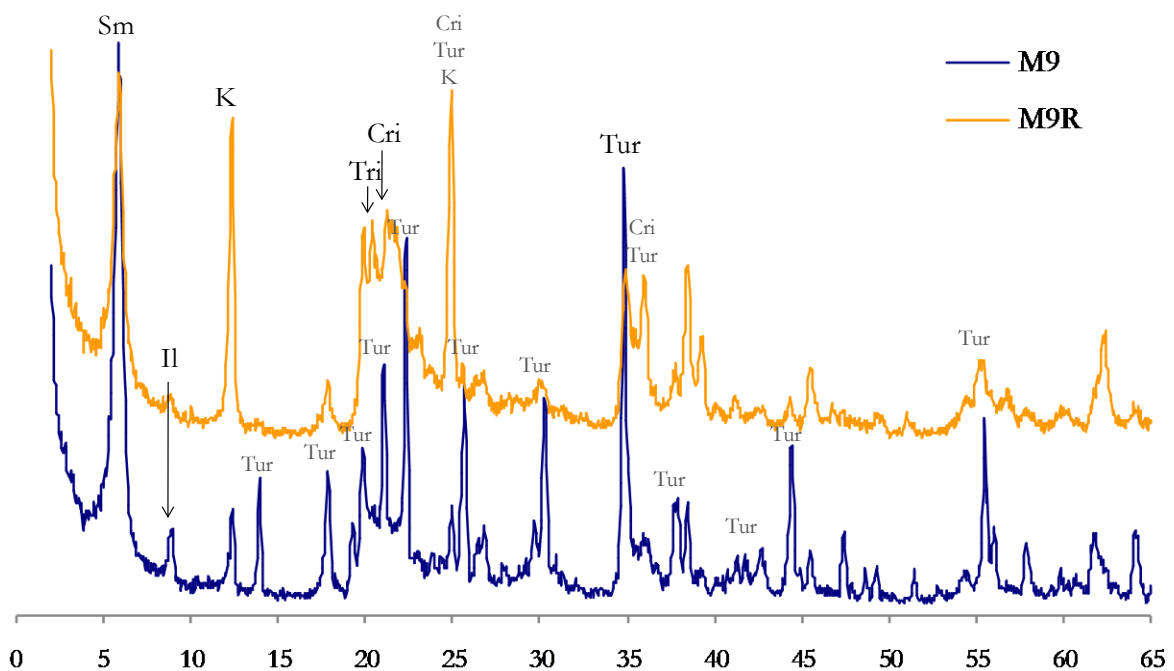


Fig.4.9 Difractogramas de roca total de un nódulo de turmalina. M9 es la zona interior que es de color oscura mientras que M9r es la parte exterior, el material que recubre al nódulo que es de color más claro.

Otro de los minerales, que aparece en una única muestra es la hematites, que se identificó en un nódulo (Nav45). En la Fig.3.5 (del capítulo anterior) se muestra un nódulo, con una zona exterior de color blanco rica en alunita, que corresponde a la muestra Nav46bis (diffractograma en la Fig.4.6), una parte interior de color verde que corresponde a la muestra Nav46 y dentro de esta un nódulo muy compacto de óxidos de hierro (Nav45). Los difractogramas de polvo desorientado de roca total correspondientes a las zonas más internas (Nav45 y Nav46) están en la Fig.4.10.

Incluido en el granito alterado también se ha encontrado un nódulo de grandes dimensiones de color blanco intenso (RdN55a), material que ha sido intensamente fracturado y rellenando estas fracturas hay un material gris-verdoso (RdN55s) de forma que el conjunto presenta un aspecto de enrejado como se mostró en la Fig.3.42 (del capítulo anterior). Este nódulo tiene especial interés porque es una de las pocas zonas donde se ha detectado la presencia de tridimita y cristobalita identificadas en los difractogramas de la Fig.4.11. Estos

minerales además de aparecer en la parte blanca de este nódulo también están presentes en un filón subhorizontal (NavS4), y de forma minoritaria en las muestras NavS2 y RdN55s. Los difractogramas de roca total de las muestras que presentan abundante porcentaje de estos minerales se pueden observar en la Fig.4.11.

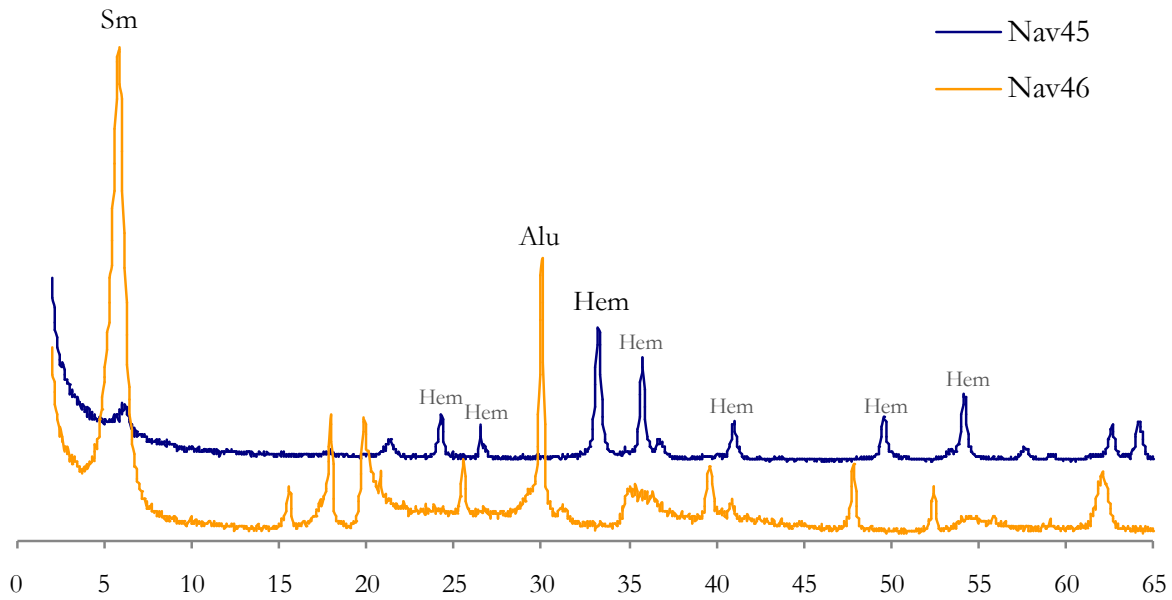


Fig.4.10 Difractogramas de roca total de las zonas más internas de un gran nódulo. Nav45 es la zona interior, que es hematites principalmente mientras que Nav46 es una zona más exterior de color verde.

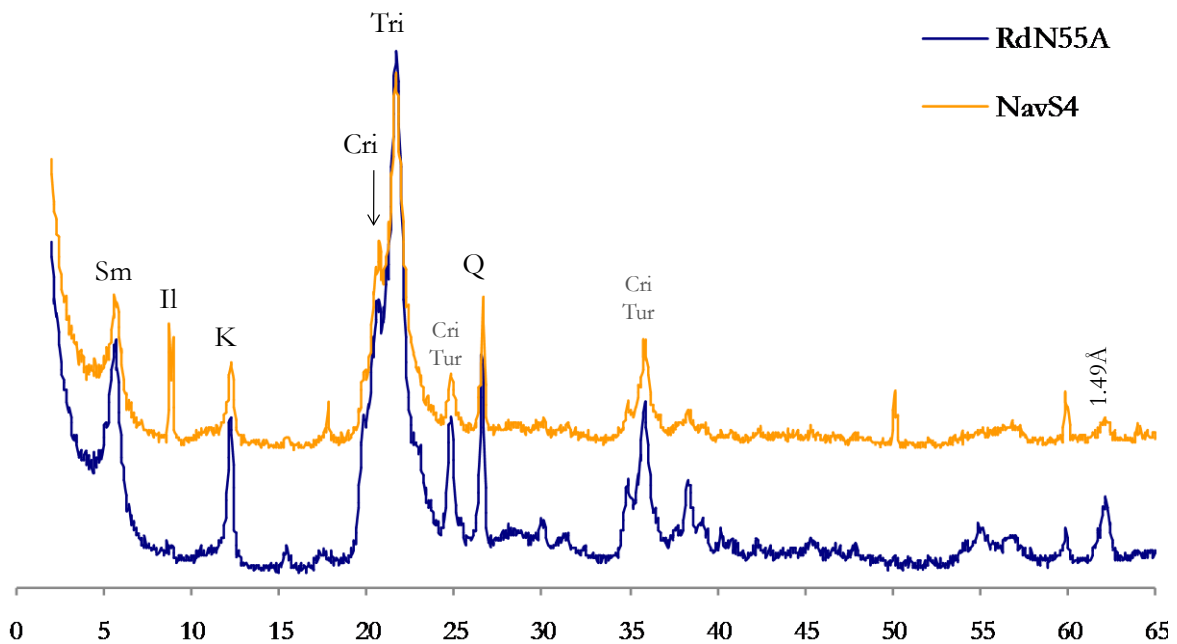


Fig.4.11 Difractogramas de roca total del nódulo de grandes dimensiones, RdN55A es el material de color blanco y RdN55s que rellena las múltiples fracturas que tiene el nódulo.

4.1.1.3 Minerales interestratificados

De forma también puntual, aparecen indicios de la presencia de minerales interestratificados. Estos minerales aparecen únicamente en 9 muestras y lo hacen tanto en nódulos (RdN55s, RdN60), como en filones (RdF17, RdN58, RdN81 y CrbF11), o en los granitos alterados (M5, RdN62 y AB7135), pero siempre en pequeñas proporciones. La muestra que tiene la reflexión principal más intensa es la RdN55s, que ya es posible distinguirla en el difractograma de roca total. Esta muestra, RdN55s, corresponde al material gris-verdoso que rellena las fracturas que tiene la muestra RdN55a que se acaba de mencionar por su contenido en cristobalita y tridimita.

En la Fig.4.12 se pueden observar los difractogramas de roca total de todas ellas y en la Fig.4.13 un detalle de la región de bajos ángulos. En los difractogramas de detalle de roca total de la muestras RdN55s, RdN58 y RdN62 se pueden observar pequeñas inflexiones en la región de bajos ángulos indicando la posible presencia de minerales interestratificados. Es en los difractogramas de agregado orientado, solvatado con etilén glicol y calcinado donde se observan mejor.

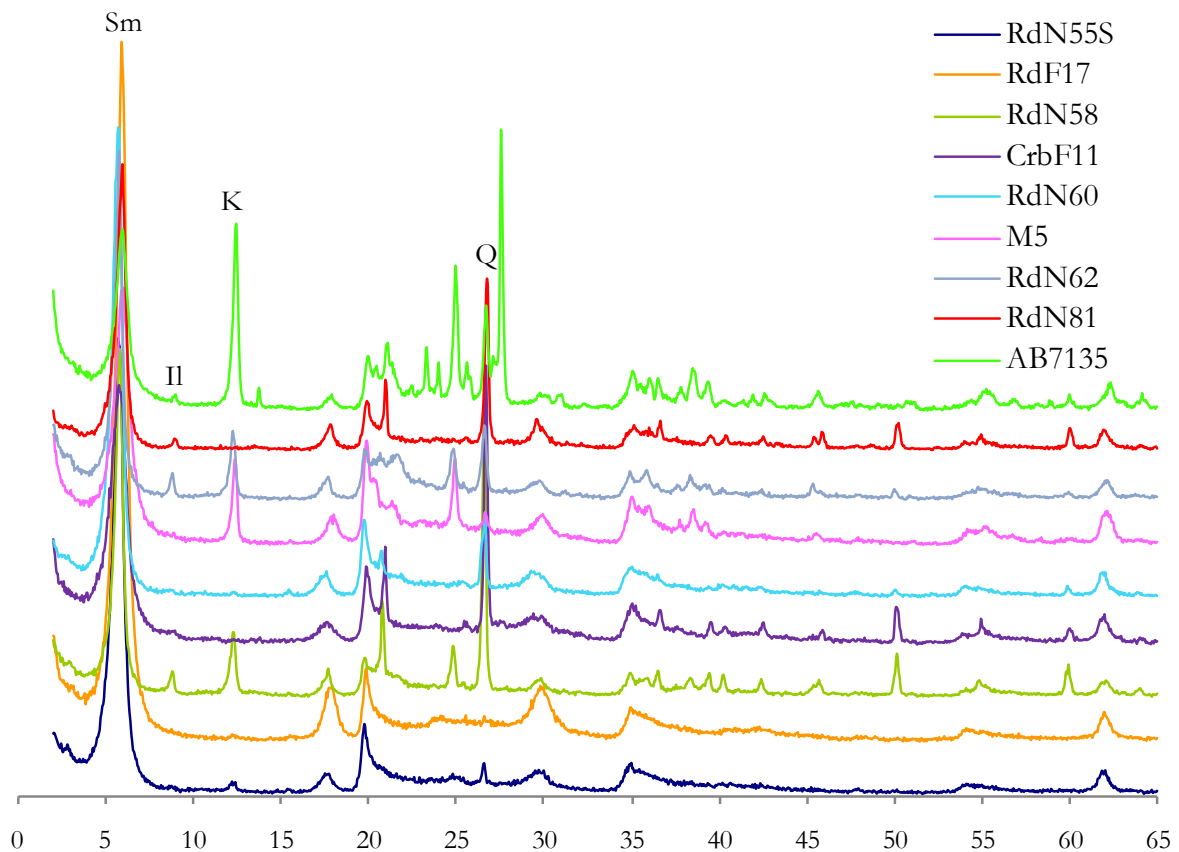


Fig.4.12 Difractogramas de polvo desorientado de roca total de las muestras con indicios de minerales interestratificados.

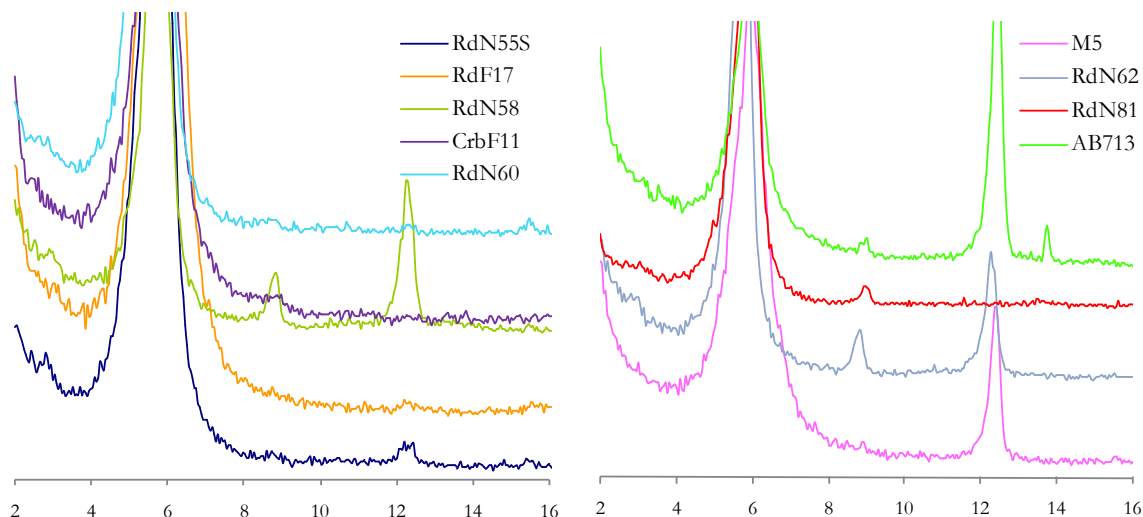


Fig.4.13 Detalle de la región de bajos ángulos de los difractogramas de roca total de la Fig.4.12

Los agregados orientados y sus diferentes tratamientos de todas estas muestras se pueden observar en la Fig.4.14, Fig.4.15 y Fig.4.16, además en la parte derecha de las imágenes, una ampliación de la región de los difractogramas de 2 a 11° 2θ, ayuda su visualización ya que como se ha dicho anteriormente la intensidad de las reflexiones es pequeña y en esta región la precisión en la medida es menor.

De la observación de los difractogramas de agregado orientado de la fracción menor de 2 μm sin tratar y con los ya mencionados tratamientos se pueden concluir que:

- En el agregado orientado sin tratar la reflexión principal de minerales interstratificados se sitúa aproximadamente a 30 Å.
- En el agregado orientado solvatado con etilén-glicol, la reflexión principal se localiza sobre 34 Å. Esto indica que al menos alguna de las fases que compone el interstratificado hincha con el tratamiento con etilén glicol, es decir, evidencia la presencia de esmectita como una de las fases del interstratificado.
- En el agregado orientado calcinado, la única reflexión que existe está a 10 Å. Esto indica que todas las fases del interstratificado colapsan y descartan la posible presencia de láminas de clorita o bien, si hay caolinita se transforma a metacaolinita.

Teniendo en cuenta estas observaciones y la mineralogía general del yacimiento, todo parece indicar, en estas 9 muestras, la presencia de indicios de minerales interstratificados desordenados con $R \neq 0$, una de las fases que compone el interstratificado es esmectita (fase hinchable) y no siendo posible determinar la otra u otras fases que podrían ser que ser illita y/o caolinita.

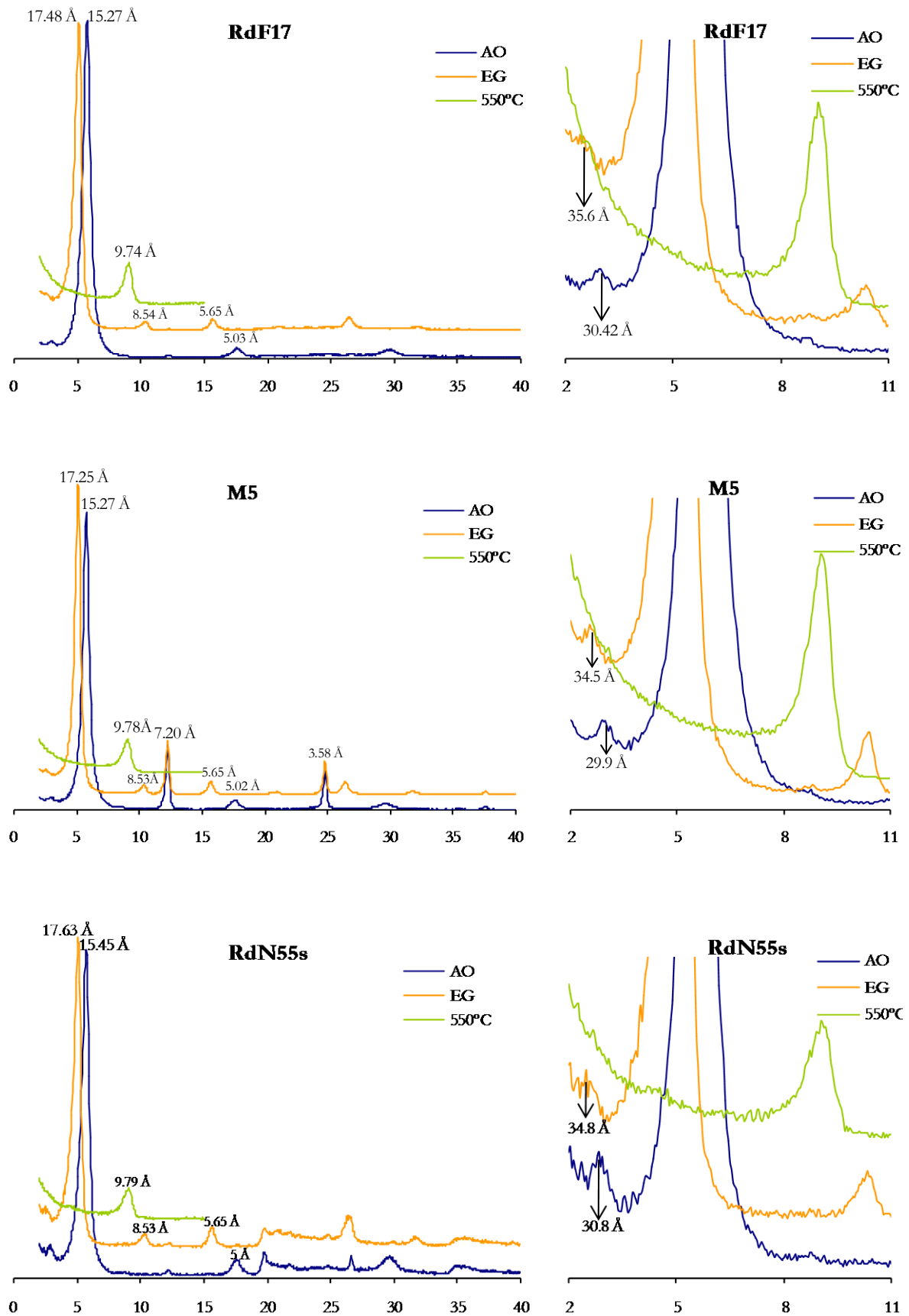


Fig.4.14 Difractogramas de los agregados orientados sin tratamiento (AO), solvatados con etilén glicol (EG) y calcinados a 550°C de la muestra RdF17, M5 y RdN55s, de arriba abajo.

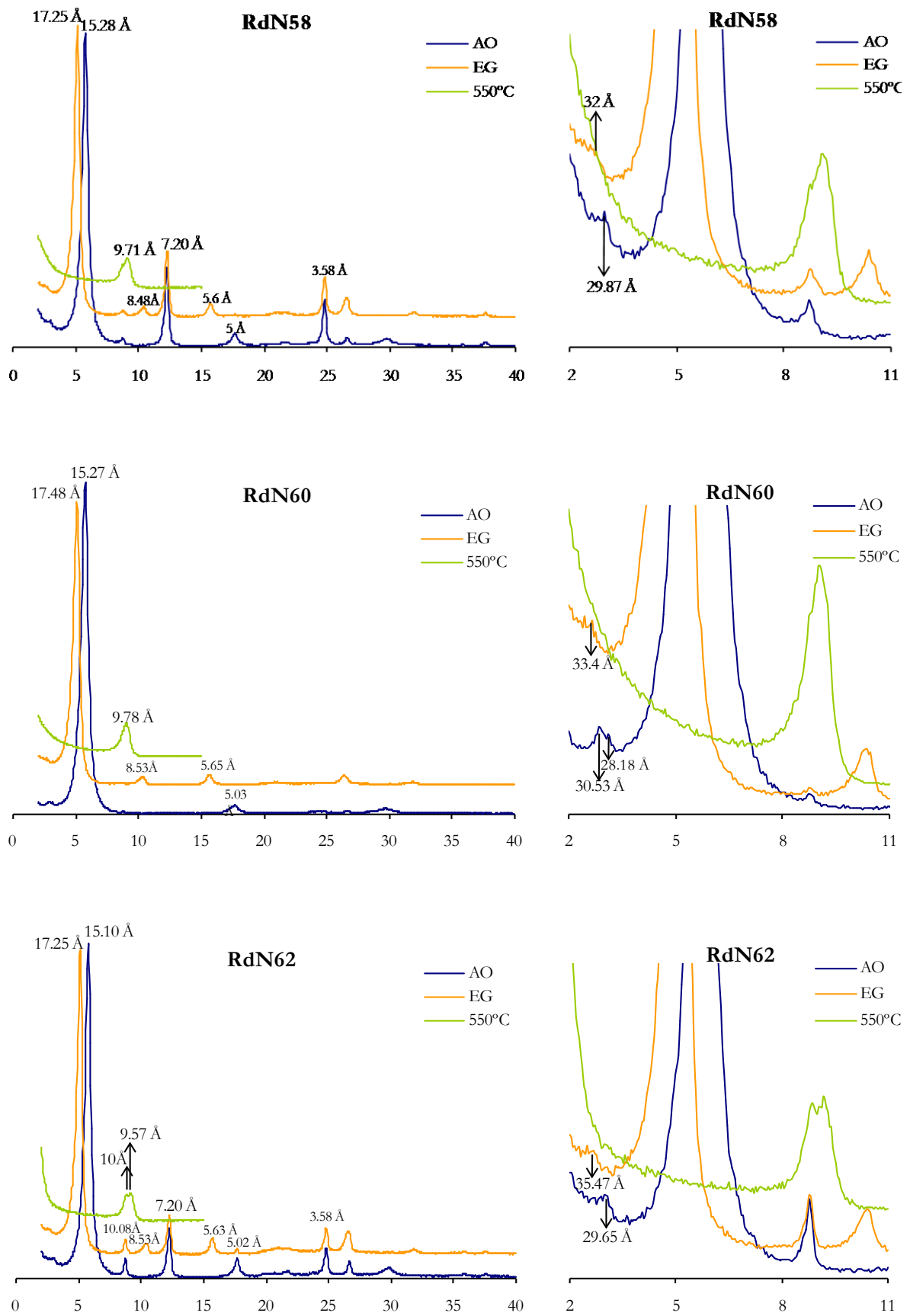


Fig.4.15 Difractogramas de los agregados orientados sin tratamiento (AO), solvatados con etilén glicol (EG) y calcinados a 550°C de las muestras RdN58, RdN60 y RdN62 de arriba abajo.

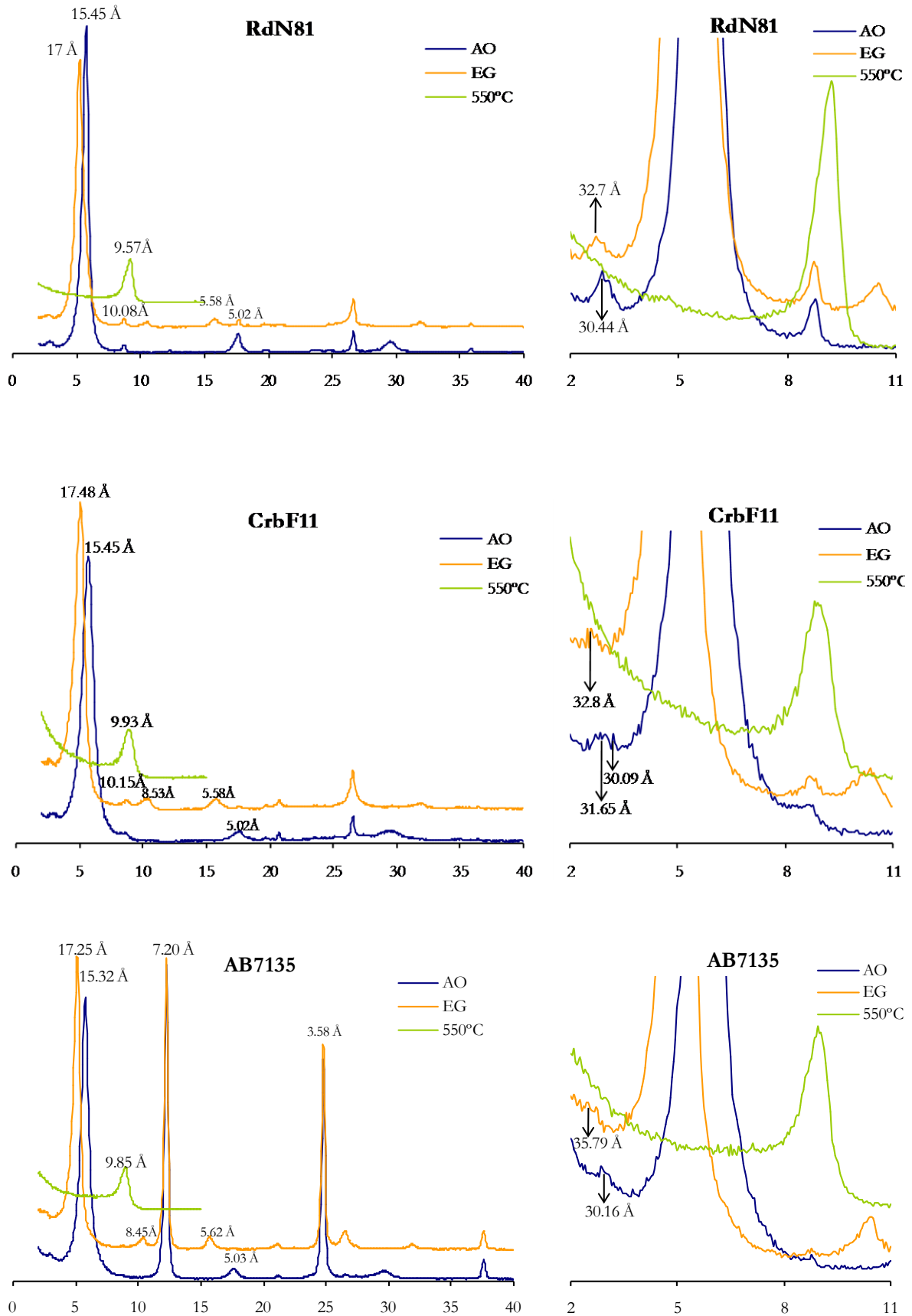


Fig.4.16 Difractogramas de los agregados orientados sin tratamiento (AO), solvatados con etilén glicol (EG) y calcinados a 550°C de las muestras RdN81, CrbF11 y AB7135, de arriba abajo.

4.1.1.4 Materiales procedentes de la cobertera terciaria

En las muestras analizadas procedentes de materiales terciarios podemos diferenciar tres tipos:

- Materiales terciarios homogéneos y representativos.
- Planos o pequeños venas rellenos.
- Muestras especiales. En este grupo incluimos nódulos de minerales poco frecuentes en el yacimiento como calcita y barita, un *canto blando* y materiales terciarios silicificados y carbonatados.

En la Tabla.4.4 se muestran la composición mineralógica semicuantitativa de estas muestras de materiales terciarios (Anexo 3), de esta tabla se puede destacar:

- Son materiales predominantemente bentoníticos, ya que la proporción media de esmectitas es aproximadamente del 46%.
- Los porcentajes de caolinita presentes en estos materiales son muy bajos, siempre inferiores al 20%, siendo el contenido medio menor del 5%.
- Los planos encontrados en estos materiales están rellenos principalmente de esmectitas, con proporciones de caolinita muy bajas, en torno al 3%.
- A diferencia de algunos de los planos que cortan el granito, en los rellenos de los planos del Terciario no hay minerales del grupo de la alunita.

Tabla.4.4 Composición mineralógica (máximo, mínimo, media y desviación típica) de muestras procedentes de materiales terciarios del yacimiento de Tamame de Sayago. N= Número de muestras.

	Cuarzo	Feldespato	Alunita	Esmectita	Mica	Caolinita
Materiales Terciarios						
Media	42.5	0.17	5.17	46.5	0.5	4.67
Mínimo	12	0	0	26	0	0
Máximo	70	2	22	86	6	18
N	12	12	12	12	12	12
Desv.Típica	16.66	0.58	6.51	16.88	1.73	6.41
Relleno de planos						
Media	5.57	0.71	0	64	2	3
Mínimo	0	0	0	38	0	0
Máximo	53	3	0	81	10	11
N	7	7	7	7	7	7
Desv.Típica	18.64	1.25	0	16.06	3.65	5.13

La Fig.4.17, muestra los difractogramas de polvo de roca total de dos muestras con proporciones similares a las medias de los materiales terciarios representativos y a los rellenos de los planos presentes en ellos. También en este caso tienen carácter dioctaédrico, puesto que la reflexión 060 de estos minerales aparece a 1.49 Å.

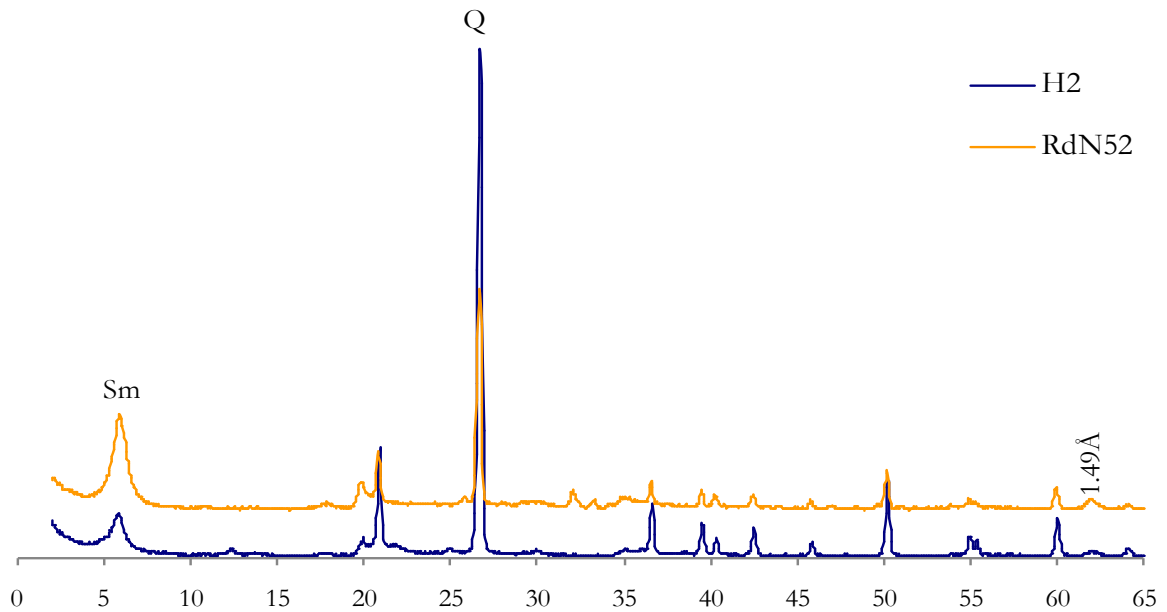


Fig.4.17 Difractogramas de roca total de las muestras representativas del Terciario. H2 es un Terciario homogéneo mientras que RdN52 es el relleno de un plano que corta materiales terciarios.

A continuación se hará una breve reseña de los materiales muestreados en la cobertera terciaria que por su composición han sido considerados especiales. En primer lugar, los materiales terciarios fuertemente cementados, bien por sílice (Nav49) o bien por carbonato cálcico (Navsil). A su vez, la muestra Nav49 se puede dividir en dos zonas diferenciables por su color, una blanquecina (Nav49b) y otra verdosa (Nav49v). En la Fig.4.18 se pueden observar los difractogramas de estos materiales fuertemente cementados. La calcita también aparece formando nódulos como es el caso de las muestras Crb4, M6 y M10, los difractogramas de las mismas están en la Fig.4.19.

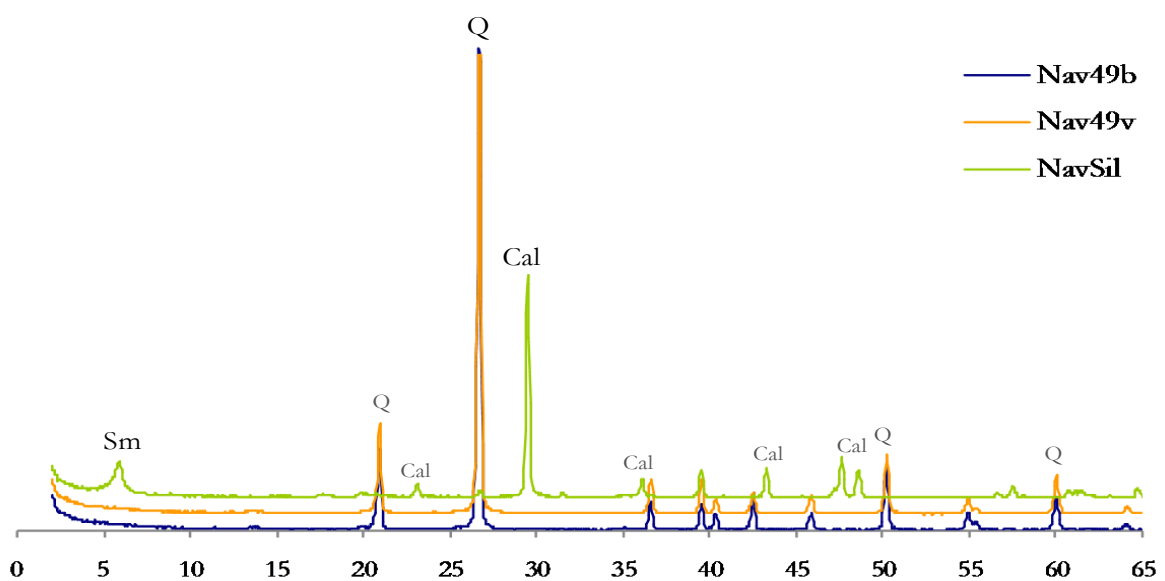


Fig.4.18 Difractogramas de roca total de las muestras del Terciario fuertemente cementadas, en el caso de la NavSil por calcita y en el caso de la Nav49 por sílice, en esta última se pueden diferenciar dos zonas según su color blanco (Nav49b) o verdoso (Nav49v).

En la base de un canal terciario se localizó un nódulo fibroso radiado de alta densidad, con un núcleo de textura arenosa, corresponde a la muestra M3 que se ha dividido en tres zonas. El difractograma de la muestra M3a corresponde a la parte más externa de nódulo, son materiales arcillosos, la M3b se ha identificado como barita y la M3c es la zona interna del nódulo que presenta textura arenosa, todos ellos aparecen en la Fig.4.20.

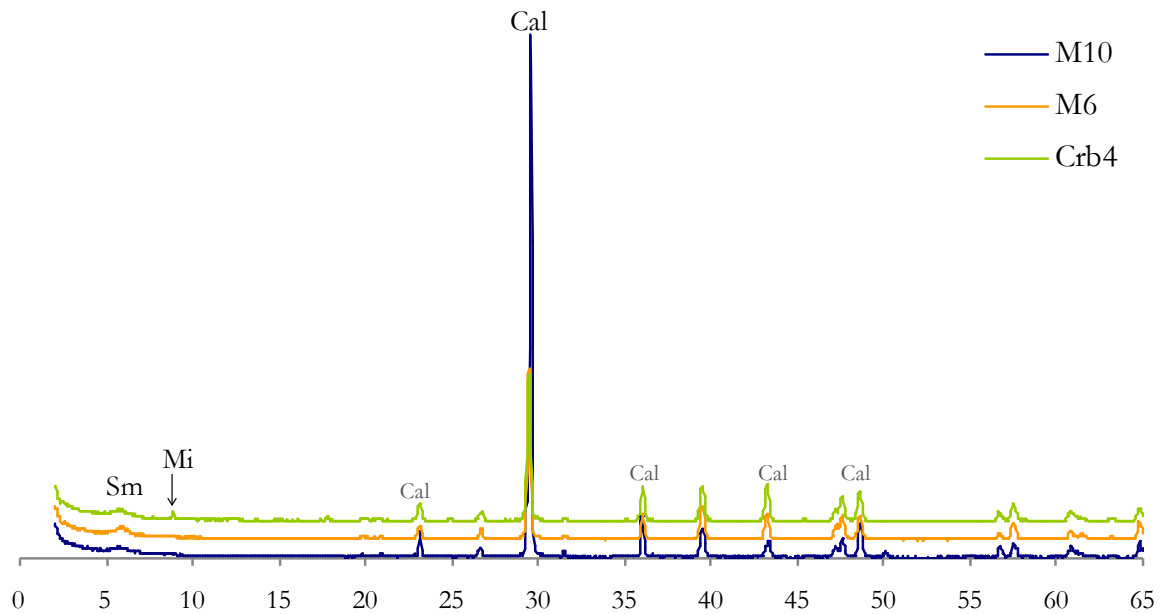


Fig.4.19 Difractogramas de roca total de los nódulos recogidos del Terciario compuestos principalmente por calcita.

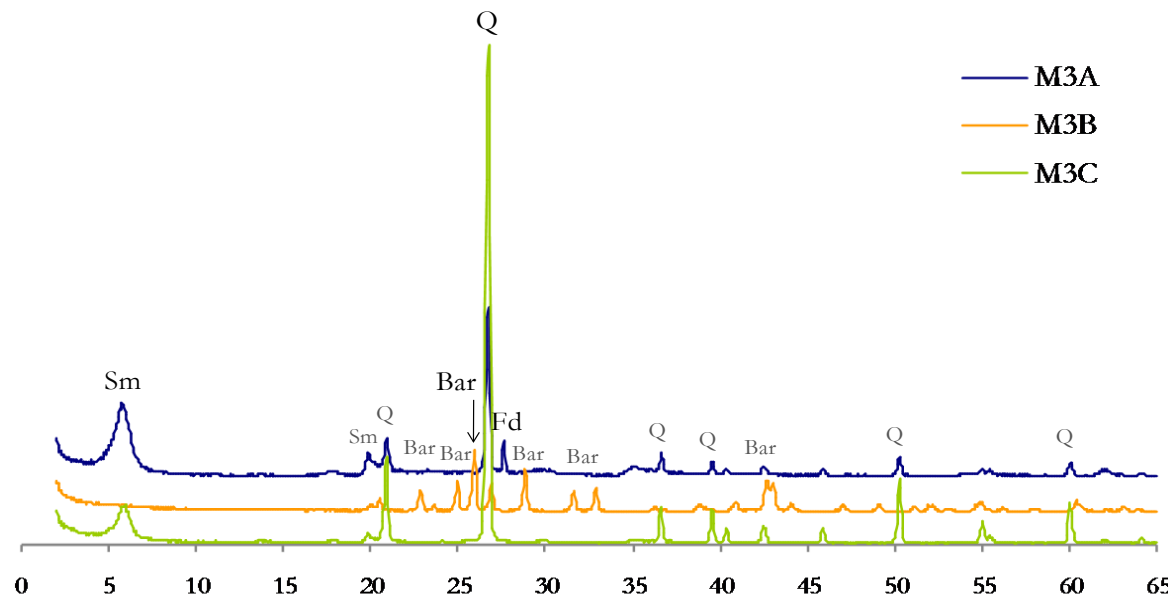


Fig.4.20 Difractogramas de roca total de un nódulo de la base de un canal terciario. M3A es la parte exterior más arcillosa, la M3B es la zona fibrosa compuesta por barita y la M3C es el núcleo del nódulo de aspecto arenoso.

En la Fig.4.21 se puede ver el difractograma de la muestra NdSmTer. Se trata de un *canto blando* recogido de los materiales terciarios, en la Fig.3.13 del capítulo anterior se puede observar una imagen de esta muestra. Este *canto blando* tiene una apariencia similar a los filones de aspecto opalino que cortan el granito. En esta figura se puede comparar el difractograma de este *canto blando* con el de un filón típico de aspecto opalino como es la muestra Nav9bis y comprobar que son muy similares. Es importante resaltar que en ambos casos hay minerales del grupo de la alunita y que ya se ha comprobado que estos minerales no están presentes en los rellenos de los planos que cortan materiales terciarios. Esto indica que estos filones son anteriores a la sedimentación terciaria, y que estos materiales bentoníticos terciarios podrían proceder de un área muy próxima afectada por la misma alteración que afecta al yacimiento.

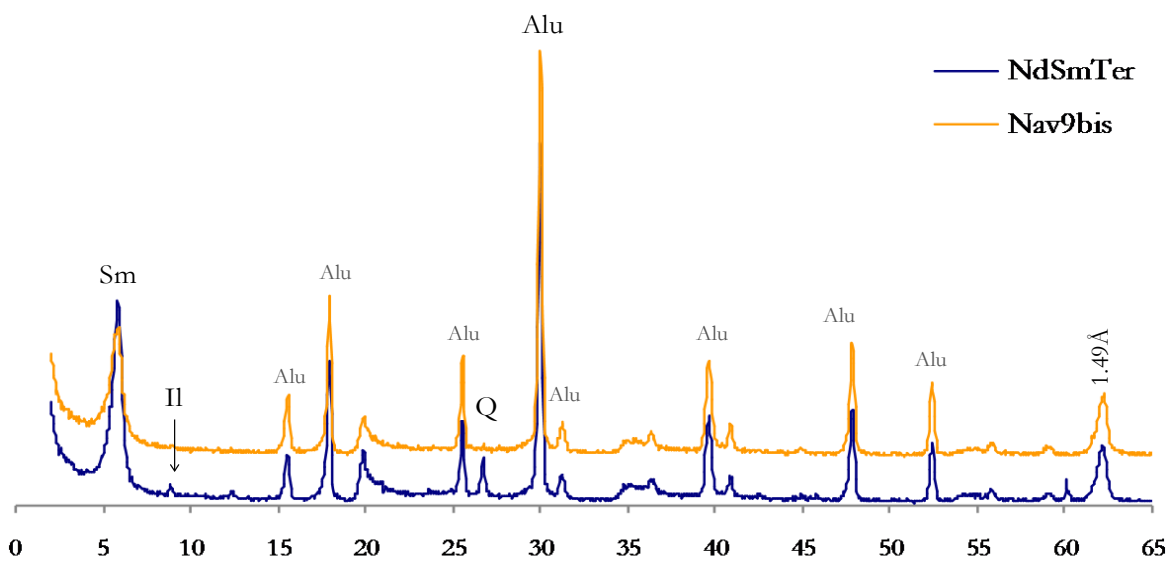


Fig.4.21 Difractograma de roca total de un *canto blando* (NdSmTer) y de un filón de aspecto opalino de los que cortan el granito (Nav9bis) para su comparación.

4.1.1.5 Materiales que aparecen en planos de origen tectónico

Tanto los materiales terciarios como los granitos alterados presentan con relativa frecuencia planos rellenos de materiales arcillosos. Se trata de planos de despegue, y en muchos casos son espejos de falla con gran cantidad de estrías que nos proporcionan la dirección del movimiento de dicha falla. La composición de este tipo de planos se muestra en la Tabla.4.5.

Si se compara la composición mineralógica de este tipo de planos en el granito alterado y en los materiales terciarios, se observa que en los que planos tectónicos que afectan al granito el porcentaje de esmectitas es mayor pero tienen más impurezas de feldespatos y alunita. Es posible que el aumento en el contenido en feldespatos y alunita se deba a un arrastre mecánico de minerales del granito alterado que queden englobados en estos planos.

Tabla.4.5 Composición mineralógica (valores mínimo, máximo, media y desviación típica) de los materiales que aparecen en los planos de origen tectónico presentes tanto en materiales terciarios como en el granito alterado. N= Número de muestras.

	Cuarzo	Feldespato	Alunita	Esmectita	Mica	Caolinita
Plano						
Media	20.5	1.5	0.3	69.1	2.6	3.2
Mínimo	3	0	0	38	0	0
Máximo	53	10	4	93	7	11
N	13	13	13	13	13	13
Desv.Típic	15.92	2.82	1.11	14.98	2.22	5.05

4.1.1.6 Materiales procedentes de sondeos

Se muestrearon tres sondeos facilitados por la empresa, uno que corresponde a la cantera de Carboneras (AB7) y otros dos de la cantera de Roderica (AB10 y AB56). Se pretende hacer un estudio de la variación mineralógica en la vertical del sondeo.

Sondeo AB7

En el Sondeo AB7, se han analizado 12 muestras, correspondiente a las siguientes profundidades: 3.5 m (AB735), 7.5 m (AB775), 8 m (AB78), 9 m (AB79), 11.5 m (AB7115), 13.5 m (AB7135), 15 m (AB715), 16m (AB716), 16.5 m (AB7165), 17m (AB717) y 18.5 m (AB7185). Los resultados del análisis semicuantitativo se recogen en el Anexo 3 y un resumen de los mismos en la Fig.4.22.

La muestra AB735, corresponden a materiales terciarios bastante homogéneos.

La muestra AB775, corresponde al contacto entre los materiales terciarios y el granito alterado, aparenta ser un contacto mecánico removido, presenta coloración abigarrada similar a la de las ZAHE.

Las siguientes muestras, hasta la correspondiente a los 13.5 m presentan un aspecto similar a las rocas de ZAHO en campo.

La muestra recogida a 15 m de profundidad es similar a las anteriores si bien presenta numerosos planos. El resto de las muestras correspondientes a los materiales más profundos son similares a esta.

Por tanto en este sondeo se encuentran materiales de edad terciaria, como es lógico en la parte superior del mismo, que pasan a un granito alterado similar al que se observa en campo en las ZAHO, posiblemente mediante un contacto mecánico, y en la parte baja del sondeo materiales similares a los que se encuentran en las ZAHE.

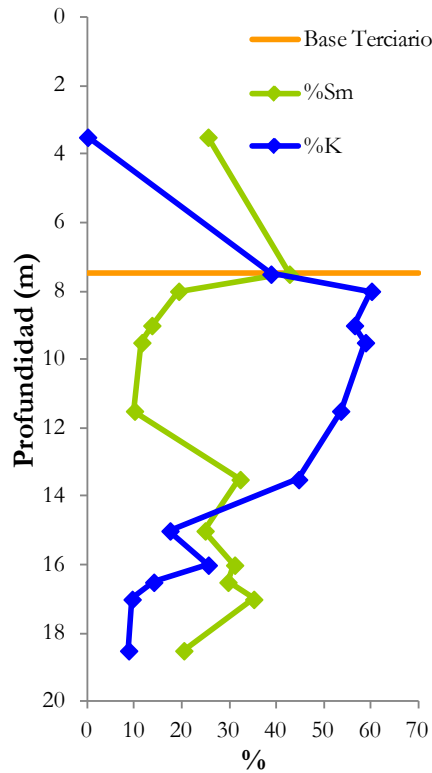


Fig.4.22 Variación en profundidad de los contenidos en caolinita (% K) y esmectita (% Sm), en el sondeo AB7.

Sondeo AB10

Del sondeo AB10 únicamente se han escogido 2 muestras una a 8 m de profundidad (AB108) y otra a 23 m (AB1023).

A los 8 m de profundidad del sondeo no se reconoce la textura granítica, son materiales de edad terciaria en los que con frecuencia se encuentran planos, que a simple vista parecen ser esmectitas. La muestra AB108 corresponde a uno de estos planos que al analizarlo se comprueba que contiene un 90% de esmectitas (Fig.4.23).

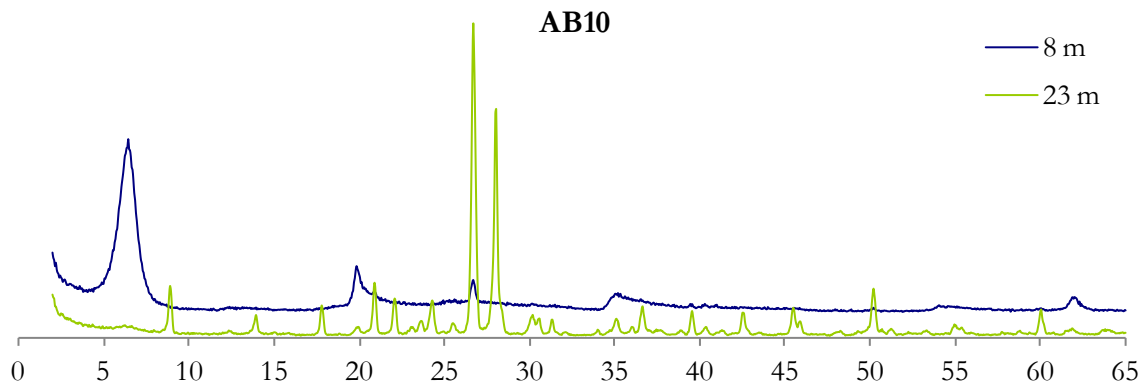


Fig.4.23 Difractograma de roca total de las muestras del sondeo AB10 a 8 m y 23 m de profundidad.

La muestra a 23 m de profundidad del sondeo AB10 corresponde a materiales con textura granítica pero con evidencias de alteración, de hecho al final del sondeo se observan planos con materiales verdosos que corresponden a esmectitas.

Sondeo AB56

Se han analizado 8 muestras pertenecientes al sondeo AB56 y correspondientes a las siguientes profundidades: 4 m (AB564), 5 m (AB565), 8 m (AB568), 10 m (AB5610), 13 m (AB5613), 16 m (AB5616) y dos a 20.2 m (AB562020 y AB562020L). Los resultados del análisis semicuantitativo se recogen en el Anexo 3.

La potencia del Terciario en este sondeo es muy pequeña y la primera muestra analizada a 4 m de profundidad ya corresponde a un granito alterado similar a las ZAHO (Fig.4.24).

Las variaciones en las proporciones de caolinita en la profundidad del sondeo correspondería a un perfil del alteración meteórica, es decir, las proporciones de caolinita desciende a medida que aumenta la profundidad sin embargo al final del sondeo, a 20.20 m se encuentra un granito atravesado por un plano relleno de esmectitas y óxidos.

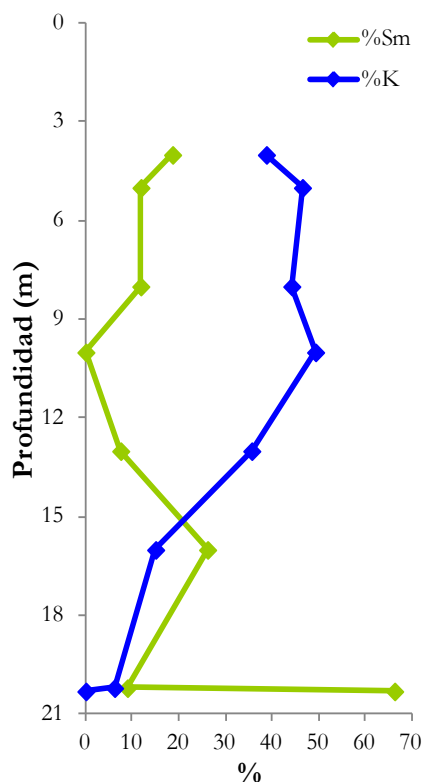


Fig.4.24 Variación en profundidad de los contenidos en caolinita (% K) y esmectita (% Sm), en el sondeo AB56.

En algunos casos, en las muestras de sondeos se observa que la reflexión 060 de los filosilicatos se sitúa sobre 1.51 \AA , esto sucede en las muestras con menor grado de alteración ya que se trata de granitos de dos micas y, por tanto, a la presencia de la *biotita* que es un filosilicato con mayor carácter trioctaédrico y más rico en Fe.

4.1.1.7 Muestras de Indicios Próximos al Yacimiento

Los análisis semicuantitativos de las muestras recogidas de los indicios próximos se encuentran también en el Anexo 3. De estos resultados se puede deducir que:

- El indicio de la localidad de Peñausende, desde el punto de vista de la composición mineralógica corresponde a un granito meteorizado con importantes contenidos de caolinita. No se han identificado esmectitas.
- En el indicio de la localidad de Pereruela si se han identificado esmectitas, pero en menor proporción que en el Yacimiento de Tamame de Sayago. La mineralogía de estas muestras es comparable con las ZAHO del yacimiento.
- La composición mineralógica media de las muestras recogidas del depósito de las Barreras en Pereruela es: 31% de cuarzo, 6% de feldspatos, 1% de alunita, 12% de esmectitas, 11% de micas, 37% de caolinita. De manera global se asemejan a los filones de las zonas de alteración homogénea ya que el mineral predominante es la caolinita.
- Los materiales terciarios muestreados en Pereruela son de color rojo intenso. Son los que utilizan los alfareros de la zona para mezclar con el granito alterado y obtener la pasta con la que fabrican las piezas cerámicas. Estos materiales terciarios, a diferencia de los muestreados en el yacimiento de Tamame de Sayago, tiene proporciones similares de caolinita y esmectita, en torno al 30%.
- La muestra de materiales terciarios de Almeida tiene más cuarzo que la media de los de Tamame y la matriz arcillosa está compuesta principalmente por esmectita con un aspecto similar a las bentonitas masivas que aparecen en el yacimiento.

En la Fig.4.25 se muestran el difractograma de roca total de la muestra de Peñausende, la muestra más próxima a la media de todas las de Pereruela y la Nav3 como muestra representativa de una zona de alteración homogénea de Tamame de Sayago.

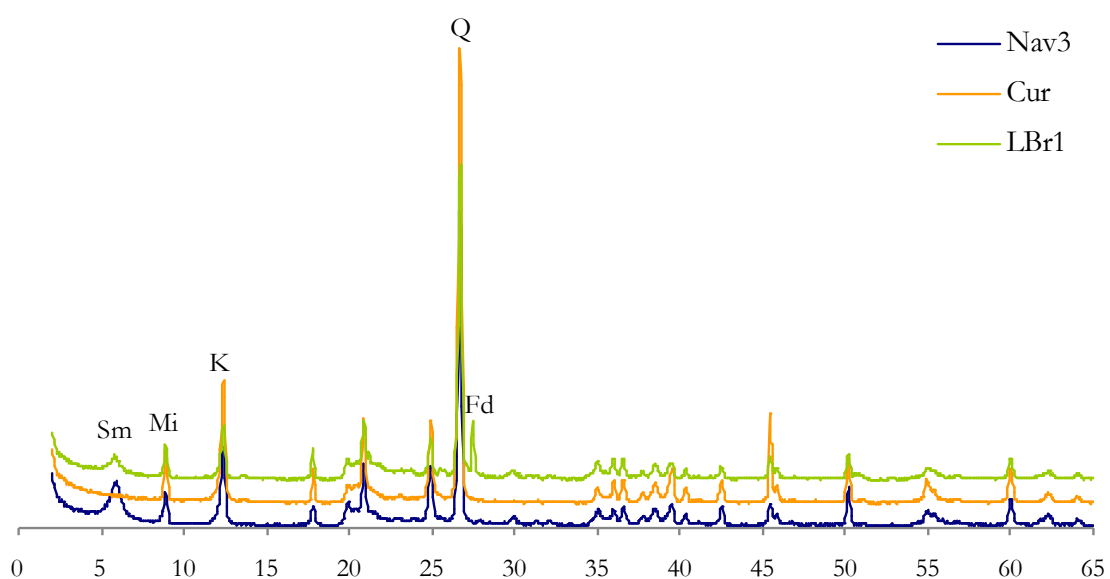


Fig.4.25 Difractograma de roca total de una muestra representativa de las zonas de alteración homogénea de Tamame de Sayago (Nav3), la muestra de Peñausende (Cur) y una muestra de composición intermedia de Pereruela (LBr1).

4.1.2. CRISTALINIDAD DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA.

A partir de los difractogramas también se calcularon los índices de cristalinidad de los filosilicatos (caolinita, esmectita e illita), datos que se muestran en el Anexo 4.

En el caso de la illita se ha medido el índice de Kübler (Kübler, 1968) y el mismo parámetro (anchura del pico a la mitad de la altura, expresado en $^{\circ}2\theta$) en el difractograma de agregado orientado solvatado con etilén glicol. En el estudio de cristalinidad de las caolinita se ha calculado el índice de Hinckley (Hinckley, 1963) y además se ha medido la anchura a mitad de la altura en las reflexiones 001 y 002 del agregado orientado. Todos estos valores se recogen en el Anexo 4. La cristalinidad de la esmectita se ha evaluado mediante el Índice de Biscaye (Biscaye, 1965)

4.1.2.1 Cristalinidad de las esmectitas (Índice de Biscaye)

El valor medio de los índices de Biscaye (I.B.) calculados para las muestras del Yacimiento de Tamame de Sayago es 0.92, valor excepcionalmente alto, lo que indica que las esmectitas tienen una cristalinidad muy alta.

Si se compara el índice de Biscaye en los diferentes tipos de muestras se puede comprobar que en, en general, las muestras que proceden de ZAHO los valores son inferiores a la media, mientras que en las ZAHE los valores están por encima de ella (Tabla.4.6). Los valores más bajos del I.B. corresponden a las esmectitas de los granitos caolinitizados (ZAHO) y los más altos a las de granitos de zonas de alteración heterogénea, mientras que los filones y nódulos tienen valores intermedios. Las muestras con mayores contenidos en esmectitas son las que presentan mayores valores del I.B. (Fig.4.26).

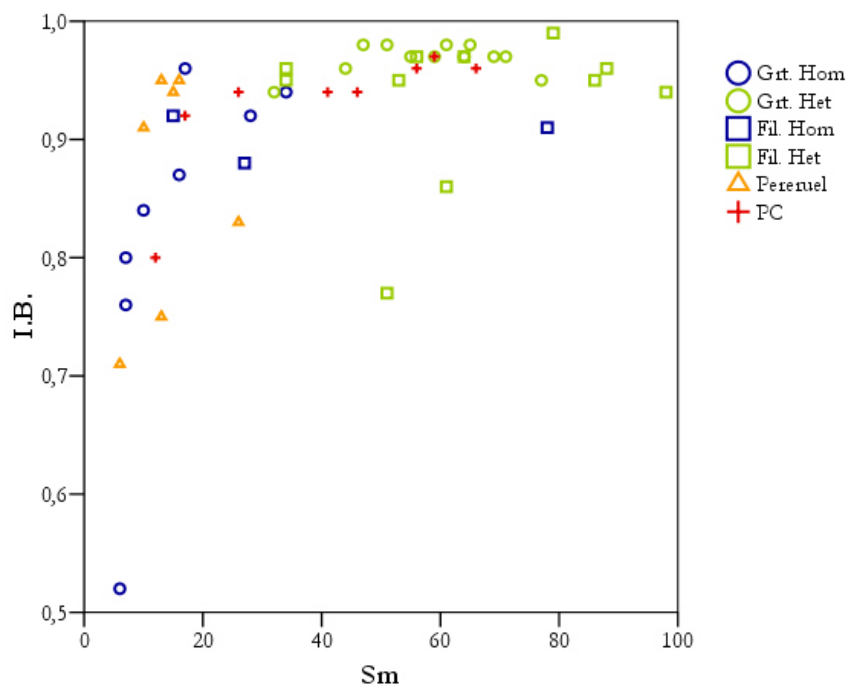


Fig.4.26. Relación entre el porcentaje de esmectita y el Índice de Biscaye (I.B.) de los diferentes tipos de muestras analizadas.

En la Fig.4.27 se pueden observar la región de 2 a 14°2θ de los difractogramas del agregado orientado solvatado con etilen-glicol (sobre el que se calcula el índice de Biscaye) de tres muestras representativas de aquellas que tienen el índice de Biscaye más elevado (RdN81), más bajo (Nav4) y valor medio (Crb2).

Tabla.4.6 Valores medios y desviación típica de índice de Biscaye para los diferentes tipos de muestras.

	Media	Desv. Típ.
Granitos ZAHO	0.83	0.14
Granitos ZAHE	0.97	0.01
Filones y Nódulos ZAHO	0.90	0.02
Filones y Nódulos ZAHE	0.93	0.06
Granito de Pereruela	0.86	0.1
Productos Comerciales	0.93	0.05

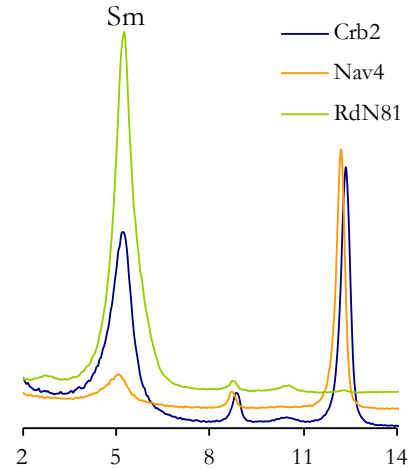


Fig.4.27 Difractogramas del agregado orientado solvatado con etilén-glicol de las muestras con índice de Biscaye máximo (RdN81), mínimo (Nav4) y medio (Crb2).

Los I.B. calculados en las esmectitas de los granitos alterados de Pereruela indican, de nuevo, la similitud con los materiales de las denominadas zonas de alteración homogénea del yacimiento.

Como es de esperar, el valor medio del I.B. de los productos comerciales se acerca a la media del yacimiento. Cabe destacar que los productos comerciales “BenTer” y “BenPal”, es decir, las bentonitas Terciarias y del Paleozoico (correspondiente a materiales de ZAHE) tienen valores del I.B. elevados y similares 0.96 y 0.97 respectivamente. La muestra del Terciario de Pereruela también tiene un valor alto, 0.95.

Estos valores del índice de Biscaye son comparables a los obtenidos por Días et al., (2004), de 0.94, en bentonitas procedentes de la alteración meteórica de una granodiorita.

4.1.2.2 Cristalinidad de la Illita

La cristalinidad de la Illita según el Índice de Kubler es la anchura de la reflexión 001 medida a la mitad de su altura, en el agregado orientado y expresado en °2θ, (F.W.H.M. en A.O.) y, aunque el principal parámetro que controla esta anchura es el grosor del cristal, el valor del índice de Kubler es sensible a pequeños porcentajes de láminas expandibles (Jaboyedoff et al., 2001). Por esto se midió la anchura a la mitad de altura de esta misma reflexión en el agregado orientado solvatado con etilen-glicol (F.W.M.H. en E.G.).

En los datos sobre la cristalinidad de la Illita expuestos en el Anexo 4 se puede observar que no hay una diferencia significativa entre la anchura de la reflexión a 10 Å en el agregado orientado y en este mismo solvatado con etilén glicol. En algunos casos el índice de

Kubler es ligeramente inferior que la F.W.H.M. en E.G. y esto, como ya se ha dicho, se puede deber a la presencia de pequeños porcentajes de láminas expandibles. En otros casos ocurre lo contrario, es decir, que el F.W.H.M en E.G. es ligeramente inferior al índice de Kubler, esto se podría deber a la reorganización de las partículas al solvatarlas con etilén glicol. Los valores de las medias de ambos parámetros en el yacimiento son: $0.269^{\circ}2\theta$ para el I.K. y $0.276^{\circ}2\theta$ para la F.W.H.M. en E.G., son valores que indican que la illita en el yacimiento tiene una alta cristalinidad.

Al realizar el estudio comparativo de la cristalinidad de la illita en función de los diferentes tipos de muestras se obtienen los resultados de la Tabla.4.7.

Tabla.4.7 Valores medios y desviación típica de índice de Kubler “I.K.” y de la anchura a la mitad de la altura de la reflexión 001 de la illita en el agregado orientado solvatado con etilen-glicol para los diferentes tipos de muestras.

	I.K. (F.W.H.M. en A.O)		F.W.H.M. en E.G.	
	Media	Des. Típ.	Media	Des. Típ.
Granitos ZAHO	0.28	0.03	0.28	0.03
Granitos ZAHE	0.27	0.02	0.27	0.03
Filones y Nódulos ZAHO	0.31	-	0.32	0.03
Filones y Nódulos ZAHE	0.30	0.01	0.30	0.03
Granito de Pereruela	0.31	0.07	0.29	0.30
Productos Comerciales	0.25	0.01	0.25	0.02

En la Tabla.4.7 se puede comprobar cómo las illitas de los granitos alterados tienen mejor cristalinidad que las de los nódulos y filones, y también que no hay diferencias significativas entre zonas caoliníticas y bentoníticas (ZAHO y ZAHE, respectivamente). De los datos de la desviación típica también se deduce que no hay grandes oscilaciones de cristalinidad en la illita, ya que estos valores son muy bajos en todos los casos a excepción de las muestras de Pereruela, debido a que la muestra procedente de los materiales terciarios tiene un valor del I.K. próximo a 0.50. Este valor es coherente con su procedencia, ya que los materiales sedimentarios suelen tener valores de I.K. más elevados, por ejemplo Bauluz et al., (2008) encuentran valores medios más bajos para muestras sedimentarias (F.W.H.M. en A.O. ~ 0.46 y la F.W.H.M en E.G. $\sim 0.53^{\circ}2\theta$). Las denominadas *arcillas verdes* de la Cuenca del Tajo (de Santiago, 1999) presentan valores del I.K. superiores a $0.5^{\circ}2\theta$.

En la Fig.4.28 se representan las dos medidas de cristalinidad de la illita calculadas para este estudio, de forma que se puede observar que no hay variaciones significativas, a excepción de dos muestras procedentes de Pereruela que se estudiarán con más atención. Las muestras cuya proyección cae por debajo de la diagonal tendrían láminas expandibles y corresponden a materiales bentoníticos.

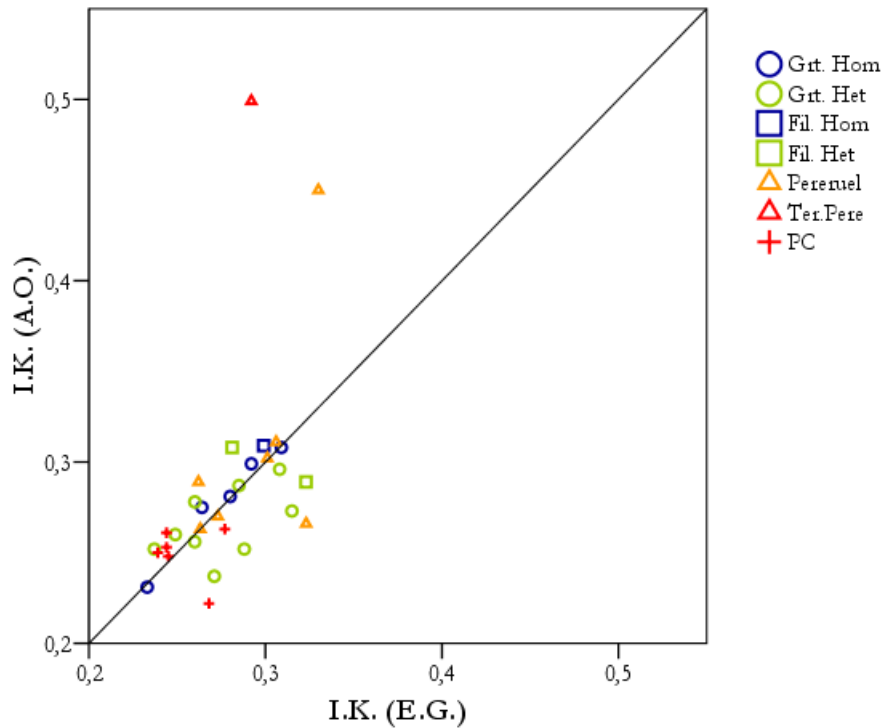


Fig.4.28 Relación el Índice de Kubler (I.K.) de las illitas medido en el agregado orientado sin tratar frente al solvatado con etilén glicol de los diferentes tipos de muestras analizadas.

Las variaciones de anchura a mitad de la altura del agregado orientado secado al aire y del solvatado con etilén-glicol también se pueden deber a que, en ocasiones, el pico de la illita en el agregado orientado está parcialmente enmascarado por las intensas reflexiones de la esmectita, como sucede en los difractogramas de la Fig.4.29

Las dos muestras de Pereruela, que destacaban por su baja cristalinidad de la illita en el A.O, se caracterizan porque en el agregado orientado solvatado con etilén-glicol la reflexión a 10 \AA aparece mucho más definida, como se puede comprobar, en la parte derecha de la Fig.4.29. Esto mismo le sucede a la muestra CrbF11 del yacimiento.

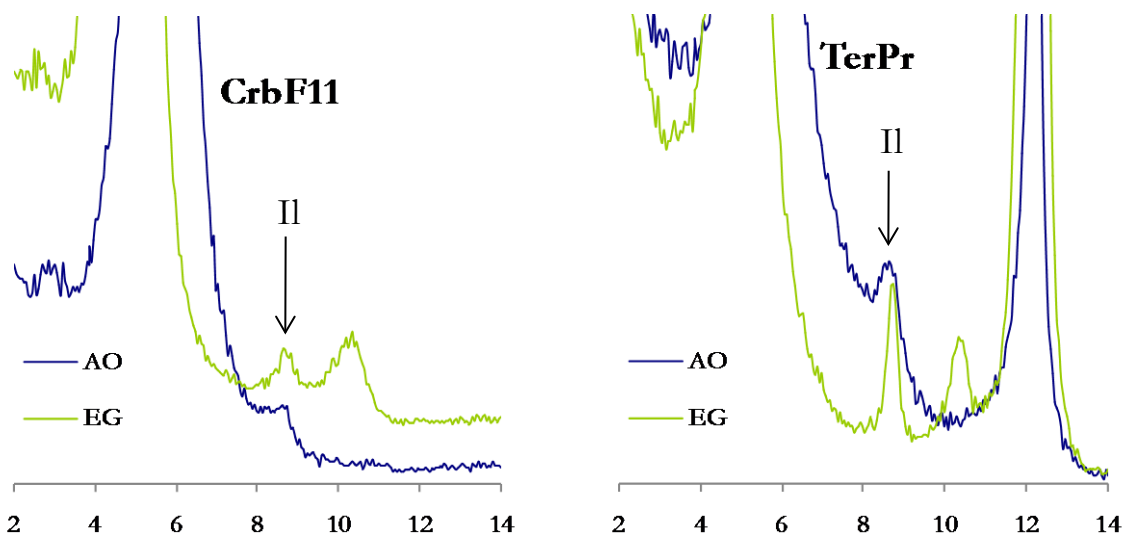


Fig.4.29 Difractogramas del agregado orientado y glicolado de las muestras de las muestras CrbF11 y TerPr.

En la Fig.4.30 se pueden observar los difractogramas del agregado orientado y agregado orientado solvatado con etilen-glicol de las muestras Nav13 y ATU10 cuyo índice de Kubler es muy próximo a la media del yacimiento y lo que las diferencia, entre ellas, es el contenido en illita.

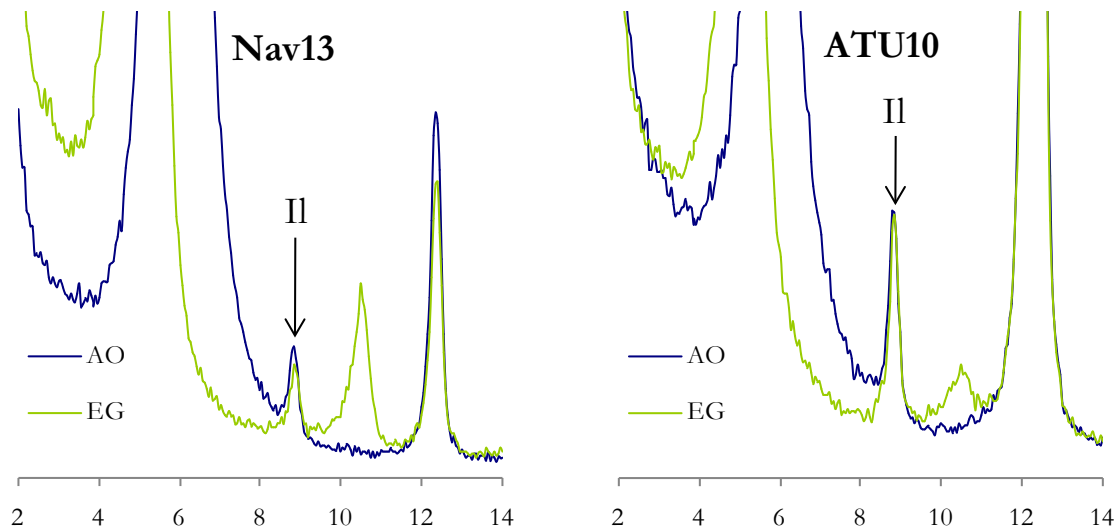


Fig.4.30 Difractogramas del agregado orientado secado al aire y solvatado con etilen-glicol de las muestras de las muestras Nav13 y ATU10.

4.1.2.3 Cristalinidad de la Caolinita

La cristalinidad de la caolinita se ha evaluado mediante el índice de Hinckley y siguiendo las recomendaciones de Aparicio y Galán (1999), que indican que el índice de Hinckley está influenciado por la presencia de cuarzo, clorita, halloysita y en menor grado por feldespatos (>10%), illita y esmectita (>5%). Estos autores proponen los índices de Amigó et al., (1987) como los apropiados en presencia de estos minerales. Los índices de Amigó et al., (1987) consisten en la medida de la anchura a la mitad de la altura de las reflexiones 001 y 002 de la caolinita en el difractograma obtenido del agregado orientado.

El rango de valores del índice de Hinckley va desde < 0.50 (caolinita desordenada) a 1.5 (caolinita ordenada) y para los índices de Amigó et al. (1987), de < 0.3 (caolinita ordenada) a > 0.4 (caolinita desordenada). Teniendo en cuenta estos datos, y que los valores medios de estos índices en el yacimiento de Tamame de Sayago son de 0.51, 0.321 y 0.302 respectivamente, se puede afirmar que la cristalinidad de las caolinitas es bastante baja. Si observamos los valores de estos índices según los tipos de muestras (Tabla.4.8) se puede comprobar que:

- Según el índice de Hinckley, el tipo de muestras del yacimiento con mejor cristalinidad corresponde a las caolinitas que proceden de zonas de alteración homogénea y los productos comerciales, mientras que los filones que proceden de zonas de alteración homogénea son los que contienen las caolinitas más desordenadas. Las muestras procedentes de Las Barreras (Pereruela) tienen la caolinita mejor cristalizada de todas las muestras estudiadas.

- Según los índices de Amigó et al. (1987), los granitos alterados tienen la misma cristalinidad ya procedan de zonas de alteración homogénea como de heterogénea, y los filones y nódulos son las muestras que contienen la caolinita más desordenada.
- Las muestras procedentes de Pereruela tienen valores medios similares a los de los granitos alterados de Tamame.

De estos datos se puede concluir que los filones tienen caolinita con baja cristalinidad. Esto indica que, las mejores condiciones para la formación de este mineral han sido las de alteración del granito, mientras que las condiciones de formación de la caolinita en los filones han sido menos favorables o bien han sido desestabilizados con posterioridad a su formación.

Tabla.4.8 Valores medios y desviación típica de índice de Hinckley “I.H.” y los índices de Amigó et al., (1987), para la caolinita según los diferentes tipos de muestras.

	I.H.		F.W.H.M. de 001		F.W.H.M. de 002	
	Media	Des. Típ.	Media	Des. Típ.	Media	Des. Típ.
Granitos ZAHO	0.58	0.21	0.32	0.03	0.30	0.03
Granitos ZAHE	0.39	0.21	0.32	0.02	0.30	0.02
Filones y Nódulos ZAHO	0.29	-	0.40	-	0.40	-
Filones y Nódulos ZAHE	-	-	0.36	0.04	0.33	0.04
Granito de Pereruela	0.66	0.30	0.31	0.03	0.30	0.03
Productos Comerciales	0.58	0.23	0.30	0.02	0.29	0.01

En la parte izquierda de la Fig.4.31 se pueden observar dos fragmentos de difractograma de polvo de la muestra más ordenada según el índice Hinckley (LBr1) y la más desordenada (Nav5) según este mismo índice. En la parte derecha de esta misma figura se encuentran dos fragmentos de difractograma, en esta ocasión de agregado orientado, de la muestra con mayor (Rd40) y menor (Rd45) cristalinidad según los índices de Amigó et al. (1987), este último muy sensible al contenido en caolinita.

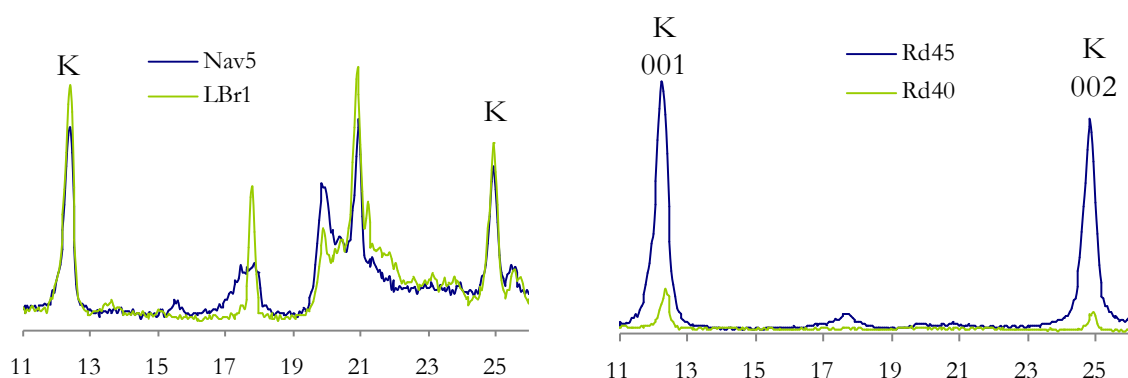


Fig.4.31 A la izquierda fragmento de difractograma de roca total de polvo cristalino de las muestras con máximo y mínimo índice de Hinckley (LBr1 y Nav5). A a la derecha fragmentos de difractogramas de agregado orientado de la fracción menor de 2 μ m de las muestras con mayor y menor cristalinidad según los índices de Amigó et al.(1987) (Rd40 y Rd45).

Al comparar los valores del I.H. del yacimiento con otros valores de la bibliografía (Tabla.4.9), se puede comprobar que la caolinita del yacimiento de Tamame de Sayago tiene un índice de Hinckley muy bajo (0.51) en relación al valor de otros caolines procedentes de granitos y próximo al de caolines de origen sedimentario, aunque las medidas de índices de cristalinidad son muy sensibles a las condiciones experimentales y el equipo utilizado, debiendo ser manejados con precaución los datos comparativos.

En el caso de la anchura a mitad de la altura para las reflexiones 001 de la caolinita de Tamame (0.321) y algunos de los valores de la bibliografía, vemos que es un valor próximo a la caolinita de Bustelo (Portugal) que proviene de la alteración meteórica de un gneiss (Gomes et al., 1990). Si se compara el valor medio de la anchura a mitad de la altura en la reflexión 002 de la caolinita de Tamame (0.302) con algunos datos obtenidos de la bibliografía (Tabla.4.9), se puede comprobar que el valor más próximo corresponde al caolín sedimentario de Poveda de la Sierra.

Según los índices de Hinckley de la Tabla.4.9 y el de la caolinita de Tamame, esta última tiene un gran desorden estructural al compararla con las caolinitas que proceden de un granito. Mientras que si se tienen en cuenta los índices de Amigó et al. (1987), la caolinita de Tamame tiene un valor intermedio, similar a la caolinita procedente de la alteración meteórica de un granito de Alvaraes.

Tabla.4.9 Valores de índices de cristalinidad de caolinita de la bibliografía.

	Origen	I.H.	F.W.H.M.(001) (Aparicio y Galán 1999)	F.W.H.M.(002) (Aparicio y Galán 1999)
St. Austell (Inglaterra)	Alteración hidrotermal de un granito (Bristow, 1993)	0.89 (Aparicio y Galán 1999 y Galán et al., 2006)	0.274	0.210
Lipari (Italia)	Alteración hidrotermal de andesita y riolita (Morandi et al., 1992)	1.13 (Galán et al., 2006)		
Mevaiela (Angola)	Alteración hidrotermal de una anortosita (Gomes et al., 1994)	1.00 (Aparicio y Galán 1999)	0.272	0.355
Alvaraes (Portugal)	Meteorización de un granito. (Gomes et al., 1990).	0.79 (Aparicio y Galán 1999 y Galán et al., 2006)	0.360	0.464
Montecastello (España)	Meteorización de un granito. (Galán com. Pers.1994 a los autores de Aparicio y Galán 1999)	1.04 (Aparicio y Galán 1999) 1.10 (Galán et al., 2006)	0.226	0.245
Bustelo (Portugal)	Meteorización de un gneiss (Gomes et al.,1990)	0.72 (Aparicio y Galán 1999)	0.322	0.367
Poveda de la Sierra (España)	Sedimentario (Cretácico) (Galán y Martín Vivaldi 1973)	0.89 (Aparicio y Galán 1999 y Galán et al., 2006)	0.282	0.275
La Guardia (España)	Sedimentario (Terciario) (Galán 1975)	0.30 (Aparicio y Galán 1999)	0.438	0.452
Warren (Georgia, EE.UU)	Sedimentario (Terciario) (Patterson and Murray 1975, van Olphen and Fripiat 1979)	0.56 (Aparicio y Galán 1999) 0.83 (Galán et al., 2006)	0.258	0.244

4.1.3. VARIACIÓN MINERALÓGICA A LO LARGO DE UN FRENTE

Los frentes 3 y 4 de Navalacruz (Fig.3.2) fueron muestreados de forma sistemática aproximadamente en una línea horizontal situada entre 2 y 3 m por debajo del contacto del Terciario, de forma que se puede observar la evolución mineralógica a lo largo de ellos. En la Fig.4.32 se puede observar una imagen de estos dos frentes junto con un esquema del tipo de alteración que predomina en cada zona y la composición mineralógica en cada punto del frente. En esta figura, se puede comprobar, una vez más, cómo en las ZAHE la proporción de esmectitas es mucho más elevada que en las ZAHO, al contrario que ocurre con la caolinita.

En la Fig.4.32 también se puede comprobar cómo en la ZAHE los gráficos mineralógicos tienen un aspecto de sierra, esto se debe a la gran cantidad de filones que se encuentran en estas zonas con composiciones diferentes a las del granito alterado que los contiene. Es decir, en estos filones los porcentajes de alunita pueden ser muy elevados, mientras que en el granito alterado no supera en ningún caso el 12 %, al contrario que sucede con el cuarzo, las micas y los feldspatos que no son tan frecuentes en los filones como lo son en el granito alterado.

En la Fig.4.33 se puede observar este mismo frente junto con la composición mineralógica sólo de las muestras procedentes de los granitos alterados, es decir, en este caso se han excluido los datos de las muestras procedentes de filones. En los gráficos de mineralogía de esta figura se puede observar como desaparecen gran parte de los efectos sierra, de máximos y mínimos de los filones.

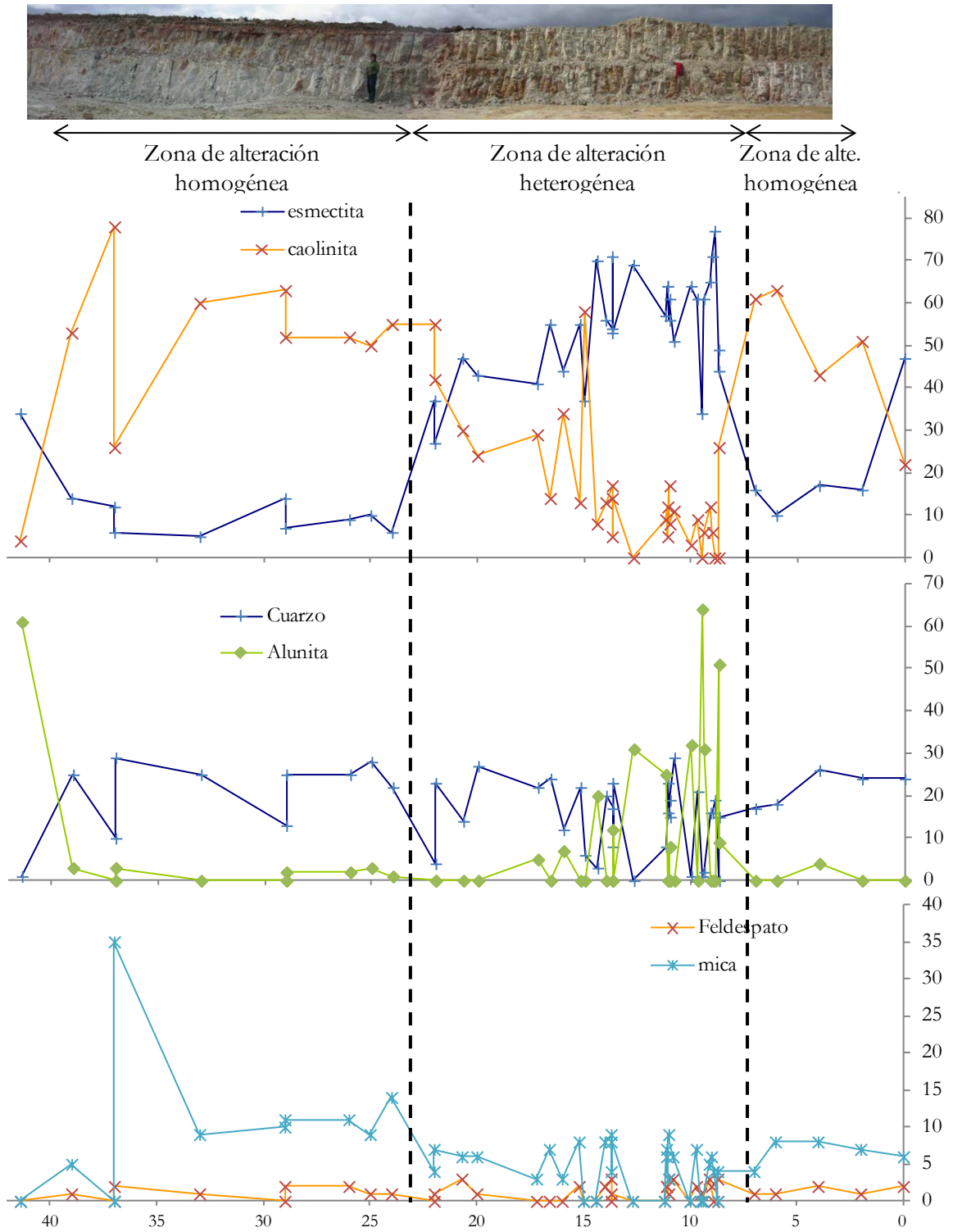


Fig.4.32 Mineralogía del muestreo sistemático de una zona de la cantera de Navalacruz, imagen de campo de la zona y esquema del tipo de alteración.

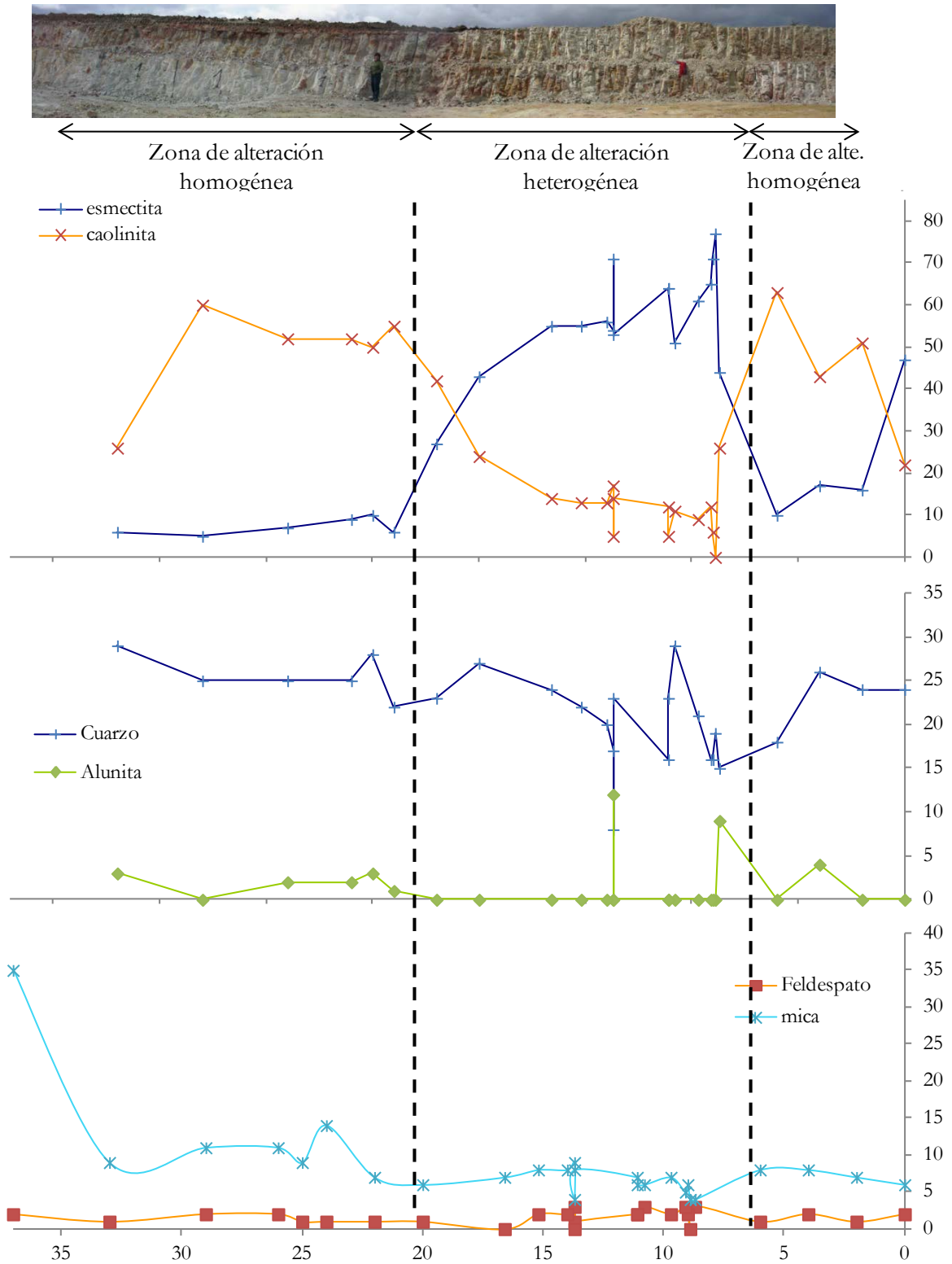


Fig.4.33 Mineralogía del muestreo sistemático de los granitos alterados de una zona de la cantera de Navalacruz, imagen de campo de la zona y esquema del tipo de alteración.

Además de la mineralogía se ha estudiado la evolución de la cristalinidad de los minerales arcillosos (esmectitas, caolinitas e illitas) a lo largo de este frente de cantera como se puede observar en la Fig.4.34.

En el caso de las esmectitas, parece que la cristalinidad aumenta en la zona de alteración heterogénea. La cristalinidad de las illitas muestra un ligero descenso en las zonas de alteración heterogénea, este descenso del orden estructural está marcado por el pequeño aumento de la anchura de la reflexión 001 de este mineral.

Respecto a la cristalinidad de las caolinitas se observa que el gráfico del índice de Hinckley indica un descenso de la cristalinidad de la caolinita en las zonas con predominio de la alteración heterogénea, los índices de Amigó et al., (1987) no son tan claros al respecto, pero muestran el aspecto de sierra en zonas de alteración heterogénea como ocurría a la mineralogía influenciados por el aumento de filones en esta zona.

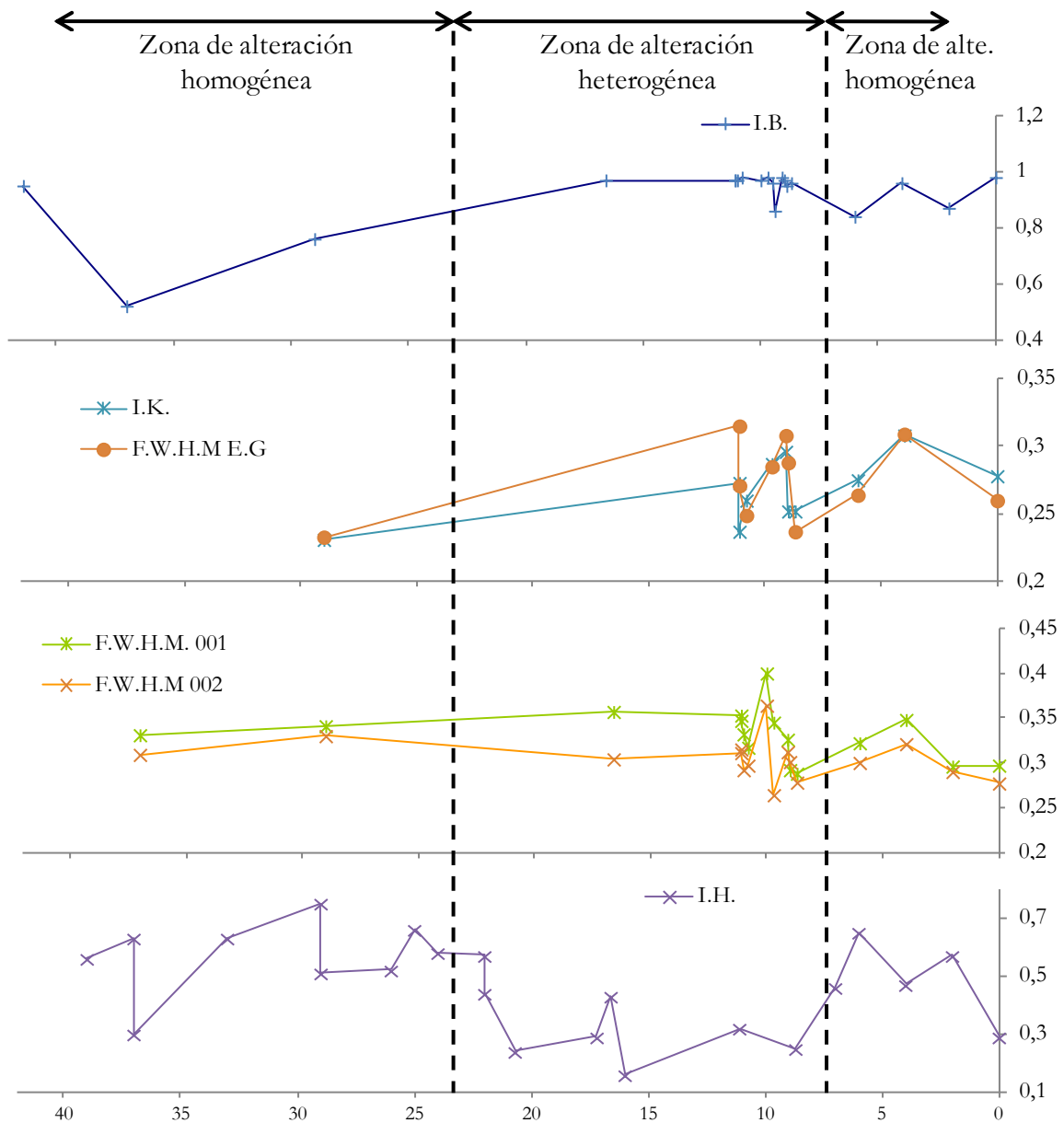


Fig.4.34 Índices de cristalinidad (Biscaye, Kubler, Amigó et al. y Hinckley) de los minerales arcillosos del frente muestreado sistemáticamente en la cantera de Navalacruz.

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA RESOLUCIÓN CON RADIACIÓN SINCROTRÓN.

Se realizaron medidas de difracción de alta resolución utilizando radiación sincrotrón sobre muestras en polvo con el objetivo de identificar posibles interestratificados tipo esmectita-caolinita a partir de la presencia de hombreras o asimetrías en las reflexiones 001 de los filosilicatos. Es importante señalar que en el momento en el que se realizó el experimento no se disponía de las muestras en las que aparecen indicios de interestratificados, seleccionando para el estudio muestras que se consideraron representativas.

En la Fig.4.35 se pueden observar los difractogramas de alta resolución de las muestras Nav9 y Nav9bis, ambas son de filones con diferentes proporciones de esmectita y alunita principalmente. En la parte izquierda de la Fig.4.36 se puede ver con más detalle la reflexión principal de la esmectita y comprobar que no se aprecian ni asimetrías ni hombreras que indiquen presencia de interestratificados. En la parte derecha de esta figura se muestra la región del difractograma en la que se puede observar la reflexión 001 de la caolinita, que aparece como mineral traza en la muestra Nav9.

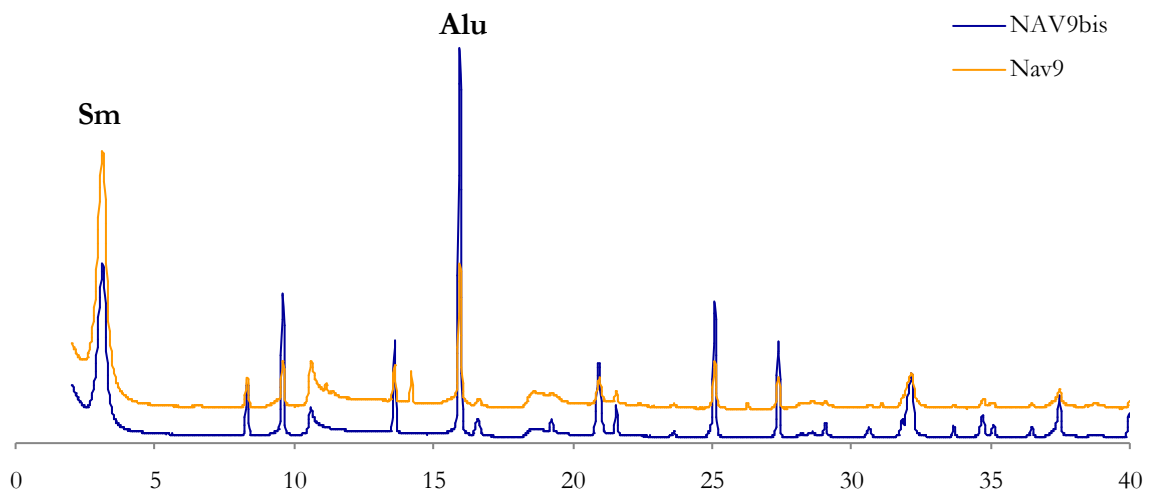


Fig.4.35 Difractogramas de polvo de alta resolución (obtenidos con radiación Sincrotrón) de las muestras Nav9 y Nav9bis.

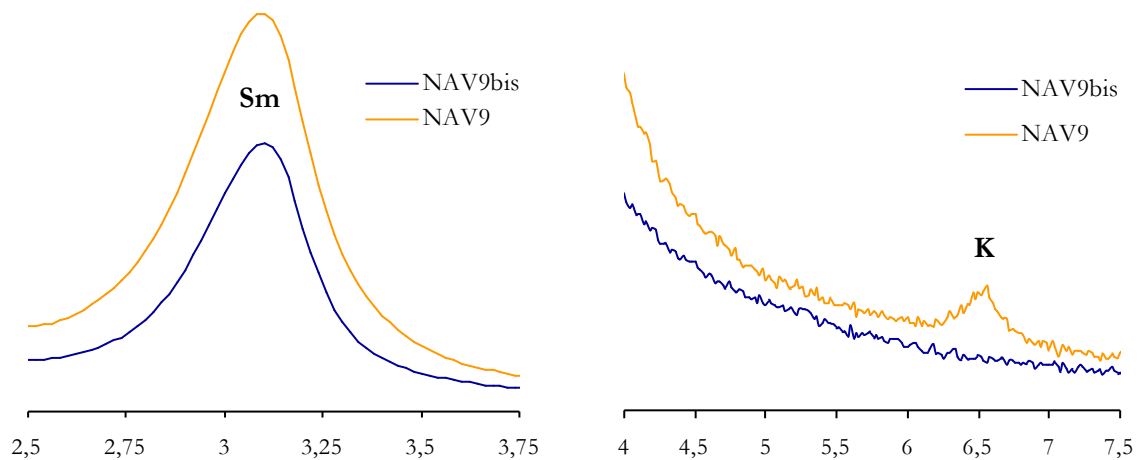


Fig.4.36 A la izquierda detalle de la reflexión 001 de la esmectita y a la derecha detalle de la reflexión 001 de la caolinita, de las muestras Nav9 y Nav9bis.

Los difractogramas de alta resolución de las muestras Nav2 y Cur están en la Fig.4.37. Al comparar ambos difractogramas, pertenecen a una muestra del yacimiento de Tamame de Sayago (Nav2) y a un granito alterado de la localidad próxima de Peñausende, respectivamente, se puede observar que la principal diferencia entre estas dos muestras es la presencia de esmectitas y trazas de micas en la muestra Nav2 (parte izquierda Fig.4.38). En el detalle de la reflexión 001 de la caolinita de la parte derecha de la Fig.4.38 se puede comprobar cómo la posición de la máxima intensidad de esta reflexión coincide en las dos muestras, y no hay ningún tipo de hombrera o asimetría en ella, al igual que ocurre en la esmectita y la mica de la muestra Nav2.

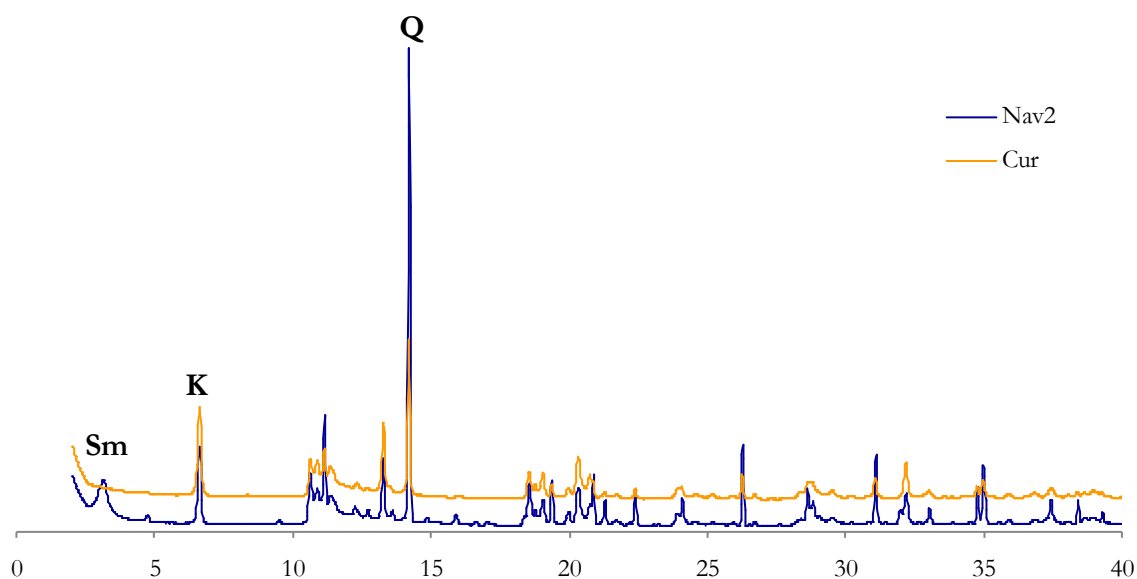


Fig.4.37 Difractogramas de polvo de alta resolución (obtenidos con radiación Sincrotrón) de las muestras Nav2 y Cur.

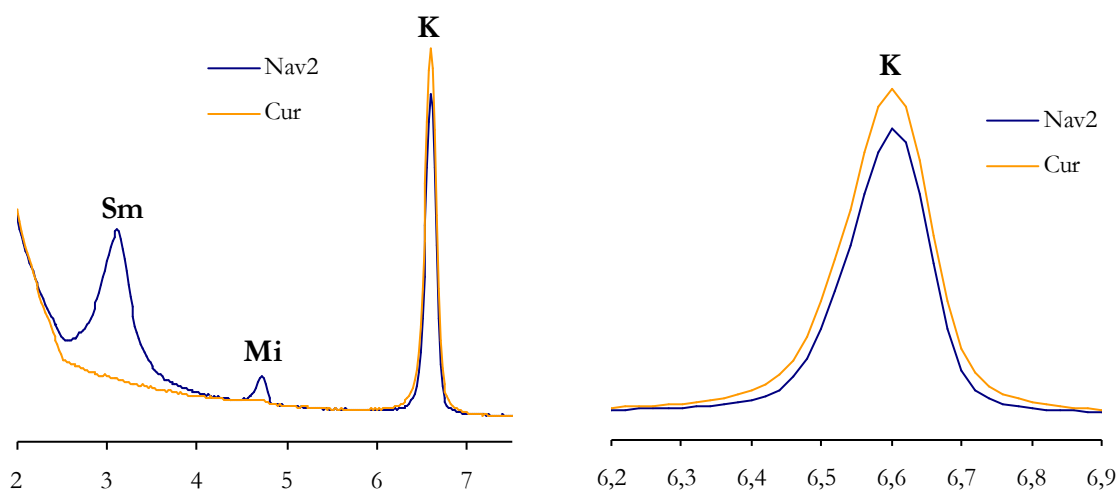


Fig.4.38 A la izquierda detalle de la región del difractograma de alta resolución de las reflexiones principales de la esmectita, caolinita y mica y a la derecha detalle de la reflexión 001 de la caolinita, de las muestras Nav2 y Cur.

Los índices de Hinckley de estas muestras son de 0.57 para la caolinita de la Nav2 y 0.60 para las caolinitas de Cur, es decir, tienen una cristalinidad similar como se puede observar en el detalle de las reflexiones que se tienen en cuenta para el cálculo de este índice y la reflexión 001 de la caolinita (Fig.4.39).

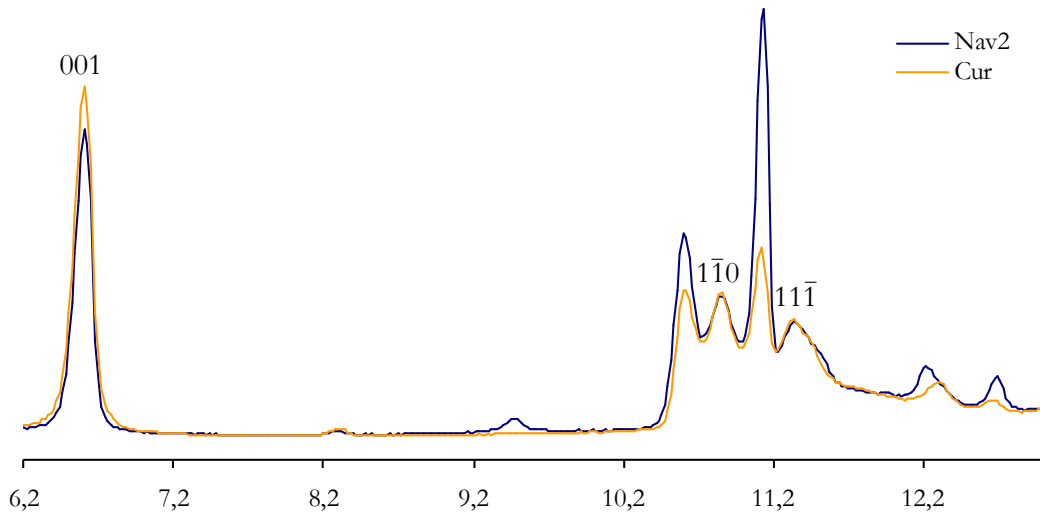


Fig.4.39 Detalle de la región del difractograma de alta resolución entre 7.64Å y 3.65Å de las muestras Nav2 y Cur.

Puesto que el objetivo principal era determinar la presencia de algún tipo de interestratificados, también se midieron las muestras Nav2 y Cur tras calcinarlas a 550 °C durante 2 h. Los difractogramas de la Fig.4.40 corresponden a estas muestras calcinadas.

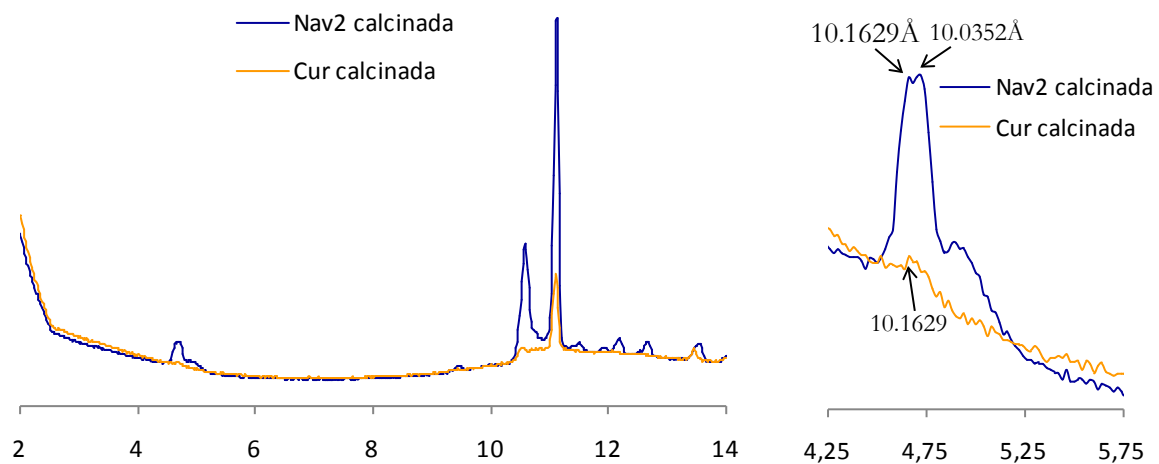


Fig.4.40 A la izquierda difractograma de alta resolución (obtenido con radiación sincrotrón) de las muestras Nav2 y Cur previamente calcinadas a 550 °C durante 2 h y a la derecha detalle de la reflexión con doble pico en torno a 10 Å.

Los resultados obtenidos con radiación sincrotrón no varían significativamente con respecto a los correspondientes a DRX convencional, sólo en el difractograma obtenido en la zona de 10 Å de la muestra Nav2 calcinada aparecen dos picos, uno a 10.0352 Å de la reflexión 001 de la mica y otro a 10.1629 Å que corresponde a las esmectitas colapsadas. Otra diferencia con respecto a las medidas del difractómetro convencional es que en la muestra Cur

calcinada aparece una reflexión a 10.1626 Å que indica la presencia de un filosilicato 2:1. El hecho de que no se observe en la muestra natural se debe a que al descomponerse la caolinita por calcinación se ha enriquecido relativamente en el otro filosilicato que aparece como trazas en la muestra natural. Por comparación con la muestra Nav2 parece tratarse de esmectitas. Estas láminas de esmectita podrían encontrarse interestratificadas en la caolinita ya que a bajos ángulos no se identifican indicios de ninguna reflexión.

4.3 RESUMEN.

Las muestras estudiadas corresponden mayoritariamente a materiales arcillosos ricos en caolinita y/o esmectitas. En las muestras procedentes del granito alterado los porcentajes de caolinita y esmectita están influenciados por el tipo de alteración predominante, si predomina la alteración homogénea el porcentaje de caolinita es más alto mientras que si predomina la alteración heterogénea el porcentaje de esmectitas es mayor, pudiendo denominarse a las ZAHO como zonas caoliníticas y a las ZAHE como zonas bentoníticas. La presencia de otros minerales depende de si se trata de granito alterado en donde lógicamente aparecen micas, cuarzo y trazas de feldespatos o filones en los que se ha identificado la presencia de alunita si corresponden a las zonas bentoníticas.

Las muestras procedentes de los filones contienen principalmente esmectitas dioctaédricas junto con caolinita y alunita.

Los materiales terciarios que recubren al yacimiento son, desde el punto de vista mineralógico, similares a las bentonitas del yacimiento.

En las muestras estudiadas correspondientes a indicios o afloramientos próximos se identifican materiales similares a los del yacimiento. Así en las zonas N y SE del yacimiento, en la proximidad de las localidades de Pereruela y Peñahusende se han encontrado granitos caolinitizados similares a los de ZAHO del yacimiento en los que pueden aparecer pequeñas cantidades de esmectitas. Los materiales terciarios que recubren el yacimiento y los que aparecen al W del mismo, en las proximidades de la localidad de Almeida, muestran importantes contenidos de esmectitas similares a las del yacimiento pudiendo indicar que la bentonitización fue un proceso extendido si bien fue desmantelada por la erosión.

El índice de Biscaye (cristalinidad de las esmectitas) depende principalmente del tipo de alteración de las muestras, si la alteración predominante es la homogénea el I.B. es ligeramente inferior que si la alteración que predomina es la heterogénea. Sin embargo, la cristalinidad de la illita y la caolinita están asociadas al tipo de roca, en ambos casos los granitos alterados son las rocas en las que tienen mayor orden estructural tanto las caolinitas como las esmectitas. Además, como se pone de manifiesto mediante los valores del índice de Biscaye, las esmectitas tienen mejor cristalinidad en las zonas bentoníticas.

Se puede concluir que, desde el punto de vista mineralógico, las zonas denominadas como criterio de campo ZAHO corresponden a granito caolinitizado, mientras que las ZAHE corresponden a granito bentonitizado.

**5. TRATAMIENTO DE LOS DATOS PROCEDENTES
DE LA TESTIFICACIÓN DE SONDEOS.**

El estudio de los datos de composición mineralógica procedentes de la testificación de sondeos llevada a cabo por la empresa concesionaria del yacimiento se ha realizado con dos objetivos:

- 1- Conocer la distribución espacial de los distintos minerales mayoritarios del yacimiento, y con especial interés las variaciones de los contenidos de caolinita y esmectitas.
- 2- Encontrar algún patrón que explique la distribución de los minerales arcillosos.

Este estudio tiene especial interés ya que en el yacimiento se encuentran porcentajes variables de caolinita, esmectitas, cuarzo y micas, principalmente, y la distribución espacial de estos minerales no es sencilla, los porcentajes de esmectita y caolinita varían a veces de forma muy brusca y sin ninguna relación evidente en campo.

Para este estudio se contó con los datos procedentes de la testificación de 64 sondeos de recuperación continua de testigo. Estos sondeos están distribuidos en una malla irregular y están agrupados principalmente en dos zonas, como se observa en la Fig.5.1. El hecho de que la malla de sondeos sea irregular supone un inconveniente ya que los resultados obtenidos mediante la utilización de programas de interpolación son más reales cuanto más densa y regular es la malla. En la zona situada al norte están incluidos los frentes de cantera de Navalacruz y Roderica, mientras que en la zona situada más al sur se localiza el frente de cantera de Carboneras. El estudio se centró en la zona norte ya que en ella el número y proximidad de los sondeos permitió un mejor tratamiento de los datos. Se trataron datos de 250 muestras procedentes de 31 sondeos. Estas muestras fueron estudiadas mediante difracción de Rayos-X por la empresa “Arcillas y Feldespatos del río Pirón” la cual nos facilitó las fichas de los sondeos con los datos mineralógicos.

Los porcentajes de los minerales correspondientes al “Todo uno” (T.U.) de cada muestra se incorporaron a una base de datos que permitió el tratamiento de los mismos mediante los programas Surfer-8 y SPSS. Mediante Surfer-8 se han obtenido gráficos en 2D y 2,5D que permiten visualizar la distribución espacial de las distintas variables consideradas:

- Profundidad de la base del Terciario,
- Profundidad a la que comienza el “granito fresco” entendiéndose por granito fresco al granito cuya explotación no es rentable por tener un bajo porcentaje de minerales arcillosos),
- Contenidos en esmectita,
- Contenidos en caolinita.

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

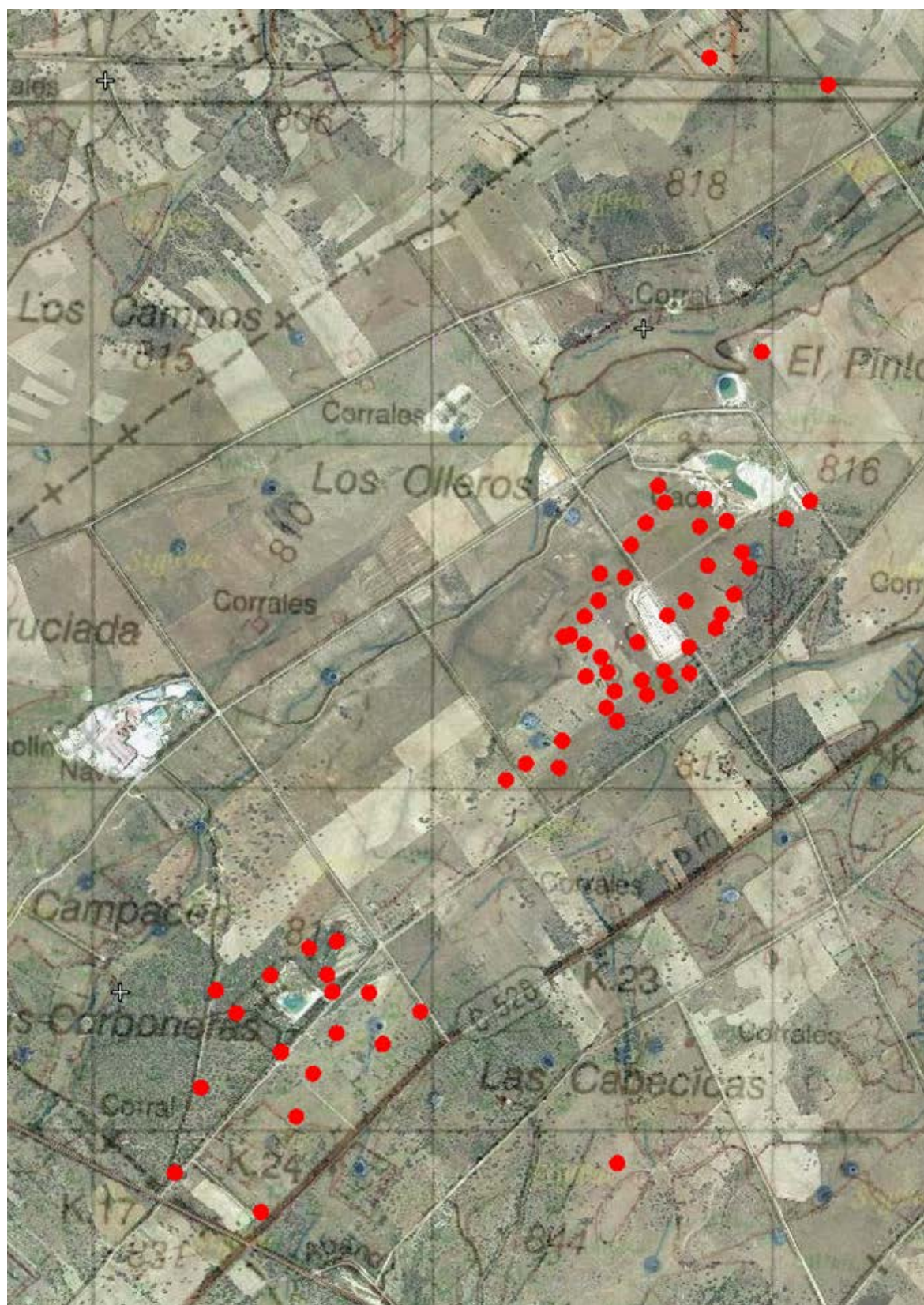


Fig.5.1 Distribución de los sondeos solapada a la ortofoto del 2007 extraída del Sistema de identificación de parcelas agrícolas del Ministerio de Medio Ambiente (SIGPAC).

Los porcentajes de caolinita y esmectita que se han considerado para el tratamiento de los datos mediante el programa Surfer son las medias ponderadas con respecto a la potencia calculadas para cada sondeo, debido a que este programa sólo puede tener en cuenta un dato por cada par de coordenadas geográficas, es decir, un dato por cada sondeo. La profundidad del “granito fresco” se ha tomado de la ficha de los sondeos, y en el caso de que al final del sondeo no se haya encontrado granito sin alterar, se ha considerado como tal la profundidad máxima del sondeo. En el Anexo 5 se recogen los datos considerados para cada sondeo, y los sondeos que están marcados con un asterisco (*) son los considerados para el estudio de la zona norte con los que se ha realizado el tratamiento estadístico de los datos.

Para llevar a cabo este estudio nos basamos en la geoestadística, ciencia que se encarga del estudio estadístico de los fenómenos naturales que se distribuyen de forma continua en el espacio y/o tiempo. En definitiva es la ciencia que aplica los conceptos estadísticos a las ciencias de la tierra y, concretamente, genera valores en zonas donde no se tienen datos por medio de interpolaciones. Uno de los pioneros en esta ciencia es Matheron, (1970), según este autor las variables espaciales no suelen ser totalmente aleatorias, sino que muestran una forma de estructura en su variabilidad espacial, de lo que se deduce que los puntos cercanos (espacio/tiempo) suelen adoptar valores similares, teoría de la variable regionalizada. Isaaks y Srivastava, (1989) se basaron en la teoría de Matheron, (1970) y observaron que en ocasiones la variabilidad espacial cambia con la dirección, es decir, existe una anisotropía y en estos casos se deben emplear variogramas dependientes de la dirección. Con el paso de los años, las aplicaciones de la geoestadística se han ido diversificando, en el ámbito geológico ya no está restringida a los yacimientos minerales, sino que también se aplica a la geotécnica (Cangrejo y Gustavo, 2005), la hidrogeología (Kitanidis, 1995) o las ciencias ambientales (Hernández y Corvalán 1999-2000, Moral 2004, Ramírez Dávila y Porcayo 2010).

En el caso de este estudio, para obtener la representación en 2.5 D mediante Surfer, se limitan en lo posible las restricciones geológicas y se calcula la función intrínseca o variograma de cada una de las variables estudiadas. Para ello, en principio, se estudia la continuidad espacial de la variable, se calcula el variograma experimental y se ajusta al mismo un variograma teórico.

El variograma es una herramienta que permite analizar el comportamiento espacial de una propiedad o variable sobre una zona dada. El cálculo del variograma experimental se hace teniendo en cuenta:

- los datos disponibles corresponden a una malla de sondeos irregular, y por tanto la distancia entre los datos no es regular,
- contemplando la posibilidad de que la variabilidad sea anisótropa, es decir que una variable tenga comportamientos diferentes según la dirección en la que se estudia.

Una vez calculado el variograma experimental se procede a modelizar un variograma teórico, es decir ajustar un variograma teórico al variograma experimental, para conseguir una función matemática que se comporte espacialmente de forma similar a los datos. Los modelos teóricos más comunes se pueden agrupar dentro de tres clases: modelos de transición, modelos sin meseta y modelo de efecto pepita puros (Pannatier, 1996). Modelos de transición son el esférico, exponencial y gaussiano, modelo sin meseta es el potencial y como caso

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

particular de este, el lineal. El modelo de variograma teórico es definido en todas las direcciones del espacio y para todas las distances, en torno al variograma experimental obtenido.

Una vez ajustado un modelo teórico al variograma experimental, se asume que el variograma teórico es la función que representa la variable en estudio, y es la que se utilizará en los procesos siguientes debido a la imposibilidad de trabajar con un variograma experimental carente de una función matemática precisa. Con la continuidad espacial de la variable estudiada, se procede a la estimación de la variable en los puntos no muestrales, es decir, a la interpolación. Para realizar los mapas de 2 y 2.5 D se utiliza el Krigeaje puntual como método de interpolación, calculado según el modelo de variograma que mejor se ha adaptado al variograma experimental. Con el fin de obtener unos datos lo más reales posibles, se ha hecho una validación cruzada a los datos.

A continuación se muestra el estudio de las diferentes variables analizadas.

5.1 COTA DE LA BASE DEL TERCIARIO

En primer lugar se estudia la continuidad espacial de la variable calculando el variograma a partir de los datos de los sondeos, se muestra en la Fig.5.2 representado por los triángulos rojos unidos por la línea negra. Las características de este variograma experimental (y también del teórico) están recogidas en la Tabla.5.1. El lag es la distancia del intervalo que se tiene en cuenta a la hora de calcular. Si la malla de sondeos fuera regular la anchura del lag

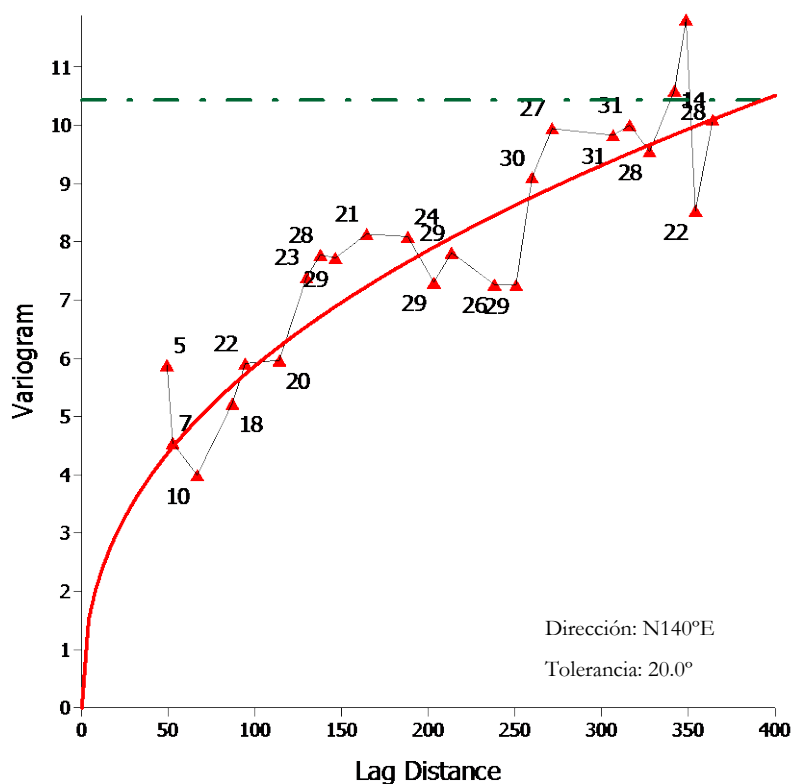


Figura.5.2 Variograma experimental de la cota de la base del Terciario (puntos rojos y línea negra), variograma teórico (línea roja), covarianza (línea discontinua verde).

debería ser la distancia entre sondeo y sondeo. En el presente estudio, a la hora de definir la anchura del lag, se ha tenido en cuenta que si se selecciona un lag demasiado pequeño puede ocurrir que algún punto no disponga de dato de la variable, considerando también que si la anchura del lag es excesiva el estudio pierde resolución. El número de lags es el número de intervalos que se tienen en cuenta para el cálculo, para los cálculos de todas las variables se han utilizado 25 que es el número que el software utiliza por defecto.

Como la cota de la base del terciario es una variable anisótropa, es necesario definir algunos parámetros adicionales como la dirección y la tolerancia angular. La dirección controla la dirección en la que se va a construir el variograma y la tolerancia angular es el tamaño del ángulo que se tiene en cuenta para el variograma experimental, es decir, en el caso de la cota de la base del terciario la dirección del variograma experimental es de N140E y la tolerancia es de 20°, por tanto se van a tener en cuenta todos los datos de los sondeos que se encuentren entre las direcciones N120E y N160E.

Tabla.5.1 Características y propiedades de los variogramas experimental y teórico calculados a partir de los datos de la cota de la base del terciario de los sondeos.

COTA BASE DEL TERCIARIO	MODELO EXPERIMENTAL		MODELO TEÓRICO		
	Dirección	N140E	Modelo	Potencia	
	Tolerancia	20°	Escala	3.5	
	Paso	5°	Rango	60	
	Dist. Max. Lag	400	Potencia	0.42	
	N° de Lag	25	Anisotropía	Sí	
	Anchura del Lag	100		Grado	2
	Escala vertical	11.9		Dirección	N50E

El modelo de variograma teórico que mejor se ajusta al variograma experimental definido por la cota de la base del terciario es el modelo de potencia Pannatier, (1996). En este modelo la potencia puede oscilar entre valores superiores a 0 e igual o inferior a 2, y en este caso en particular es de 0.42 (Fig.5.2). Conviene destacar que en el modelo teórico se ha asumido una anisotropía de grado 2 y el variograma que se representa en la Fig.5.2 con una línea roja es el correspondiente a la dirección N50E. Las características del variograma teórico se describen en la Tabla.5.1. El modelo de variograma con mejor ajuste en el origen tiene un comportamiento lineal y continuo (sin efecto pepita), el comportamiento al infinito se caracteriza por no tener meseta (característica típica del modelo potencia) aunque se le otorga un rango o alcance de 60 y, como se ha dicho anteriormente, con respecto al comportamiento direccional es anisótropo.

Una vez ajustado el modelo teórico y utilizando el krigeaje como método de interpolación se obtiene el mapa de isobatas de la base del Terciario que se muestra en la Fig.5.3. Los círculos con una cruz en su interior representan la localización de los distintos sondeos. El tamaño de estos círculos está en relación con el ajuste entre el modelo del variograma escogido y el krigeaje por una parte y, por otra parte, los datos experimentales obtenidos de los sondeos. Cuanto más pequeño es el tamaño del círculo es mejor el ajuste entre el valor obtenido a través del variograma y el dato “real”, es decir el dato obtenido del sondeo. Como se puede observar los círculos tienen un tamaño pequeño y bastante

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

homogéneo, indicando un ajuste bastante bueno. No obstante era esperable un ajuste bueno, ya que la oscilación de la cota de la base del terciario no es muy importante variando entre 793.253 m y 809.911 m, la media de la profundidad de la base del Terciario en los sondeos estudiados es de 803.258 m, con una desviación típica de 4.2.

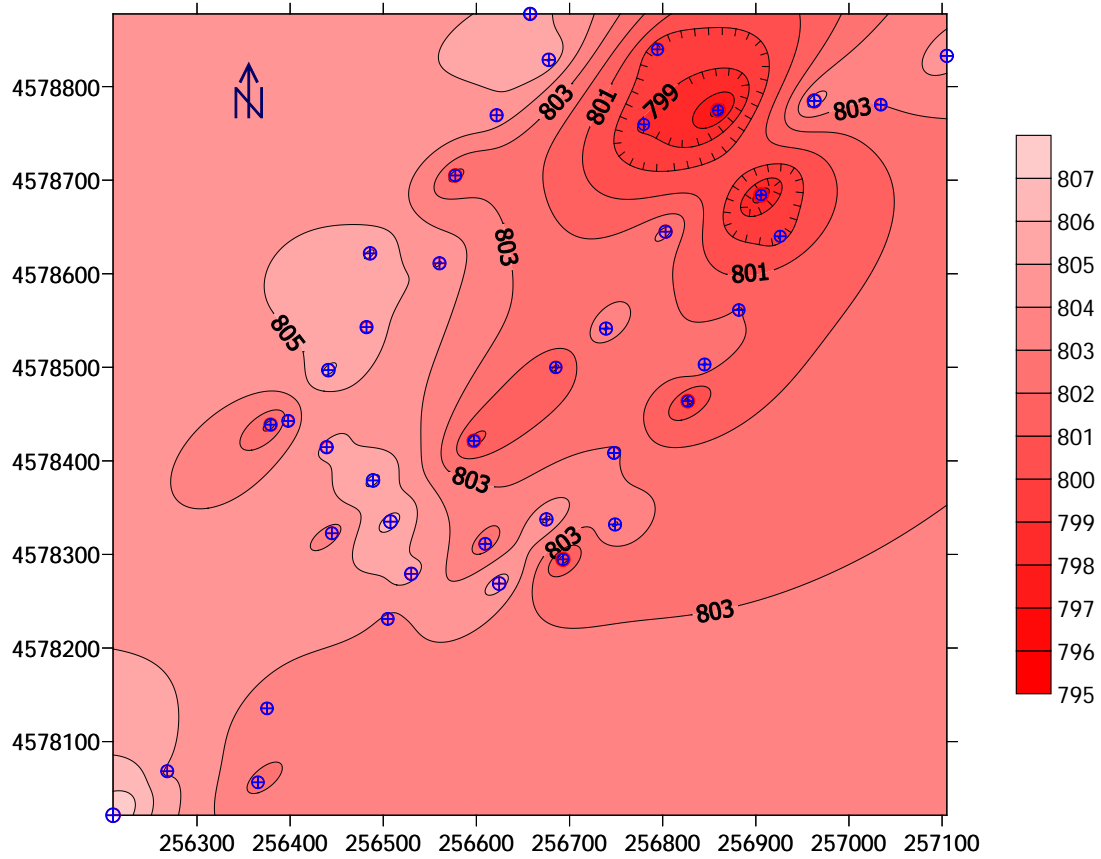


Figura.5.3 Mapa de isobatas de la base del Terciario calculado a partir del variograma de la Fig.5.3. La unidad de la escala de colores es el m.

En el gráfico de 2.5D correspondiente a la base del Terciario, Fig.5.4, se muestra la

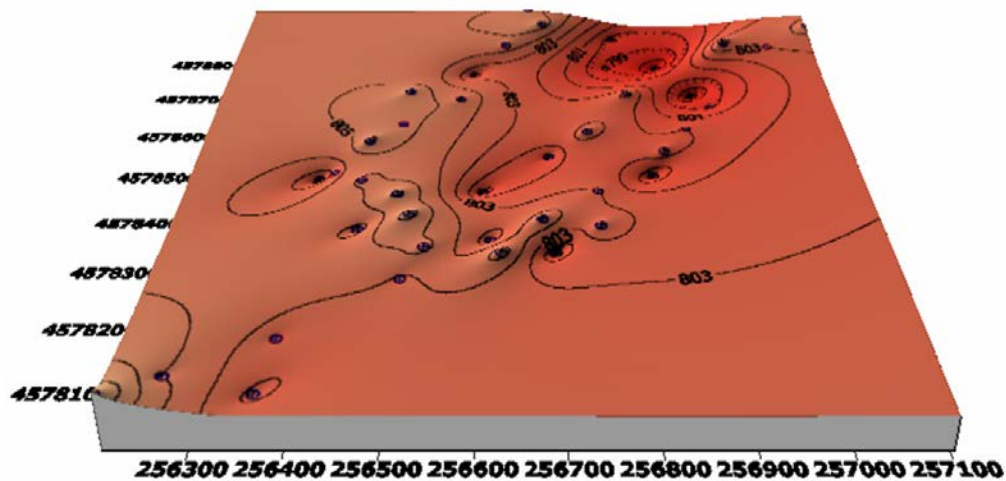


Figura.5.4 Imagen 2.5D de la superficie de la base del Terciario.

superficie correspondiente a esta superficie que se puede interpretar como un paleorrelieve, es decir el relieve previo a la sedimentación de los materiales terciarios. Los círculos con la cruz interior en este gráfico también corresponden a la localización de los sondeos y su tamaño también está relacionado con el ajuste del variograma teórico con los datos experimentales. En la Fig.5.4 se puede apreciar que no hay una gran diferencia de cotas de unos puntos a otros, es decir antes de la sedimentación terciaria no había un relieve importante, si bien la parte NW del gráfico está ligeramente más elevada que la SE. Es posible que si esta pequeña diferencia tuviera alguna relación con rasgos estructurales como una fractura, la zona NW correspondería al bloque levantado y el SE al bloque hundido.

5.2 PORCENTAJE PONDERADO DE ESMECTITA

Al igual que para el estudio de la cota de la base del terciario, el estudio del porcentaje ponderado de esmectita se inicia con el cálculo de variograma experimental a partir de los datos de los sondeos. Como ya se ha dicho anteriormente, el porcentaje tenido en cuenta para este estudio está ponderado según la potencia y sólo de los metros de sondeo explotables, es decir, sin tener en cuenta los porcentajes correspondientes a los materiales terciarios o los posibles datos disponibles del considerado “granito fresco”.

El variograma experimental de los porcentajes ponderados de esmectita se muestra en la Fig.5.5 y sus propiedades en la Tabla.5.2. El porcentaje ponderado de esmectita es una variable anisótropa, no se comporta de la misma manera en diferentes direcciones. El

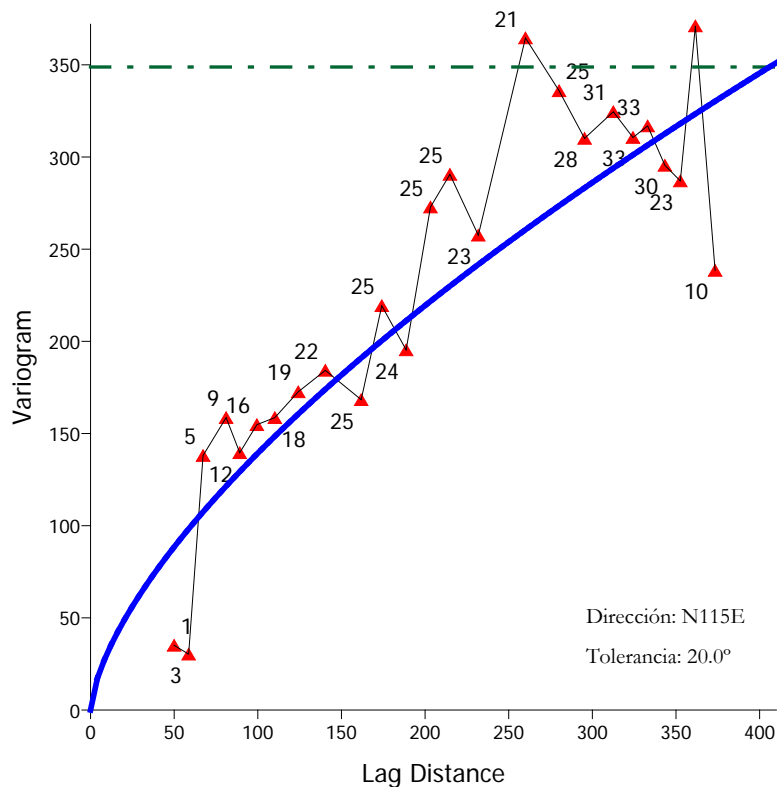


Figura.5.5 Variograma experimental de los porcentajes de esmectita ponderados con respecto a la potencia (triángulos rojos y línea negra), variograma teórico (línea azul continua), covarianza (línea discontinua verde).

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

Tabla.5.2 Características y propiedades de los variogramas experimental y teórico calculados a partir de los porcentajes ponderados de esmectita obtenidos de los sondeos.

PORCENTAJE ESMECTITAS	MODELO EXPERIMENTAL		MODELO TEÓRICO		
	Dirección	N115E	Modelo	Potencia	
	Tolerancia	20°	Escala	230	
	Paso	5	Rango	400	
	Dist. Max. Lag	410	Potencia	0.655	
	N° de Lag	25	Anisotropía	Sí	
	Anchura del Lag	100		Grado	2
	Escala vertical	372		Dirección	N50E

variograma experimental se ha calculado para una dirección de los lag de N115E con una tolerancia angular de 20°, es decir la dirección del lag que se tiene en cuenta oscila entre N95E y N135E. La distancia máxima del variograma es de 410.

Una vez calculado el variograma experimental se procede al ajuste para obtener un variograma teórico. Al igual que para la variable anteriormente estudiada, la cota de la base del terciario, el modelo que mejor ajusta es el de potencia como se puede observar en la Fig.5.5, donde el modelo teórico está representado por una línea continua azul. La potencia de la función matemática correspondiente al modelo es 0.655. Como se comprobó a la hora de calcular el variograma experimental, la variable es anisótropa y el grado de anisotropía que mejor se ajusta al modelo es de grado 2, el variograma teórico representado en la Fig.5.5 corresponde a la dirección N50E. El software considera un rango o alcance a una distancia de 400.

Una vez ajustado el modelo teórico y utilizando el krigeaje como método de interpolación se obtiene el mapa de isocontenidos en esmectita que se muestra en la Fig.5.6.

Al igual que en el mapa de isobatas del Terciario y en el resto de variables, las círculos con una cruz en su interior representan la localización de los sondeos y su tamaño está relacionado con el ajuste del modelo teórico con los datos obtenidos de los sondeos. En la Fig.5.6 se puede observar como el tamaño de estas marcas es mayor en los máximos, comprobando los datos de los sondeos se puede observar que el modelo obtenido infravalora las variables en estos puntos, es decir, en los máximos los valores de la variable “real” son ligeramente superiores a los valores calculados. Las tres marcas de mayor tamaño, situadas en los máximos del gráfico tienen valores superiores a 57,7 % y según el mapa de isocontenidos tienen valores superiores a 45 % e inferiores al 55 %. Si se observan los valores de porcentajes de esmectita de los sondeos se puede comprobar que 0 es el valor mínimo y 64.24 el máximo y en el mapa de isocontenidos en 2 D (Fig.5.6) el valor máximo de la escala es de 55 %, por tanto comprobamos que algunos valores están infravalorados. También cabe destacar que la desviación estándar de esta variable es 18.38, superior a la anteriormente estudiada (profundidad de la base del terciario) y el valor medio del porcentaje de esmectitas es de 20.62%.

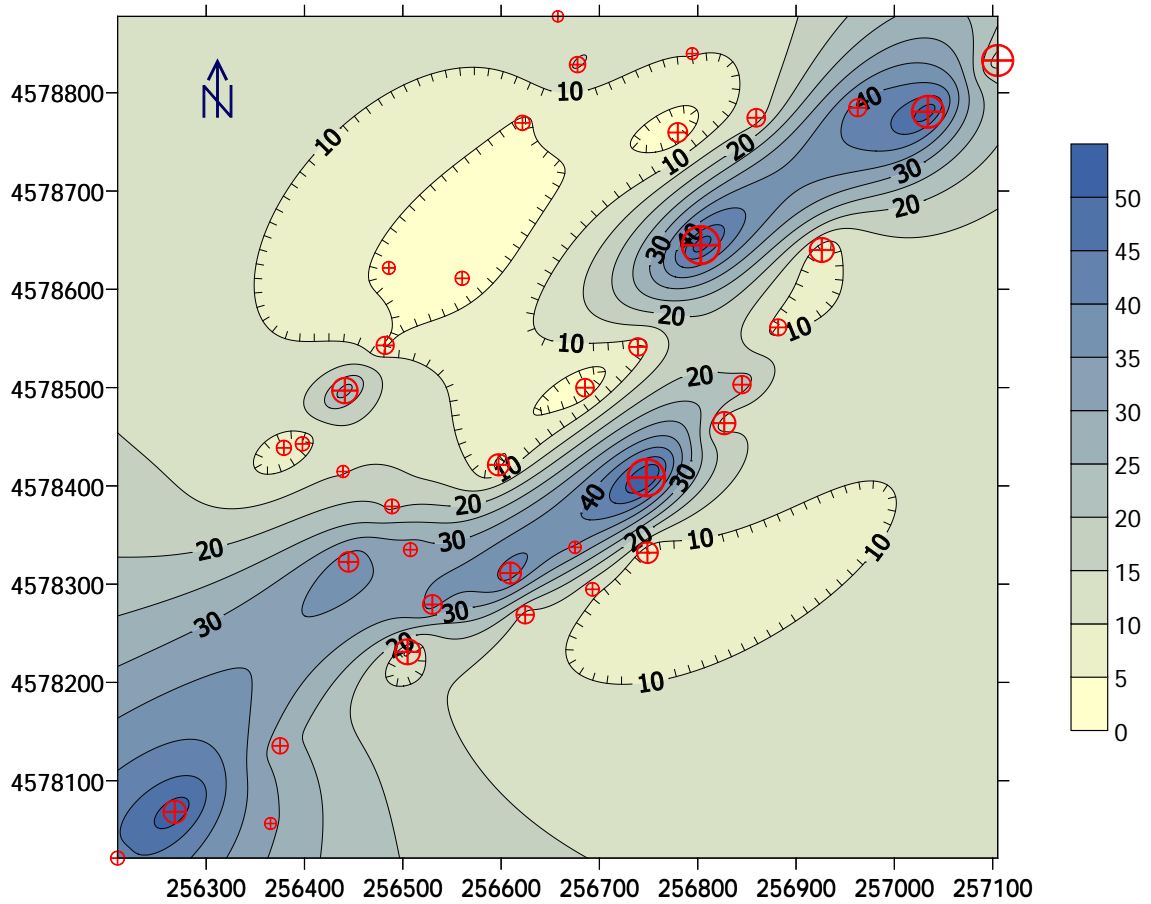


Figura.5.6 Mapa de isocontenidos de esmectita calculado a partir del variograma teórico de la Fig.5.5. A la derecha del mapa se muestra la escala gráfica con los porcentajes de esmectita correspondientes, de forma que las zonas que presentan un azul más intenso son las zonas con mayor contenido en esmectita.

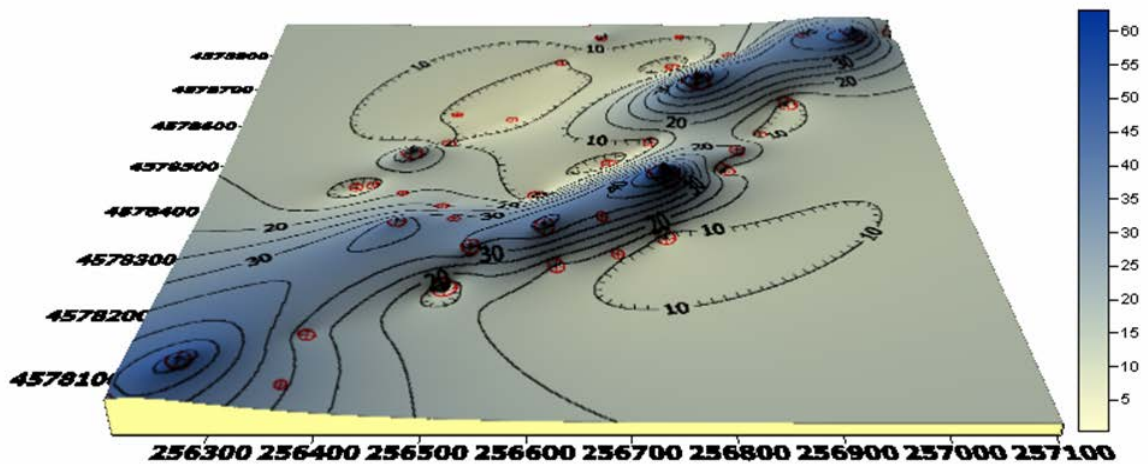


Figura.5.7 Imagen 2.5D del mapa de isocontenido en esmectita, representado de forma que las zonas más elevadas son las que mayor contenido en esmectita presentan.

Tanto en la Fig.5.6 como en la Fig.5.7 quizás de forma más clara, se puede observar que los valores más altos de los porcentajes ponderados de esmectita tienen una dirección preferente muy marcada, aproximadamente N40E. Una posible interpretación de esta alineación de máximos, puede ser que el origen de las esmectitas esté relacionado con zonas de fracturas que en este caso tienen una dirección preferente de N40E. Estos máximos forman dos líneas imaginarias paralelas y desplazadas por lo que el desplazamiento de la banda de esmectitas se interpreta como una falla senextra con un desplazamiento en la horizontal de aproximadamente 200 m. En la "línea" situada más al Sur se puede observar un codo, esto se puede deber a una falla de menor envergadura, dextra y de menos de 100 m de desplazamiento en la horizontal.

5.3 PORCENTAJE PONDERADO DE CAOLINITA

El porcentaje de caolinita de los sondeos, al igual que en el caso de las esmectitas, corresponde con los porcentajes de caolinita ponderados con respecto a la potencia para cada sondeo, y sólo de la zona explotable. El variograma experimental correspondiente al porcentaje de caolinita se muestra en la Fig.5.8 representado con triángulos rojos unidos por una línea negra. Una vez tenidas en cuenta estas consideraciones, el modelo de variograma teórico que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que se muestra en la Fig.5.8.

El modelo de variograma teórico (representado en la Fig.5.8 con una línea verde continua) que más se ajusta a los datos experimentales, al igual que para los datos del Terciario y del porcentaje de esmectitas, es el de potencia pero en este caso la potencia es 0.9, por estar muy próxima a 1 tiene un aspecto similar al modelo lineal (potencia 1). Los comportamientos de este variograma teórico son: en el origen continuo, sin efecto pepita, hacia el infinito no alcanza una meseta y el comportamiento direccional es anisótropo (como se había observado en el experimental), con una anisotropía de grado 2, y el variograma teórico de la Fig.5.8 corresponde a la dirección N40E.

A partir de este modelo de variograma teórico y mediante el método de interpolación krigeaje, se calcula el mapa de isocontenidos de caolinita que se muestra en la Fig.5.9. Se puede observar que los sondeos que peor ajustan (los círculos de mayor tamaño) están en los máximos y en los mínimos, comparando los valores obtenidos por el modelo y los datos procedentes de los sondeos se comprueba que, al igual que en el caso de las esmectitas, en los máximos el modelo teórico infravalora el porcentaje de caolinitas y en los mínimos están sobrevalorados. Los valores máximo y mínimo obtenidos de los sondeos para el porcentaje de caolinita son 47.83 % y 1.72 % respectivamente, con un valor medio de 26.92 % y una desviación típica de 11.73, ligeramente inferior a la del porcentaje de esmectitas.

La Fig.5.10 corresponde al mapa en 2.5 D de isocontenidos de caolinita, las zonas deprimidas del mapa indican bajos contenidos en caolinita. La distribución de la caolinita es relativamente homogénea en el yacimiento con excepción de la zona en la que aparecen los contenidos más altos en esmectitas que, como se ha observado anteriormente probablemente estén relacionados con zonas de falla.

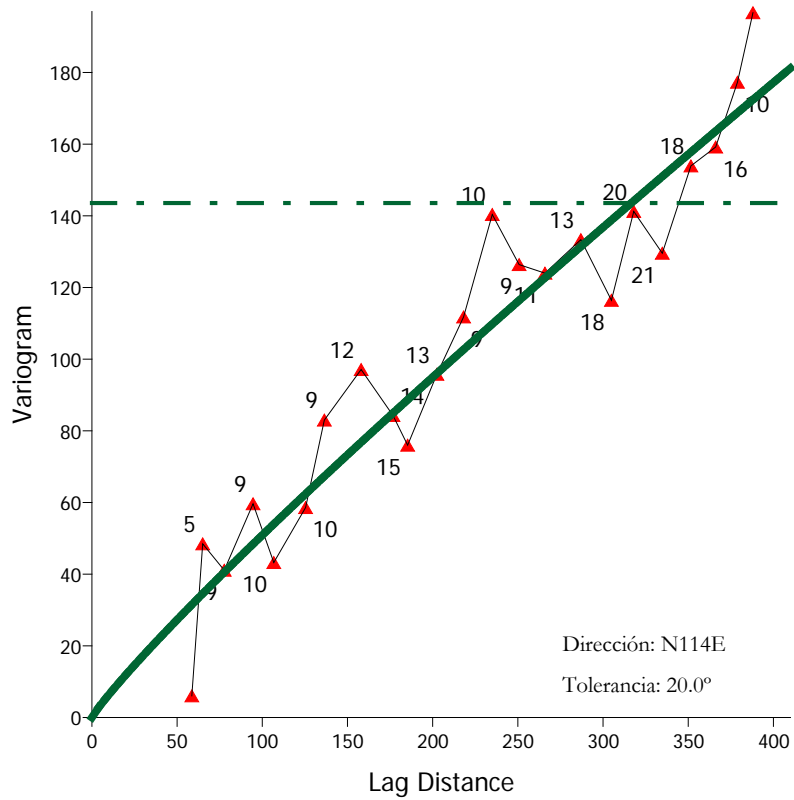


Figura.5.8 Variograma experimental de los porcentajes de caolinita ponderados con respecto a la potencia (triángulos rojos y línea negra), variograma teórico (línea verde continua), covarianza (línea discontinua verde).

Tabla.5.3 Características y propiedades de los variogramas experimental y teórico calculados a partir de los porcentajes ponderados de caolinita obtenidos de los sondeos.

PORCENTAJE CAOLINITA	MODELO EXPERIMENTAL		MODELO TEÓRICO		
	Dirección	N114E	Modelo	Potencia	
	Tolerancia	20	Escala	28	
	Paso	5	Rango	100	
	Dist. Max. Lag	410	Potencia	0.9	
	Nº de Lag	25	Anisotropía	Sí	
	Anchura del Lag	50		Grado	2
	Escala vertical	197		Dirección	N40E

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

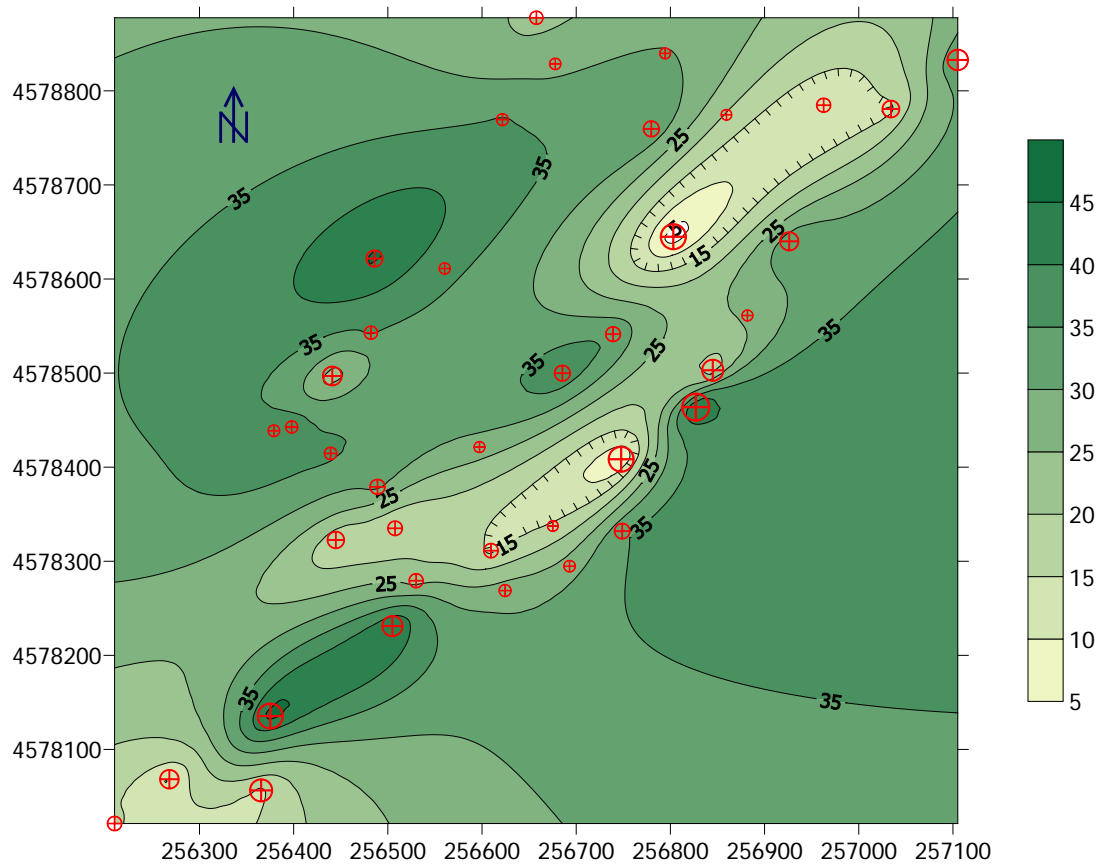


Figura.5.9 Mapa de isocontenidos de caolinita calculado a partir del variograma teórico de la Fig.5.8. A la derecha del mapa se muestra la escala gráfica con los porcentajes de caolinita correspondientes, de forma que las zonas que presentan un azul más intenso son las zonas con mayor contenido en este mineral.

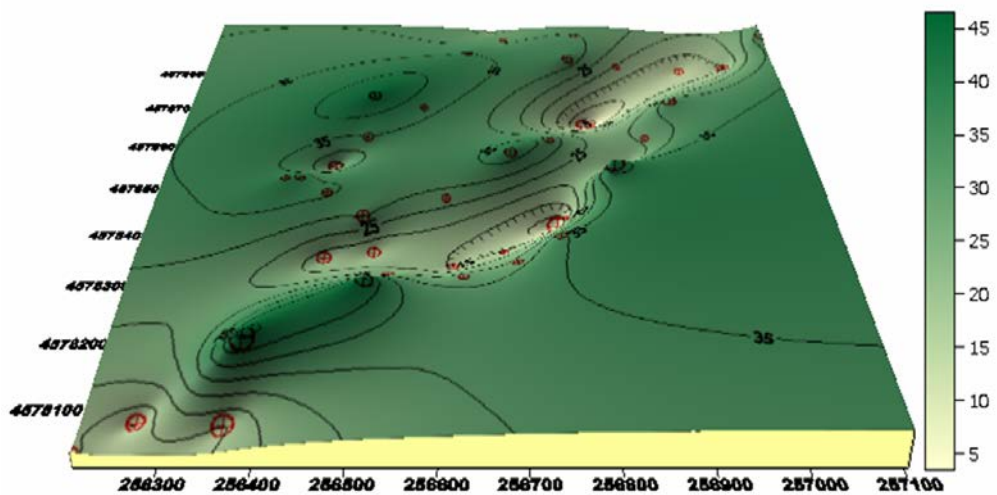


Figura.5.10 Imagen 2.5 D del mapa de isocontenido en caolinita, representado de forma que las zonas más elevadas son las que mayor contenido en caolinita presentan.

5.4 PROFUNDIDAD DEL GRANITO FRESCO

Conviene recordar que el término “granito fresco” empleado por la empresa, no es estrictamente cierto, ya que en realidad no siempre se refiere a que el granito no esté alterado sino que, en ocasiones, se refieren a granito que no es explotable por no ser económicamente rentable debido a un menor porcentaje de arcilla.

En la Fig.5.11 se muestra representado por triángulos rojos unidos por una línea negra el variograma experimental correspondiente a la profundidad a la que empieza a aparecer el granito “fresco” y en la Tabla.5.4 están recogidas las características de variograma experimental y del modelo teórico.

La profundidad a la que aparece el granito “fresco” también es una variable anisótropa. El variograma experimental de la Fig.5.12 se ha calculado según la dirección N20E, con una tolerancia de 20°.

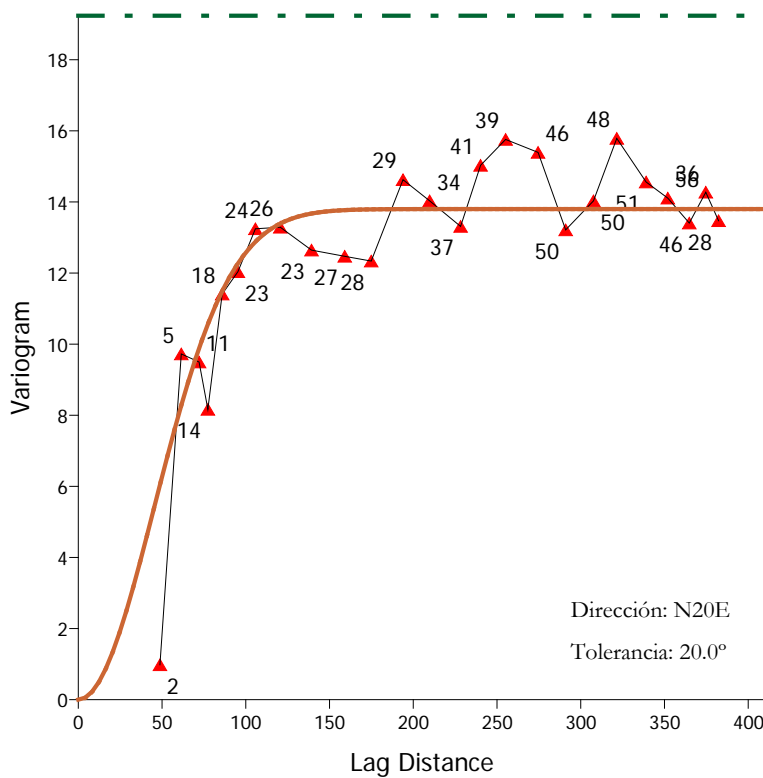


Figura.5.11 Variograma experimental de la profundidad a la que aparece el granito “fresco” (triángulos rojos y línea negra), variograma teórico (línea marrón continua), covarianza (línea discontinua verde).

El modelo teórico de variograma que mejor se ajusta al experimental es el gaussiano (Pannatier, 1996). El modelo gaussiano se caracteriza por tener un comportamiento cuadrático en el origen y por alcanzar una meseta de forma asintótica, en este caso el alcance es de 85 y la meseta está definida a 13.8. El variograma teórico representa una variable con una anisotropía de grado 2 en la dirección N50E. En este tipo de variogramas, el ajuste de los pares antes de llegar a la meseta es el que más importancia tiene y en la Fig.5.11 se puede observar como el

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

Tabla.5.4 Características y propiedades de los variogramas experimental y teórico calculados a partir de la profundidad a la que aparece el granito “fresco” según los datos obtenidos de los sondeos.

COTA GRANITO FRESCO	MODELO EXPERIMENTAL		MODELO TEÓRICO		
	Dirección	N20E	Modelo	Gausiano	
	Tolerancia	20	Escala	13.8	
	Paso	5	Rango	85	
	Dist. Max. Lag	410	Potencia	---	
	Nº de Lag	25	Anisotropía	Sí	
	Anchura del Lag	100		Grado	2
	Escala vertical	19.23		Dirección	N50E

ajuste en esta región de variograma es muy bueno. Este ajuste también se puede comprobar según el tamaño de las marcas que localizan los sondeos en las Fig.5.12 y Fig.5.13.

Para la estimación de los puntos no muestrales y, en definitiva, la elaboración de mapas donde se muestre la profundidad a la que aparece el granito fresco, se empleó como método de interpolación el krigeaje puntual. En las figuras Fig.5.12 y Fig.5.13 se muestran estos mapas, el primero en 2 D y el segundo en 2,5 D.

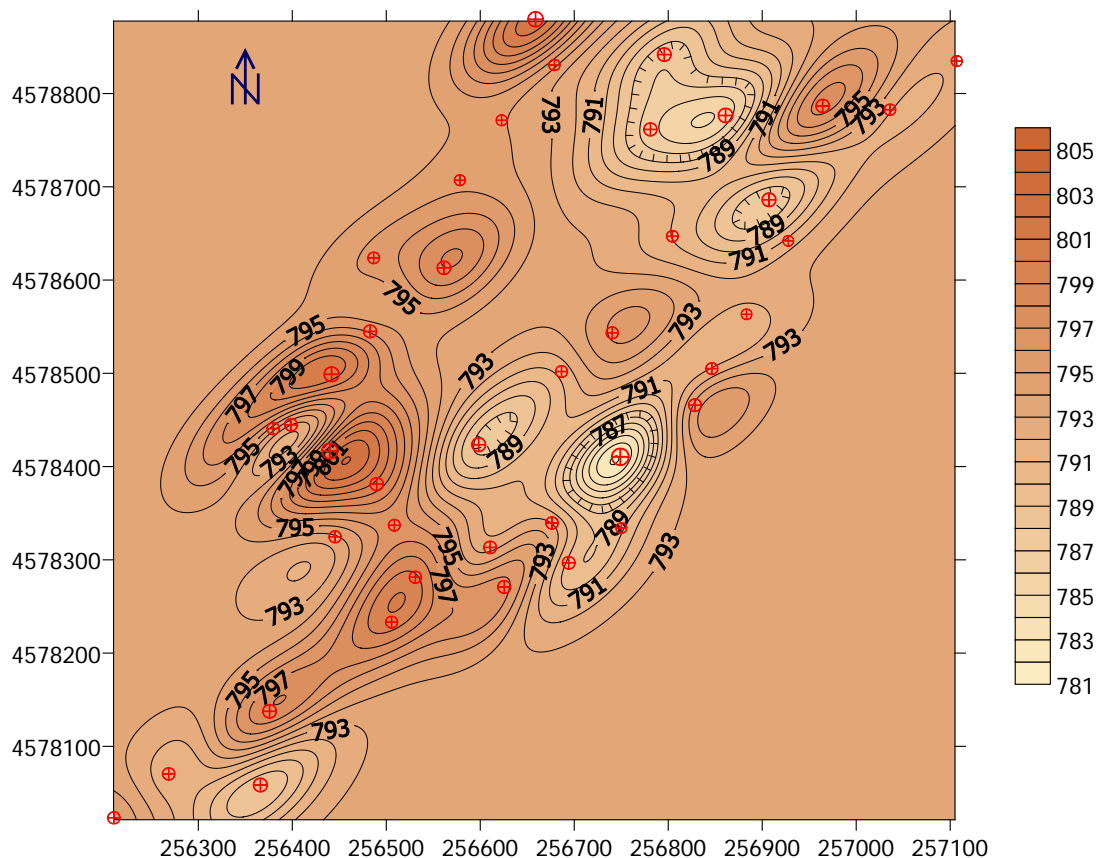


Figura.5.12 Mapa de la profundidad a la que aparece el granito “fresco” calculado a partir del variograma teórico de la Fig.5.11. A la derecha del mapa se muestra la escala gráfica con la profundidad a la que aparece, de forma que las zonas que presentan un marrón más intenso son las zonas en las que el granito fresco aparece a menos profundidad.

Los valores máximo y mínimo de la cota a la que aparece por primera vez el granito “fresco” son 804,91 m y 782,56 m respectivamente y cota media es de 796,15 m con una desviación típica de 5,15. Al igual que sucedía con la variable de la cota de la base del Terciario, el ajuste del programa a los datos de los sondeos es muy bueno debido a que la variabilidad no es muy alta.

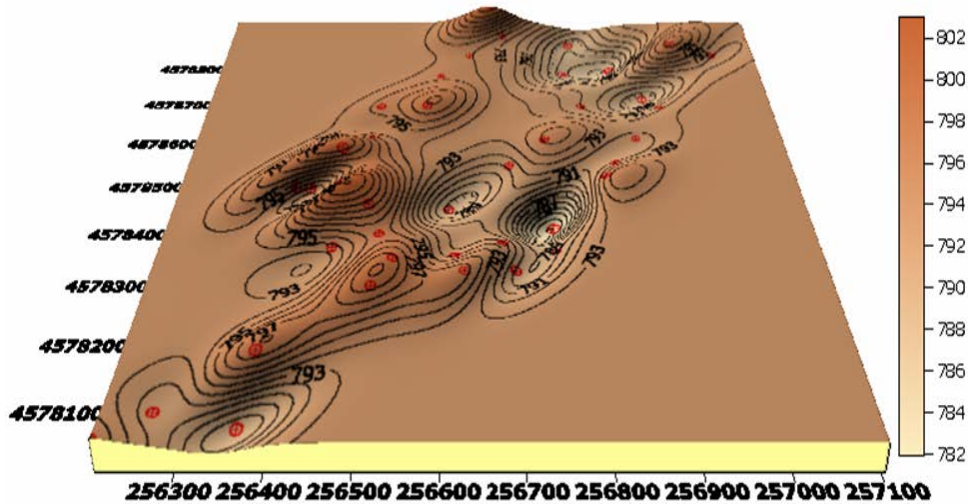


Figura.5.13 Imagen 2.5D de la superficie en la que aparece el granito “fresco”.

5.5 CONCLUSIONES

Comparando el mapa de isocontenidos en esmectita y el mapa de profundidad a la que aparece el granito fresco se puede observar como los valores más elevados de esmectita aparecen en las zonas en las que el granito fresco está a mayor profundidad. Este dato no quiere decir que exista una gradación en la vertical de bentonita a granito fresco, sino que en los sondeos en los que no aparece el granito “fresco” se ha tomado el último dato de profundidad como tal.

A partir de los diferentes tratamientos y cálculos realizados es posible establecer que la menor variabilidad del depósito, en la zona estudiada por los sondeos, se encuentra en la dirección N40E. Los cuatro diagramas obtenidos muestran una similar tendencia hacia esta dirección, siendo más evidente en el gráfico correspondiente a la distribución de esmectitas. Esta dirección corresponde, regionalmente, a fracturas tardivariscas reactivadas (Antón, 2003), y a su vez coincide con la de las fallas que limitan el yacimiento.

Teniendo en cuenta todos estos datos se puede deducir que en la zona estudiada hay una falla de dirección N40E cuyo bloque levantado es el NW (la base del terciario en esta zona se encontraba ligeramente más elevada). Las esmectitas del yacimiento de Tamame de Sayago, que presentan contenidos máximos en esa misma dirección, podrían tener un origen relacionado con esta falla, en relación con la posible circulación de fluidos hidrotermales. Existen otras dos fallas conjugadas, que desplazan esta zona de falla y por tanto los máximos de esmectitas. También se puede deducir que estas fallas (tanto la N40E como las dos

Tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos.

conjugadas) son previas a la sedimentación del Terciario. Estas conclusiones se reflejan en la Fig.5.14 de forma gráfica.

A escasos 15 Km del yacimiento, en la localidad de Almeida, se localiza un balneario en el que hay aguas surgentes a una temperatura aproximada de 30 °C, este hecho apoya la teoría de la circulación de fluidos. Al igual que los estudios de Antón, (2003) y De Vicente, et al., (2007), los datos de sismos recopilados en el capítulo de Antecedentes del presente trabajo corroboran que la región en la que está localizado el yacimiento es aún un zona tectónicamente activa.

Comparando la Fig.5.14 con los datos del trabajo de campo se observa que las ZAHE, zonas bentónicas a partir del estudio mineralógico, observadas en campo coinciden con los máximos en las líneas de isocontenidos en esmectitas como era de esperar.

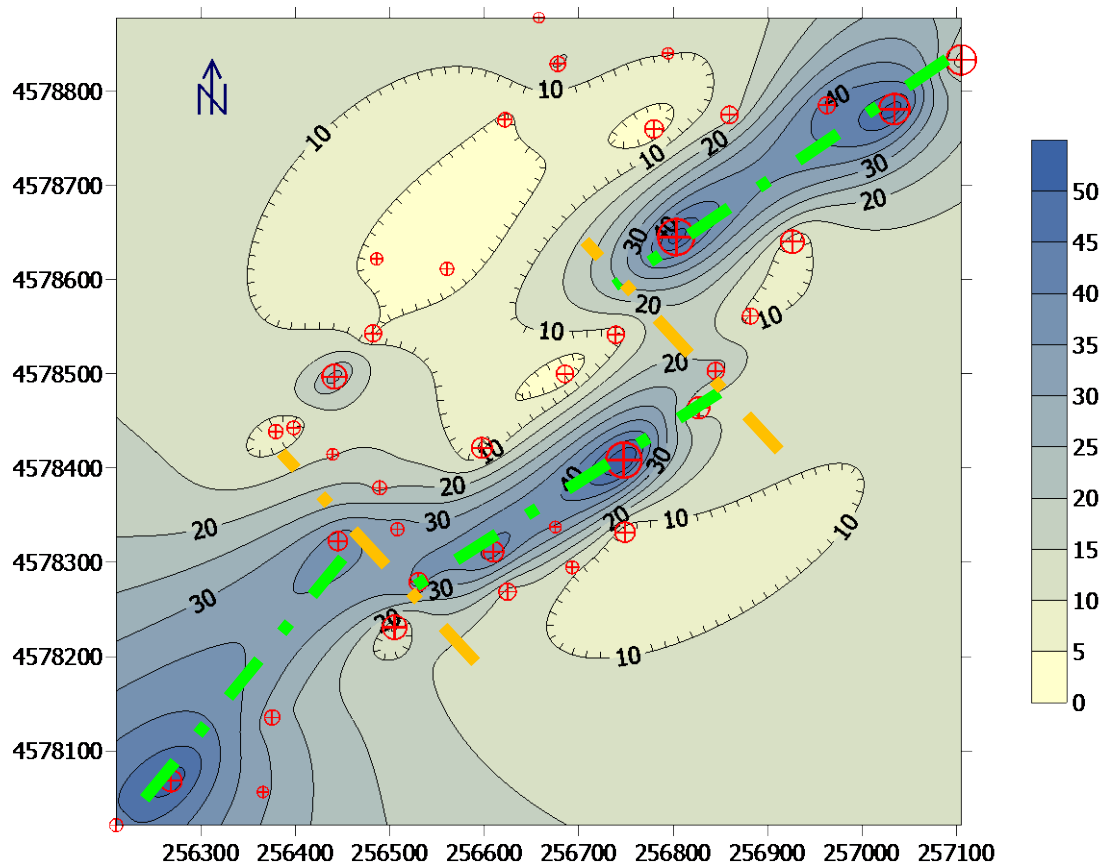


Figura.5.14. Interpretación de las zonas de fractura sobre el mapa de isocontenidos en esmectita.

6. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA

El análisis geoquímico de las muestras, junto con su caracterización mineralógica, además de completar la caracterización de la composición de los materiales aporta información sobre la química de los diferentes procesos de alteración del yacimiento y de los fluidos que han intervenido. Para realizar este estudio geoquímico de elementos mayores, menores y traza se seleccionaron 57 muestras representativas de los distintos materiales que aparecen en el yacimiento. Estas muestras pertenecen tanto a zonas de alteración homogénea (ZAHO) como a zonas de alteración homogénea (ZAHE), incluyendo granitos alterados, filones y nódulos. También se han analizado contenidos en S, isótopos estables de S y O así como dataciones absolutas por el método de K-Ar en un número menor de muestras que se detallará a continuación.

6.1 ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MAYORES.

Los resultados de los análisis químicos de elementos mayores se muestran en el Anexo 6, expresados en porcentaje en peso de óxidos. El Anexo 7 contiene estos resultados de los elementos mayores recalculados para muestra deshidratada. Este cálculo es imprescindible cuando se trata de estudiar comparativamente los datos correspondientes a minerales de la arcilla que tienen una importante pérdida al fuego.

La variación del contenido de los diferentes óxidos está relacionada, como es lógico, con las variaciones mineralógicas de las muestras, así los porcentajes más elevados corresponden a SiO_2 y Al_2O_3 , ya que, como se ha visto anteriormente, los minerales mayoritarios son silicatos alumínicos. El estudio de los elementos mayores en el yacimiento presenta una gran dificultad ya que la mayor parte de los minerales están compuestos por los mismos elementos, aunque en diferentes proporciones y, en algunos casos, además, en el mismo grupo mineral la proporción de estos elementos puede ser variable. Por ejemplo, la sílice está presente en todos los minerales mayoritarios y minoritarios, de forma similar le ocurre al aluminio que a, excepción del cuarzo, está presente en el resto de minerales, el potasio puede encontrarse tanto en las esmectitas, como en las micas, feldespatos y alunita, etc...

Se han calculado las composiciones medias teniendo en cuenta la clasificación según tipo de muestra. Se han considerado los siguientes grupos: granitos alterados pertenecientes a ZAHO, granitos alterados pertenecientes a ZAHE, filones de ZAHO, filones de ZAHE y nódulos. Los resultados se muestran en la Tabla.7.1. en la que se puede observar que:

- Los mayores contenidos en SiO_2 se encuentran en las muestras de tipo granito, tanto ZAHE como ZAHO, influenciados por un mayor contenido en cuarzo como se podía observar en la tabla.4.1 (del capítulo de DRX).
- El contenido en alúmina es más complejo ya que forma parte tanto de los minerales restíticos, moscovita y feldespatos, como de los neoformados, caolinita, esmectita y alunita, aunque, de forma evidente, se comprueba que los contenidos más elevados se

encuentran en los nódulos, debido a que están compuestos en su mayoría por alunita (más del 50 %).

- El contenido en MgO es más bajo en los granitos alterados de zonas caoliníticas (ZAHO) que en el resto de las muestras por lo que parece estar relacionado principalmente con los fluidos hidrotermales. De acuerdo con ello las muestras con mayor contenido en este óxido pertenecen a filones de ZAHE en los que las esmectitas son minerales mayoritarios.
- El Na₂O, y K₂O, como ya se había apuntado anteriormente, están relacionado principalmente con el contenido en alunita de las muestras, puesto que en los nódulos alcanza valores muy superiores al resto, aunque también hay que tener en cuenta que estos elementos están asociados igualmente a los contenidos en feldespatos y micas, por lo que las relaciones no son tan claras si bien los mayores contenidos aparecen en filones de ZAHE y, especialmente, en nódulos.
- Las muestras que presentan contenidos más elevados de TiO₂ son aquellas en las que predomina la alteración meteórica, ZAHO, lo que parece indicar que está asociado al granito original ya que es un elemento geoquímicamente inmóvil bajo condiciones superficiales.

Tabla.6.1 Composiciones medias en función del tipo de muestra (Granitos (Grt.), filones (Fil) o nódulos y la alteración que predomina (ZAHO y ZAHE). Desviación típica (Desv.Típ.)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅
Grt. ZAHO.										
Media	71.18	24.29	1.86	0.004	0.53	0.36	0.12	1.26	0.28	0.12
Desv. Típ.	4.01	3.55	0.57	0.002	0.34	0.23	0.04	0.33	0.18	0.12
Grt. ZAHE.										
Media	71.77	19.11	2.39	0.006	2.79	2.11	0.16	1.09	0.16	0.39
Desv. Típ.	2.93	2.13	1.28	0.002	0.63	1.29	0.04	0.22	0.08	0.88
Fil. ZAHO.										
Media	67.00	21.65	3.52	0.029	2.11	3.06	0.14	1.31	0.49	0.70
Desv. Típ.	4.84	5.22	2.91	0.038	0.88	4.06	0.05	0.40	0.17	1.29
Fil. ZAHE.										
Media	62.08	27.00	2.02	0.007	3.65	1.90	0.37	2.38	0.15	0.45
Desv. Típ.	9.86	7.66	0.77	0.004	0.78	0.47	0.41	2.43	0.19	0.49
Nódulos										
Media	39.47	44.30	1.74	0.006	3.15	1.74	1.37	7.67	0.02	0.54
Desv. Típ.	6.10	4.69	0.27	0.004	0.23	0.19	0.12	1.23	0.01	0.23

Los valores más elevados de MnO corresponden a las muestras CrbF2 y CrbF9 con porcentajes de este óxido de 0.108 y 0.112 respectivamente. Corresponden a dos muestras de filones de la cantera de Carboneras. Este elemento podría estar en forma de óxido en porcentajes tan bajos que no sería detectable mediante DRX. No obstante en la observación

de muestra de mano tampoco se ha visto. Lo más probable que es este elemento se encuentre como catión octaédrico en la esmectítica.

Las muestras Nav19c, CrbF8 y CrbF9 tienen porcentajes de CaO muy elevados 6.59, 8.57 y 14.01 % respectivamente. Comprobando la mineralogía de estas muestras (Anexo 3), se puede observar que la muestra CrbF9 contiene un 9 % de calcita, lo que justifica el valor tan elevado de este óxido. En esta misma tabla se puede comprobar que en las muestras Nav19c y CrbF8 se han identificado trazas de apatito, explicando por tanto la elevada concentración de este óxido (CaO) que contienen, así como su alto contenido en P_2O_5 (3.34 y 4.75 respectivamente).

Los porcentajes NaO más elevados corresponden a las muestras Nav9bis, Nav36 y NdSmter, con valores de 1.49, 1.46 y 1.29 % respectivamente. En estas muestras también se encuentran los porcentajes más altos de K_2O : 8.01 % en la Nav9bis, 8.54 % en la Nav36 y 6.79 % en NdSmter. Los valores más elevados de NaO y K_2O coinciden con los contenidos más altos en minerales del grupo de la alunita. En el caso de K_2O además de estas tres muestras anteriormente mencionadas, la RdF12 también tiene un porcentaje elevado, 6.24 %. En este caso el contenido en K_2O se explica por la presencia de ~ 20 % de feldespatos.

De acuerdo con los valores de desviación típica de los distintos óxidos recogidos en la Tabla.6.1 las muestras analizadas tienen un margen de variabilidad muy elevado, si bien este margen disminuye considerablemente si se excluyen las muestras con composiciones anómalas descritas anteriormente (Nav9bis, Nav19c, Nav36, NdSmter, RdF12, CrbF8 y CrbF9).

Atendiendo a las variaciones en los porcentajes medios en óxidos de los dos tipos de granitos (ZAHO y ZAHE), sin tener en cuenta las 7 muestras anteriormente mencionadas, se han representado los histogramas de los contenidos de los óxidos de los elementos mayores diferenciando las muestras de granitos de ZAHO y ZAHE. Dichos histogramas se recogen en la Fig.6.1 donde se puede comprobar que:

El porcentaje medio de SiO_2 apenas varía de un tipo a otro de granito (un 1 % en la media), por lo que, aunque en los histogramas se observa mayor dispersión de valores en los ZAHO, se puede asumir que no hay una gran variación en el contenido de este óxido.

El contenido en Al_2O_3 es ligeramente mayor en las ZAHO, (del 5 %). Como indica la desviación típica y se observa en los histogramas, la dispersión es mayor en los granitos de las ZAHO.

En el caso del Fe_2O_3 , aunque el valor medio de las ZAHE es más elevado que en las ZAHO, en los histogramas se puede comprobar que en los granitos de las ZAHE hay unos análisis con valores de este óxido elevados que hacen subir la media, pero que la mayor parte de los análisis tiene valores similares a los de los granitos de las ZAHO. Teniendo en cuenta la gran movilidad de este elemento es muy difícil evaluar su procedencia.

En los histogramas se puede observar que la distribución del Na_2O y MnO es muy similar en ambos tipos de granitos siendo los porcentajes son muy bajos en ambos casos: 0.12-0.16 % el Na_2O y 0.004-0.006 % el MnO.

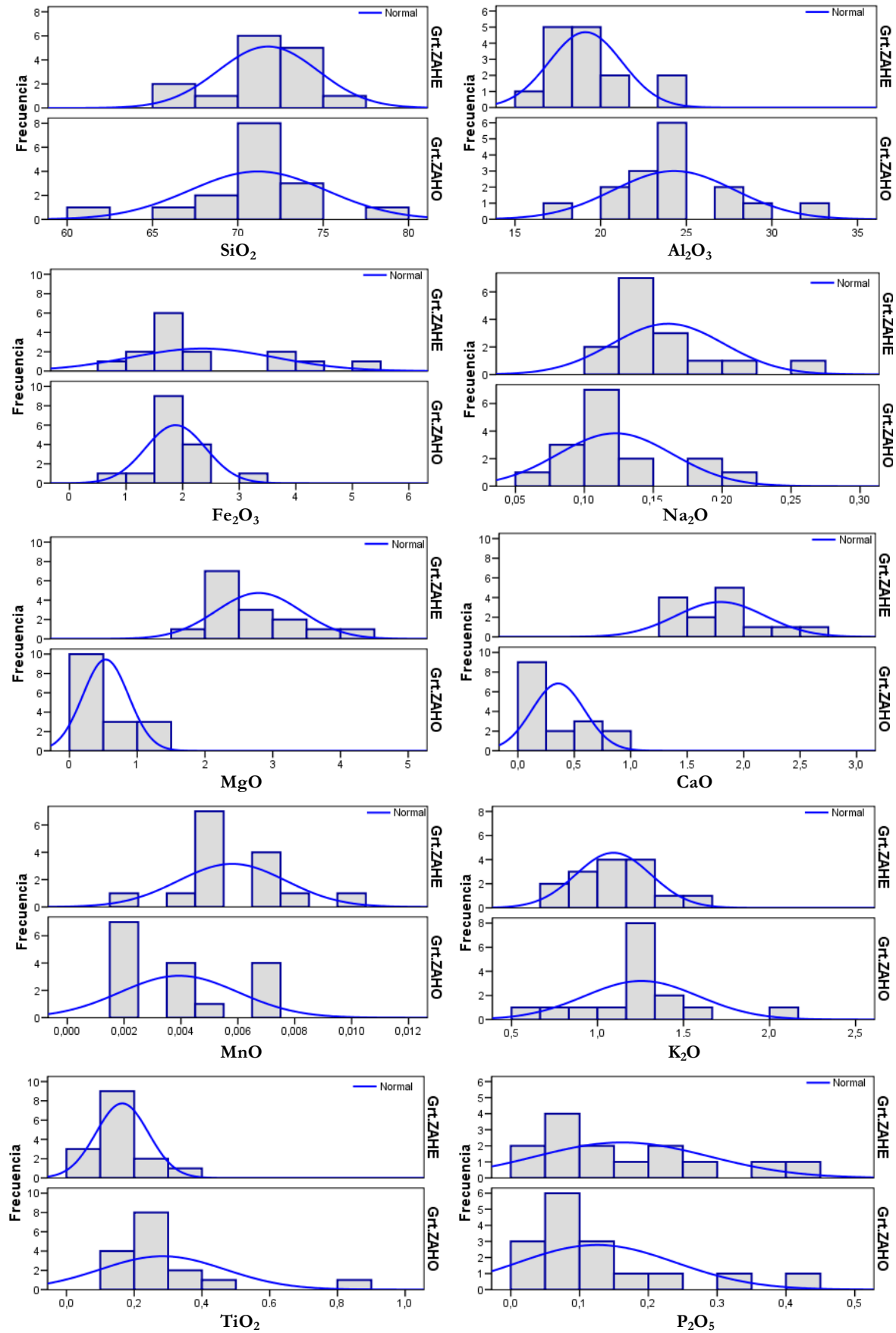


Fig.6.1 Histograma de los contenidos en óxidos de los granitos ZAHO y ZAHE.

Los porcentajes medios de K_2O , TiO_2 , y P_2O_5 de los dos tipos de granitos son similares, mientras que los elementos que presentan mayor variación son Ca y Mg. Como se puede observar, tanto en los valores medios de los óxidos CaO y MgO como en los histogramas, el contenido en estos dos óxidos es claramente más alto en los granitos de las ZAHE. En el gráfico de la Fig.6.2 se puede observar que los valores de CaO *vs* MgO tienen una correlación positiva y, además, las muestras se separan en dos grandes grupos según su procedencia. Las muestras procedentes de ZAHE, cuya composición mineralógica mayoritaria es esmectítica, están enriquecidas en estos dos elementos.

En resumen, el estudio geoquímico de elementos mayores indica que para la mayoría de los elementos estudiados no hay una variación importante en la composición de los dos tipos de rocas diferenciados. Sólo Mg y Ca están preferentemente concentrados en los materiales bentoníticos de las ZAHE. Estos materiales están relacionadas con zonas de fractura, como se ha visto en los apartados anteriores, por lo que se puede suponer que el enriquecimiento en Mg y Ca de los granitos alterados en estas zonas está relacionado con la removilización y circulación de los fluidos por las fracturas.

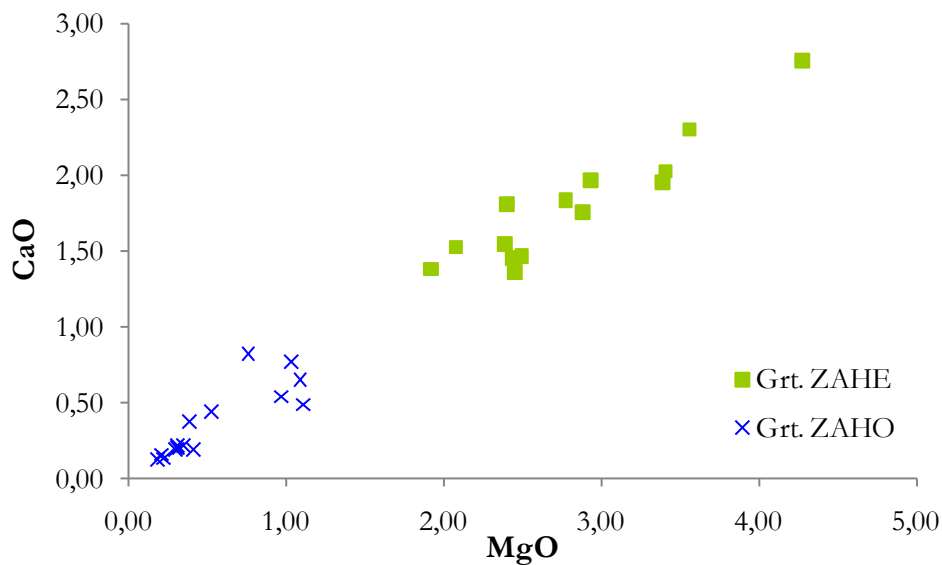


Fig.6.2 Proyección de los porcentajes de MgO frente a CaO.

6.1.1 RELACIONES ENTRE LOS ELEMENTOS MAYORES Y LA MINERALOGÍA DE LAS MUESTRAS

Además del porcentaje de óxidos se han estudiado las relaciones SiO_2/Al_2O_3 , SiO_2/MgO y Al_2O_3/MgO de las muestras que se detallan, según los tipos de muestras en las Tabla.6.2 (granitos de las ZAHO), 6.3 (granitos de las ZAHE), 6.4 (filones de las ZAHO) y 6.5 (filones de las ZAHE). En estas tablas también se indica los valores medios y su desviación estándar.

La relación SiO_2/Al_2O_3 presenta valores similares en los cuatro tipos de roca estudiados. Tan sólo las muestras pertenecientes a filones encajados en granitos de ZAHE

presentan valores ligeramente más bajos debido a la presencia de cantidades variables de alunita que aportan Al y no contiene Si. Los valores de las relaciones de SiO_2/MgO de los granitos de las ZAHO son elevados, mucho más altos que para el resto de los materiales estudiados, debido a los altos contenidos en sílice y, muy especialmente, a los bajos contenidos en Mg, ya que este elemento se moviliza en la meteorización de los granitos. Sin embargo, esta relación disminuye considerablemente en las zonas bentoníticas del yacimiento como consecuencia del aumento del contenido en Mg ligado a la presencia de esmectitas. La desviación estándar de la relación SiO_2/MgO es muy alta, pero en cualquier caso este grupo de materiales presenta, por la ausencia de cantidades importantes de esmectita (único mineral que aporta Mg), valores claramente más altos que el resto de las rocas estudiadas. Esta relación SiO_2/MgO presenta los valores más bajos en el grupo de muestras correspondientes a filones encajados en materiales de ZAHE en relación, como ya se ha indicado anteriormente, con la presencia de esmectitas (que aportan Mg) y de alunita (que no contiene sílice) como principales minerales constituyentes.

Estas diferencias mineralógicas ya referidas: mayor proporción de caolinita en ZAHO, de esmectitas en ZAHE y de esmectitas + alunita en filones de ZAHE, justifican de nuevo las diferencias encontradas en los valores de la relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. Los valores bajos de las relaciones SiO_2/MgO y $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ en los filones de las ZAHE refuerzan la idea de que la composición de los fluidos que originó la alteración hidrotermal era relativamente rica en Mg.

Tabla.6.2 Relación entre el porcentaje en sílice y alúmina, sílice y magnesio y alúmina y magnesio de los granitos alterados de las ZAHO.

Muestra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2/MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$
Nav2	2.94	133.53	45.38
Nav3	3.05	94.59	31.01
Nav4	2.26	168.32	74.36
Nav29	3.10	66.36	21.44
Nav30	2.55	222.47	87.40
Nav31	3.51	248.84	70.86
Nav33	3.09	227.36	73.58
Nav35	2.98	330.55	110.87
Nav37	2.88	313.44	108.63
RD40	4.60	70.88	15.41
RD41	3.36	208.46	62.02
RD42	3.23	388.22	120.05
RD43	2.61	236.72	90.74
RD44	3.34	172.99	51.73
CRB2	2.81	71.06	25.32
CRB6	1.85	58.25	31.53
Media	3.01	188.25	63.77
Des. Estándar	0.60	102.21	33.81

Tabla.6.3 Relación entre el porcentaje en sílice y alúmina, sílice y magnesio y alúmina y magnesio de los granitos alterados de las ZAHE.

Muestra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /MgO	Al ₂ O ₃ / MgO
Nav1	3.71	38.51	10.37
Nav5	2.91	28.46	9.79
Nav6	3.74	20.06	5.37
Nav7	3.96	21.44	5.41
Nav8	3.64	21.21	5.82
Nav11	4.51	24.55	5.44
Nav13	4.26	30.53	7.17
Nav16	4.05	24.96	6.16
Nav17	3.55	25.96	7.32
Nav19b	2.79	15.40	5.53
Nav19c	3.69	26.77	7.26
Nav20	3.93	29.24	7.43
Nav23	4.00	29.93	7.49
Nav25	4.27	30.81	7.22
Nav27	4.02	36.05	8.97
Media	3.80	26.93	7.12
Des. Estándar	0.47	6.07	1.59

Tabla.6.4 Relación entre el porcentaje en sílice y alúmina, sílice y magnesio y alúmina y magnesio de los filones de las ZAHO.

Muestra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /MgO	Al ₂ O ₃ / MgO
RD45	1.74	57.49	33.08
CRBF1	3.86	21.87	5.67
CRBF2	3.87	25.60	6.61
CRBF3	2.98	63.65	21.39
CRBF4	3.43	30.88	9.00
CRBF5	3.63	28.74	7.91
CRBF6	3.23	26.36	8.17
CRBF7	2.16	58.47	27.05
CRBF8	2.99	26.35	8.81
CRBF9	3.79	34.88	9.19
CRBF10	3.82	62.30	16.31
CRBF11	3.38	18.55	5.49
Media	3.24	37.93	13.22
Des. Estándar	0.69	17.21	9.19

Tabla.6.5 Relación entre el porcentaje en sílice y alúmina, sílice y magnesio y alúmina y magnesio de los filones de las ZAHE.

Muestra	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /MgO	Al ₂ O ₃ / MgO
NAV9	1.83	15.88	8.67
NAV9bis	0.75	11.52	15.39
NAV12	2.29	18.45	8.04
NAV14b	3.56	27.79	7.82
NAV15	1.84	14.41	7.83
Nav36	0.74	11.78	15.95
NdSmter	1.07	13.24	12.40
Vrd	3.20	15.20	4.75
RDF12	4.01	31.46	7.84
RDF13	3.18	14.99	4.71
RDF14	2.45	18.07	7.38
RDF16	2.18	18.10	8.30
RDF17	2.68	13.53	5.04
RDF18	2.22	15.10	6.81
Media	2.29	17.11	8.64
Des. Estándar	1.00	5.77	3.55

En la Tabla.6.6 se relacionan los coeficientes de correlaciones de los elementos mayores y los principales minerales del yacimiento. Están resaltados en negrita los coeficientes de Pearson que indican una correlación positiva con un nivel de confianza superior al 99.9% según Fisher y Yates, (1943). Además de las correlaciones evidentes, como la del cuarzo con el % de SiO₂, y la alunita con el contenido en Al₂O₃, se puede comprobar que los porcentajes de Na₂O y P₂O₅ en las muestras también están relacionados con el contenido en alunita (estos elementos pueden estar sustituyendo al K y al S respectivamente).

Otras correlaciones esperables como las micas con el contenido en K, o los feldspatos con K o Na no son tan evidentes en el yacimiento debido a que estos elementos forman parte, en mayor o menor medida, de otros minerales, principalmente de la alunita.

El contenido en Mg y Ca está asociado al contenido en esmectitas, como ya se había observado anteriormente, ya que se habían relacionado estos elementos con las zonas bentónicas del yacimiento. Estas correlaciones son coherentes con la cristalografía de este mineral ya que el Ca²⁺ es un elemento típico en la interlámina de las esmectitas, mientras que el Mg²⁺ puede ocupar posiciones tanto octaédricas como en la interlámina. En la Fig.6.3 se representa la relación entre el contenido en esmectitas y el contenido en MgO y en CaO. En esta figura se puede comprobar que las muestras se separan según el tipo de alteración en la zona de procedencia.

Tabla.6.6 Coeficientes de correlación de Pearson entre los elementos mayores y la mineralogía.

	CUARZO	FELDES.	ALUNITA	ESMECTITA	MICA	CAOLINITA
SiO ₂	0.728	0.283	-0.628	-0.232	0.395	0.073
Al ₂ O ₃	-0.503	-0.300	0.470	-0.272	-0.087	0.455
Fe ₂ O ₃	0.008	-0.091	-0.029	0.203	-0.116	-0.223
MnO	0.013	-0.092	-0.125	0.124	-0.114	-0.084
MgO	-0.612	0.050	0.271	0.931	-0.586	-0.865
CaO	-0.535	0.044	0.350	0.878	-0.588	-0.862
Na ₂ O	-0.332	-0.170	0.857	0.210	-0.270	-0.362
K ₂ O	-0.015	0.103	0.422	-0.044	0.048	-0.129
TiO ₂	0.011	-0.007	-0.237	-0.164	0.020	0.292
P ₂ O ₅	-0.440	-0.291	0.744	0.197	-0.416	-0.194

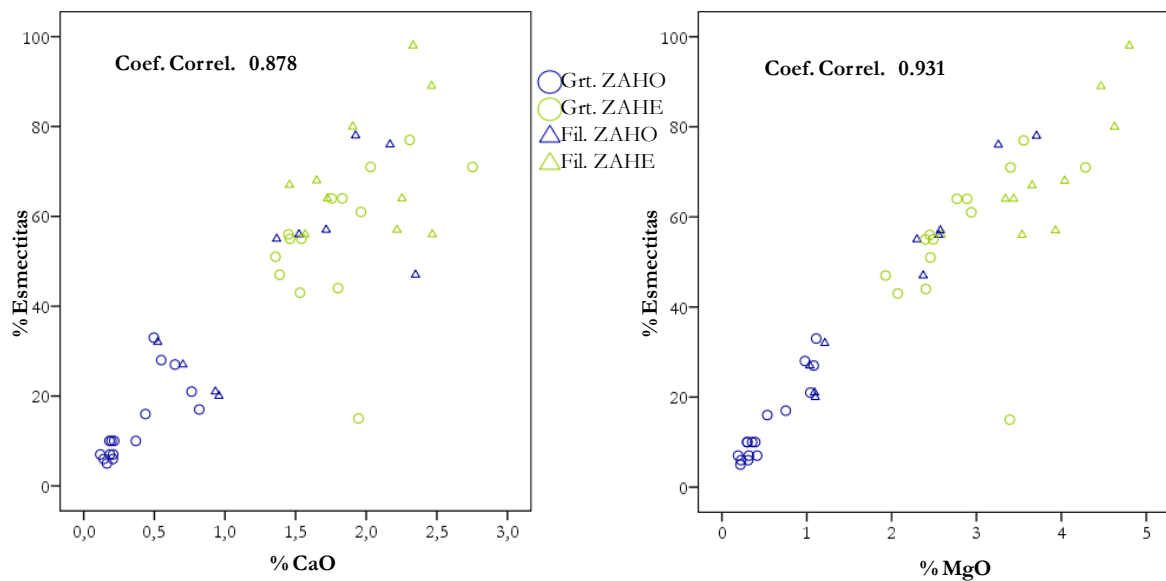


Fig.6.3 Proyección de los porcentajes de esmeectita frente a los de CaO y a los de MgO.

La caolinita no tienen ninguna correlación significativa con los elementos mayores cuando se tienen en cuenta todas las muestras del yacimiento, sin embargo, considerando únicamente las muestras que proceden de granitos alterados (es decir, excluyendo los filones y los nódulos que son ricos en alunita, mineral que aporta bastante Al₂O₃) se correlaciona positivamente, como es lógico, con el contenido en Al₂O₃, con un coeficiente de Pearson de 0.778. En la Fig.6.4 se puede observar un gráfico del porcentaje de caolinita frente al de Al₂O₃ de las muestras procedentes de granitos alterados y en él se puede comprobar cómo en este caso también se separan las muestras según el tipo de alteración que predomina en la zona de la que proceden.

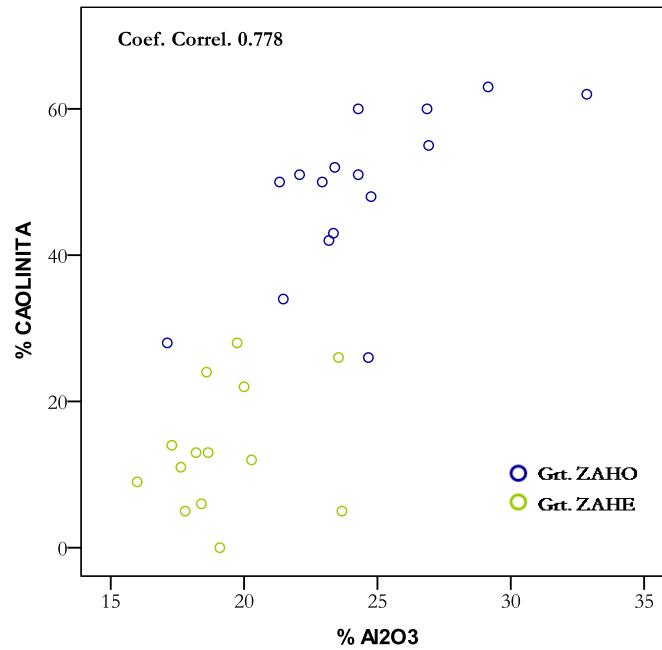


Fig.6.4 Proyección de los porcentajes de caolinita frente a los de Al₂O₃.

6.1.2 INDICE DE ALTERACIÓN

Teniendo en cuenta los análisis de elementos mayores se puede calcular el índice químico de alteración (CIA) propuesto por Nesbitt y Young, (1982). La fórmula para calcular este índice es:

$$CIA = \frac{Al_2O_3}{Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O} \times 100$$

Los resultados de este índice para las diferentes muestras se recogen en la Tabla.6.7. Este índice tiene un rango de variabilidad dentro del yacimiento que oscila entre 82.88 y 96.69. Cuanto más alterados en condiciones superficiales estén los materiales, más próximo a 100 será su índice, ya que el Al permanece inmóvil bajo estas condiciones mientras que los álcalis se movilizan con facilidad.

El inconveniente de emplear este índice de alteración en el yacimiento objeto de estudio consiste en que parte de él está afectado por fluidos hidrotermales que pueden aportar álcalis. De hecho, al observar la Tabla.6.7 se puede comprobar que las muestras de la columna de la izquierda, que corresponden a granitos de las ZAHO tienen valores más elevados que los situados en la columna de la derecha que son los de granitos de ZAHE, afectados por la bentonización en relación con la circulación de fluidos. También se ha calculado el CIA para las muestras de indicios próximos, de forma que la muestra procedente de Peñausende tiene un índice similar al de los granitos de las zonas caoliníticas mientras que las muestras de Las Barreras (Pereruela) tienen valores del CIA más próximos a los de las ZAHE.

Tabla.6.7 Índice químico de alteración de las muestras analizadas.

Muestra		CIA
Grt. ZAHO	Nav2	93.09
	Nav3	90.18
	Nav4	94.35
	Nav29	92.04
	Nav30	94.39
	Nav31	92.94
	Nav33	92.82
	Nav35	95.73
	Nav37	94.36
	Rd40	89.77
	Rd41	93.95
	Rd42	94.32
	Rd43	96.69
	Rd44	89.62
	Crb2	92.23
	Crb6	94.82
	Cur	93.71

Muestra		CIA
Grt. ZAHE	Nav1	88.21
	Nav5	88.32
	Nav6	84.92
	Nav7	85.22
	Nav8	86.53
	Nav11	82.88
	Nav13	85.52
	Nav16	84.80
	Nav17	87.59
	Nav19b	85.05
	Nav19c	69.34
	Nav20	86.08
	Nav23	86.82
	Nav25	87.68
	Nav27	88.38
	LBr1	81.58
	LBr2	84.38

Si se comparan gráficamente los datos del CIA con los porcentajes de esmectita, (mineral que se origina, en este yacimiento, principalmente por la alteración hidrotermal) se puede observar (Fig.6.5) que las muestras se separan en dos nubes de puntos. Una correspondiente a los granitos procedentes de las ZAHO y el otro grupo corresponde a las los granitos de las ZAHE.

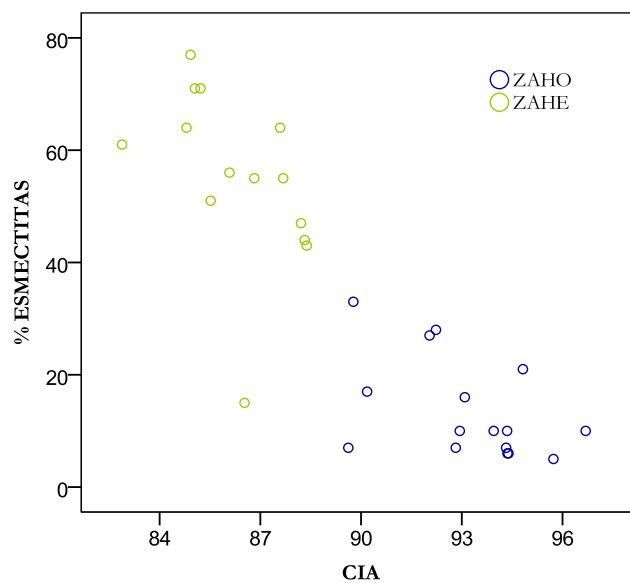


Fig.6.5 Porcentaje de esmectitas frente al CIA de los diferentes tipos de muestras.

Desde el punto de vista del CIA los granitos procedentes de ZAHO están más alterados. Teniendo en cuenta que las ZAHE están afectadas por la misma alteración meteórica que las ZAHO, con la diferencia de que además han sufrido una intensa alteración hidrotermal, se puede deducir de nuevo que esta última alteración que afecta principalmente a las ZAHE, incluye un aporte de álcalis que, por supuesto, afectan en el cálculo del índice.

No obstante, la alteración que se deduce del CIA en los granitos de las ZAHO es muy intensa si se compara con otros granitos alterados meteóricamente, por ejemplo la parte superior de un perfil de alteración del granito próximo a la localidad de Vimianzo tiene un valor de CIA de 90.5 (Galán et al. 2007), mientras que en el yacimiento hay muestras que superan el 95 en este índice.

López Plaza et al., (2008), hicieron un estudio geoquímico en leucogranitos del Domo del Tormes, para ello realizaron diversos análisis de granitos frescos entre los que se encuentra el plutón al que pertenece el yacimiento. Describen la roca fresca como un leucogranito de dos micas, equigranular, de grano fino, caracterizado por tener un contenido en sílice de 72.94 % de peso en óxidos, un 14.89 % de Al_2O_3 , pequeñas concentraciones de CaO (0.70 %) y MgO (0.44 %), enriquecimiento en elementos incompatibles y móviles, especialmente Rb y K, con alto grado de fraccionamiento de tierras raras, elevados valores del factor (La/Lu) que indica un enriquecimiento en LREE y anomalía negativa en Nb, Ti, Ba, Sr y Eu. Considerando que se trata del mismo tipo de roca, los datos recogidos en López Plaza et al., (2008) se han utilizado para normalizar con respecto a ellos los resultados obtenidos en este estudio. La comparación de los resultados obtenidos en el análisis químico de las muestras del yacimiento con los del granito sin alterar permitirá profundizar en la química de los dos principales procesos identificados en el yacimiento: 1- procesos de alteración meteórica caolinitizante y 2- procesos de alteración hidrotermal bentonitizante. Hay que tener en cuenta que los análisis del granito utilizados como referencia se realizaron en el mismo laboratorio que los correspondientes a este estudio.

Para hacer los cálculos de normalización con respecto al granito fresco en primer lugar se han recalculado los datos químicos para muestra deshidratada del mismo modo que para las muestras del yacimiento, si bien en este caso no hay grandes variaciones ya que la pérdida al fuego del granito fresco es del 1.26 %.

En las Fig.6.6 y 6.7 se muestran los diagramas de los elementos mayores con los valores normalizados al granito fresco. Se han separado en dos gráficos, según el tipo de muestra ya sean granitos o filones, y dentro de estos gráficos se han diferenciados las muestras en función de la zona de procedencia.

Cabe destacar de la comparación de estas dos figuras que:

- Los granitos de ZAHO presentan un importante empobrecimiento en MnO y Na_2O , y en menor medida en K, Fe y Ti. La alteración caolinitizante, como es bien sabido, produce la liberación de Na y K de los feldspatos así como la removilización de los óxidos de Fe, Ti y Mn.
- En estos granitos de ZAHO se aprecia también un empobrecimiento relativo en CaO, debido posiblemente a la alteración de plagioclasas, mientras que en los granitos de ZAHE se produce un enriquecimiento de dicho óxido, de acuerdo con los resultados del

análisis estadístico de los datos, ya que este elemento lo retienen las esmectitas en su interlámina.

- En los filones, y principalmente en las ZAHE, hay un enriquecimiento en Mg, principalmente, y en menor medida en Ca. Esto indica que los fluidos hidrotermales aportaron estos elementos al sistema de alteración, ya que lo habitual es un empobrecimiento en estos minerales por la alteración meteórica (Condie et al., 1995).
- Los contenidos relativos en TiO_2 , son ligeramente más altos en las ZAHO. Estos se deben a que este elemento es relativamente inmóvil en condiciones meteóricas.
- Dentro de cada grupo que se han diferenciado (Grt. ZAHO, Grt. ZAHE, Fil. ZAHO y Fil. ZAHE), las variaciones composicionales más amplias se dan en los filones.

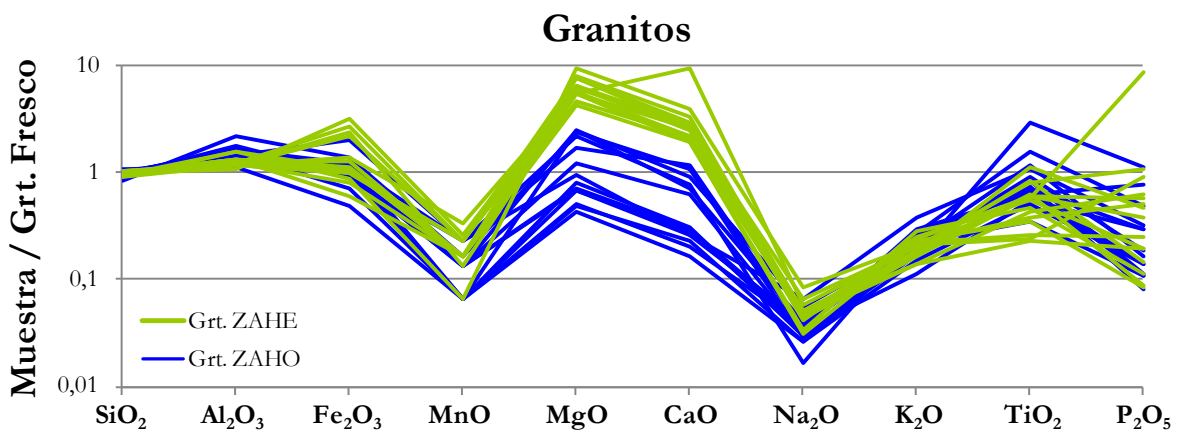


Fig.6.6 Elementos mayores de los granitos alterados, normalizados con respecto al granito fresco tomado de Lopez-Plaza, et al., (2008).

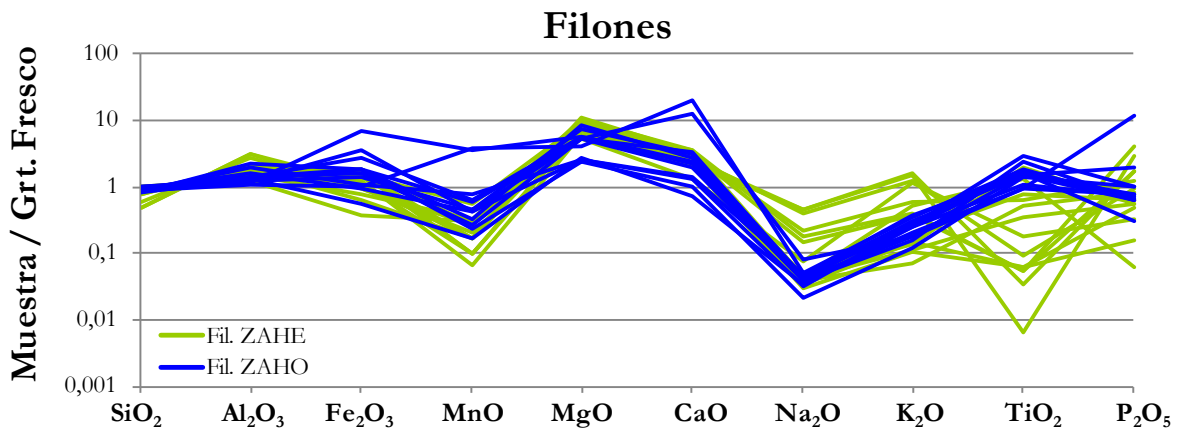


Fig.6.7 Elementos mayores de los filones, normalizados con respecto al granito fresco tomado de Lopez-Plaza, et al., (2008).

Galán et al., (2007) también comprobaron que la alteración meteórica de un granito produce empobrecimiento en K, Na, Ca y P, así como enriquecimiento en Al, Fe, Ti y LOI. Panahi et al., (2000) observaron la pérdida de gran parte de Na, Ca y P mediante la alteración edáfica de un granito seguida de un proceso diagenético, permaneciendo inmóvil el Ti en esas condiciones. El empobrecimiento en Ca, Na y P también fue observado en un perfil de

alteración granítico por Mongelli (1993). En este trabajo las ganancias o pérdidas de elementos mayores son respecto al Al, de forma que los elementos anteriormente citados son los más empobrecidos con respecto al aluminio, y en menor medida la alteración empobrece Si, Ti, Fe, Mn, Mg y K. Duddy (1980), comprobó que la alteración meteórica produce un empobrecimiento en Ca, Fe, Mg, Mn y P con respecto a la roca fresca, mientras que el contenido en Si, Al, Na y principalmente K y LOI aumenta.

6.2 ANÁLISIS QUÍMICO DE ELEMENTOS MENORES Y TRAZA.

En el Anexo 8 se muestran los datos de los análisis de los elementos traza de las muestras estudiadas. Si normalizamos estos resultados con respecto al granito fresco (López-Plaza, 2008) se puede comprobar en qué elementos se han enriquecido/empobrecido los materiales por las diferentes fases de alteración. En las Fig.6.8 y 6.9 se muestran los contenidos de Sc, Be, V, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Nb, de los granitos y filones diferenciando el tipo de zona del yacimiento del que proceden, normalizados con respecto al granito fresco.

Observando estos gráficos (Fig.6.8 y 6.9) se puede deducir que:

- A lo largo de las alteraciones se ha producido un enriquecimiento en Sc, V y Sr.

Coincide con lo observado por Condie, et al., (1995) para el Sc. Los perfiles de alteración meteórica de granitos estudiados por Panahi et al., (2000) y Galán et al., (2007) se empobrecen en Sr (hasta un 80 %), a diferencia de lo que ocurre en las muestras objeto de este estudio y en Duddy, (1980).

- Las diferentes alteraciones que afectan a los materiales del yacimiento han producido un empobrecimiento en Co, Zn y Rb.

Ya se había observado con anterioridad (Mongelli, 1993; Galán, et al., 2007) que los granitos meteorizados pierden Rb, con respecto a la roca fresca.

En un perfil meteórico de una granodiorita se observa cómo el contenido en Co y el Rb aumenta hasta valores máximos en las zonas centrales del perfil de alteración y posteriormente desciende hacia la superficie (Condie, et al., 1995).

- Los granitos alterados del yacimiento de Tamame de Sayago bajan su concentración de Be con respecto al granito fresco, mientras que en las muestras procedentes de filones los valores son similares.
- El Y es un elemento que muestra una gran variación en función de la muestra que se analice. Los granitos alterados de ZAHO mantienen aproximadamente los mismos valores que el granito fresco, mientras que los granitos alterados de ZAHE presentan empobrecimiento en este elemento. El contenido en este elemento en los filones de ZAHE presenta grandes oscilaciones de unas muestras a otras. Las muestras procedentes de filones de ZAHO están enriquecidas en este elemento al igual que encontraban Duddy 1980, Mongelli, 1993, Condie, et al., 1995 y Galán et al., 2007.
- Las muestras de granitos de ZAHO experimentan un enriquecimiento en Zr.

El aumento en Zr en alteraciones meteóricas se ha descrito anteriormente (Condie et al., 1995 y Galán et al., 2007), mientras que el resto de muestras del yacimiento se empobrecen en este elemento como sucede en el perfil granítico meteórico estudiado por Mongelli, (1993).

- Al Nb, le suceden algo parecido que al Zr, se enriquece en las muestras de ZAHO, acorde a los datos de Condie et al., (1995) y Galán et al., (2007), mientras que en las muestras de ZAHE puede tanto mantener los valores como empobrecerse. Según

Brimhall and Dietrich (1987) el Nb es un elemento inmóvil en perfiles de alteración meteórica.

- Para todos los tipos de muestras el Ga mantiene aproximadamente los mismos valores que el granito fresco. Panahi, (2000) también observó que los valores de Ga se mantenían constantes a lo largo del perfil meteórico de un granito, aún después de procesos de alteración edáficos.

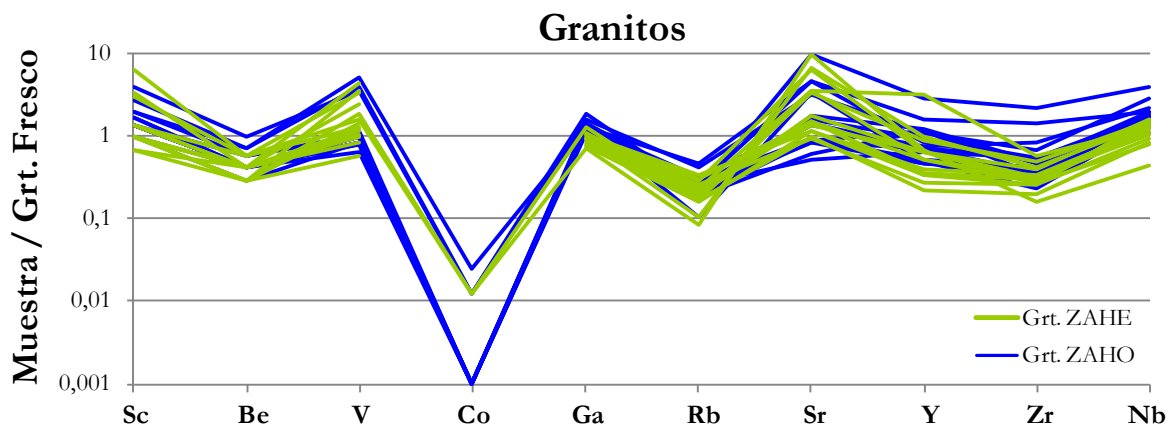


Fig.6.8 Elementos traza de los granitos alterados normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

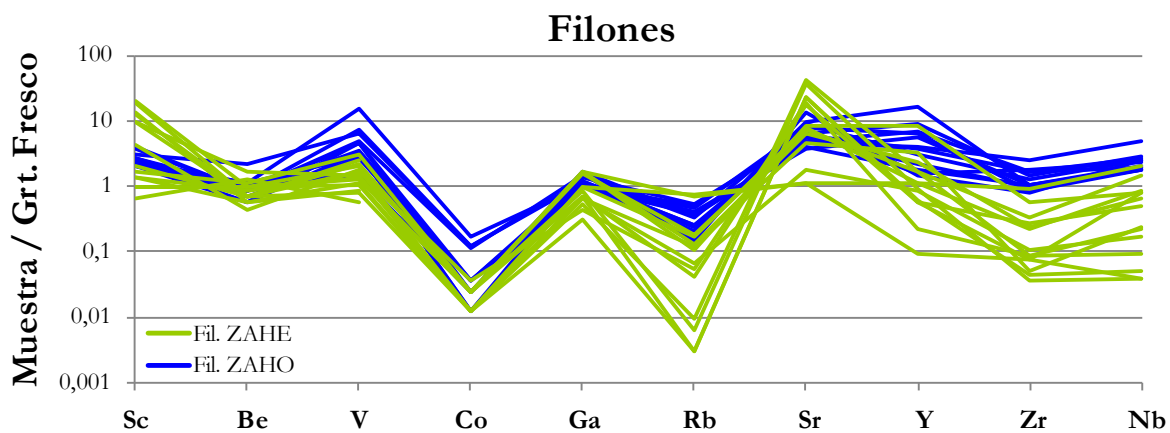


Fig.6.9 Elementos traza de los filones normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

Las figuras (Fig.6.10 y 6.11) muestran los valores de Sc, Cs, Ba, Hf, Ta, Tl, Pb, Th y U normalizados al granito fresco, de los diferentes tipos de muestras analizan. En la Fig.6.10 están representados los granitos alterados y en la Fig.6.11 las muestras de filones.

En estos gráficos (Fig.6.10 y 6.11) de elementos traza se puede observar que:

- Las muestras de Tamame de Sayago se encuentran empobrecidas en Cs y Tl con respecto al granito original. Galán et al., (2007) ya habían observado empobrecimientos en Cs en la alteración meteórica de granitos.

- Al contrario que sucede en el granito meteorizado de Vimiázo (Galán et al., 2007), las muestras del yacimiento se encuentran enriquecidas en U, respecto al granito fresco, esto mismo sucede en el perfil de alteración estudiado por Condie et al., (1995).
- El Sn de las muestras de Tamame de Sayago normalizado con respecto al granito fresco se encuentra próximo a la unidad, o ligeramente por encima, es decir, manteniendo los valores del granito fresco o ligeramente superiores en las muestras del yacimiento, excepto en los filones de las ZAHE en los que encontramos valores inferiores.
- La distribución del Ba y del Pb en el yacimiento es parecida, se encuentran valores similares a los del granito fresco en todo el yacimiento excepto en los filones que están enriquecidos en Pb. Galán et al. (2007) observan enriquecimientos en Pb en las zonas de mayor alteración del perfil, y empobrecimiento en Ba. Los filones de las ZAHE se encuentran enriquecidos en Ba. Condie et al. (1995) observan que los valores de Ba se mantienen en las zonas centrales del perfil y sin embargo en las partes más alteradas se produce enriquecimiento en este elemento. Duddy (1980) observó un enriquecimiento en Ba en las zonas alteradas meteorícamnete próximas a la roca fresca y a medida que la asciende hacia la superficie los niveles de Ba bajan.

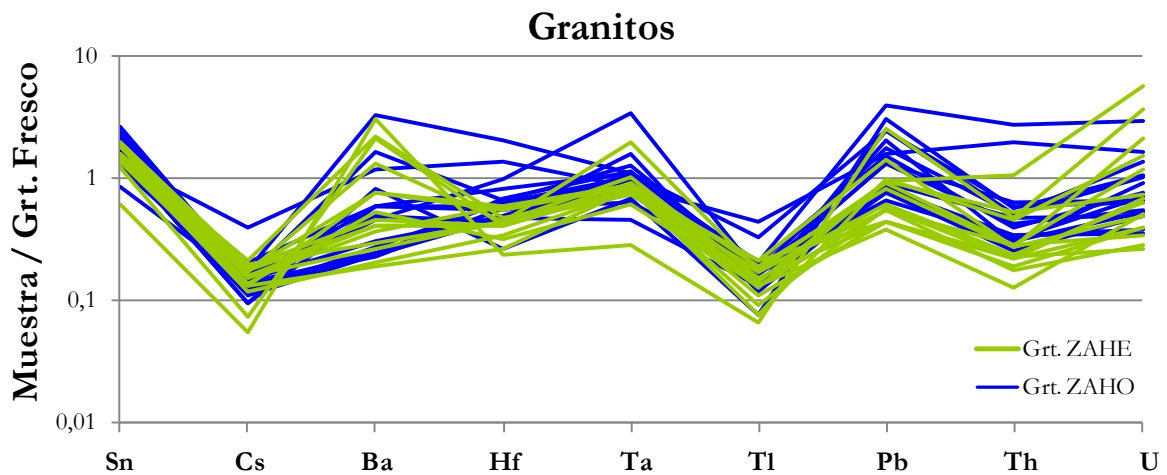


Fig.6.10 Elementos traza de los granitos alterados normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

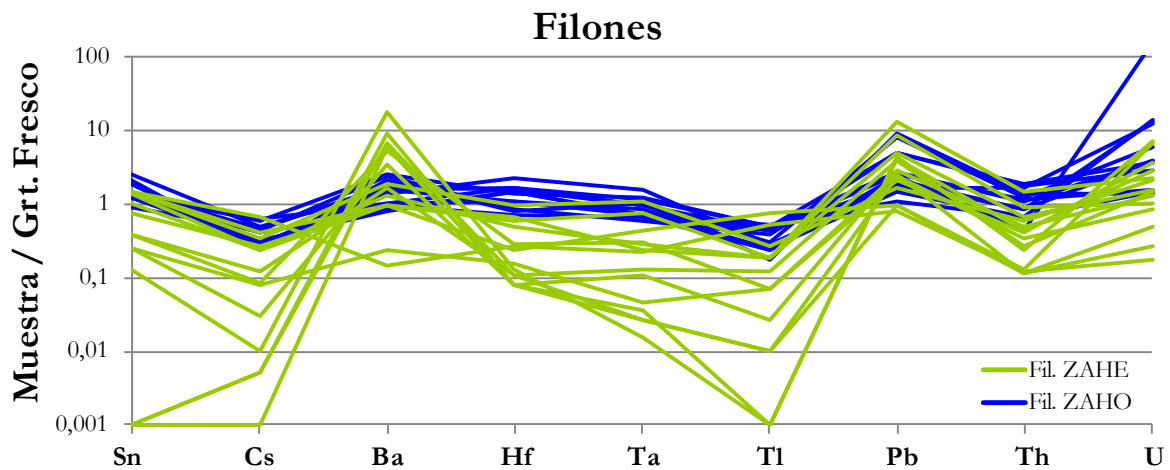


Fig.6.11 Elementos traza de los filones normalizados con respecto al granito fresco tomado de Lopez.Plaza, et al., 2008

- Las muestras de las ZAHO tienen unos valores de Hf próximos a los del granito fresco (propuesto por López-Plaza et al., 2008), mientras que en las ZAHE los materiales se encuentran empobrecidos en este elemento. Panahi, (2000) considera que el Hf es un elemento inmóvil bajo condiciones meteóricas.
- Los valores de Ta son próximos a los del granito fresco o están ligeramente empobrecidos en ZAHE. Sin embargo, Galán et al., (2007) comprueban que se produce un ligero enriquecimiento en Ta, a lo largo del perfil de alteración del granito de Vimiázo.
- Se puede observar que las muestras experimentan un empobrecimiento general en Th excepto las de los filones de las ZAHO. Esto también es observado por Panahi, (2000), si bien Braun et al., (1990) consideran que el Th es un elemento inmóvil bajo condiciones meteóricas.

El Zn no aparece en los diagramas, esto se debe a que en la mayor parte de las muestras el contenido es inferior al límite de detección (30 ppm). Las únicas que tienen un valor por encima de este límite pertenecen a los filones de ZAHE, y estos valores son inferiores al aportado por López-Plaza et al., (2008) para el granito fresco (60 ppm) a excepción de la muestra CrbF4 que cuenta con 80 ppm de Zn. Las muestras del yacimiento se encuentran empobrecidas en Zn con respecto al granito fresco.

Los análisis de Ni en todas las muestras están por debajo del límite de detección (20 ppm), no obstante Turekian, (1978) afirma que este elemento se moviliza fácilmente durante la meteorización.

Centrándonos en los elementos de las tierras raras y normalizando los resultados con los obtenidos por López-Plaza et al., (2008) para el granito fresco se obtienen los gráficos que se muestran en las figuras: Fig.6.12 y 6.13. En la Fig.6.14. Se muestran los datos medios de los elementos de las tierras raras de los granitos alterados y filones tanto de las ZAHO como de las ZAHE normalizados con respecto al granito fresco analizado por López-Plaza et al., (2008).

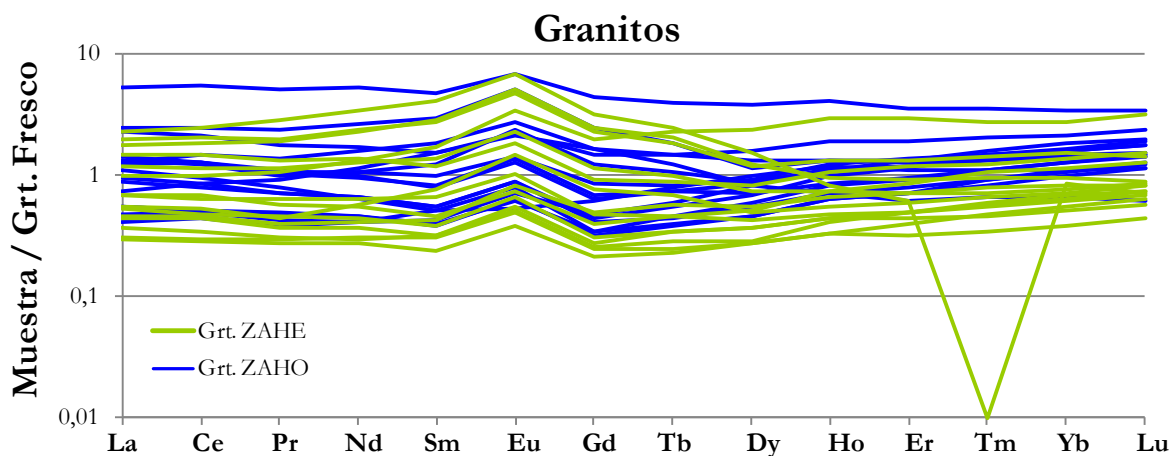


Fig.6.12 REE de los granitos alterados normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

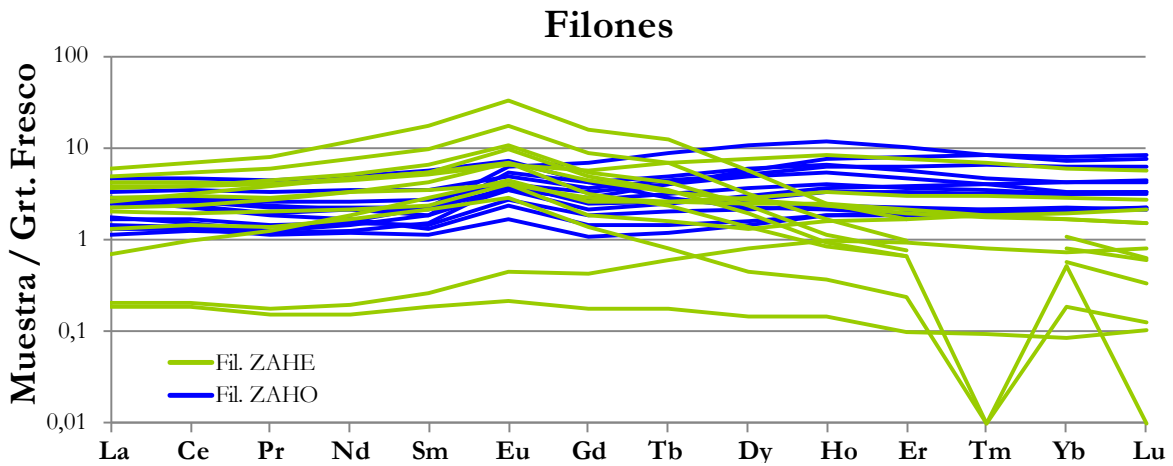


Fig.6.13 REE de filones normalizados con respecto al granito fresco (López-Plaza, et al., 2008).

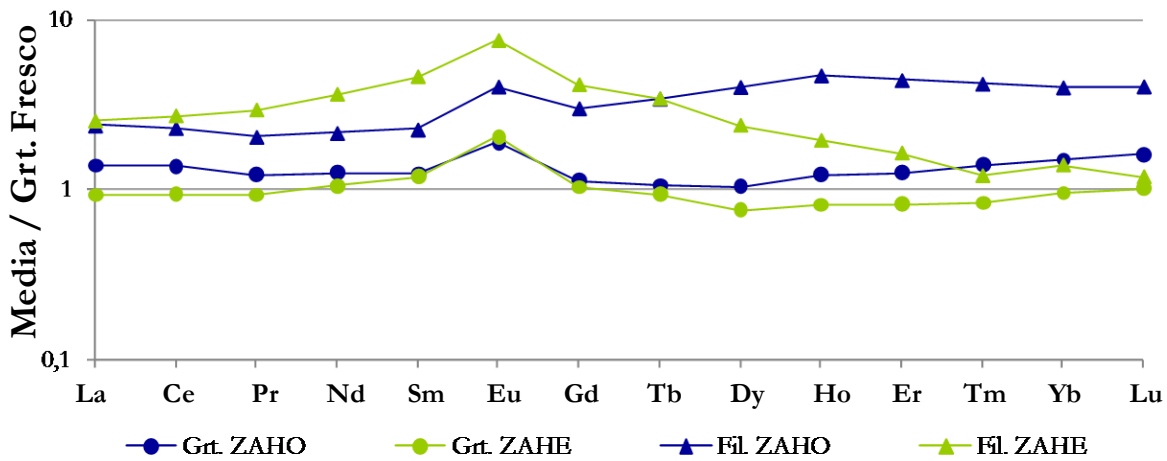


Fig.6.14 REE medios de los granitos alterados y filones de las ZAHO y los granitos alterados y filones de las ZAHE, normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

De la observación de estos gráficos (Fig.6.12, 6.13 y 6.14) se puede deducir que:

- Los diagramas de las tierras raras de las muestras del yacimiento normalizado con respecto al granito fresco son bastante planos, al igual que le ocurre al granito meteorizado de Vimiázo (Galán et al., 2007). Según estos autores, los principales factores que controlan la abundancia y distribución de las REE en un perfil de alteración meteórica, son el tamaño de grano y los minerales accesorios.
- Hay un enriquecimiento en Eu, que es mayor en el caso de los filones y sobre todo en los de ZAHE.

Este enriquecimiento relativo en Eu con respecto al granito fresco ya ha sido observado con anterioridad por Galán et al., (2007). Sin embargo otros autores como Condie et al., (1995) comprobaron como una granodiorita sin anomalía en Eu después de sufrir una alteración meteórica presenta una anomalía negativa en este elemento.

La posibilidad de reducción de Eu^{3+} a Eu^{2+} lo convierte en un elemento capaz de de remplazar al Ca^{2+} , Sr^{2+} y Na^{+} (Henderson, 1996), por ello podría alojarse en la estructura

de algunos minerales sustituyendo al Ca^{2+} , Sr^{2+} y Na^+ , y de esta manera permanecer inmovilizado. Las muestras del yacimiento presentan en general un enriquecimiento en tierras raras, a excepción de los granitos alterados de las ZAHE, que presentan valores normalizados con respecto a la roca fresca por debajo de la unidad en los siguientes elementos: La, Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb. Las REE, en el estudio de Condie et al., (1995), también muestran enriquecimiento hacia la parte alta del perfil de alteración, hasta la zona entre 1 y 5 m de profundidad donde se estabilizan o llegan al máximo. Galán et al., (2007) también comprobaron que en el caolín procedente de la alteración meteórica de un granito se concentran las REE, además el gráfico con los elementos normalizados según la roca fresca presenta un aspecto bastante similar a los mostrados en este trabajo, muy planos y con anomalía positiva en Eu.

- En los filones se puede observar un fraccionamiento de las tierras raras, de forma que los filones de las ZAHO tienen una concentración mayor de HREE que en LREE, mientras que los filones de las ZAHE tienen mayor concentración de LREE que de HREE.

Nesbitt (1979), Duddy (1980), Middleburg et al. (1988), Marsh (1991), Prudencio et al. (1993), Mongelli (1993), Morey and Stterholm (1997) entre otros autores estudiaron sistemas en los que la meteorización provoca movilización y fraccionamiento de elementos de tierras raras. Así, los resultados de Nesbitt, (1979) y Duddy, (1980), indican que las REE se redistribuyen dentro del perfil de alteración meteórica, es decir, no hay ganancias ni pérdidas de estos elementos si se tiene en cuenta todo el perfil de alteración. Nesbitt (1979) justifica variaciones en el cómputo general del perfil con respecto a la roca original teniendo en cuenta que parte del perfil puede haber sido erosionada. Sin embargo, otros autores justifican el fraccionamiento de las REE haciendo hincapié en que forman complejos más solubles que las LREE (Cantrell and Byrne, 1987, entre otros); así Mongelli, (1993) comprueba que en la alteración meteórica de un granito los LREE muestran una mayor tendencia a concentrarse que los HREE lo que, en parte, se debe a que se favorece una mayor solubilidad de los HREE por estar en ambientes no-ácidos.

El estudio de la geoquímica de elementos mayores, menores y traza es de gran utilidad en el estudio del origen de los depósitos de caolín. Dill et al., (1997) propusieron una serie de gráficos (P vs. S , Zr vs. Ti , $\text{Cr + Nb vs. Ti + Fe}$ y $\text{Ce + Y + La vs. Ba + Sr}$) que permiten diferenciar entre caolinización supergénica o hipogénica. Estos autores comprobaron que el caolín durante la alteración hidrotermal se enriquece considerablemente en S, Ba y Sr, mientras que Cr, Nb, Ti y los elementos lantánidos se concentran principalmente durante la meteorización. También durante la caolinización hipogénica (argilitización avanzada) los materiales se enriquecen en Au y Ag.

Las consideraciones de Dill et al., (1997) y las representaciones han sido ampliamente utilizadas en la bibliografía (Dill, 2001, Marfil et al., 2005, Marfil et al, 2010 y Cravero et al., 2010 entre otros), es este último trabajo se realiza un análisis estadístico siguiendo el método de componentes principales.

A continuación se proyecta en los gráficos propuestos por Dill et al., (1997) los datos de las muestras del yacimiento (Fig.6.15).

Teniendo en cuenta que:

- La concentración de Ti durante procesos meteóricos es más eficaz que durante procesos hidrotermales, por esto el Ti se puede utilizar para diferenciar caolinizaciones supergénicas de hipogénicas (Steinwede, 1990).
- El Zr es un elemento muy inmóvil bajo condiciones próximas a las atmosféricas y es un buen indicador del grado de meteorización que ha sufrido el área madre (Dill et al., 1997).

Entonces, se puede suponer que altos contenidos en Zr y Ti indican que la alteración ha tenido lugar en una zona próxima a la superficie (Marfil et al., 2010).

En las muestras estudiadas los contenidos en Zr y Ti (Fig.6.15a) presentan una correlación lineal positiva. Los valores más elevados de ambos elementos corresponden a muestras procedentes de ZAHO, mientras que los menores contenidos en estos elementos se encuentran en filones de las ZAHE y en los nódulos. Estos datos refuerzan la idea de que las muestras procedentes de las ZAHO están afectadas principalmente por una alteración meteórica, mientras que los filones de las ZAHE y los nódulos tienen una importante influencia hidrotermal.

Al igual que el Zr y el Ti, el Fe tiende a concentrarse durante los procesos supergénicos (Marfil et al., 2010). Bajo condiciones próximas a las ambientales, el Cr y Nb son extremadamente insolubles (Wagman et al., 1982). Las caolines procedentes de alteraciones puramente supergénicas contienen grandes cantidades de Cr y Nb, mientras que los depósitos hipogénicos son muy pobres en estos elementos (Dill et al., 1997). Por tanto, en el gráfico propuesto por Dill et al., (1997) (Fig.6.15b) las muestras con valores elevados en ambos ejes, tienen un origen meteórico. En esta figura se puede observar que las muestras se separan en dos grupos, en uno están situadas, preferentemente, las muestras procedentes de las ZAHO y en el otro las procedentes de las ZAHE. La diferencia entre ellas estriba principalmente, como puede observarse, en el contenido de Cr+Nb. Esto se puede deber a que el Cr en procesos de caolinización supergénica puede sustituir al Ti^{+4} y al Fe^{+3} (Köster, 1974).

Durante la bauxitización y caolinización supergénicas se produce un enriquecimiento considerable en Ca, Y y La (Maksimovic y Panto, 1983). En los depósitos hipogénicos es común encontrar altos contenidos en Ba+Sr, mientras que en muestras procedentes de depósitos de caolín supergénico se hallan niveles muy altos de REE (Dill et al., 1997). En la proyección de datos de Ce+Y+La vs. Ba+Sr (Fig.6.15c) se aprecian dos alineaciones paralelas de muestras con tendencia positiva. La alineación superior, es decir, la que tiene un mayor contenido en Ba+Sr corresponde, principalmente, a las muestras procedentes de ZAHE, mientras que la otra alineación está formada, en su mayor, parte por muestras de ZAHO.

Las proyecciones de las muestras del yacimiento analizadas en los diagramas propuestos por Dill et al., (1997) sugieren que en el yacimiento hay muestras con una fuerte influencia de alteración meteórica (principalmente las que pertenecen a las ZAHO), mientras que el resto (las procedentes de ZAHE), claramente, están afectadas por una alteración hidrotermal. Es preciso indicar que entre ambos extremos existen muestras intermedias.

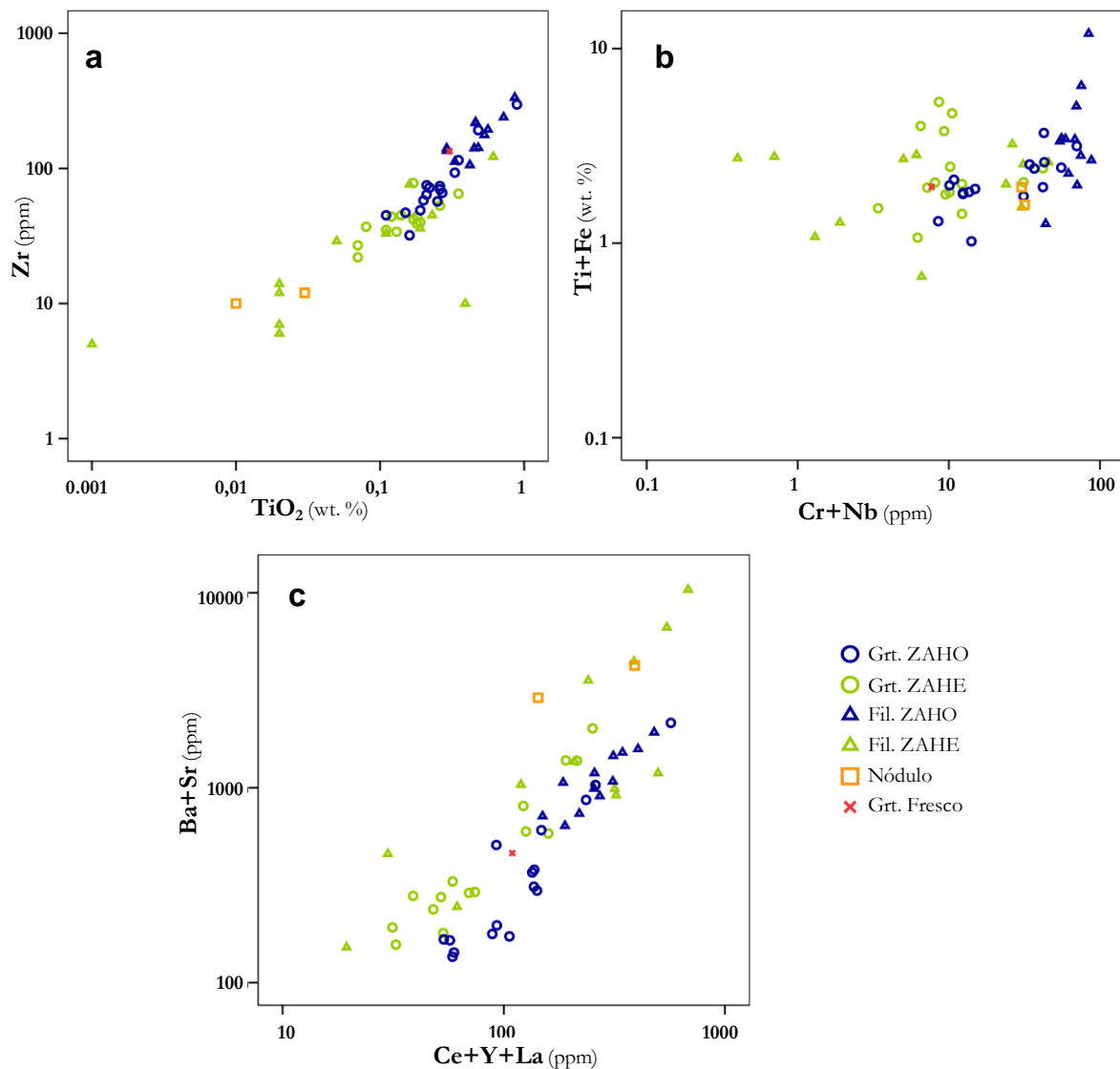


Fig.6.15 a. Diagrama de los datos de TiO₂ *vs.* Zr. b. Diagrama de los datos de Cr+Nb *vs.* Ti+Fe. c. Diagrama de los datos de Ce+Y+La *vs.* Ba+Sr. En los tres diagramas se encuentran diferenciados los diferentes tipos de muestras, tanto el tipo de roca como el tipo de alteración, además se encuentra proyectado el granito fresco (López-Plaza et al., 2008).

También se ha analizado el contenido en S de algunas muestras procedentes de filones de las ZAHE. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla.6.8

Con estos datos de S se puede completar el cuarto gráfico propuesto por Dill et al., (1997) para diferenciar entre caolinitas supergénicas e hipogénicas comparando los valores de P *vs* S (Fig.6.16).

Aunque los depósitos de caolín hipogénico son ricos en S y P debido a la presencia de alunita y otros minerales APS, el contenido de P₂O₅ aumentan con la alteración supergénica (Dill et al., 1997). Prestando atención a la escala del gráfico (Fig.6.16) se puede comprobar

como las proyecciones están situadas en valores de S más elevados que P, incluso 10 veces más altos, indicando que estas muestras están afectadas principalmente por una alteración hipogénica.

Tabla.6.8 Contenido en S de las muestras analizadas.

Muestra	S (%)
Nav5nd	6.696
Nav9	2.656
Nav9bis	8.211
Nav12	2.682
Nav15	3.507
Nav36	8.805
Nav46bis	10.570
Nav85	0.578
Nav86	5.837
RdF16	0.054

En la tabla 6.9 se muestran la matriz de correlación de elementos traza analizados (incluidos los REE), y la composición mineralógica. Es significativo que la alunita, mineral que en el yacimiento está principalmente asociado a nódulos y filones de ZAHE tenga altas correlaciones con los elementos asociados a alteraciones hidrotermales, según Dill et al., (1997), como son el Sr y Ba. Terekado y Fujitani, (1998) comprobaron que la alunitas originadas en la interacción entre rocas ácidas y un fluido hidrotermal de carácter ácido, se caracterizan por estar enriquecidas en LREE y Ba además de presentar una fuerte fraccionación entre LREE y HREE. Se puede comprobar la gran similitud entre estas alunitas hidrotermales descritas por Terekado y Fujitani, (1998) y las presentes en el yacimiento de

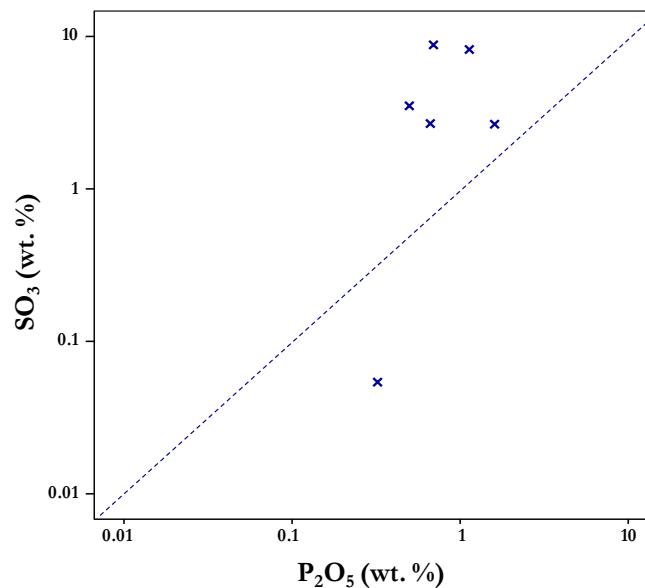


Fig.6.16 Diagrama de P_2O_5 vs. SO_3 , propuesto por Dill et al., (1997).

Tamame de Sayago, correlacionadas positivamente con Ba y LREE. Además, si se observan los diagramas con los datos de las REE normalizadas con respecto al granito fresco (Fig.6.17) y con respecto al condrito (Fig.6.18), se observa una gran fraccionación de estos elementos.

Tabla.6.9 Correlaciones entre elementos traza y la mineralogía del yacimiento. Q = cuarzo, Fd = feldspatos, Alu = alunita, Mi = mica y Cao = caolinita.

	Sc	Ga	As	Rb	Sr	Nb	In	Sn	Ba	Ta	Tl	LREE
Q	-0,551	0,181	-0,412	0,436	-0,536	0,399	-0,534	0,626	-0,432	0,560	0,251	-0,594
FD	-0,180	-0,007	-0,190	0,519	-0,212	0,005	-0,192	0,159	-0,155	0,040	0,544	-0,290
ALU	0,920	-0,443	0,710	-0,516	0,858	-0,480	0,900	-0,649	0,820	-0,444	-0,444	0,565
MI	-0,354	0,306	-0,404	0,306	-0,433	0,302	-0,327	0,437	-0,337	0,737	0,105	-0,448
CAO	-0,326	0,503	-0,431	0,125	-0,214	0,529	-0,301	0,558	-0,188	0,397	-0,009	-0,101

Las muestras representadas en los diagramas de las Fig.6.17 y Fig.6.18 son las que mayor contenido en alunita tienen (Nav36 y Nav9bis más del 60 %, NdSmter más del 50 %, Nav9 y Nav12 más del 30 % y Nav15 25 %). La fracción de las REE en estas muestras es muy intensa, además la cantidad de Tm que contienen es inferior al límite de detección que es de 0.005 ppm.

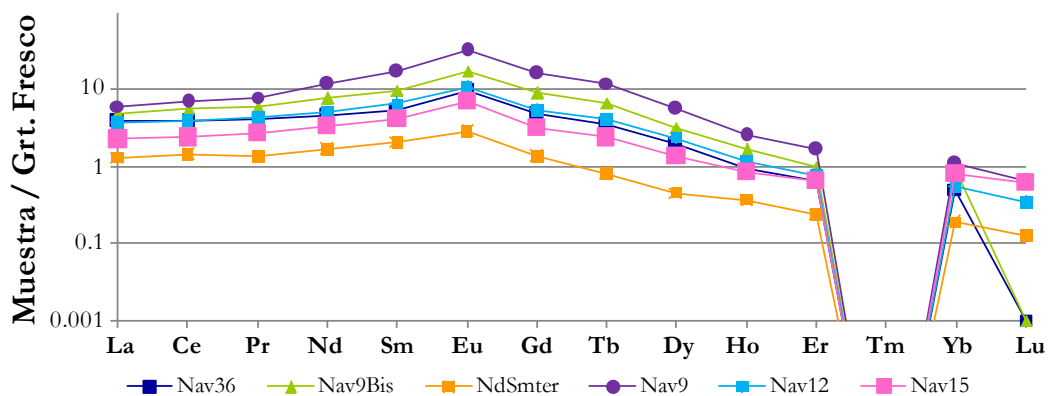


Fig.6.17 REE de las muestras con mayor contenido en alunita, normalizados con respecto al granito fresco tomado de Lopez-Plaza, et al., (2008).

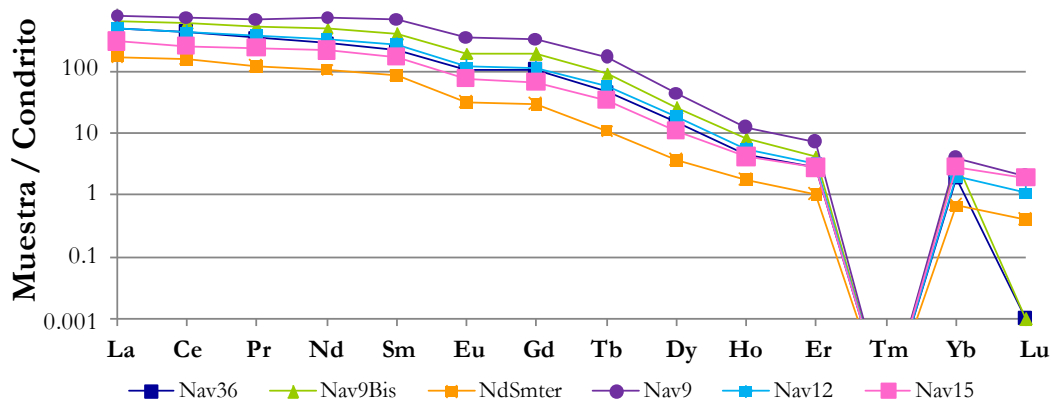


Fig.6.18 REE de las muestras con mayor contenido en alunita, normalizados con respecto al condrito (Evensen et al, 1978), el mismo que utilizan López-Plaza et al., (2008).

6.2.1 ANÁLISIS DE ELEMENTOS MAYORES, MENORES Y TRAZA DE MUESTRAS DE INICIOS PRÓXIMOS.

Se ha realizado análisis químicos a 3 muestras de indicios próximos, una de Peñausende, y dos de Las Barreras (Pereruella). Los resultados de los análisis se muestran en los Anexos 7 y 8.

Si se comparan los elementos mayores de estas muestras con los valores medios de las de los granitos alterados de las ZAHO y las ZAHE, todos ellos normalizados con respecto al granito fresco propuesto por López-Plaza et al., (2008), (Fig.6.19) se puede comprobar que:

- Las muestras de Las Barreras (LBr1 y LBr2) tienen una proyección muy similar a la media de los granitos alterados de ZAHO, las únicas diferencias estriban en que muestran menor empobrecimiento en K y una pequeña pérdida de Ti y Fe. El resto de elementos tienen un comportamiento muy parecido.
- La muestra de Peñausende (Cur) se diferencia de las de Las Barreras y de la media de granitos de las ZAHO en que tiene un mayor empobrecimiento en algunos elementos, principalmente en Mn, y en menor medida Mg, Ca Fe.
- A diferencia de los granitos alterados de las ZAHE, ninguna de las muestras procedentes de los indicios próximos tiene enriquecimiento en Mg, ni en Ca. Lo que sugiere que estas zonas no han sido afectadas por los mismos fluidos hidrotermales que los que afectan al yacimiento de Tamame de Sayago, de acuerdo con el menor contenido en esmectitas observado en el estudio por DRX.

Si se realiza este mismo análisis utilizando los elementos menores y traza (Fig.6.20 y Fig.6.21), se pone de manifiesto que los análisis de los indicios próximos muestran composiciones similares a los granitos alterados de Tamame de Sayago con las siguientes excepciones:

- En la alteración de las muestras de Las Barreras (Pereruella) hay un empobrecimiento menor en algunos elementos (Co, Rb, Cs, Tl y Th).

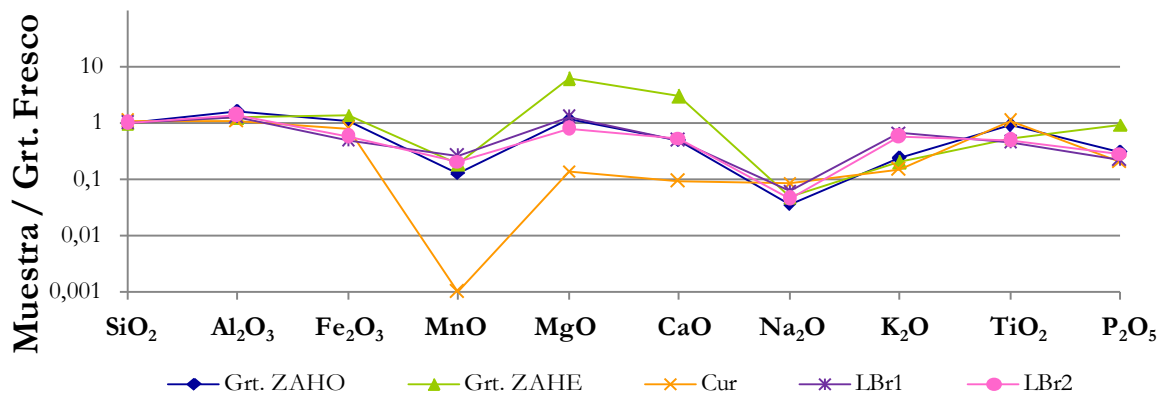


Fig.6.19 Elementos mayores de las muestras de Las Barreras y Peñausende y composiciones medias de los granitos alterados de las ZAHO y ZAHE, todos ellos normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

- En la alteración de la muestra de Peñausende se ha producido un menor empobrecimiento en Co, Tl y ligeramente en Ta, mientras que la pérdida de Rb y Cs ha sido mayor.

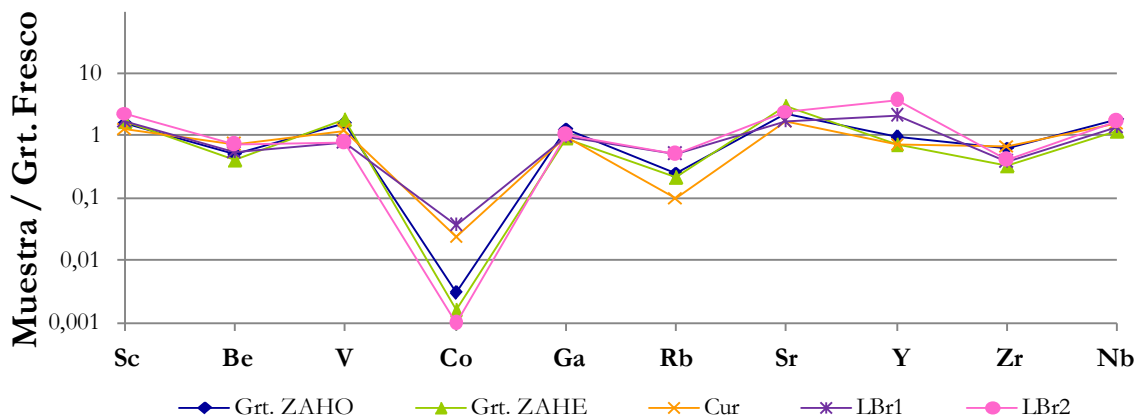


Fig.6.20 Elementos menores y traza (Sc, Be, V, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr y Nb) de las muestras de Las Barreras y Peñausende y composiciones medias de los granitos alterados de las ZAHO y ZAHE, todos ellos normalizados con respecto al granito fresco tomado de Lopez.Plaza, et al., 2008.

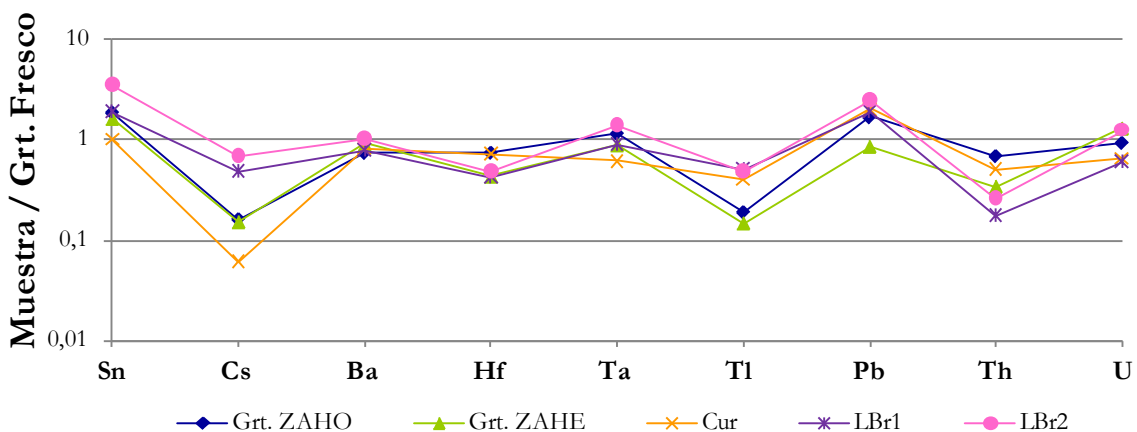


Fig.6.21 Elementos menores y traza (Sn, Cs, Ba, Hf, Ta, Tl, Pb, Th y U) de las muestras de Las Barreras y Peñausende y composiciones medias de los granitos alterados de las ZAHO y ZAHE, todos ellos normalizados con respecto al granito fresco tomado de Lopez.Plaza, et al., 2008.

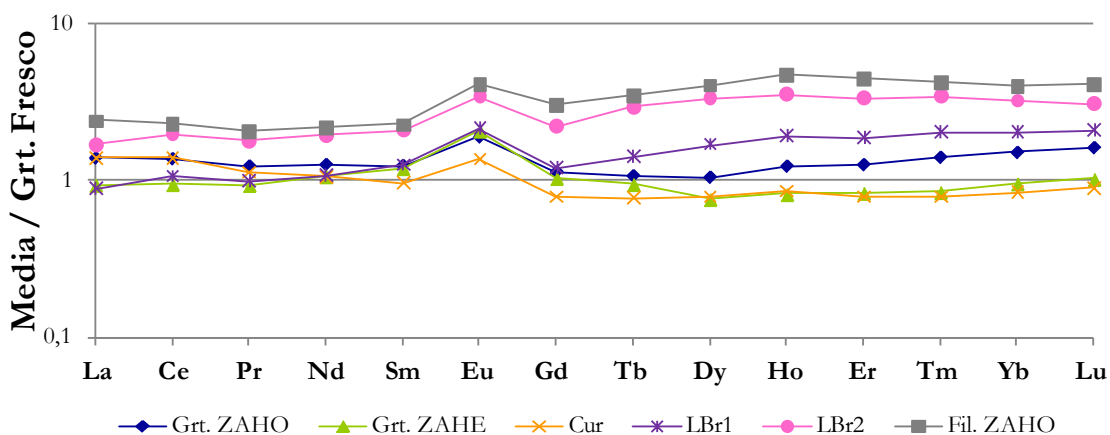


Fig.6.22 REE de las muestras de Las Barreras y Peñausende y composiciones medias de los granitos alterados de las ZAHO y ZAHE, todos ellos normalizados con respecto al granito fresco tomado de López-Plaza, et al., (2008).

En el estudio de las REE normalizadas con respecto al granito fresco (análisis tomados de López-Plaza et al., 2008) (Fig.6.22) se observan algunas diferencias entre los indicios próximos al yacimiento y los análisis medios del mismo. A diferencia de los gráficos anteriormente mostrados, en este se ha proyectado también el análisis medio de los filones de las ZAHO normalizado, debido a la gran similitud de este con la muestra LBr2, ya que ambas muestran una fraccionación de los REE con mayor concentración de las HREE.

Sin embargo, la muestra procedente de Peñausende tiene una firma geoquímica de REE similar a la de los granitos alterados de ZAHO del yacimiento, también muestra fraccionación de los REE pero en este caso los elementos más abundantes son los LREE y con empobrecimiento en los HREE.

La muestra de Las Barreras LBr1 presenta un comportamiento intermedio entre la LBr2 y la muestra de Peñausende, con un ligero fraccionamiento a favor de los HREE.

Aunque Mongelli, (1993) asocia a la alteración meteórica un enriquecimiento en LREE debido a la mayor solubilidad de las HREE bajo estas condiciones, también conviene recordar que Galán et al., (2007) confirmaron que la abundancia y distribución de los REE en un perfil meteórico está fuertemente asociado al tamaño de grano y a los minerales accesorios del granito original.

Las observaciones realizadas en este apartado se pueden resumir en:

- la comparación de la composición de las ZAHO con respecto al granito nos permite conocer la modificación producida por la alteración meteórica caolinitizante que consiste en el empobrecimiento en Fe, Mn, Ca, Na, K, Ti, P, Be, Co, Zn, Rb, Cs, Tl y Th y la concentración o enriquecimiento relativo en Al, Sc, Sr, Nb y Sn.
- La composición de los filones nos indica los elementos que se movilizan con la alteración hidrotermal asociada a la fracturación y movimiento de bloques. En ellos se forma la alunita que fija Al, Na, K, S, P, Ba, Sr y Pb.
- Además de alunita los filones contienen las esmectitas dioctaédricas que fijan Mg y Ca. Estos elementos, disueltos en los fluidos hidrotermales, circulan a través de las fracturas y percolan por el granito alterado (que tiene una gran porosidad) incrementando la alteración de los silicatos originales y produciendo la bentonitización de la roca caolinitizada previamente.
- La comparación de los distintos tipos de roca con los datos del granito original permite comprobar que la alteración hidrotermal no ha introducido nuevos elementos al sistema, sino que se trata de la removilización de los contenidos en el granito original.
- A pesar de lo que se pudiera pensar inicialmente, el contenido en SiO₂ no aumenta en las zonas bentonitizadas con respecto a las caolinitizadas. Esto es debido a que el aporte de Si necesario para pasar de un filosilicato 1:1 a uno 2:1 se alcanza por la mayor alteración de los silicatos restílicos del granito previamente caolinitizado.
- El estudio comparativo de las rocas procedentes de indicios próximos al yacimiento permite confirmar que en estas zonas se produjo la alteración caolinitizante pero no

Caracterización Geoquímica.

la bentonitización que posteriormente afectó a los materiales en relación con la fracturación.

- Las características geoquímicas del yacimiento, de acuerdo al estudio mineralógico, están marcadas por la suma de los dos procesos de alteración, estando la zona del yacimiento marcada por corresponder a una zona de falla.

6.3 ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES.

Se han realizado una serie de análisis de isótopos estables de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{34}\text{S}$ para profundizar en el estudio de los fluidos hidrotermales. Para la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ se seleccionaron 12 muestras compuestas exclusivamente por silicatos, mientras que para la relación isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ se seleccionaron las 4 muestras con mayores contenidos en minerales del grupo de la alunita.

6.3.1 ISÓTOPOS ESTABLES DEL OXÍGENO ($\delta^{18}\text{O}$).

Los resultados obtenidos del análisis del $\delta^{18}\text{O}$ su muestran en la Tabla.6.10, son valores referidos al estándar SMOW (Estándar Mean Ocean Water).

Tabla.6.10 Contenido $\delta^{18}\text{O}$ en muestras 100 % silicatos.

Tipo de muestra	Muestra	$\delta^{18}\text{O}$ (SMOW)‰
ZAHO	Nav30	18.3
	Nav35	17.5
	Rd43	17.9
	Crb6	19.6
ZAHE	Nav6	22.7
	Nav7	21.3
	Nav11	17.8
	Nav16	19.2
FIL. ZAHO	CrbF11	24.6
FIL. ZAHE	Vrd	22.8
	RdF13	24.6
	RdF17	25.8

Los valores de los análisis de $\delta^{18}\text{O}$ oscilan entre 17.5 ‰ y 25.8 ‰, pero si se comparan por grupos estas diferencias son menores y las medias corresponderían:

- Granitos de las ZAHO: 18.3 ‰
- Granitos de las ZAHE: 20.25 ‰
- Filones: 24.5 ‰

En el caso de los filones no se han diferenciado las zonas de alteración ya que los valores están muy próximos.

Del trabajo de López-Plaza et al., (2008) también se ha obtenido el valor del $\delta^{18}\text{O}$ del granito fresco que es 12.9 ‰, este valor está dentro del intervalo típico de los granito tipo S, entre 10 a 13 ‰ del $\delta^{18}\text{O}$ según Faure (1977). Así se puede comprobar que en la zona del yacimiento ha aumentado el valor del $\delta^{18}\text{O}$ con respecto al granito fresco, y que este valor es mayor en los granitos caolinitizados de las ZAHE que en estos materiales de las ZAHO, encontrándose los valores más altos en las muestras que proceden de filones (Fig.6.23).

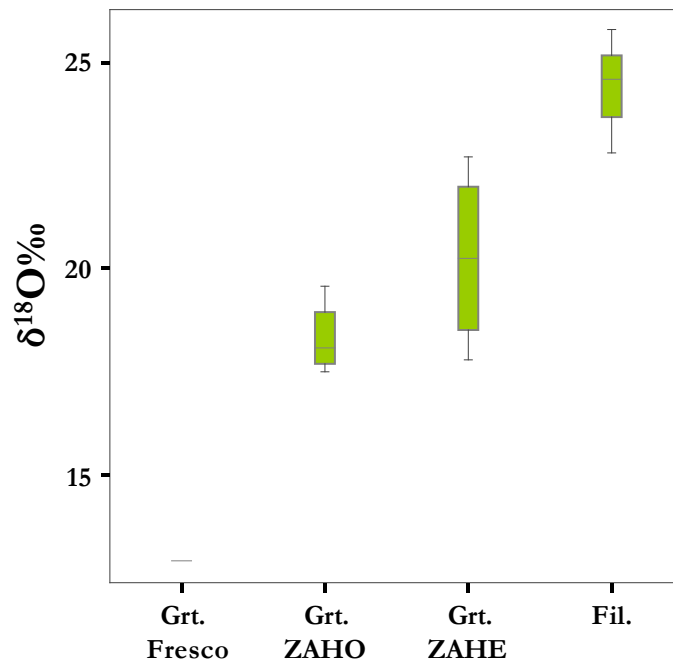


Fig.6.23 Diagrama de caja de los valores $\delta^{18}\text{O}$ en función del tipo de muestra.

La mineralogía heredada del granito original afecta en gran medida al contenido de $\delta^{18}\text{O}$ de la muestra, así los granitos de las ZAHO, puesto que presentan un mayor porcentaje de minerales del granito original, principalmente cuarzo y en menor medida feldespatos y micas, tienen unos valores del $\delta^{18}\text{O}$ más próximos al granito fresco. Los coeficientes de correlación de Pearson entre de los resultados del $\delta^{18}\text{O}$ y la composición mineralógica de las muestras se encuentran en la Tabla.6.11. Teniendo en cuenta el número de muestras considerado, según la tabla de niveles de confianza de Fisher y Yates (1943), existe una correlación negativa (intervalo de confianza mayor del 99 %) con el cuarzo y la mica, minerales heredados del granito, mientras que la esmectita tiene una correlación positiva con un coeficiente de Pearson de 0.824.

Tabla.6.11 Coeficientes de correlación de Pearson entre el $\delta^{18}\text{O}$ y la composición mineralógica.

Mineral	$\delta^{18}\text{O}$
Cuarzo	-0.813
Esmectita	0.824
Mica	-0.800
Caolinita	-0.674

Así pues, los granitos procedentes de las ZAHO que contienen los porcentajes más altos de minerales heredados presentan los contenidos de $\delta^{18}\text{O}$ más bajos, mientras que los filones, compuestos principalmente por minerales neoformados, tienen los valores del $\delta^{18}\text{O}$ más altos. Como es lógico, los granitos alterados que provienen de ZAHE, presentan valores intermedios ya que se pueden considerar una mezcla de los dos grupos anteriores, puesto que

contienen minerales heredados del granito pero también un alto porcentaje de minerales neoformados.

Sin embargo, en la bibliografía los caolines de origen meteórico presentan, en general, valores de $\delta^{18}\text{O}$ elevados, por encima de 20 ‰, como es el caso de los caolines de Arkansas y Carolina estudiados por Savin y Espstein (1970) con valores entre 21 y 22.5 ‰, o los de Cerro Rubio y La esperanza, en la Patagonia, que tienen valores medios de $\delta^{18}\text{O}$ de +23.3 y +24, respectivamente (Cravero et al., 2001). En cambio, los valores del $\delta^{18}\text{O}$ de caolines que proceden de una alteración hidrotermal son más bajos, en muchas ocasiones por debajo del 10 ‰ como es el caso de las minas argentinas de Blanquita y Equivocada (Marfil et al., 2005). Valores entre 10.8 y 13.2 ‰ de $\delta^{18}\text{O}$ aparecen Loma Blanca (Argentina) según (Marfil et al., 2010), mientras que en del granito del Berrocal (España) los valores del $\delta^{18}\text{O}$ oscilan entre 7.5 y 14.7 ‰.

Murray y Janssen (1984) proponen una clasificación del origen de los caolines en función de su $\delta^{18}\text{O}$. Según este estudio valores entre 2 y 14 ‰ corresponden a caolines procedentes de una alteración hidrotermal, caolines originados por una alteración meteórica tienen valores entre 15 y 19 ‰, y caolines sedimentarios entre 19 y 23 ‰. Según la clasificación propuesta por estos autores, los caolines de las ZAHO proceden de la alteración meteórica del granito, de acuerdo con las evidencias de campo, mientras que los granitos alterados de las ZAHE tendrían origen sedimentario que no corresponde a las observaciones realizadas tanto en campo como mediante el estudio de los sondeos.

La mayor parte de los análisis isotópicos de la bibliografía se realizan en la fracción menor de 2 μm , mientras que en este estudio se ha analizado la “roca total”; esto explica porqué los granitos de las ZAHO presentan valores tan bajos de $\delta^{18}\text{O}$, ya que se han analizado los minerales heredados del granito presentes en las fracciones mayores de 2 μm principalmente. Lo que no queda claro, es porqué las muestras que proceden de ZAHE, es decir, zonas en las que en campo se observan evidencias de movilización de fluidos hidrotermales asociados a fallas tienen unos valores de $\delta^{18}\text{O}$ mayores que los granitos de las ZAHO. Esto se puede explicar si se considera que los fluidos que circulan por las fallas proceden de aguas meteóricas que han percolado para posteriormente ascender y circular preferentemente por los planos de falla, de forma que la marca isotópica sería la correspondiente a aguas superficiales.

6.3.2 ISÓTOPOS ESTABLES DEL AZUFRE ($\delta^{34}\text{S}$).

Las muestras a las que se les ha analizado el $\delta^{34}\text{S}$ son todas de filones de ZAHE excepto la Nav36 que es un nódulo de estas zonas. En este caso no hay influencia de los minerales heredados ya que el S únicamente está presente en los minerales del grupo de la alunita

Los resultados obtenidos del análisis del $\delta^{34}\text{S}$ se muestran en la Tabla.6.12, son valores referidos al estándar CTD (Canyon Diablo Troilite). La media del $\delta^{34}\text{S}$ analizado es de 13.2 ‰. La bibliografía indica que los valores altos de $\delta^{34}\text{S}$ corresponden a aguas hidrotermales, por ejemplo Dill (2001) propone valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la alunita de origen hidrotermal entre 16 y 28 ‰, para la alunita de origen supergénico valores entre 4 y 10 ‰ y para alunita de origen

evaporítico el $\delta^{34}\text{S}$ oscila entre 11 y 15 ‰. Bird et al., (1990) obtiene valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 1.5 y 6.9 ‰ en una alunitas formadas en ambiente supergénico con un sulfato que deriva del ciclo marino. Field y Lombardi (1972) determinan el origen supergénico de alunita con valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 5.5 y 6.3 ‰.

Tabla.6.12 Contenido $\delta^{34}\text{S}$ en muestras con alto contenido en alunita

Muestra	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)‰
Nav9	13.3
Nav9bis	13
Nav12	13.5
Nav36	12.8

De la comparación de los datos con los obtenidos de la bibliografía se puede suponer que: 1) los valores encontrados en las muestras del yacimiento no son típicos de agua meteórica ya que son demasiado elevados para estas, 2) están claramente alejados de los correspondientes valores del $\delta^{34}\text{S}$ del medio marino y 3) no alcanzan los valores de las aguas hidrotermales. Este hecho se puede explicar, al igual que para los isótopos de oxígeno, considerando que los fluidos que las originan proceden de aguas meteóricas. Estas aguas meteóricas percolaron por el granito meteorizado enriqueciéndose en los elementos más móviles para posteriormente ascender a través de las fracturas, precipitar en los filones y percolar de nuevo a través del granito modificando su composición mineralógica nuevamente.

6.4 DATACIONES ABSOLUTAS K/Ar.

Se han datado por el método de K/Ar cuatro muestras procedentes de filones con altos contenidos en alunita y sin trazas de micas para que el K de estas últimas no influya en la datación. Se eligió este mineral ya que además de contener una elevada proporción de K es, según Ashley y Silberman (1976), un buen reloj isotópico.

Los resultados de estas dataciones se muestran en la Tabla.6.13.

Tabla.6.13 Resultados de las dataciones por el método K/Ar.

Muestra	%K	⁴⁰ Ar _{RAD} (nl/g)	% ⁴⁰ Ar _{AIR}	Edad (Ma)
Nav9	1.29	3.151	9.1	62.9 ± 1.7
Nav9bis	3.96	9.146	6.3	59.6 ± 1.5
Nav15	1.86	4.795	8.6	66.4 ± 1.7
Nav36	4.15	9.462	7.2	58.8 ± 1.5

Como se había mencionado en el capítulo de materiales y métodos, las dos primeras muestras (Nav9 y Nav9bis) permiten, además de conocer la edad del proceso hidrotermal, tener un control de fiabilidad de la determinación ya que la filón del que procede la muestra Nav9bis corta al filón de la Nav9, por tanto el filón de la Nav9bis tiene que ser más moderno que el de la Nav9. La muestra Nav9 tiene una edad de 62.9 Ma, mientras que la Nav9bis tiene 3.3 Ma de menos. Por tanto, los resultados obtenidos de las dataciones K-Ar son coherentes.

Los filones analizados están encajados en el granito previamente meteorizado y son, por tanto, posteriores a la alteración caolinítica del mismo. Las relaciones observadas en campo también indican que estos filones son anteriores a los sedimentos terciarios que recubren el manto de alteración en el yacimiento, ya que estos están erosionados por la base de los materiales terciarios (Ver Fig.4.13 del capítulo 4). Otra evidencia de que estos filones son anteriores al Terciario (U.T.S. P1) que recubre el yacimiento es que se han encontrado fragmentos de filones en forma de cantos blandos dentro de estos sedimentos, por tanto la datación de estos filones permite una aproximación a la edad del proceso de fracturación y alteración hidrotermal del granito meteorizado.

Las dataciones de estos filones dan edades comprendidas entre el Maastrichtiense (Cretácico superior) y el Selandiense (Paleoceno) (Ver Fig.6.24). Esto indica, al menos que la alteración meteórica es anterior a 66.4 Ma y que los sedimentos terciarios (U.T.S. P1) que recubren el yacimiento son posteriores a 58.8 Ma. Según los resultados de la Tabla.6.13 los filones analizados se ha formado entre 66.4 y 58.8 Ma, indicando su formación en varios pulsos hidrotermales, al menos tres, ya que, teniendo en cuenta el margen de error de la medida, las muestras Nav9bis y Nav36 pueden corresponder a un mismo proceso en torno a 59 Ma. Estos resultados están de acuerdo con Meunier (1995) cuando afirma que los pulsos hidrotermales cortos favorecen la formación de arcillas expansivas de baja carga (como las esmectitas que aparecen en estos filones), mientras que las especies no expansivas cristalizan en sistemas en los que los fluidos circulan durante periodos más largos.

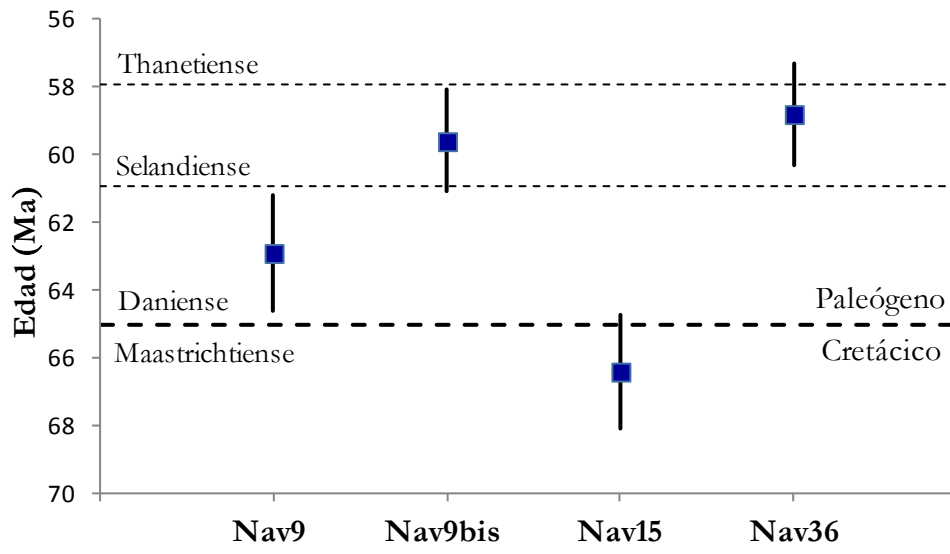


Fig.6.24 Diagrama de caja de las edades absolutas de las muestras datadas.

7. ESTUDIO MICROTETURAL

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y file emission gum (FEG) se ha realizado el estudio de la microtextura de diferentes muestras.

Las muestras estudiadas son: Nav1, Nav2, Nav8, Nav9, Nav9bis, Nav11, Nav12, Nav22, Nav33, Nav35, Nav38, Nav46bis, Nav86, Nav92, Nav100, Nav101nd, Ju607, Rd1, Rd44, RdF17 y Grpl. Han sido seleccionadas en función del tipo de roca y de la zona de procedencia:

- Granitos de ZAHO.
- Granitos de ZAHE.
- Filones de ZAHO.
- Filones de ZAHE.
- Granito fresco próximo a la planta de tratamiento

7.1 MICROTEXTURA DE LOS GRANITOS DE LAS ZAHO

El aspecto general de los granitos alterados de las ZAHO se puede observar en las imágenes de la Fig.7.1. Como puede comprobarse, a esta escala no se conserva la textura granítica, sino que las muestras están formadas por un conjunto de partículas laminares con aspecto masivo. Ocasionalmente, entre ellas, se encuentran minerales restíticos como micas (Fig.7.2, 7.3 y 7.4a) o feldespatos (Fig. 7.5 y 7.6). En general no se han observado granos de cuarzo, esto puede ser debido a que dichos granos han quedado recubiertos y ocultos por el resto de los minerales de las muestras.

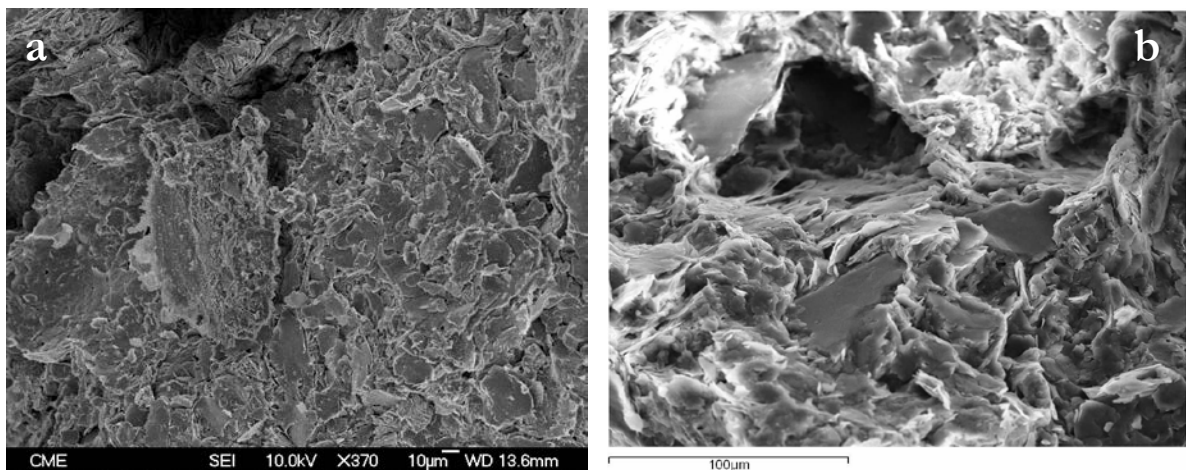


Figura.7.1 Aspecto general de los granitos de las ZAHO, las dos imágenes corresponden a la muestra Nav2 que está formada por partículas laminares con aspecto masivo. b: se pueden observar minerales restíticos del granito rodeados de partículas laminares.

La alteración de los minerales restíticos es alta como se pone de manifiesto en las imágenes de microscopía electrónica de barrido. Las micas, a pesar de conservar su empaquetamiento característico tienen las terminaciones de las láminas abiertas (Fig.7.2a, 7.3a y 7.4a) y en sus bordes crecen otros filosilicatos. Los feldespatos muestran signos de intensa disolución, quedando únicamente cristales esqueléticos (Fig.7.5 y 7.6a). Feldespatos con signos

similares de disolución han sido descritos en numerosas ocasiones anteriormente, como por ejemplo Thiry et al., (2006).

Tanto sobre las micas como sobre los feldespatos crecen agregados arcillosos entre los que se pueden diferenciar frecuentemente las morfologías pseudo hexagonales típicas de la caolinita. En las imágenes de las Fig.7.2b y 7.5a se pueden observar con mas detalle dichas placas pseudo hexagonales de caolinita con los bordes rectos, que están creciendo sobre un cristal de mica, a la vez que se encuentran numerosas plaquitas con morfología pseudo hexagonal entre la masa de partículas laminares. Robertson y Eggleton, (1991) observaron una relación similar ya que al estudiar la alteración de moscovita a caolinita comprobaron que, generalmente, el contacto entre estos dos minerales se produce paralelo al plano basal de ambos minerales, indicando el crecimiento por epigénesis. El crecimiento de la caolinita por epigénesis sobre la estructura de los silicatos del granito original se observa también en la Fig.7.5, en la que la morfología pseudo hexagonal del mineral arcilloso destaca sobre el cristal esquelético de feldespato parcialmente disuelto.

En los granitos caolinitizados de ZAHO se observan frecuentemente zonas de caolinita masiva, como es lógico, de acuerdo con su composición caolinítica predominante. Ocasionalmente en estas zonas destacan cristales de caolinita con morfología pseudo hexagonal con bordes muy rectos, como se puede observar en las imágenes de la Fig.7.7. En estas zonas de caolinita masiva se puede comprobar que el tamaño de partícula de este mineral es seriado entre 0.3 y 1 μm , destacando por la morfología euhédrica pseudo hexagonal como se ha dicho anteriormente.

En ocasiones las partículas de caolinita tienen terminaciones *rizadas* (Fig.7.3 y 7.4b). Estas curvaturas son características de esmectitas pudiendo indicar que las caolinitas euhédricas se están transformando en el borde a esmectitas. También crecen láminas de esmectitas, con los típicos contactos borde-borde y borde-cara, recubriendo restos esqueléticos de feldespatos (Fig.7.6b).

Ocasionalmente se observan finas películas que crecen envolviendo masas de un enrejado de pequeñas partículas (Fig.7.5b, y 7.6a) que deben corresponder a óxidos de Fe. Las terminaciones suavemente curvadas de estas películas permiten suponer que se trata de esmectitas.

En resumen, en este tipo de muestras se observa un conjunto de agregados de partículas laminares con aspecto masivo que envuelven la mayor parte de los minerales restíticos. En los casos en los que no están completamente recubiertos se pone de manifiesto su alteración dando lugar a la formación de minerales arcillosos. Es frecuente encontrar en estos agregados partículas con morfologías pseudo hexagonales que corresponden a caolinita y, en menor medida, partículas con bordes alabeados típicas de las esmectitas. Con relativa frecuencia se observa el crecimiento epigenético de caolinita y, más ocasionalmente de esmectitas, sobre las micas y los feldespatos del granito original.

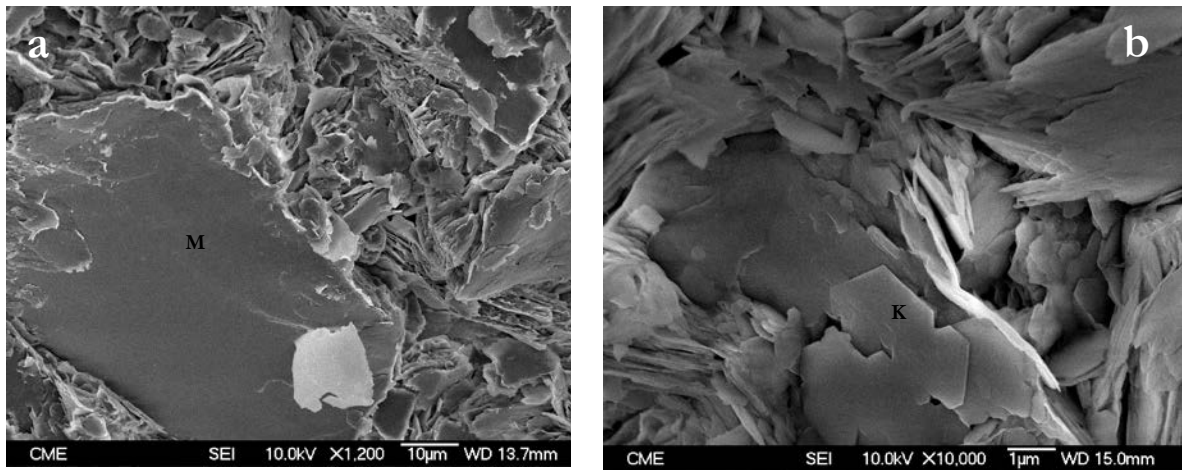


Figura.7.2 a: textura general con micas rodeadas de agregados de laminares. b: agregados arcillosos entre los que destacan partículas euhédricas de caolinita con morfología pseudo-hexagonal. M: micas, K: caolinita. Ambas imágenes corresponden a la muestra Nav2.

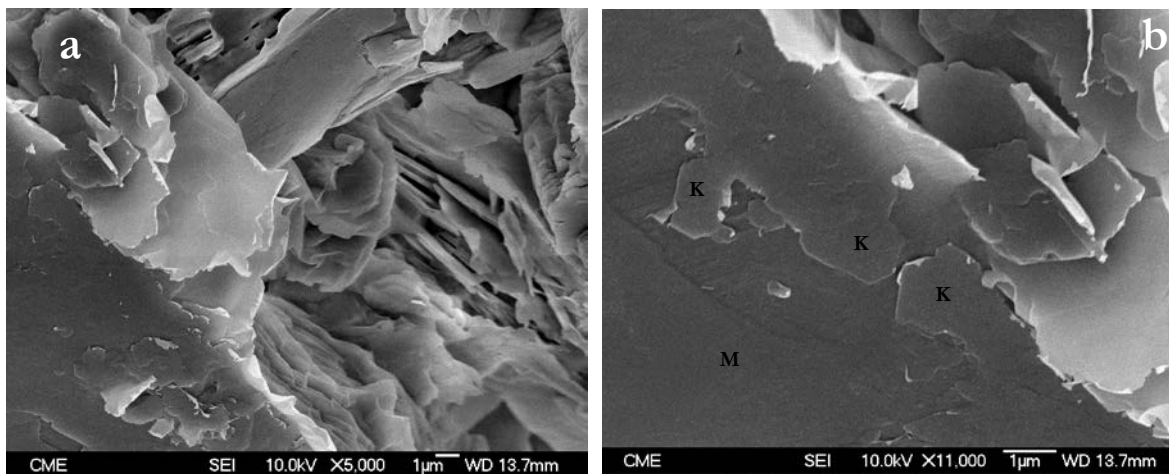


Figura.7.3 a: detalle de la imagen Fig.7.2a, donde se puede observar la formación de minerales arcillosos a partir de micas heredadas. b: caolinita creciendo por epigénesis sobre lámina de mica. Las dos microfotografías pertenecen a la muestra Nav2.

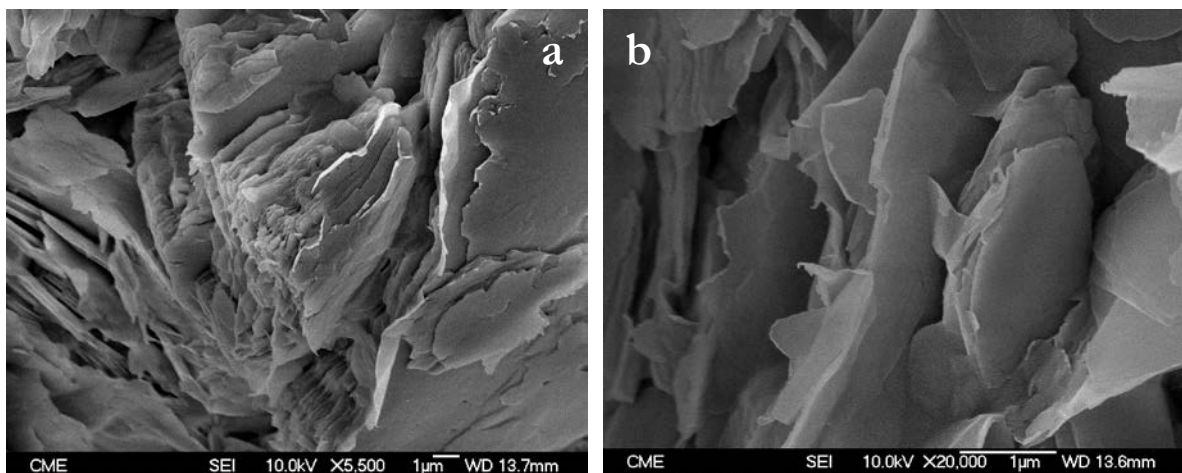


Figura.7.4. Muestra Nav2. a: paquete de micas exfoliadas que se están transformando a caolinita, manteniendo el empaquetamiento original, típico de las micas. b: finas láminas con bordes rizados de esmectita creciendo sobre las láminas de mica.

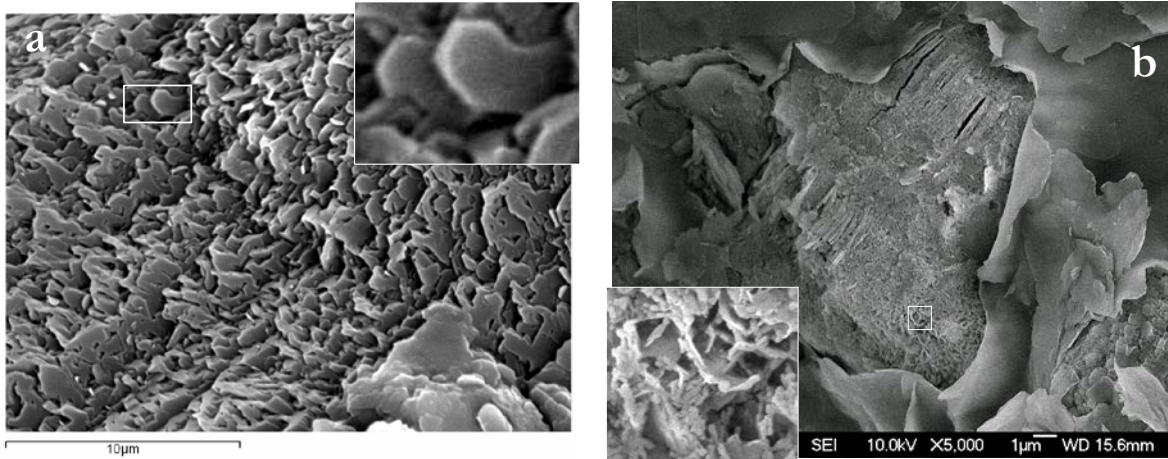


Figura.7.5 a: detalle de un cristal esquelético residual de feldespato, sobre el que crece por epigénesis caolinita (muestra Nav2). b: feldespato con pequeños cristales de óxidos en la superficie y recubierto por una lámina arcillosa (muestra Nav92).

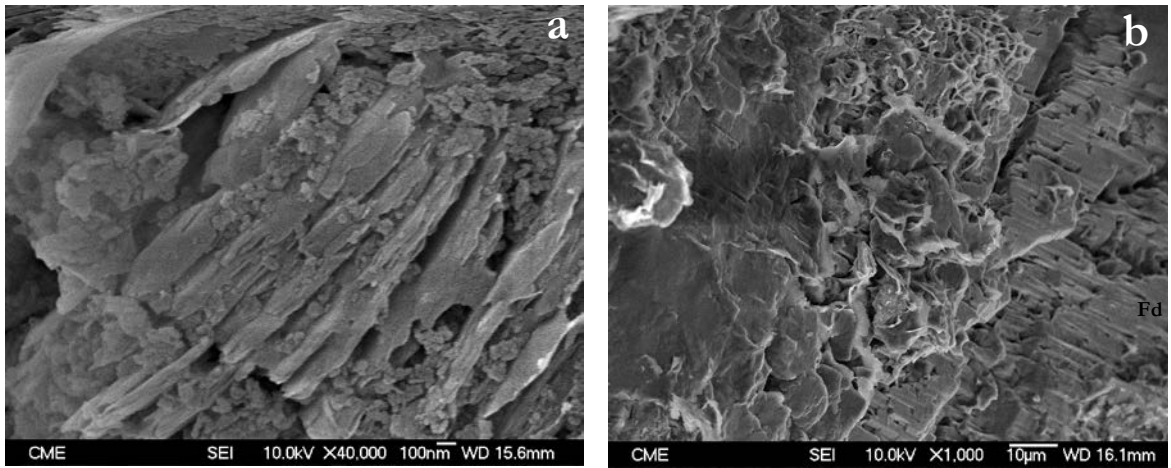


Figura.7.6 Muestra Nav92. Feldespatos alterados y óxidos de Fe en su superficie. b: feldespato con evidentes signos de disolución recubierto por pequeñas plaquitas de esmectitas con los típicos contactos borde-borde y borde-cara.

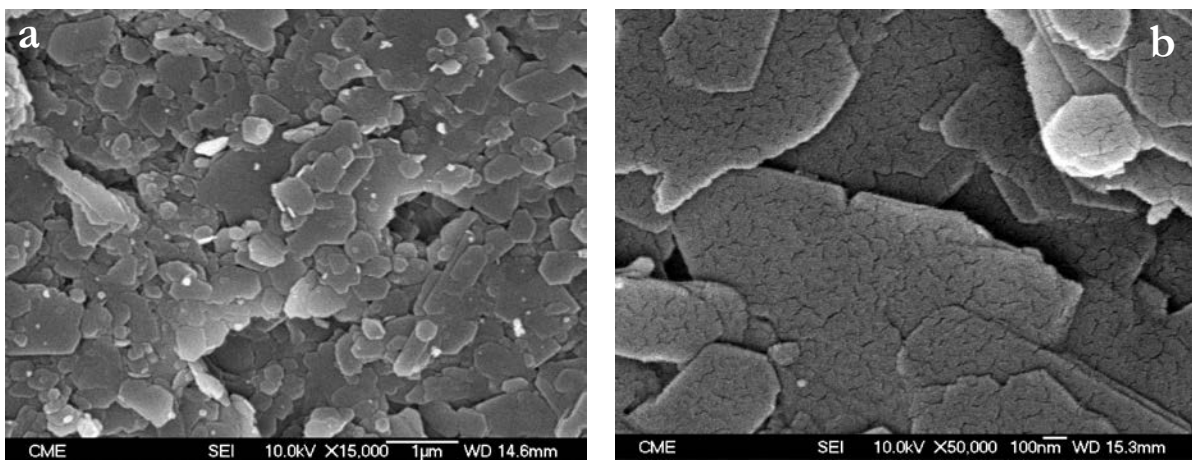


Figura.7.7 Caolinita masiva. Cristales euhédricos de caolinita, corresponden a la muestra Nav35.

7.2 MICROTTEXTURA DE LOS GRANITOS DE LAS ZAHE

El aspecto general de los granitos de ZAHE se muestra en las Fig.7.8 y 7.9. En este tipo de rocas la alteración es mucho más intensa que en las ZAHO ya que, además de no conservar la textura original del granito, son escasos los minerales restíticos. Son muy abundantes los agregados de pequeñas plaquitas con contactos borde-borde y borde-cara, con terminaciones ligeramente alabeadas y con textura en “*corn-flakes*” característica de las esmectitas, de acuerdo con la composición predominantemente bentonítica de estos materiales, como puede observarse en todas las imágenes incluidas en este apartado. Los agregados de esmectitas crecen sobre las micas, conservándose únicamente restos de las láminas del filosilicato original entre ellos, como puede verse en las imágenes de las Fig.7.8 y 7.9. En la Fig.7.11 se muestra el aspecto típico de las esmectitas con textura “*corn flakes*”.

A diferencia de los granitos de ZAHO, en estas muestras aparecen con menor frecuencia morfologías pseudohexagonales de la caolinita.

El único mineral restítico observado en este tipo de muestras es la mica, que presenta un elevado grado de alteración, como se ha indicado, sus láminas están abiertas y la esmectita crece en los planos de exfoliación. (Fig.7.10). El cuarzo identificado por DRX no se observa en estas muestras, ello es debido, probablemente, a que se encuentra recubierto por los minerales arcillosos.

En los planos de exfoliación de las micas, además de las esmectitas, se han detectado óxidos de hierro, como puede verse en el detalle superior de la Fig.7.10b. La removilización de óxidos de Fe está presente en todo el yacimiento. Estos óxidos de hierro es posible que procedan de la alteración de los minerales de Fe que pudieran existir en el granito original como pequeñas proporciones de biotita, sulfuros, óxidos, etc...

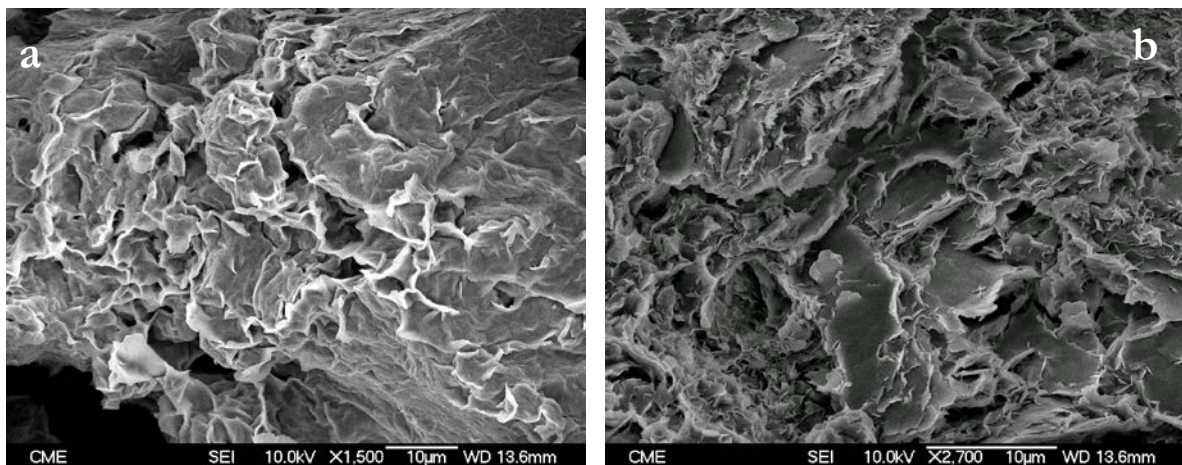


Figura.7.8 Aspecto general de los granitos alterados procedentes de las ZAHE, donde se observan agregados arcillosos, principalmente esmectíticos, con su característica textura en “*corn flakes*” (muestra Nav8). b: se observa restos de cristales de mica.

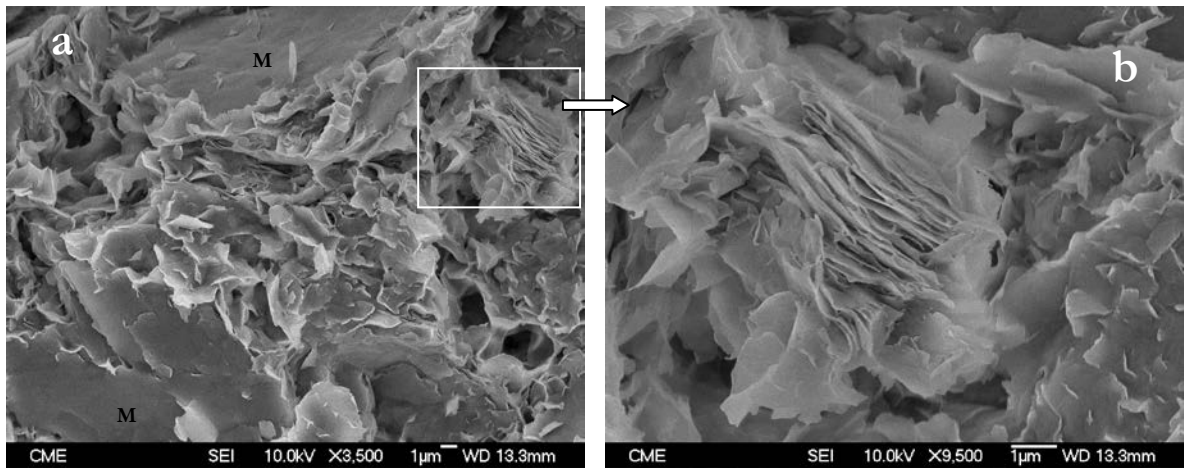


Figura.7.9 a: agregado de láminas de esmectitas creciendo sobre micas heredadas (M). b: detalle de la imagen anterior (muestra Nav8).

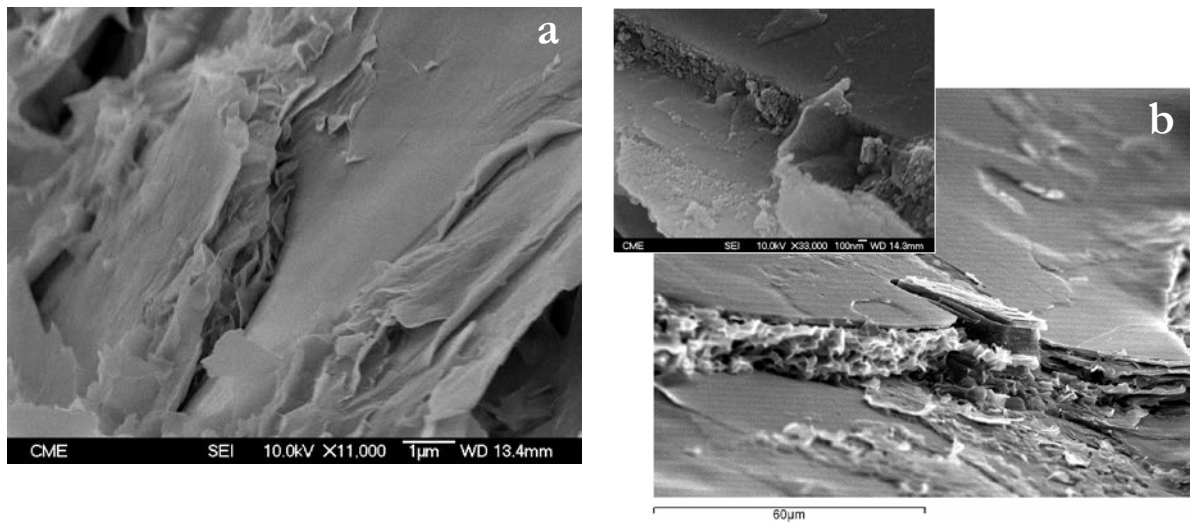


Figura.7.10 Esmectitas creciendo entre los planos de exfoliación de las micas alteradas del granito original. a: muestra Nav8 y b: muestra Rd1.

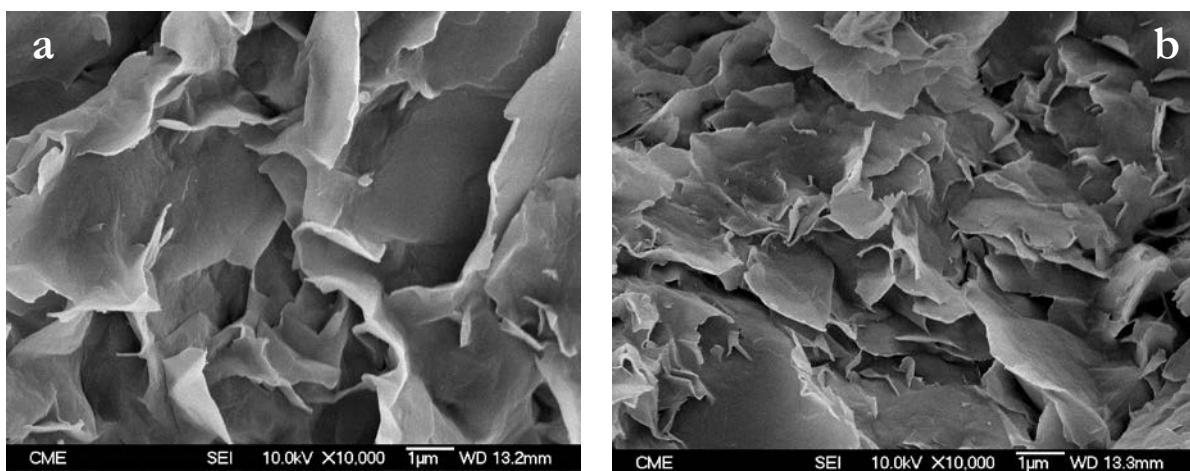


Figura.7.11 Zonas de esmectitas masivas en las que se observa la característica textura en “corn flakes”. a: muestra Nav1 y b: muestra Nav8.

7.3 MICROTTEXTURA DE LOS FILONES DE LAS ZAHO

Los filones de las ZAHO suelen tener una composición predominantemente caolinítica. El aspecto general de estos filones se muestra en la Fig.7.12. En ellas se observan agregados de partículas laminares euhédricas pseudo-hexagonales de caolinita. Este tipo de partículas de caolinita con los bordes tan rectos y morfología tan perfecta son típicas de caolinitas neoformadas como las descritas en Bauluz et al., (2008). En ocasiones estos agregados de caolinita euhédrica se encuentran formando paquetes como se puede observar en la imagen de la Fig.7.13a. En la figura Fig.7.13b se muestra un detalle a más aumentos de las partículas laminares pseudo-hexagonales de caolinita donde se aprecian sus terminaciones con bordes rectos. Esta morfología se presenta en todos los tamaños de partícula que oscilan entre 100 nm y 1 μm .

En ocasiones (Fig.7.14) los bordes de las partículas de caolinita están rizados, incluso en algunos casos tienen terminaciones fibrosas en *punta de pincel*, terminaciones características de las esmectitas. Este hecho indica que en ocasiones las partículas de caolinita se están alterando en el borde y transformando a esmectita. García Romero et al. (2007) afirman que las terminaciones en *puntas de pincel* indican neoformación de esmectitas, ya que éstas son las zonas por las que las esmectitas crecen.

En general estas muestras están formadas por agregados de partículas euhédricas con morfología pseudo-hexagonal, que en ocasiones se disponen apiladas formando paquetes. El tamaño de partícula de caolinita oscila entre 100 nm y 1 μm , y aunque lo más frecuente es que tenga bordes rectos, en ocasiones estos bordes se rizan e incluso se transforman en fibras que terminan en punta de pincel, como se ha dicho anteriormente.

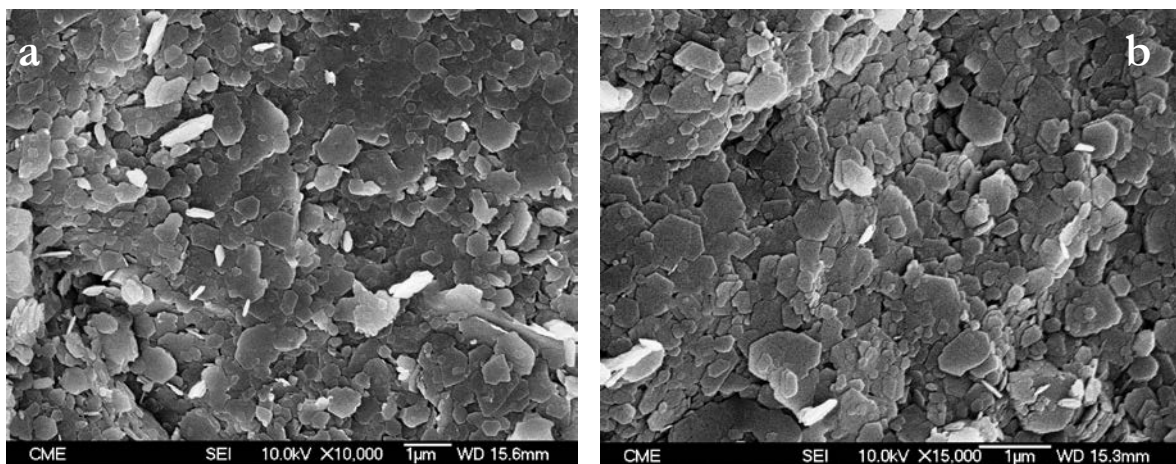


Figura.7.12 Aspecto general de los filones procedentes de las ZAHO (muestra Nav38). Se observan los cristales pseudo-hexagonales de caolinita.

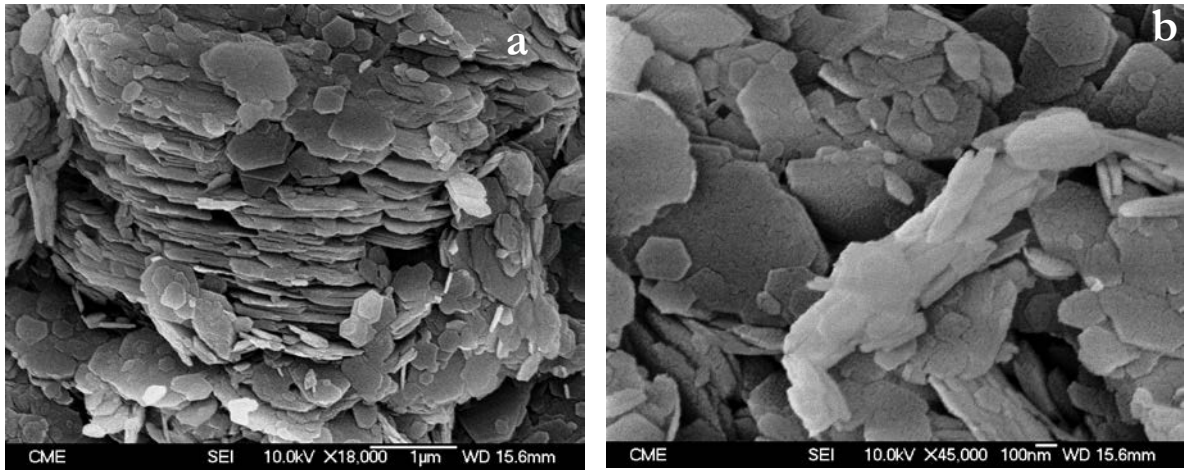


Figura.7.13 a: paquete de caolinita de la muestra Nav38. b: detalle de las partículas laminares pseudohexagonales de caolinita.

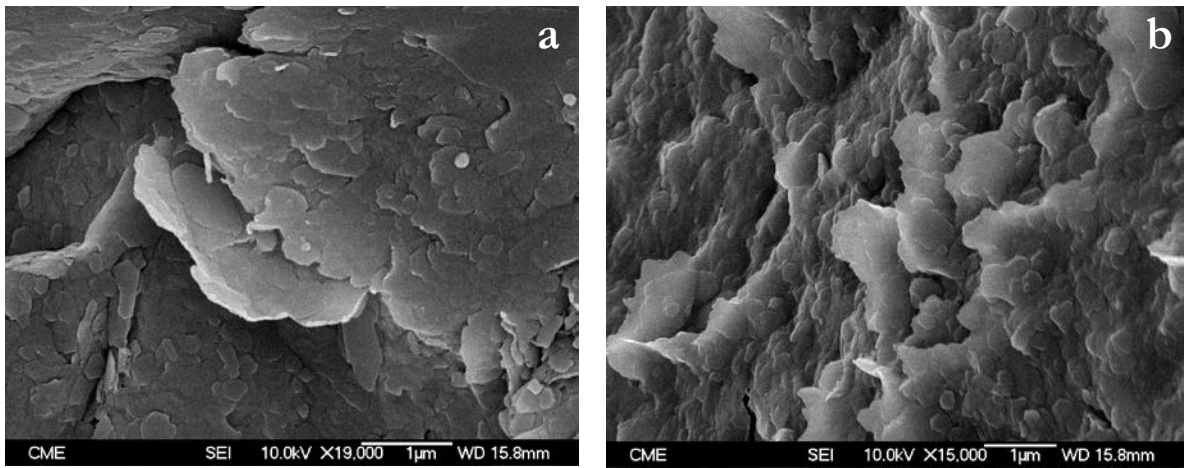


Figura.7.14 Detalle de los bordes de partículas de caolinita. a: muestra Nav100 y b: muestra Nav22.

7.4 MICROTTEXTURA DE LOS FILONES DE LAS ZAHE

Los filones de estas ZAHE se pueden clasificar, en función de su composición, en 4 grupos:

- Filones de esmectita de gran pureza (Fig.7.15a).
- Filones de esmectita con impurezas de alunita (Fig.7.15b).
- Filones en con alunita mayoritaria y esmectita (Fig.7.16a).
- Filones de alunita de gran pureza (Fig.7.16b).

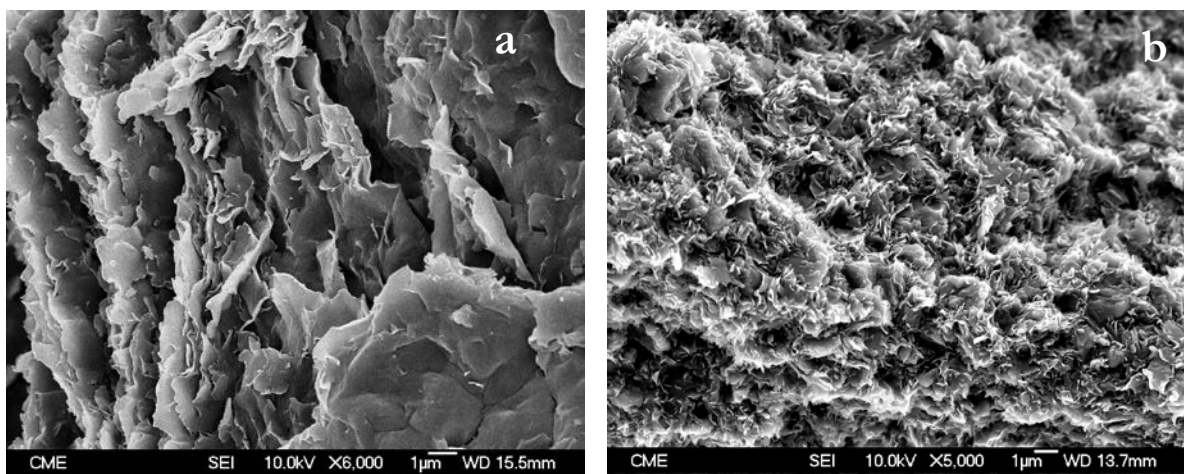


Figura.7.15 Aspecto general de a: filones de esmectita de gran pureza (RdF17) y b: filones de esmectita con impurezas de alunita (Nav12).

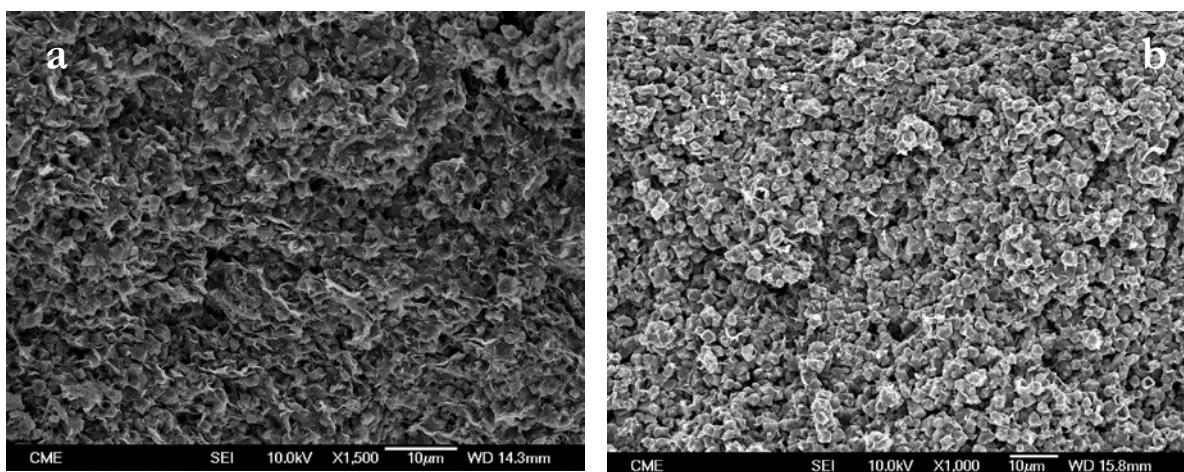


Figura.7.16 Aspecto general de a: filones en los que predomina la alunita aunque también contienen esmectita (muestra Ju607) y de b: filones de alunita de gran pureza (la muestra Nav46bis).

7.4.1 FILONES DE ESMECTITA DE GRAN PUREZA

Las muestras de esmectita de gran pureza (Fig.7.15a), están formadas por agregados laminares con orientación planar, en que las partículas se interconectan de forma que suele ser difícil distinguir los contactos entre ellas. Esta orientación en planos también es frecuente apreciarla en muestra de mano. Estas muestras corresponden a rellenos de planos de origen tectónico. Tienen aspecto foliado. Se trata de los planos asociados al movimiento de los bloques y se encuentran tanto en el granito alterado como en los materiales terciarios que recubren el yacimiento. Vrolijk y van der Pluijm, (1999), en un estudio sobre las arcillas de estrías de falla observaron microfabricas laminares similares a las que se han observado en estos filones del yacimiento. Los bordes de las partículas tienden a rizarse, presentando terminaciones alabeadas. En las imágenes de la Fig.7.17 y la Fig.7.18a se muestran detalles de las partículas laminares de esmectita agrupadas formando agregados laminares. En algunos casos es posible diferenciar contactos de tipo borde-cara y borde-borde, como se muestra en la microfotografía Fig.7.18a.

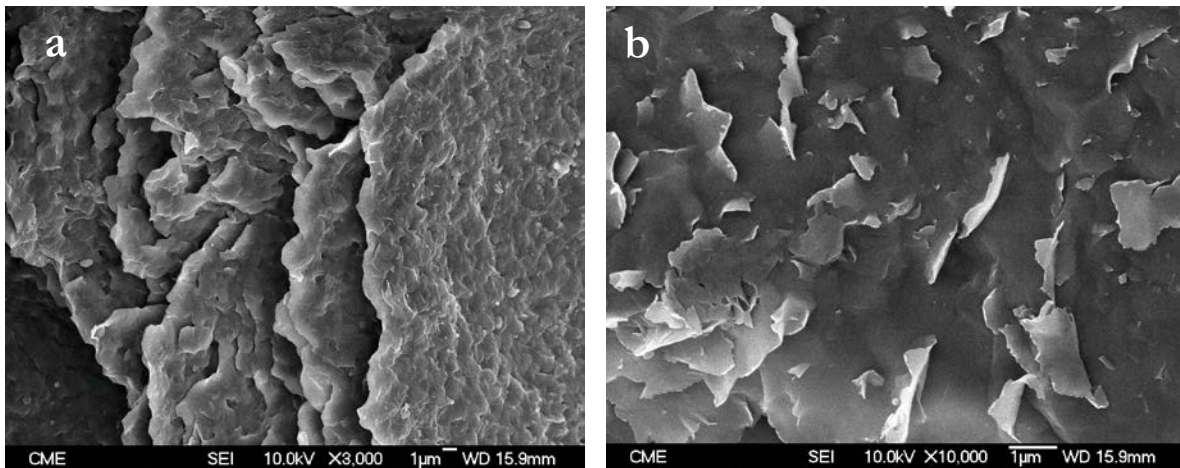


Figura.7.17 a: aspecto general de los filones de esmectita (muestra RdF17). b: detalle de la superficie de las capas que se observan en la imagen de la Fig.7.17a.

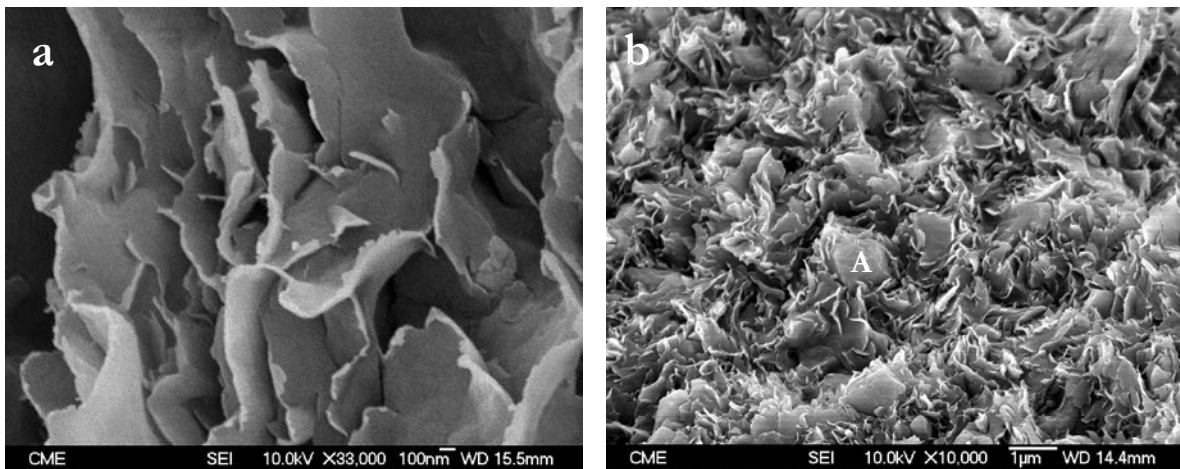


Figura.7.18 a: Detalle de los contactos entre las partículas laminares en filones de esmectita (muestra RdF17). b: aspecto general de filones de esmectita con impurezas de alunita (A) de tamaño micrométrico (Fig.7.18b).

7.4.2 FILONES DE ESMECTITA CON IMPUREZAS DE ALUNITA

Por el contrario, los filones de esmectita que contienen alunita no presentan orientación planar, o al menos no tan marcada como la de los filones de esmectita pura, sino que generalmente tienen un aspecto más masivo. Un ejemplo de ello se puede observar en la microfotografía Fig.7.15b. Sólo algunas veces las partículas de esmectita se orientan formando planos (Fig.7.19 y 20a). Las esmectitas presentan en general terminaciones fibrosas en punta de pincel (Fig.7.21). La formación de fibras en los bordes de partículas de naturaleza esmectítica surge del enrollamiento de los bordes de láminas extremadamente finas como resultado de la agregado borde-borde de las partículas (Vedeneeva y Tsukerman, 1957; citado por De Santiago, 1999).

Diseminados de forma homogénea, y englobados entre las partículas de esmectita, se encuentran cristales romboédricos de alunita (Fig.7.19, 20 y 18b). La alunita está ligeramente alterada, incluso en algunas zonas se pueden observar huecos en los que parece haberse disuelto por completo un cristal (Fig.7.20). Esto proporciona una textura mucho más abierta, debido a que la disolución aporta microporosidad a la muestra. En la Fig.7.21 se aprecia

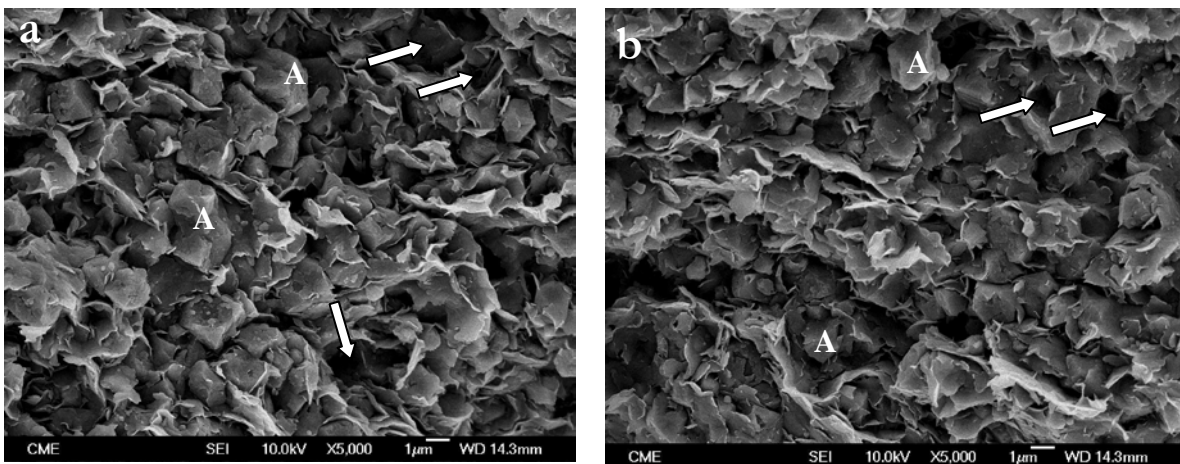


Figura.7.19 Textura de los filones de esmectita con impurezas de alunita (A). Las esmectita crecen con una cierta orientación según planos. Son frecuentes los moldes de cristales de alunita (flechas). Imágenes de la muestra Ju607.

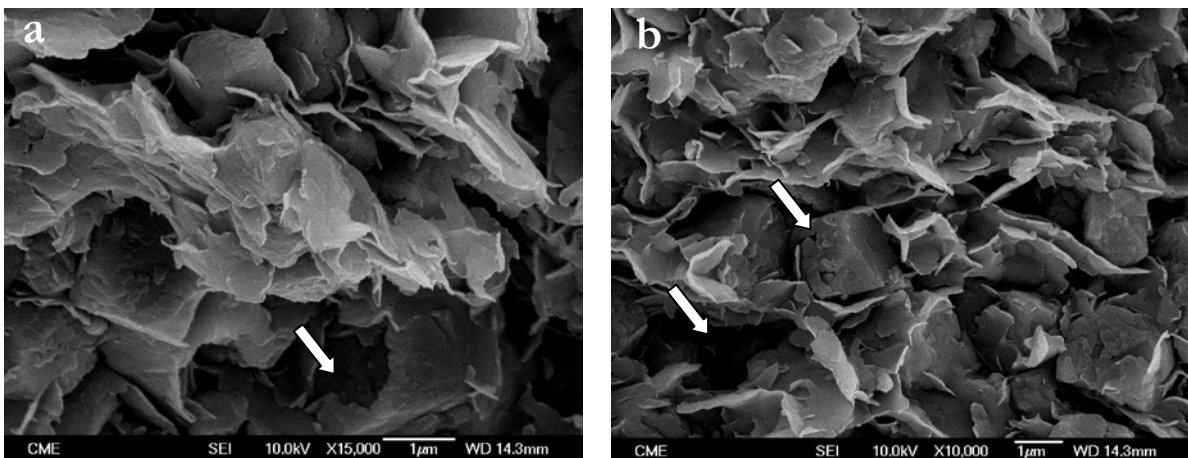


Figura.7.20 Muestra Ju607. a: Crecimiento de esmectita en planos. b: Detalle de cristales de alunita con evidencias de disolución (flechas) dando lugar a porosidad abierta.

claramente como las láminas de esmectita recubren los cristales de alunita, los cuales están parcialmente disueltos. Las esmectitas que lo recubren forman un molde manteniendo la forma del cristal de alunita.

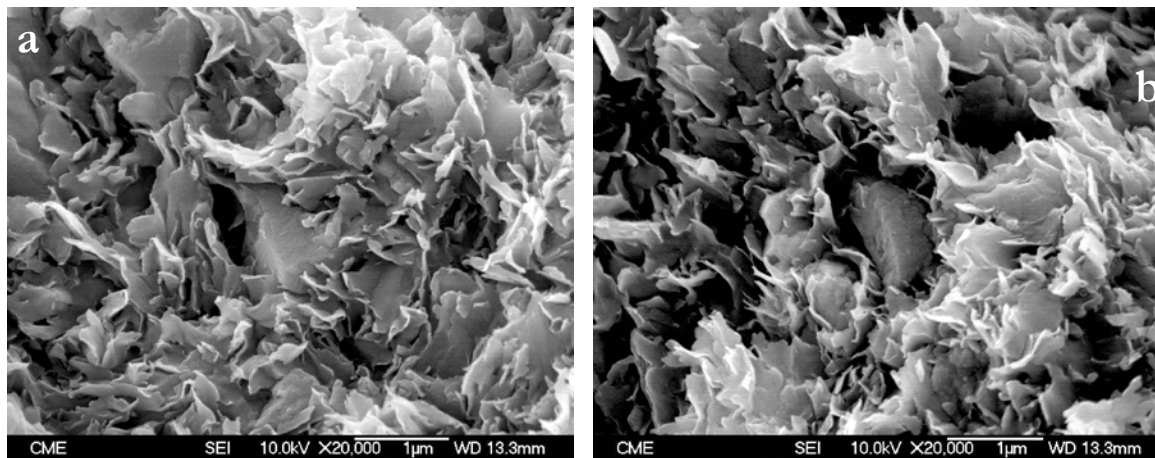


Figura.7.21 a: en el centro, cristal de alunita recubierto casi completamente por esmectitas. b: cristal de alunita con evidencias de disolución y recubierto por un agregado esmectítico. Ambas microfotografías corresponden a la muestra Nav12.

7.4.3 FILONES EN LOS QUE PREDOMINA LA ALUNITA CON ESMECTITA

En las microfotografías de las figuras. 7.16, 7.22a, 7.23a y 7.24a se puede observar, con diferentes aumentos, el aspecto general de las muestras de los filones en los que predomina la alunita con contenidos menores de esmectita. Los cristales de alunita son los más abundantes, y las esmectitas forman agregados que en ocasiones están orientados en planos.

La textura general de estos filones es diferente a la de las muestras de los filones anteriormente descritos, ya que los cristales que predominan no son laminares sino que son cristales granulares de alunita formando agregados granulares, y el porcentaje de partículas de esmectitas que se observa es muy inferior al de las muestras de filones descritos anteriormente. Los cristales de alunita tienen morfología euhédrica y un tamaño que oscila entre 1 y 3 μm aproximadamente. Han sufrido diferentes grados de alteración por disolución, en unos casos se observan únicamente marcas de disolución parcial en caras de los cristales, mientras que en otras ocasiones la disolución de la alunita es casi total, de forma que únicamente se observan los moldes (Fig.7.22a) donde antes había cristales de alunita que han sido disueltos por completo.

Sobre los cristales de alunita crecen partículas que en los bordes se rizan, incluso terminan en punta de pincel, es decir, envolviendo a los cristales de alunita crecen esmectitas (Fig.7.22 y 7.23). El porcentaje de esmectitas es muy bajo comparado con el de alunita en estos filones. En el detalle de la microfotografía 7.22 b se observa un cristal de alunita redondeado por la disolución y casi completamente recubierto de esmectitas.

En ocasiones este tipo de filones contiene también caolinita. En las imágenes de las Fig.7.24 y Fig.7.25 se muestran las relaciones texturales entre los tres minerales (alunita, esmectita y caolinita).

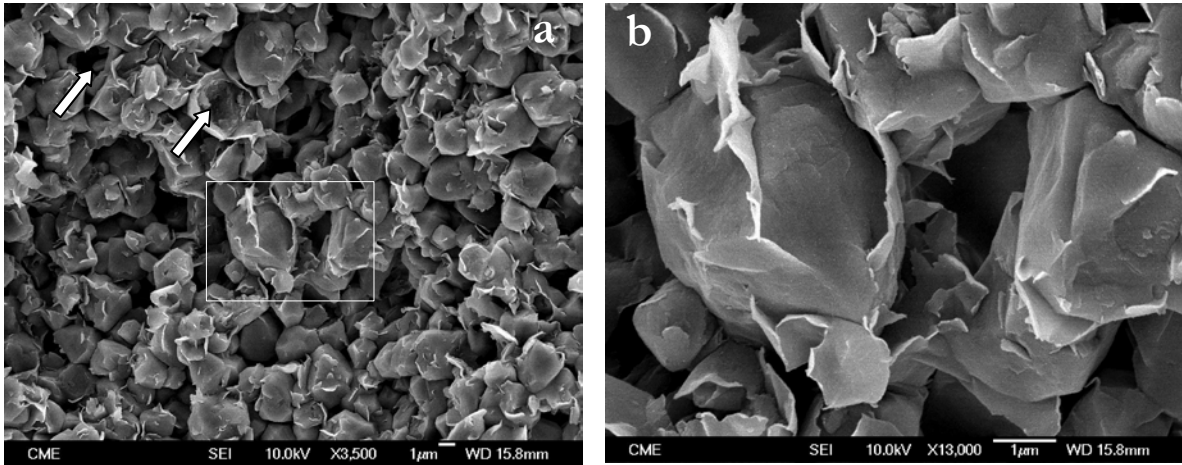


Figura.7.22 a: aspecto general de filones en los que predomina la alunita parcialmente disuelta (flechas). b: detalle de un cristal de alunita recubierto por esmectitas. Imágenes de la muestra Nav46bis.

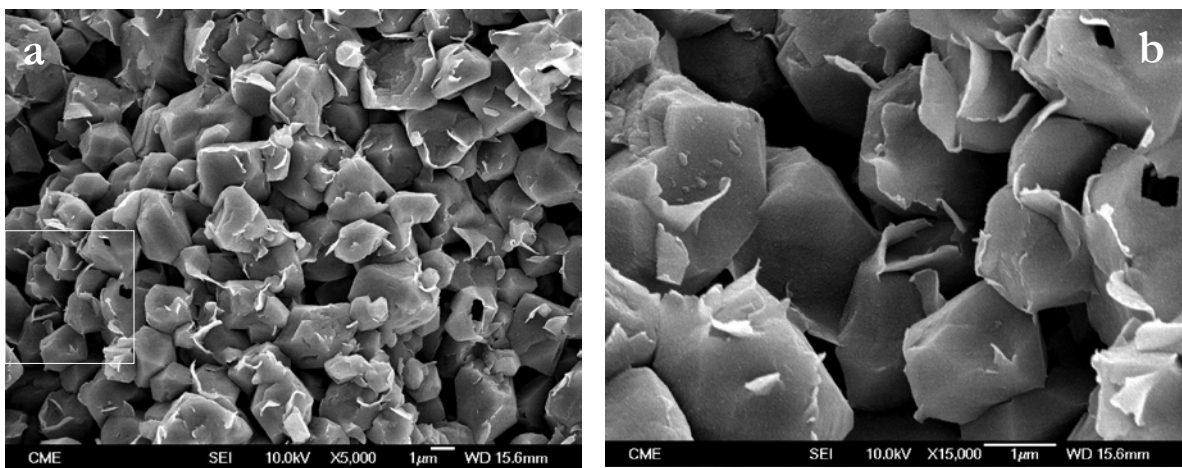


Figura.7.23 Aspecto general de filones en los que predomina la alunita (Fig.7.23a). Detalle de cristales de alunita sobre los que están creciendo la esmectita (Fig.7.23b). Las microfotografías corresponden a la muestra Nav46bis.

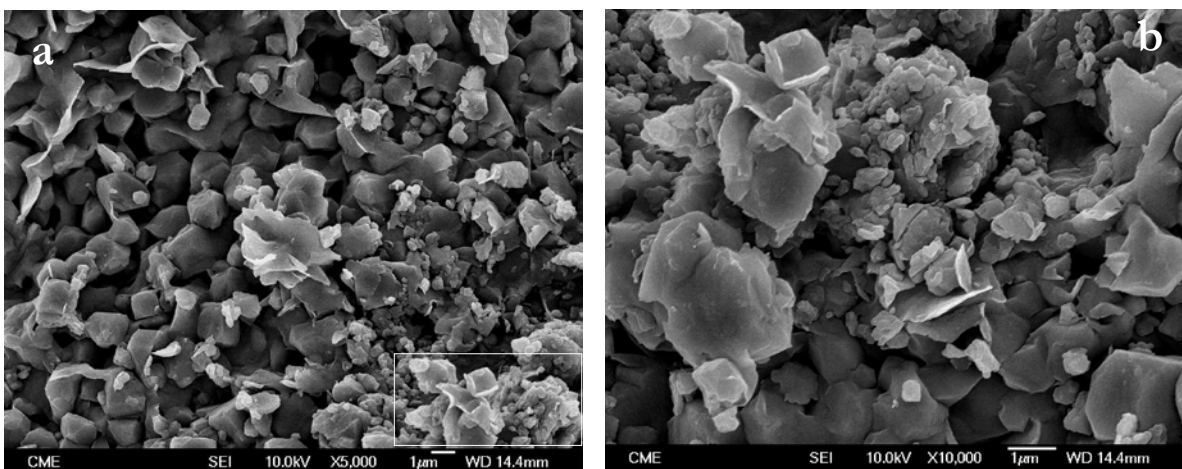


Figura.7.24 Detalle de relaciones texturales entre alunita, esmectita y caolinita, en la muestra Nav86.

La caolinita que aparece en este tipo de filones se encuentra con evidentes signos de alteración por disolución al igual que la alunita, se puede observar que en vez de aparecer cristales pseudohexagonales, la caolinita aparece en pequeñas láminas redondeadas. El tamaño de partícula de este mineral es mucho más pequeño que cuando aparece en filones de las ZAHO; cuando aparece en filones con alunita y esmectita apenas supera la media micra en contadas ocasiones. La imagen Fig.7.24a corresponde a una vista más general de una zona en la que aparecen los tres minerales, alunita, esmectita y caolinita. En el detalle de esta imagen Fig.7.24b, se puede comprobar cómo las partículas de caolinita están subredondeadas por la disolución y se disponen principalmente sobre los cristales de alunita.

De forma análoga en las Fig.7.25a y b se puede observar de nuevo cómo las partículas redondeadas de caolinita se disponen sobre cristales de alunita y llama especialmente la atención la disolución de este último mineral que incluso llega a ser total, de forma que lo que permanece es la envuelta de material esmectítico. También hay que resaltar que igual que algunos cristales de alunita están muy afectados por la disolución hay otros que se mantienen prácticamente inalterados como es el caso de los situados en la imagen más general justo en la parte baja izquierda de la figura 7.25a.

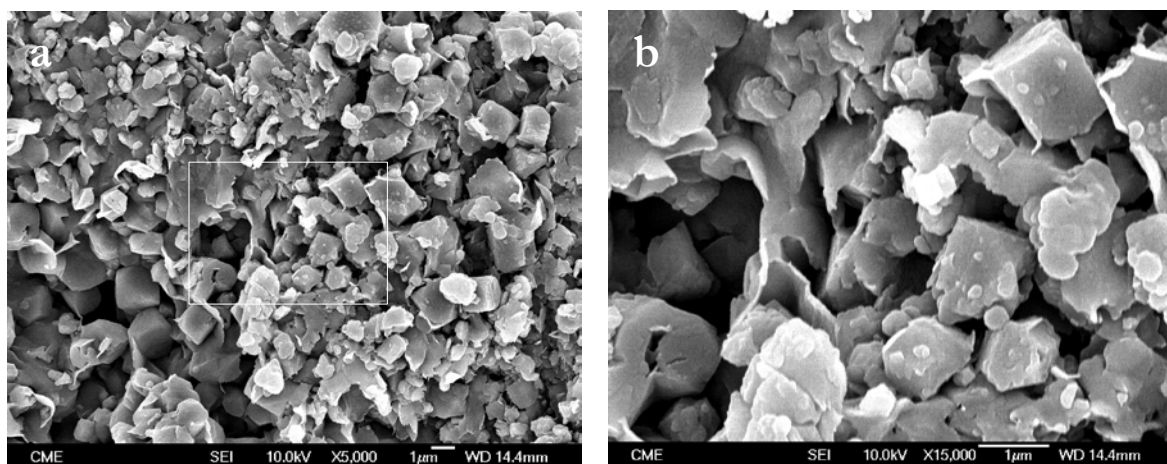


Figura.7.25 Muestra Nav86. a: Aspecto general de un filón compuesto principalmente por alunita con caolinita y esmectitas mostrando las relaciones texturales entre ellos. b: detalle de la anterior. En la zona de la derecha se observan pequeñas partículas de caolinita subredondeadas.

Las relaciones texturales entre estos tres minerales y la coexistencia de cristales de alunita y caolinita parcialmente disueltos recubiertos por esmectitas, parecen indicar que hay dos generaciones de minerales en estos filones. En la primera generación se formaron la alunita y la caolinita mientras que la esmectita pertenece a una etapa posterior. Esto explica la coexistencia de tres minerales que requieren diferentes condiciones de formación. Caolinita y alunita necesitan un ambiente ácido similar para formarse, mientras que la esmectita requiere pH más altos. Esto indicaría un cambio en la química de los fluidos generadores de los filones. Los primeros fluidos fueron ácidos, con un importante contenido en sulfatos, aluminio y elementos alcalinos (Na y K). Posteriormente cambiaron las condiciones y la naturaleza de los mismos, se hicieron más básicos de modo que la alunita y la caolinita se volvieron inestables y comenzaron a disolverse dando paso a la formación de las esmectitas.

7.4.4 FILONES DE ALUNITA DE GRAN PUREZA.

El aspecto general de estos filones cuya composición es casi exclusivamente alunita se muestra en las Fig.7.16, Fig.7.26 y 27. Se pueden observar cristales euhédricos con un tamaño que oscila entre 1 y 2 μm . aproximadamente dando lugar a una textura en agregados granulares. Al igual que en los casos anteriores es frecuente encontrar signos de disolución de la alunita como los mostrados en las imágenes de la Fig.7.27. En la microfotografía Fig.7.27a se pueden observar dos moldes de cristales de alunita que han sido disueltos completamente. Estos moldes tienen terminaciones rizadas lo que hace suponer la neoformación de esmectita en un proceso posterior.

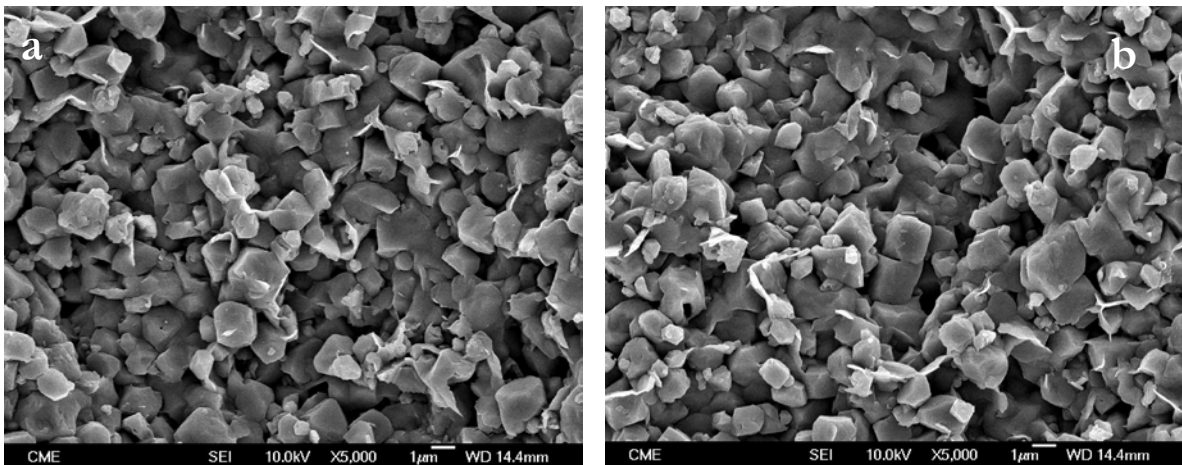


Figura.7.26 Aspecto general de filones de alunita. Las imágenes corresponden a la muestra Nav86.

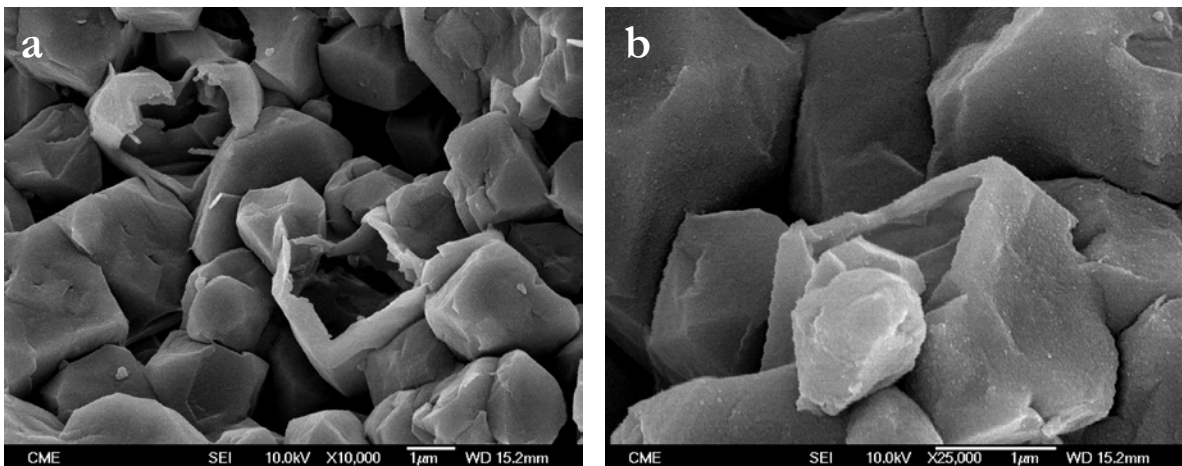


Figura.7.27 Detalle de cristales de alunita con evidencias de disolución de la muestra Nav46bis.

En general, en los filones de esmectita predominan las texturas formando láminas que proporciona el aspecto foliado a la muestra visible a diferentes escalas. En los filones que hay esmectita y alunita, la primera envuelve los cristales de alunita que, con frecuencia, se encuentra parcialmente disuelta, e incluso se pueden observar huecos como consecuencia de la disolución total de cristales de alunita. Cuando además de esmectita y alunita hay caolinita esta también se encuentra parcialmente disuelta con morfologías planares subredondeadas sobre cristales de alunita.

7.5 MICROTEXTURA DEL GRANITO FRESCO DEL BORDE OESTE DEL YACIMIENTO

También se ha estudiado mediante MEB la muestra de granito fresco de un afloramiento próximo a la planta de tratamiento situada en el mismo yacimiento de Tamame de Sayago. Su aspecto general se puede observar en la imagen Fig.7.28a. Como puede verse tiene aspecto de agregado masivo en el que se diferencian granos de cuarzo y feldespato. El cuarzo está ligeramente fracturado pero sin signos claros de alteración (Fig.7.28b), sin embargo los granos de feldespato muestran evidentes signos de disolución, según direcciones cristalográficas. (Fig 7.28a y Fig. 7.29)

Las micas igualmente están muy alteradas (Fig.7.30). Están fracturadas y muy exfoliadas. A favor de los planos de exfoliación crecen otros filosilicatos.

En general, mediante la MEB se puede comprobar que este granito, aparentemente fresco a escala afloramiento y en muestra de mano, presenta evidencias de una alteración incipiente.

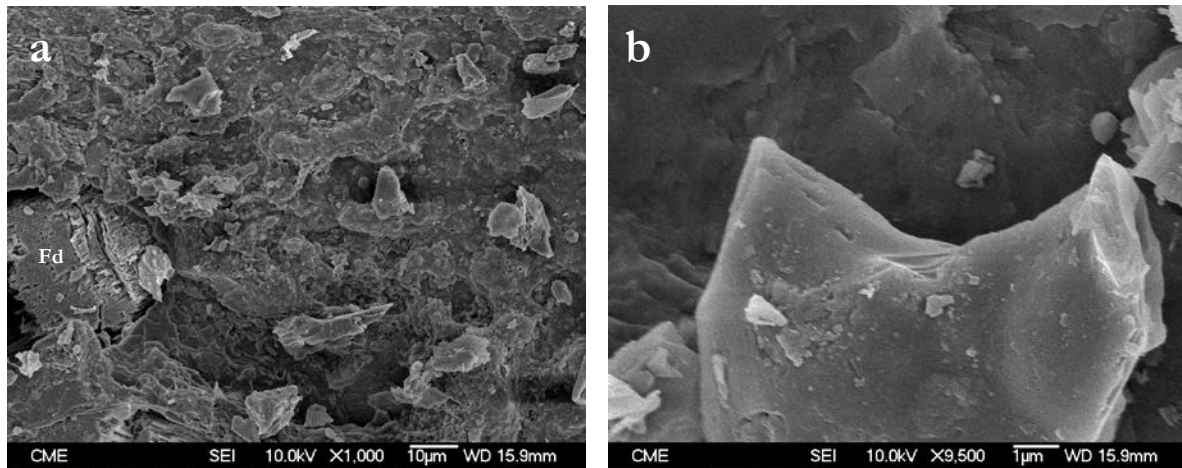


Figura.7.28 a: aspecto general del granito próximo a la planta de tratamiento del yacimiento. b: detalle de un grano de cuarzo de esta muestra. Fd = feldespato.

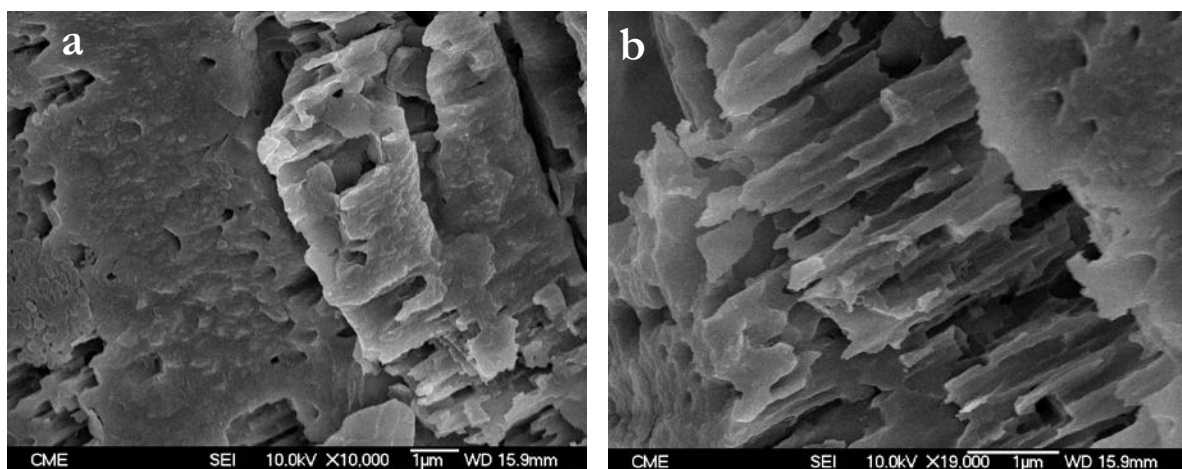


Figura.7.29 Detalles del feldespato de la Fig.7.28a parcialmente disuelto.

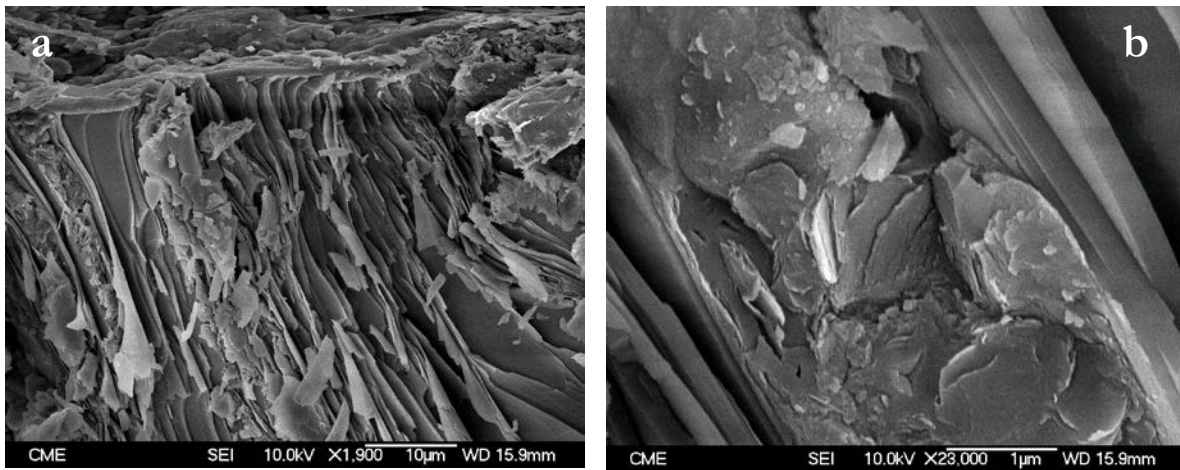


Figura.7.30 Aspecto de detalle a diferentes escalas de las micas del granito que aflora próximo a la planta de tratamiento.

8. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE DETALLE

A lo largo de este capítulo se hará una caracterización mineralógica de detalle de muestras representativas de los distintos materiales procedentes del Yacimiento de Tamame de Sayago.

El capítulo se ha estructurado en función de las técnicas empleadas para efectuar esta caracterización: microscopía electrónica de transmisión, análisis térmicos, espectroscopía de infrarrojos, microsonda electrónica y microdifracción con radiación sincrotrón.

Las muestras estudiadas mediante MET corresponden en todos los casos, al igual que en los apartados anteriores, a los distintos tipos de roca estudiados: granitos caolinitizados y bentonitizados procedentes de ZAHO y ZAHE, respectivamente, materiales terciarios, filones y nódulos. Estos últimos se han subdividido en dos grupos teniendo en cuenta si se proceden de zonas de alteración homogénea y heterogénea.

Mediante microscopía electrónica de transmisión se han analizado principalmente los minerales arcillosos, es decir caolinita y esmectita, mientras que los análisis térmicos e infrarrojos se han empleado para analizar tanto los filosilicatos como los minerales del grupo de la alunita. Los estudios de microsonda electrónica y microdifracción con radiación sincrotrón se han centrado en los minerales del grupo de la alunita.

8.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).

El principal objetivo ha sido el estudio cristaloquímico de detalle de los distintos minerales, principalmente caolinita y esmectitas. Con el objeto de poder calcular la fórmula estructural de los minerales arcillosos del yacimiento se han realizado numerosos análisis químicos puntuales sobre partículas aisladas de diferentes tipos de muestras. Así, se han estudiado 15 muestras de las que se han obtenido un total de 310 análisis puntuales. Las muestras corresponden a los diferentes grupos diferenciados anteriormente, 6 son de granitos alterados, 2 de ellos proceden de la zona de alteración homogénea (ZAHO) y los otros 4 de la de alteración heterogénea (ZAHE), otras 8 muestras proceden de filones, la mitad de ZAHO y la otra mitad de ZAHE y, por último, se ha analizado un producto comercial que corresponde a materiales terciarios de composición bentonítica. Los resultados obtenidos de todos los análisis realizados en forma de óxidos se presentan en el Anexo 9. En el Anexo 10 se incluyen las fórmulas estructurales calculadas en base a 14 ó 22 oxígenos, según se ajusten a caolinita o filosilicatos 2:1 respectivamente.

8.1.1 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS GRANITOS DE LAS ZONAS DE ALTERACIÓN HOMOGÉNEA (ZAHO).

Las muestras estudiadas que pertenecen a este grupo son la Nav4 y Nav33 de las que se han realizado un total de 32 análisis puntuales.

8.1.1.1 Nav 4

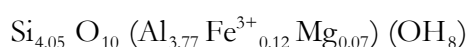
En esta muestra el mineral mayoritario es la caolinita, como indican los resultados de DRX: 63% caolinita, 18% cuarzo, 10% esmectita, 8% mica y 1% feldespatos. Se han hecho 15

análisis puntuales, que indican una composición muy constante ya que no hay grandes diferencias entre ellos, como se puede comprobar en la Tabla.8.1, donde se recoge la composición media y su desviación estándar.

Tabla.8.1 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra Nav4.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	54.32	42.90	2.14	0.61	-	-	0.05	-
Desv. Tip.	0.99	0.91	1.24	0.33	-	-	0.13	-

Todos los análisis corresponden a partículas de caolinita y sus fórmulas estructurales, calculadas para 14 oxígenos, se muestran en los Anexos 9 y 10. La fórmula estructural correspondiente a la composición media es:



Se puede observar que la fórmula estructural de esta caolinita tiene un ligero exceso de Si y Fe. De acuerdo con Newman y Brown, (1987) es raro que los caolines contengan cantidades apreciables de otros elementos que no sean Si, Al y Fe, aunque en este caso vemos que contienen pequeñas proporciones de Mg sustituyendo al Al en su capa octaédrica y una cantidad relativamente elevada de Fe³⁺.

8.1.1.2 Nav 33

La composición mineralógica de esta muestra a partir de los resultados de DRX es: 52% caolinita, 25% cuarzo, 11% mica, 7% esmectita, 2% alunita y 2% feldespatos. Se han realizado un total de 17 análisis puntuales. Los resultados en forma de óxidos se incluyen en el Anexo 9. En ellas se puede observar que la composición de las partículas analizadas no es tan homogénea como en la muestra Nav4. Así, 10 de los análisis se han ajustado como caolinitas, 4 como esmectitas y 3 como illitas de alta carga. Las composiciones medias en óxidos por mineral, junto con su desviación estándar, se muestran en la Tabla.8.2.

Las caolinitas de esta muestra también tienen un exceso de sílice, superior al observado en la muestra Nav4. El contenido en Fe³⁺ también es ligeramente superior y presentan cationes de cambio aunque en bajas proporciones. También cabe destacar que el análisis 6 de esta muestra (Anexo 10) tiene Ti_{0.03} en la capa octaédrica. Como puede apreciarse en la Fig.8.1a, las caolinitas presentan, generalmente, morfologías hexagonales y tamaños que

Tabla.8.2 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales según minerales de la muestra Nav33.

Mineral	Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CAOLINITA	Media	54.79	41.53	2.83	0.24	0.31	0.05	0.21	0.05
	Desv. Tip.	0.97	1.01	0.94	0.27	0.14	0.11	0.18	0.15
ESMECTITA	Media	57.74	36.38	3.04	0.92	0.90	-	1.02	-
	Desv. Tip.	3.04	5.50	0.72	1.84	0.46	-	0.73	-
ILLITA	Media	49.19	37.00	1.88	0.67	0.10	0.42	10.50	0.24
	Desv. Tip.	0.88	0.87	0.01	0.25	0.18	0.23	0.64	0.26

oscilan entre aproximadamente 1 μm y 200 nm. Estas partículas de caolinita, (análisis 12 de la muestra Nav33) tienen exceso de Si.

La fórmula estructural media de las esmectitas corresponde a una beidellita, ya que es un filosilicato 2:1 dioctaédrico con una carga laminar de 0.7 para 22 oxígenos y el origen de la carga es tetraédrico. Como se produce un exceso de carga octaédrica todo el Mg se ha colocado en la interlámina, como ya han hecho anteriormente otros autores como Nagasawa y Ohkochi (1988) o Pérez del Villar et al., (2003), no obstante la posible existencia de Mg interlamina se ha comprobado en el estudio de la capacidad de cambio de cationes incluido en el capítulo de “propiedades de aplicación”. En la Fig.8.1b se puede observar una terminación en *punta de pincel* de una esmectita con exceso de cationes octaédricos (análisis 10 y 11 de la muestra Nav33) formada, probablemente, a partir de caolinitas. La composición de estas esmectitas, con una relación Si/cationes octaédricos intermedia entre caolinitas y esmectitas apoya la observación anteriormente mencionada y la posible relación genética entre ambos minerales.

Las fórmulas estructurales de las illitas se caracterizan, por ser de alta carga y como es lógico, por tener la mayor parte de esta carga de origen tetraédrico. Atendiendo a la carga de la lámina de la fórmula estructural media, -1.82 y según la clasificación propuesta por Guggenheim et al., (2006), corresponde a micas verdaderas, ya que el porcentaje de la carga tetraédrica siempre es superior al 94% y el contenido de K es superior a 1.50 p.f.u. para 22 oxígenos. Pero teniendo en cuenta el tamaño y el grado de alteración de las partículas analizadas corresponderían a illitas de alta carga (Fig.8.2, corresponde a los análisis 7 y 9 de la muestra Nav33). En esta imagen se puede apreciar una partícula muy alterada como demuestra el aspecto “picoteado” de su superficie. Además al observar los agregados orientados de la fracción $< 2 \mu\text{m}$ de este tipo de muestras, se puede comprobar que presenta una reflexión a aproximadamente 10 Å correspondiente a illitas (ya que únicamente está presente la fracción $< 2 \mu\text{m}$).

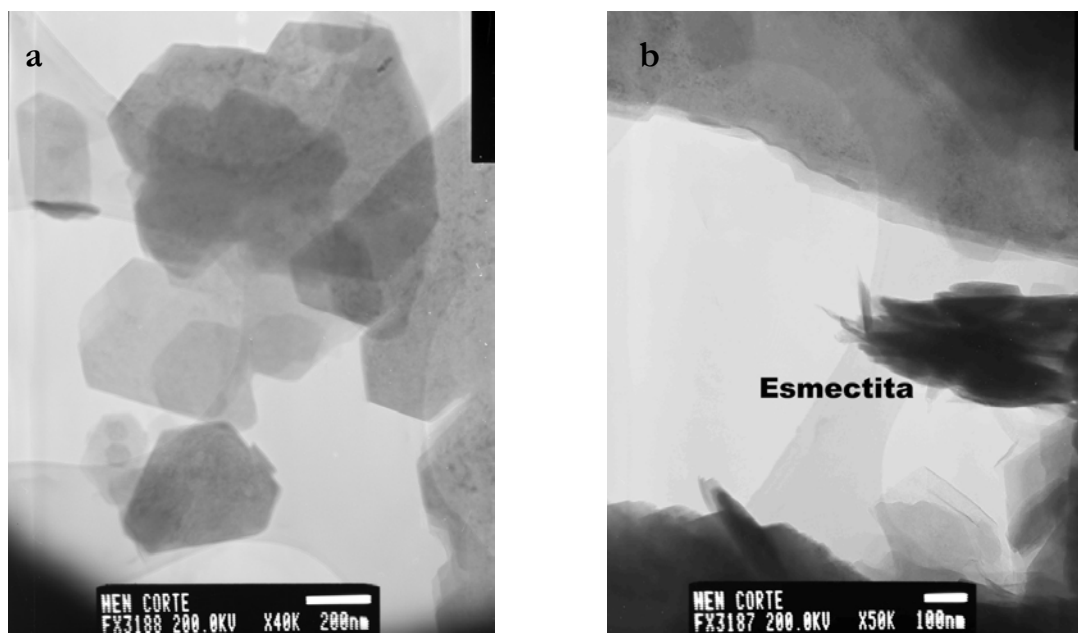


Figura.8.1 a. Aspecto general de diferentes partículas de caolinita. **b.** detalle de partículas de esmectita creciendo sobre caolinita.

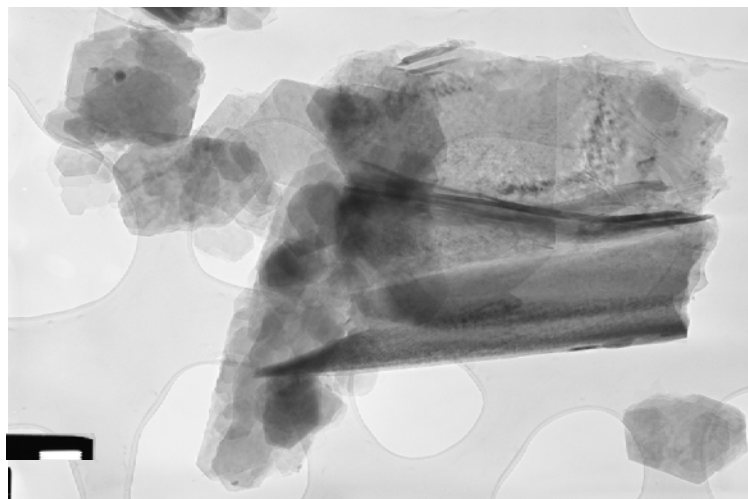
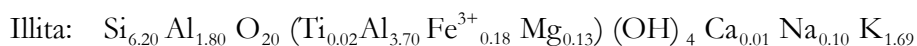
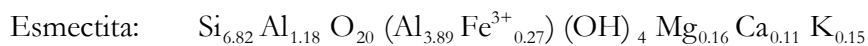
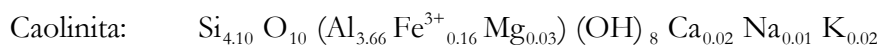


Figura.8.2 Detalle del aspecto moteado que presentan las micas de los granitos de las ZAHO.

Las formulas estructurales calculadas a partir de las medias de los porcentajes en óxidos de estos minerales se muestran a continuación:



Los resultados de los análisis de las muestras, de los granitos alterados de la ZAHO, se han proyectado en diagramas triangulares teniendo en cuenta diferentes elementos o grupos de elementos. Fragmentos de estos triángulos se pueden observar en las Fig.8.3 y 8.4. En estos gráficos también están proyectadas las composiciones ideales de diferentes minerales como caolinita, beidellita y montmorillonita. Puesto que las esmectitas pueden presentar una gran variabilidad composicional ideal dependiendo de la carga de la lámina y del catión interlaminares los términos teóricos están calculados con diferentes cationes interlaminares y considerando los extremos de alta y baja carga (0.4 y 1.2 p.c.u.).

En los gráficos de la Fig.8.3, cuyos vértices de los triángulos son: en un caso $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, y en otro $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, los análisis se proyectan muy próximos sólo se separa uno correspondiente a un beidellita. Sin embargo, en la Fig.8.4, al tenerse en cuenta los cationes interlaminares los análisis correspondientes a las micas se separan de la nube de puntos. En menor medida sucede lo mismo con algunos de los análisis de beidellita. El análisis teórico más próximo a los análisis de las micas es la beidellita de alta carga.

En estos diagramas se puede comprobar que la composición química de las caolinitas con exceso de sílice y las beidellitas con exceso de cationes octaédricos no difieren mucho, lo que complica considerablemente el cálculo de las formulas estructurales ya que resulta difícil establecer el límite. Además de aceptar el mejor ajuste, como es lógico, para establecer un límite entre la caolinita y la beidellita, se ha considerado el contenido de cationes de cambio como criterio de clasificación, ya que la caolinita no debería tenerlos por ser la lámina

eléctricamente neutra. Con una ocupación inferior 0.08 p.f.u. de cationes de cambio se ha considerado caolinita. La semejanza composicional puesta de manifiesto por la existencia de composiciones intermedias entre esmectitas, caolinitas e illitas, indica una probable relación genética entre ambas. Apoyando esta idea, en la imagen de la Fig.8.5, a pesar de tratarse de muestras preparadas por depósito en rejilla, las relaciones entre las partículas parecen indicar que la esmectita se forma a partir de las partículas de caolinita, creciendo en sus bordes. En esta imagen (Fig.8.5) se ven las típicas partículas hexagonales de caolinita (análisis 1 y 2 de la muestra Nav33), junto a otra partícula más irregular y enrollada sobre sí misma, correspondiente a una esmectita con exceso de cationes octaédricos, como ha podido comprobarse mediante análisis puntual (análisis 3 de la muestra Nav33). La composición de estas esmectitas, con una relación Si/cationes octaédricos intermedia entre caolinitas y esmectitas apoya la observación anteriormente mencionada y la posible relación genética entre ambos minerales.

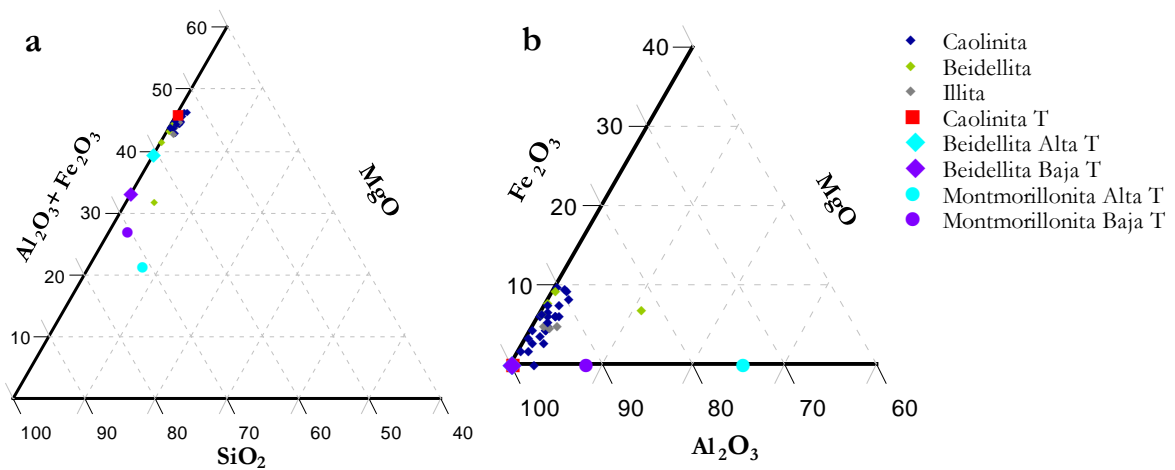


Figura.8.3 Proyección de los análisis puntuales de los granitos de la ZAHO y algunas composiciones teóricas (marcadas en la leyenda con una T).

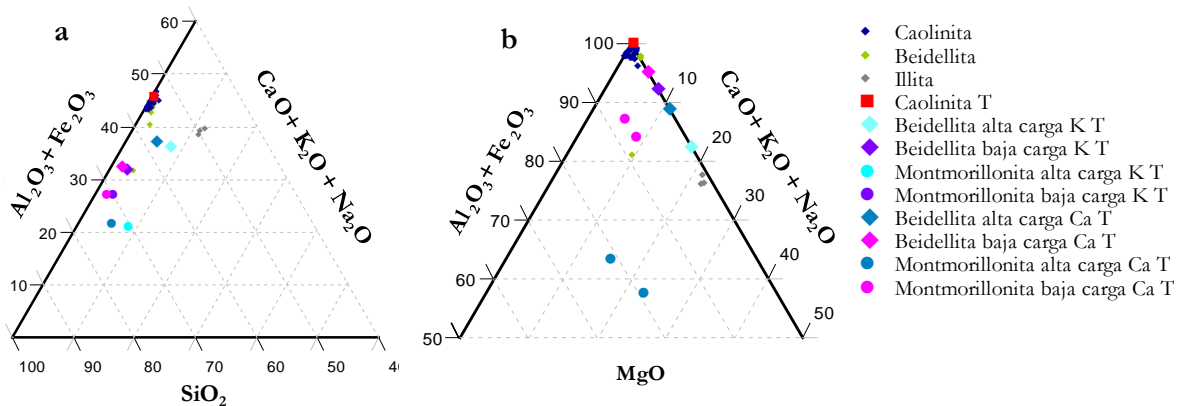


Figura.8.4 Proyección de los análisis puntuales de los granitos de la ZAHO y algunas composiciones teóricas (marcadas en la leyenda con una T).

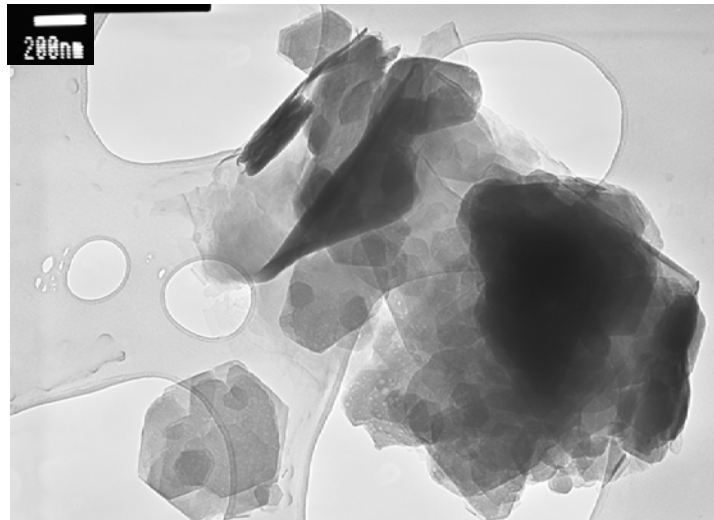


Figura.8.5 Morfologías hexagonales características de las caolinitas y una partícula enrollada de esmectita creciendo sobre ellas.

A modo de resumen se puede decir que las caolinitas de las zonas de alteración homogénea presentan generalmente exceso de Si e importantes contenidos de Fe octaédrico, junto con pequeñas cantidades de cationes de cambio. Esto puede ser debido a:

- la presencia de sílice adsorbida
- existencia de interestratificados caolinita-esmectita
- análisis de mezcla de caolinita y esmectita.

Del mismo modo las esmectitas tienen como características principales el bajo contenido en Si, se trata de beidellitas de alta carga, y, frecuentemente presentan exceso de cationes octaédricos.

Teniendo en cuenta la composición química, en óxidos, de las partículas analizadas, se comprueba que existe una variación continua entre los dos tipos de minerales, indicando la posible relación genética entre ambos.

8.1.2 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS GRANITOS DE LAS ZONAS DE ALTERACIÓN HETEROGÉNEA (ZAHE).

Las muestras estudiadas que pertenecen a este grupo son Nav5, Nav6, M4 y M5. Se han obtenido un total de 95 análisis puntuales.

8.1.2.1 Nav 5

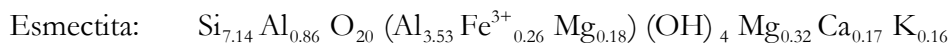
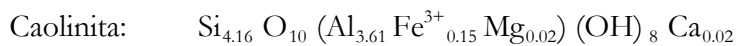
La composición mineralógica de esta muestra es: 44% esmectita, 26% caolinita, 15% cuarzo, 9% alunita, 4% micas y 3% feldespatos. De esta muestra se han obtenido 17 análisis puntuales, 14 de los ellos corresponden a filosilicatos; 11 se han ajustado como esmectitas y 3 como caolinitas. Las composiciones medias en porcentaje de óxidos en función del tipo de

mineral se encuentran en la Tabla.8.3. Tres análisis no se han ajustado por tener importantes contenidos en Cl, en P, Pb y Ba y en Fe, respectivamente. Son los números 3, 6 y 12.

Tabla.8.3 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales según minerales de la muestra Nav5.

Mineral	Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CAOLINITA	Media	55.79	41.10	2.70	0.19	0.19	-	0.03	-
	Desv. Tip.	1.39	1.21	0.16	0.33	0.16	-	0.05	-
ESMECTITA	Media	60.32	31.50	2.97	2.80	1.31	-	1.09	-
	Desv. Tip.	3.59	4.63	1.95	1.10	0.45	-	0.62	-

Las formulas estructurales calculadas a partir de las medias de los porcentajes en óxidos de la caolinita y la esmectita son:



Los tres análisis correspondientes a caolinitas son muy similares entre sí. El exceso de sílice que presenta este mineral es mayor que en las de muestras anteriores. De nuevo son ricas en Fe y, del mismo modo que en la muestra Nav33, tienen una pequeña sustitución de Al por Mg en la capa octaédrica.

Una característica destacable de las esmectitas de esta muestra es que tienen Mg en la interlámina junto con Ca y K. El cálculo de la cantidad de Mg propuesto en la capa octaédrica y en la interlámina se ha llevado a cabo situando en la capa octaédrica la cantidad necesaria para que la carga fuese +12, y el resto en la interlámina. En la Fig.8.6 se puede observar el aspecto general de las partículas de esta muestra, cuyos análisis corresponden a beidellitas.



Figura.8.6 Aspecto general de la esmectitas, clasificadas como beidellitas, de la muestra Nav5.

La formula estructural media de las esmectitas corresponde a una beidellita, ya que la carga de la lámina la aporta principalmente la capa tetraédrica, según la clasificación de las esmectitas aluminicas propuesta por Newman y Brown (1987), sin embargo según la

clasificación propuesta por Emmerich et al., (2009) correspondería a una beidellita montmorillonita ya que el porcentaje de carga tetraédrica es superior al 50 % pero inferior al 91 %.

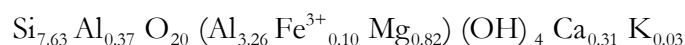
8.1.2.2 Nav 6

La composición mineralógica de esta muestra es: 77% esmectita, 19% cuarzo y 4% micas. De esta muestra se han obtenido 29 análisis puntuales y todos ellos se han ajustado como esmectitas. La composición media en porcentaje de óxidos se facilita en la Tabla.8.4.

Tabla.8.4 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra Nav6.

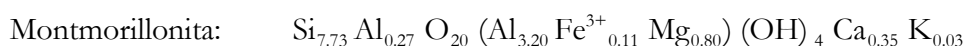
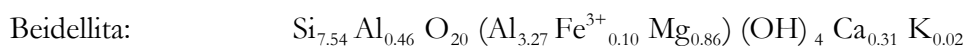
Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	65.15	26.32	1.12	4.72	2.50	-	0.17	-
Desv. Tip.	1.92	1.75	0.72	0.92	0.90	-	0.25	-

La fórmula estructural calculada a partir de estos porcentajes medios de óxidos (Tabla.8.4) es la siguiente:



La fórmula media corresponde a una beidellita cálcica. No obstante, estos análisis presentan una apreciable dispersión ya que de los 29 análisis 18 corresponden a beidellitas cálcicas de baja carga y en otros 10 la carga procede principalmente de la capa octaédrica, siendo, por tanto, montmorillonitas. Según la clasificación de esmectitas alumínicas de Newman y Brown (1987) la mayor parte son beidellitas aunque también hay montmorillonitas casi todas de tipo Wyoming, aunque el análisis 13 y 28 corresponden a tipo Tatatila (ya que la carga total de la lámina es superior a 0.86) y el análisis número 14 es de tipo Otay debido a que el porcentaje de carga tetraédrica no alcanza el 2%. Esto nos está indicando que hay toda una serie completa, desde beidellitas con el 100% de la carga tetraédrica hasta montmorillonitas con el 99% de la carga octaédrica.

Se ha calculado la fórmula estructural media de las beidellitas y montmorillonitas de esta muestra por separado:



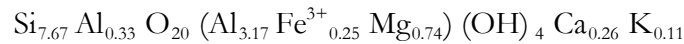
8.1.2.3 M4

La composición mineralógica de esta muestra es: 87% esmectita y 13% cuarzo. En esta muestra se han obtenido 29 análisis puntuales todos ellos de esmectitas. La composición media en porcentaje de óxidos se encuentra en la Tabla.8.5.

Tabla.8.5 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra M4.

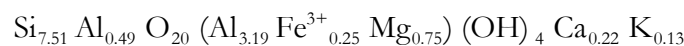
Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	65.06	25.17	2.77	4.24	2.04	-	0.71	-
Desv. Tip.	2.82	2.31	1.23	0.94	0.57	-	0.57	-

La fórmula estructural calculada a partir de estos porcentajes medios de óxidos (Tabla.8.5), corresponde a una beidellita:

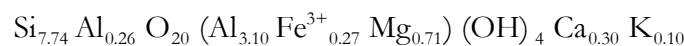


De los 29 análisis puntuales de esmectita de esta muestra 14 corresponden a términos de beidellita, 13 a montmorillonita y hay 2 que posiblemente tenga sílice absorbida ya que presentan exceso de Si.

Las beidellitas tienen una carga tetraédrica muy variable ya que oscilan entre el 100% y el 53% (éstas últimas estaría próximas a las montmorillonitas), no obstante la media es del 83% de carga tetraédrica, y son predominantemente cálcicas. La fórmula estructural media de las beidellitas de esta muestra es:



La carga tetraédrica de las montmorillonitas calculadas oscila entre el 8 y el 48%, y la media es de 36%. Según la clasificación de Newman y Brown (1987) 11 de ellas son de tipo Wyoming, una es de tipo Tatatila y otra de tipo Otay. La fórmula estructural media de las montmorillonitas es predominantemente cálcica y corresponde al tipo Wyoming, es la siguiente:



Aunque estos sean los términos medios de estos dos tipos de esmectita conviene recordar que en los análisis se pueden encontrar tanto esmectitas con el 100% de la carga de origen tetraédrico como esmectitas con un 92% de la carga octaédrica, esto indica que las esmectitas de esta muestra abarcan los términos de la serie montmorillonita-beidellita casi por completo.

8.1.2.4 M5

La composición mineralógica de esta muestra es: 69% esmectita, 28% caolinita y 3% cuarzo. De esta muestra se han obtenido 20 análisis puntuales y todos ellos corresponden a esmectitas. La composición media en porcentaje de óxidos se facilita en la Tabla.8.6. Hay que destacar que, con respecto de las muestras anteriores, el contenido en SiO₂ y en MgO es mayor, descendiendo por tanto los contenidos en óxidos de los otros elementos.

Tabla.8.6 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra M5.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	67.00	23.89	1.20	5.69	1.82	0.07	0.33	-
Desv. Tip.	2.21	2.78	0.56	1.20	0.55	0.30	0.34	-

Como es lógico, estas variaciones en los porcentajes en los contenidos medios de los óxidos implican variaciones similares en la fórmula estructural media calculada a partir de ellos que corresponde, en este caso, a una montmorillonita cálcica de baja carga de tipo Wyoming.



El aumento de Si se debe a que hay 4 análisis (3, 8, 13 y 15) con exceso de este elemento posiblemente debido a la presencia de sílice absorbida como ya se ha observado anteriormente en algunos análisis. Del resto de análisis, 10 corresponden a montmorillonitas y 6 a beidellitas.

La fórmula estructural media de las beidellitas es:



Se trataría de beidellitas de baja carga. El porcentaje de carga tetraédrica de esta fórmula estructural media es del 100%. En el ajuste de esta fórmula estructural, como en los casos anteriores en los que situando al Mg como catión octaédrico, se obtiene exceso de carga octaédrica, se ha situado Mg en la interlámina. La cantidad de Mg interlaminar no puede ser conocida a partir del dato del análisis y se ha calculado considerando que la carga de la capa octaédrica es +12. Evidentemente existen muchas posibilidades de que exista déficit de carga en la capa octaédrica y, consecuentemente, la carga de la lámina sea mayor. En ese caso se trataría de términos más intermedios en la serie beidellita-montmorillonita. Al igual que en las muestras anteriores de los granitos de las ZAHE, la M5 presenta la mayor parte de los términos en la serie beidellita-montmorillonita.

Los análisis puntuales realizados a montmorillonitas son de diferentes tipos según la clasificación de Newman y Brown (1987) ya que hay 4 de tipo Otay, 3 de tipo Tatatila y 3 Wyoming. La fórmula estructural media de las montmorillonitas corresponde al tipo Wyoming y es la siguiente:



Las proyecciones de los análisis puntuales de todas las muestras de granitos de la ZAHE, se muestran en los diagramas triangulares de las Fig.8.7 y 8.8. En el diagrama de la Fig.8.7a se observa que todos los análisis se proyectan de forma continua desde la composición teórica de la caolinita hasta la teórica de la motmorillonita de alta carga. Corresponden tanto a caolinitas como beidellitas y montmorillonitas, con todas las posibles composiciones intermedias entre ellos. En general las proyecciones de los análisis se aproximan más a las montmorillonitas ideales porque en el cálculo teórico de estos minerales si se han tenido en cuenta porcentajes de Mg, mientras que en las beidellitas ideales, como se ha considerado toda la carga de origen tetraédrico no se introduce este elemento para su cálculo. Otra razón por la que los análisis no se proyectan sobre las beidellitas es que los análisis en los que el 100% de la carga es tetraédrica, y por tanto deberían solaparse con las composiciones teóricas, suelen presentar un exceso de cationes octaédricos (Al y Fe) que desplazan las proyecciones hacia estos vértices. Las beidellitas con 100% de carga tetraédrica, es decir, con poca Si, y exceso de cationes octaédricos, presentan composiciones intermedias entre caolinita y beidellita como ya se vio en las muestras correspondientes a granitos de ZAHO.

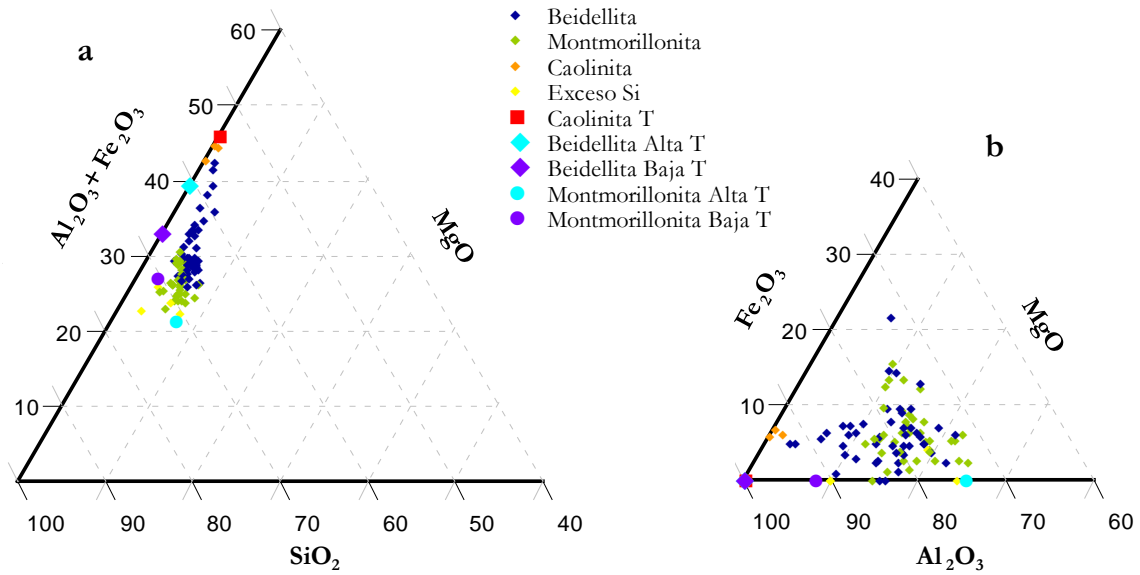


Figura.8.7 Proyección de los análisis puntuales de los granitos de la ZAHE y algunas composiciones teóricas (las que en la leyenda están marcadas con una T).

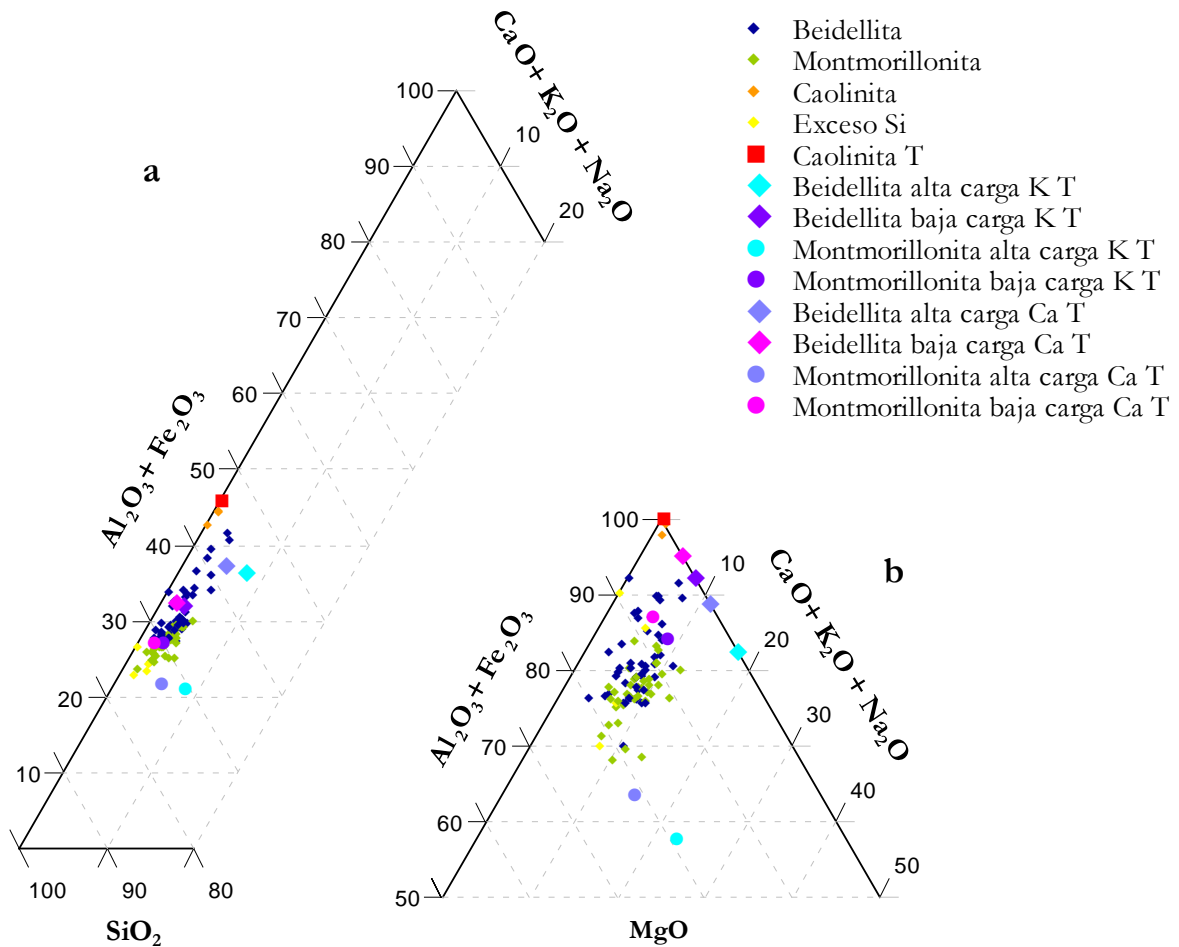


Figura.8.8 Proyección de los análisis puntuales de los granitos de la ZAHE y algunas composiciones teóricas (marcadas en la leyenda con una T).

Otra característica destacable de las esmectitas de este tipo de muestras es que frecuentemente se observan terminaciones de las partículas en punta de pincel (Fig.8.9). Según García-Romero et al. (2005), estas terminaciones en forma de punta de pincel corresponden a partículas neoformadas siendo esas terminaciones en forma de pincel las zonas por las que las esmectitas crecen.

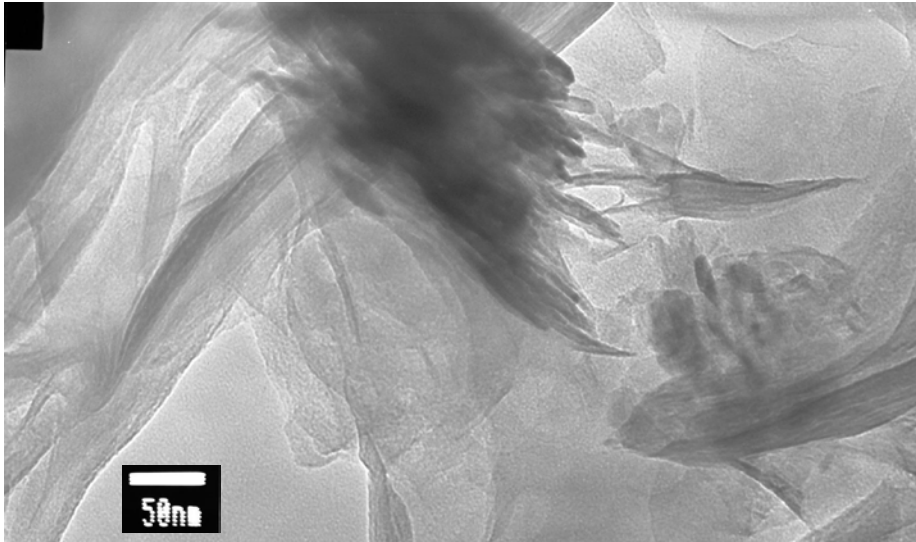


Figura.8.9 Detalle de terminaciones en punta de pincel de esmectitas.

En resumen, en este tipo de muestras predominan las esmectitas de acuerdo con los resultados de DRX, pero dentro de las esmectitas tenemos tanto beidellitas como montmorillonitas, mientras que en las ZAHO las esmectitas que aparecen junto con la caolinita son beidellitas.

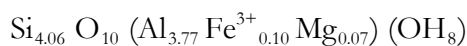
8.1.3 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS FILONES DE LAS ZONAS DE ALTERACIÓN HOMOGÉNEA (ZAHO)

Las muestras estudiadas de este grupo son la Nav4bis, Nav38, Rod41fi y Rd45. Se han realizado un total de 58 análisis puntuales.

8.1.3.1 Nav 4bis

La composición mineralógica de esta muestra es: 61% caolinita, 17% cuarzo, 16% esmectita, 4% micas y 1% feldespatos. Se han obtenido 15 análisis puntuales, todos ellos de caolinita. La composición media en porcentaje de óxidos se da en la Tabla.8.7. Esta composición media varía ligeramente de la muestra Nav4 que presenta un menor contenido en Fe.

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales ajustadas como caolinita se muestran en el Anexo 10. Son similares a las de la muestra Nav4. Su fórmula estructural correspondiente a la composición media es:



La fórmula media muestra de nuevo un ligero exceso de sílice y un contenido en Fe más elevado de lo esperable en una caolinita, pero acorde con el resto de las caolinitas estudiadas en el yacimiento.

Tabla.8.7 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra Nav4bis.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	54.42	42.90	1.85	0.62	0.05	-	-	-
Desv. Tip.	0.97	1.58	1.67	0.57	0.14	-	-	-

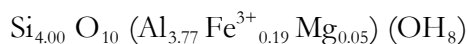
8.1.3.2 Nav 38

La composición mineralógica de esta muestra es: 78% caolinita, 12% esmectita y 10% cuarzo. Se han obtenido 15 análisis puntuales, y todos ellos corresponden a caolinita. La composición media en porcentaje de óxidos se da en la Tabla.8.8.

Tabla.8.8 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra Nav38.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	53.40	42.73	3.42	0.42	-	-	0.01	-
Desv. Tip.	1.21	1.34	2.07	0.35	-	-	0.05	-

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales ajustadas a caolinita se muestran en el Anexo 10. La fórmula estructural correspondiente a la composición media es:



En este caso la fórmula media no presenta exceso de sílice y el contenido en Fe es más elevado.

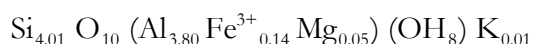
8.1.3.3 Rd41fi2

La composición mineralógica de esta muestra es: 75% caolinita, 13% esmectita, 5% de alunita, 4% cuarzo y 3% de micas. Se han realizado 14 análisis puntuales, todos ellos corresponden a caolinita. La composición media en porcentaje de óxidos se da en la Tabla.8.9. Esta composición media es bastante similar a la de la muestra Nav38, con menor porcentaje de Fe.

Tabla.8.9 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra Rd41fi2.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	53.73	43.17	2.52	0.44	0.04	-	0.11	-
Desv. Tip.	0.92	0.49	0.71	0.30	0.10	-	0.14	-

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales ajustadas a caolinita se muestran en el Anexo 10. La fórmula estructural correspondiente a la composición media es:



En este caso la fórmula media presenta un exceso de sílice muy bajo y el contenido en Fe es intermedio entre la muestra Nav4bis y la Nav38. En este aparece un pequeño contenido de K como catión de cambio.

8.1.3.4 Rd45

La composición mineralógica de esta muestra es: 54% caolinita, 27% esmectita, 8% de cuarzo, 6% de micas y 5% de alunita. Se han obtenido 14 análisis puntuales, 13 de ellos de caolinita y uno de esmectita (beidellita). La composición media de las caolinitas en porcentaje de óxidos se muestra en la Tabla.8.10. Esta composición media es bastante similar a la de la muestra Rd41fi2, pero con mayores porcentajes de cationes de cambio.

Tabla.8.10 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra Rd45.

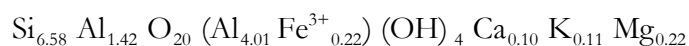
Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	53.62	42.84	2.66	0.50	0.27	-	0.08	0.01
Desv. Tip.	3.11	3.83	1.09	0.26	0.13	-	0.17	0.05

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales ajustadas a caolinita y a beidellita se muestran en el Anexo 10. La fórmula estructural correspondiente a la composición media de la caolinita es:



Presenta, al igual que la muestra anterior, un exceso de sílice muy bajo y el contenido en Fe es intermedio entre la muestra Nav4bis y la Nav38. Aparecen pequeños contenidos de Ca y K como cationes de cambio. Al igual que las caolinitas de otras muestras procedentes de filones de ZAHO presentan morfología hexagonal (Fig.8.10). El análisis 5 de la muestra Rd455 (Anexo 10) corresponde a la partícula hexagonal del centro de la imagen, que presenta signos de deshidratación debido a un exceso de exposición al haz de electrones. Esta partícula se puede considerar como una caolinita representativa tanto por su morfología y aspecto como por su composición química.

La fórmula estructural de la beidellita es:



Esta beidellita tiene un importante exceso de carga en la capa octaédrica, incluso después de colocar todo el Mg como catión interlaminar. Aunque el balance de carga sea bueno, el hecho de que este balance se obtenga gracias al exceso de carga octaédrica compensando la carga tetraédrica hace pensar en la posibilidad de que este análisis corresponda a una mezcla de caolinita+esmectita, bien por superposición de partículas o bien por tratarse de un interestratificado.

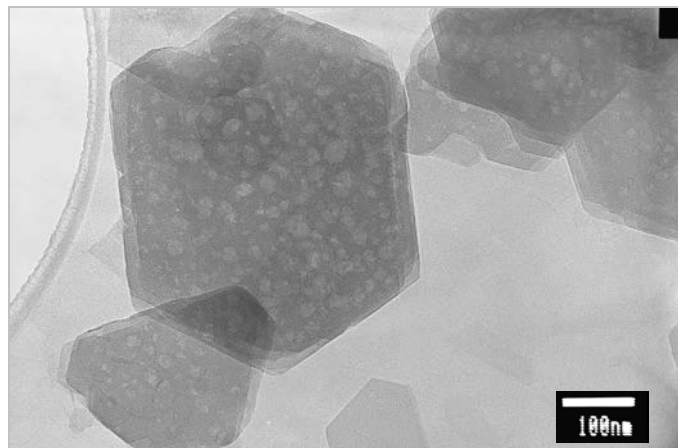


Figura.8.10 En el centro de la imagen una partícula de caolinita con morfología hexagonal.

En resumen, en este tipo de muestras (filones de la ZAHO) se han encontrado principalmente caolinitas con morfología hexagonal como se puede apreciar en las imágenes de las Fig.8.10 y 8.11, con menor cantidad de sílice absorbida que las procedentes de granitos alterados de estas mismas zonas, pero con mayor contenido en Fe.

En la Fig.8.11 se observan varias plaquitas de caolinita, se realizó un análisis en el centro de la partícula más grande que corresponde al número 15 de la muestra Rd45 (Anexo 10). La fórmula estructural correspondiente presenta de nuevo exceso de sílice y pequeñas cantidades de cationes de cambio.

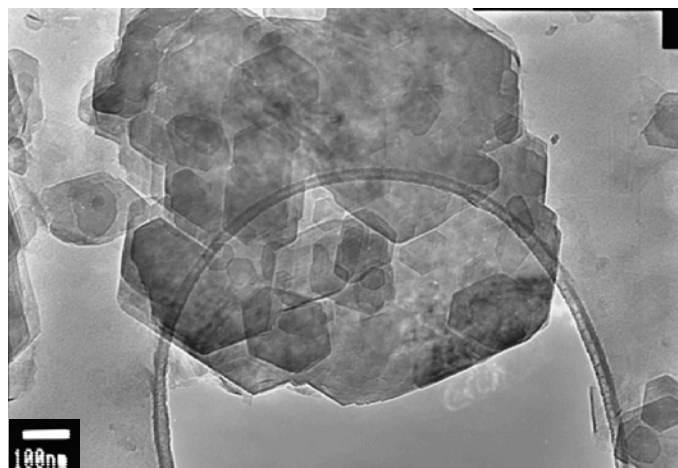


Figura.8.11 Plaquetas de caolinita con morfología pseudo-hexagonal, de los filones de las ZAHE.

En las Fig.8.12 y Fig.8.13 se proyectan los análisis puntuales obtenidos de los filones de la ZAHO.

En general, los análisis se proyectan en torno a la caolinita teórica. Esto se observa, principalmente, en los gráficos de la Fig.8.13 Los análisis de esmectita se separan de la proyección de los de caolinita debido a la presencia de cationes interlaminares.

En el gráfico de la Fig.8.12b se observa que algunos de los análisis de la muestra Nav38 se desvían más hacia el vértice del Fe, como ya se había observado en los porcentajes

en óxidos. La muestra Nav38 que es la que mayor contenido en Fe presenta es la que más se desvía hacia este vértice, aunque todas tienen porcentajes importantes.

En general, el análisis que se separa de la nube de puntos corresponde a la beidellita de la muestra Rd45.

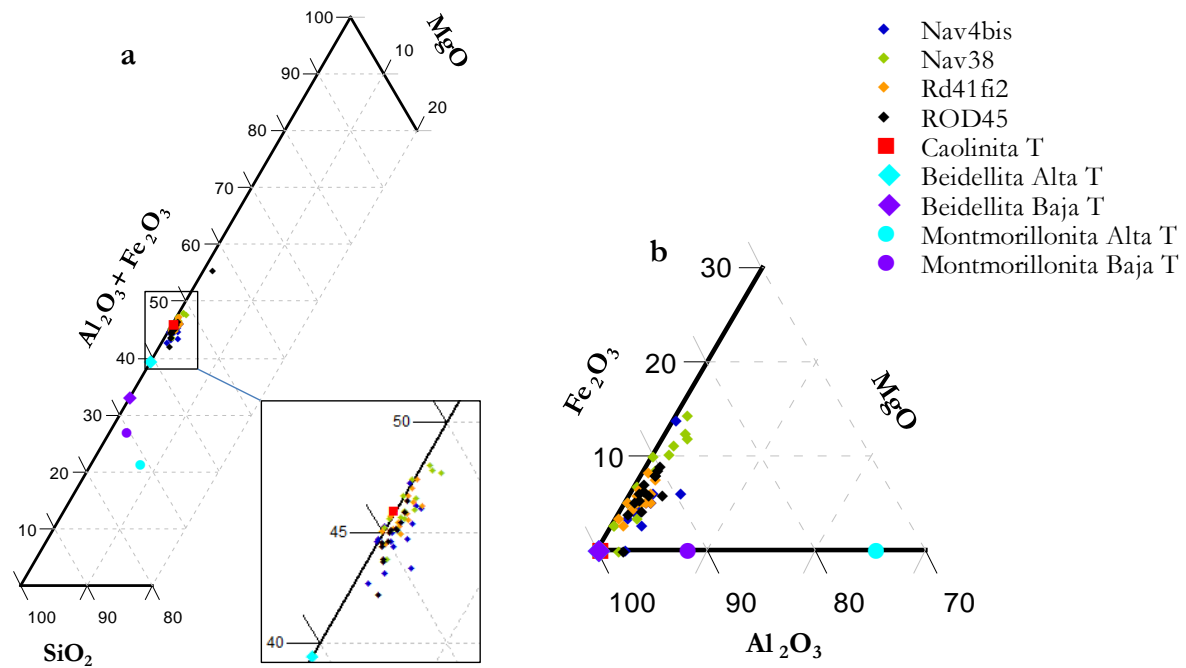


Figura.8.12 Proyección de los análisis puntuales de los filones de la ZAHO y algunas composiciones teóricas (las que en la leyenda están marcadas con una T).

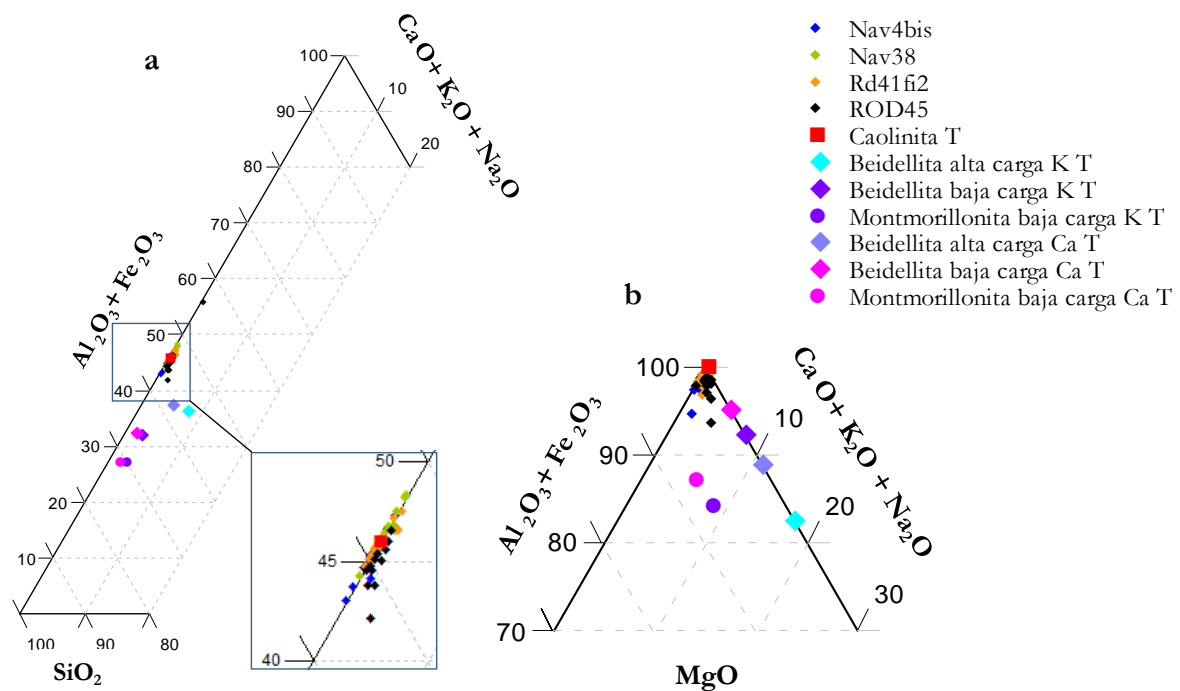


Figura.8.13 Proyección de los análisis puntuales de los filones de la ZAHO y algunas composiciones teóricas (marcadas en la leyenda con una T).

8.1.4 ANÁLISIS PUNTUALES DE LOS FILONES DE LAS ZONAS DE ALTERACIÓN HETEROGÉNEA (ZAHE)

Las muestras estudiadas que pertenecen a este grupo son la Nav9s, Nav12, RdF17 y CrbF11. Se ha realizado un total de 105 análisis puntuales.

8.1.4.1 Nav 9

La composición mineralógica de esta muestra es: 61% esmectita, 31% alunita, 6% caolinita y 2% cuarzo. De ella se han obtenido 36 análisis puntuales, todos corresponden a esmectita, excepto 3 que corresponden a minerales del grupo de la alunita. La composición media en porcentaje de óxidos de los análisis de esmectitas se recoge en la Tabla.8.11.

Tabla.8.11 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de las esmectitas de la muestra Nav9.

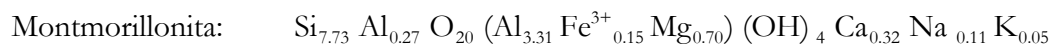
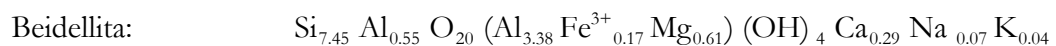
Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	64.70	26.89	1.81	3.62	2.32	0.36	0.30	-
Desv. Tip.	2.63	2.70	0.57	0.91	0.60	0.59	0.32	-

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales se muestran en el Anexo 10. La fórmula estructural de la composición media de las esmectitas corresponde a:



Esta fórmula media corresponde a una beidellita cálcica, pero en los análisis puntuales se observa que hay tanto beidellitas como montmorillonitas, concretamente 18 ajustan como beidellitas, 13 como montmorillonitas y hay 2 partículas con exceso de Si, es decir, con sílice absorbida. En algunas de las formulas calculadas como beidellitas el Mg se propone en la interlámina para evitar un exceso de carga en la capa octaédrica.

Las fórmulas estructurales medias de las beidellitas y las montmorillonitas calculadas por separado son:



La fórmula estructural media de las montmorillonitas se ajusta a las de tipo Wyoming, según la clasificación de Newman y Brown (1987), aunque entre los análisis no sólo existen de este tipo ya que además hay 4 de tipo Tatatila y 2 de tipo Otay. La carga tetraédrica de la montmorillonitas de esta muestra oscila entre el 6 y el 49 %. Las partículas de esmectita en esta muestra presentan terminaciones en punta de pincel (Fig.8.14) características de esmectitas neoformadas (García-Romero et al., 2005).

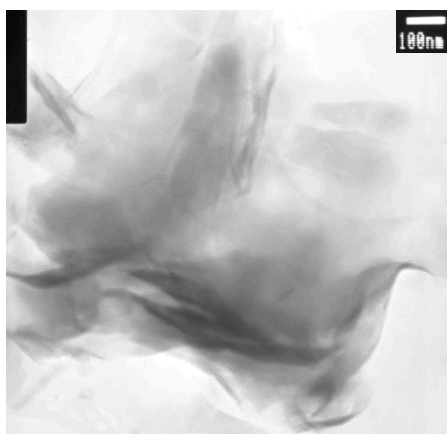


Fig. 8.14 Detalle de una partícula de esmectita.

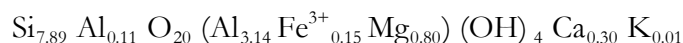
8.1.4.2 Nav 12

La composición mineralógica de esta muestra es: 64% esmectita, 32% alunita, 3% caolinita y 1% cuarzo. Se han obtenido 34 análisis puntuales (Anexo 9), la mayor parte de ellos de esmectita (23), los otros posiblemente sean minerales del grupo de la alunita debido a sus contenidos en S y P. La composición media en porcentaje de óxidos de estos análisis, exceptuando los análisis correspondientes a alunitas, se recogen en la Tabla.8.12.

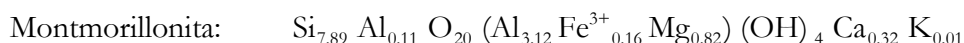
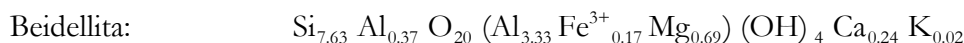
Tabla.8.12 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de esmectitas de la muestra Nav12.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	67.59	23.60	1.71	4.61	2.41	-	0.09	-
Desv. Tip.	1.34	1.36	1.26	0.86	0.51	-	0.13	

Las formula estructural media de las esmectitas es:



Al igual que la gran mayoría de las esmectitas de esta muestra la media es una montmorillonita y sólo dos de los análisis son beidellitas. Hay 4 partículas que tienen absorbida sílice, ya que presentan un exceso de Si en la fórmula estructural. Sin tener en cuenta los análisis con exceso de Si, las fórmulas medias de las beidellitas y montmorillonitas analizadas son las siguientes:



Los dos análisis de beidellita son muy similares entre sí, son cálcicas de baja carga, en torno a -0.50 pfu referida a 22 oxígenos y con una carga tetraédrica próxima al 80%.

Entre los análisis de montmorillonita hay más variedad, según la clasificación de Newman y Brown la fórmula media es de tipo Wyoming, pero entre ellos 9 son de tipo Otay, 7 de tipo Wyoming y 1 de tipo Tatatila.

En general, si se comparan los análisis de la muestra Nav9 y la Nav12 se puede comprobar que esta última tiene mayores contenidos en Si y Mg y menores en Al y K.

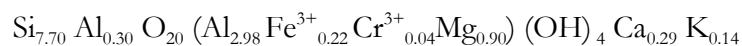
8.1.4.3 RdF17

La composición mineralógica de esta muestra es: 98% esmectita y 2% caolinita. Se han obtenido 16 análisis puntuales (Anexos 9 y 10), la mayor parte de ellos son de esmectita (9), y el resto posiblemente corresponden a minerales del grupo de la alunita. La composición media en porcentaje de óxidos de los análisis de esmectitas se recoge en la Tabla.8.13.

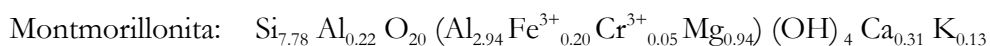
Tabla.8.13 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra RdF17.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PbO	Cr ₂ O ₃
Media	65.13	23.55	2.48	5.13	2.27	-	0.90	-	0.14	0.40
Desv. Tip.	1.72	2.49	1.40	1.13	0.62	-	0.83	-	0.30	0.79

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales de esmectita se muestran en el Anexo 10. La fórmula estructural media de las esmectitas es:

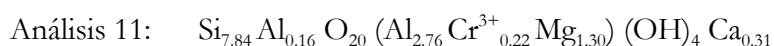
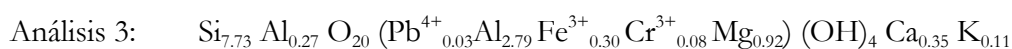


La característica que diferencia estas esmectitas es el contenido en Cr que aparece en cinco análisis. Al igual que la gran mayoría de las esmectitas analizadas de esta muestra son montmorillonitas. Sólo dos de los análisis son beidellitas. Hay 5 análisis que contienen importantes cantidades de P y por eso no se han ajustado como filosilicatos. Las fórmulas medias de las esmectitas analizadas son las siguientes:



En el caso de la beidellita además de Cr en la capa octaédrica también hay Pb. Este elemento, aunque tienen un número atómico muy elevado, si puede entrar en la capa octaédrica porque al estar en el bloque “p” está afectado por la contracción lantánida. La contracción lantánida consiste en que en los elementos lantánidos se llena un orbital f, muy interno, y por tanto el tamaño disminuye. El Pb tiene dos posibles valencias +2 y +4. En el Pb²⁺ se han arrancado los dos electrones “p” que contiene, y sigue siendo relativamente grande, pero en la valencia +4 se eliminan también los dos electrones “s” y el tamaño disminuye bastante. Según Greenwood y Earnshaw, (2002), el radio del catión Pb²⁺ es de 119 pm mientras que el Pb⁴⁺ es de 77.5 pm, similar a los 72.0 pm del Mg²⁺. En las fórmulas estructurales del Anexo 10 no se han tenido en cuenta los porcentajes de Cr y Pb, pero sólo hay 3 análisis con alguno de estos elementos, el 2, 3 y 11, las fórmulas estructurales teniendo en cuenta estos elementos son:





Los dos análisis de beidellita se diferencian principalmente en que uno tiene Cr^{3+} y Pb^{4+} (análisis 2) y el otro no, ambas son cálcicas.

Entre los análisis de montmorillonita hay dos que contienen Cr y una de estas además tiene Pb. Según la clasificación de Newman y Brown (1987) la fórmula media es de tipo Wyoming, como la mayoría de los análisis aunque hay dos que son de tipo Tatatila.

En general, como se ha dicho anteriormente, si se comparan los análisis de las muestras de filones de la ZAHE la principal diferencia estriba en la presencia de Cr y Pb en algunas fórmulas estructurales. Los contenidos en Si en general son intermedios entre la Nav9 y la Nav12, mientras que el Fe, Mg y K son más abundantes en esta muestra que en las otras dos.

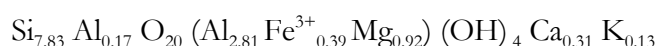
8.1.4.4 CrbF11

La composición mineralógica de esta muestra es: 78% esmectita, 13% cuarzo, 5% de feldspatos y 4% micas. Se han obtenido 19 análisis puntuales, todos de esmectita, aunque 5 de ellos presentan exceso de Si. La composición media en porcentaje en óxidos de las esmectita se presenta en la Tabla.8.14.

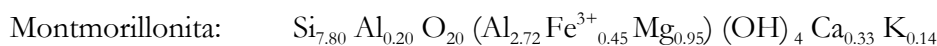
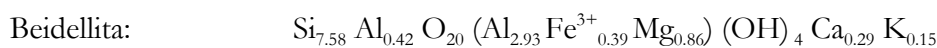
Tabla.8.14 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra CrbF11

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	65.92	21.30	4.32	5.19	2.42	-	0.87	-
Desv. Tip.	2.46	1.85	1.81	0.90	0.61	-	0.61	-

Las formulas estructurales de todos los análisis puntuales de esmectita se muestran en el Anexo 10. Su fórmula estructural media es:



Al igual que la gran mayoría de estas muestras, la mayor parte de los análisis corresponden a montmorillonita (10 análisis) y sólo 4 son beidellitas. Sin tener en cuenta los análisis que presentan exceso de Si, las fórmulas medias de las beidellitas y montmorillonitas analizadas son las siguientes:



La fórmula estructural media de las montmorillonitas corresponde al tipo Wyoming según la clasificación de Newman y Brown (1987), aunque en las fórmulas estructurales se encuentran de más tipos, concretamente son 4 de ellas son de tipo Wyoming, 4 Tatatila y 2 de tipo Otay.

En general, si se comparan con los análisis de las otras muestras de filones de la ZAHE se puede comprobar que tiene contenidos altos en Si, similares a los de la Nav12.

Contiene más Fe y menos Al que las otras muestras, mientras que el contenido en Mg y K es elevado, similar a los valores obtenidos en la RdF17.

En las Fig.8.15 y Fig.8.16 se proyectan los análisis puntuales de los filones de la ZAHE. Los análisis que no se han ajustado a una fórmula estructural están marcados como “otros”.

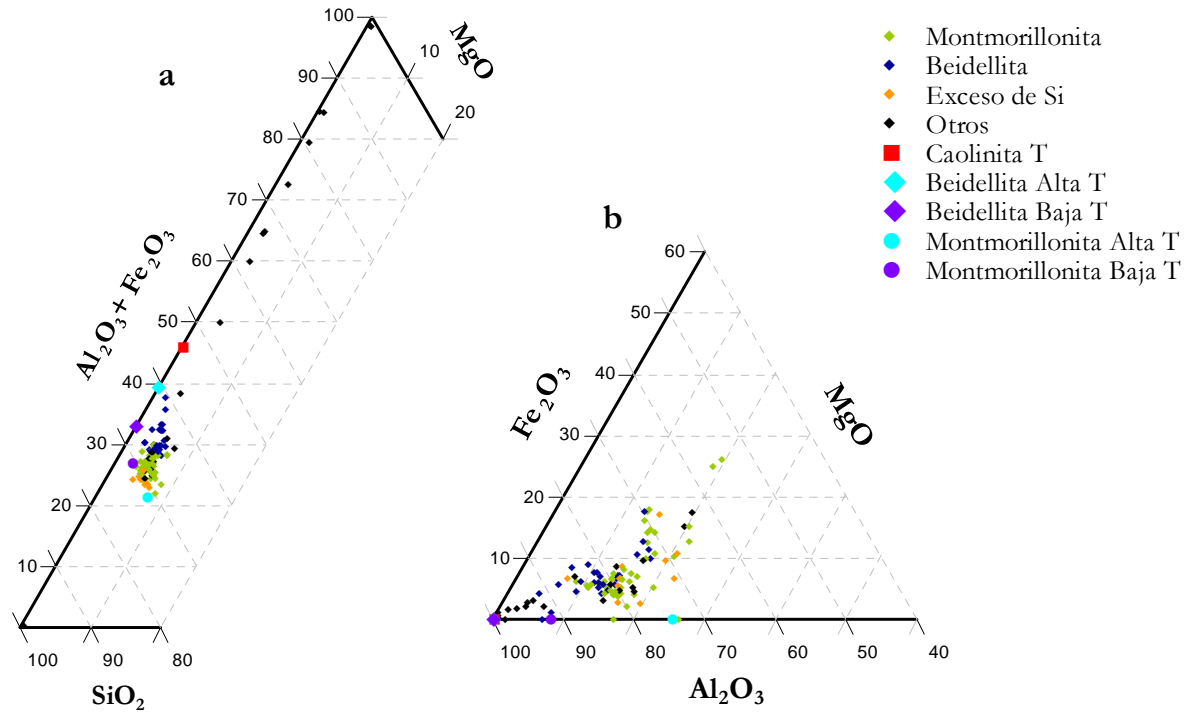


Figura.8.15 Proyección de los análisis puntuales de los filones de ZAHE y algunas composiciones teóricas (las que en la leyenda están marcadas con una T).

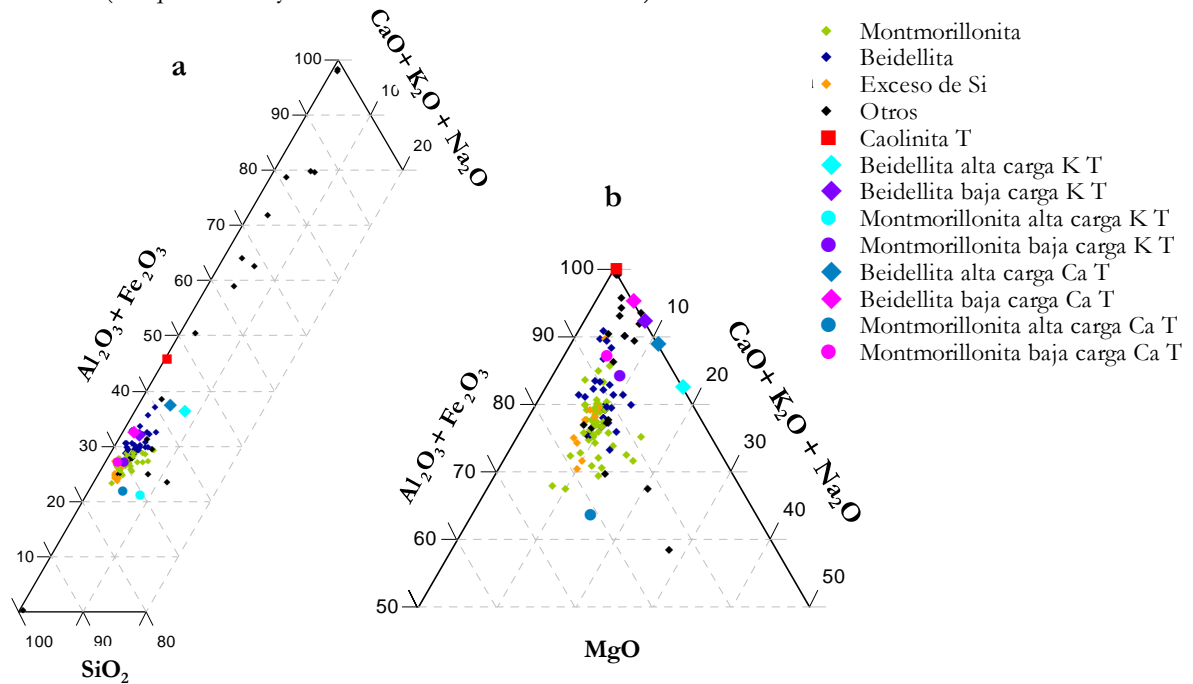


Figura.8.16 Proyección de los análisis puntuales de los filones de ZAHE y algunas composiciones teóricas (marcadas en la leyenda con una T) en gráficos triangulares.

Como era de esperar los análisis de las esmectitas se proyectan entre los términos de montmorillonita y beidellita teóricos, si bien se aprecia una variabilidad entre ambos términos extremos.

El aspecto general que presenta las esmectitas de los filones de las ZAHE, se puede observar en la imagen de la Fig.8.17, donde las partículas suelen terminar en punta de pincel. Esta imagen corresponde a la muestra Nav9.



Figura.8.17 Aspecto que presentan las esmectitas de los filones de las ZAHE. Esta imagen corresponde a la muestra Nav9.

8.1.5 ANÁLISIS PUNTUALES DE LA BENTONITA DEL Terciario

La muestra estudiada de este grupo es la BENTER. Se analiza para estudiar la posible afinidad cristaloquímica entre las esmectitas de los sedimentos que recubren el yacimiento y las que pertenecen al granito bentonitizado. La composición mineralógica de esta muestra es: 56% esmectita, 21% cuarzo, 13% caolinita y 5% micas.

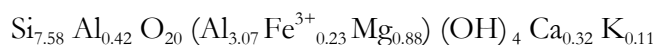
Se han obtenido un total de 21 análisis puntuales y todos los análisis ellos se han ajustado como esmectita. La composición media en porcentaje de óxidos de estas esmectita se pueden observar en la Tabla.8.15. Las formulas estructurales de las esmectitas se muestran en el Anexo 10.

Tabla.8.15 Composición media y desviación estándar de los análisis puntuales de la muestra BENTER.

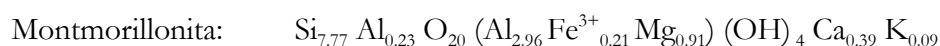
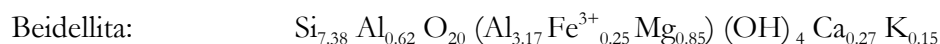
Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Media	64.17	25.08	2.56	4.98	2.55	-	0.75	-
Desv. Tip.	3.42	3.15	1.66	1.03	0.81	-	0.74	-

A pesar de que aparece una cierta proporción de caolinita (13%) ninguno de los análisis realizados corresponde a este mineral. Uno de ellos (el análisis número 11) tiene exceso de Si y, por tanto, se asume que tiene sílice absorbida.

La fórmula estructural media de las esmectitas es:



La fórmula estructural media corresponde a una beidellita, si bien entre las fórmulas estructurales calculadas se hay 11 beidellitas y 9 montmorillonitas. Las fórmulas estructurales medias de las beidellitas y montmorillonitas, respectivamente, son:



La fórmula estructural media de las montmorillonitas corresponde al tipo Tatatila según la clasificación de Newman y Brown (1987), aunque en las fórmulas estructurales se encuentran de más tipos, concretamente son 4 de tipo Tatatila, 3 Otay y 2 de tipo Wyoming.

8.1.6 FÓRMULAS ESTRUCTURALES MEDIAS DE LAS CAOLINITAS

Para comprobar las posibles diferencias entre los minerales de cada tipo de muestra se ha calculado la fórmula media de las caolinitas y las esmectitas de los filones y granitos de las ZAHO y ZAHE.

- Granito de la ZAHO: $\text{Si}_{4.07} \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.73} \text{Fe}^{3+}_{0.14} \text{Mg}_{0.05}) (\text{OH})_8 \text{Ca}_{0.01} \text{K}_{0.01}$
- Granito de la ZAHE: $\text{Si}_{4.15} \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.63} \text{Fe}^{3+}_{0.15} \text{Mg}_{0.03}) (\text{OH})_8 \text{Ca}_{0.02}$
- Filones de la ZAHO: $\text{Si}_{4.02} \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.78} \text{Fe}^{3+}_{0.15} \text{Mg}_{0.06}) (\text{OH})_8 \text{Ca}_{0.02}$

Las fórmulas estructurales de las caolinitas del yacimiento de Tamame de Sayago en general se caracterizan por:

- presentar un exceso de Si. Este exceso puede ser debido a 1) la presencia de sílice absorbida, 2) la existencia de interstratificados caolinita-esmectita, 3) que los análisis sean mezcla de caolinita y esmectita. Las fórmulas estructurales de las muestras de los filones de las ZAHO son las que menor exceso de Si presentan. Excesos de sílice en fórmulas estructurales de caolinita, hasta 4.20 para 14 oxígenos, se han observado anteriormente en trabajos como Papoulis et al., (2004). Éstos autores plantean la posibilidad de que haya interstratificados halloysita-esmectita y justificando de esta manera el exceso de Si y de K encontrado en esas caolinitas. Las caolinitas con mayor exceso de Si son las pertenecientes a las ZAHE o zonas bentoníticas del yacimiento.
- ser ricas en Fe, presentando ~0.15 átomos de Fe^{3+} p.f.u.. Las fórmulas estructurales de caolinitas recogidas por Newman y Brown (1987) tienen un máximo de 0.076 cationes de Fe^{3+} para 14 oxígenos. No obstante, estos mismos autores hacen referencia a unas caolinitas procedentes de suelos tropicales que pueden contener más del 2% de Fe, al igual que sucede con las del yacimiento de Tamame de Sayago. Las caolinitas estudiadas

por Papoulis et al., (2004), procedentes de la meteorización de plagioclasas, además del exceso de sílice presentan contenido alto en Fe, entre 0.04 y 0.53 cationes pfu. y, por tanto, tienen gran similitud con las caolinitas del yacimiento. El contenido en Fe de las caolinitas ha sido ampliamente estudiado, así Plançon y Tchoubar (1977) encontraron una relación directa entre el contenido en hierro de las caolinitas y su desorden estructural. Sin embargo, aunque las caolinitas del yacimiento de Tamame de Sayago tienen contenidos elevados en Fe presentan una buena cristalinidad.

8.1.6 FÓRMULAS ESTRUCTURALES MEDIAS DE LAS ESMECTITAS

- Granito de la ZAHO: $\text{Si}_{6.82} \text{Al}_{1.18} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.89} \text{Fe}^{3+}_{0.27}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.11} \text{K}_{0.15} \text{Mg}_{0.16}$
- Granito de la ZAHE: $\text{Si}_{7.63} \text{Al}_{0.37} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.23} \text{Fe}^{3+}_{0.17} \text{Mg}_{0.79}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.26} \text{K}_{0.07}$
- Filones de la ZAHE: $\text{Si}_{7.74} \text{Al}_{0.26} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.12} \text{Fe}^{3+}_{0.21} \text{Mg}_{0.77}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.30} \text{K}_{0.07} \text{Na}_{0.03}$
- BENTER: $\text{Si}_{7.58} \text{Al}_{0.42} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.07} \text{Fe}^{3+}_{0.23} \text{Mg}_{0.88}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.32} \text{K}_{0.11}$

Todas ellas corresponden a esmectitas dioctaédricas, ya que el máximo número de cationes octaédricos es de 4.19 p.f.u. en el caso de los granitos de las ZAHE (ver Tabla.8.16).

El porcentaje de carga tetraédrica en las fórmulas medias oscila entre el 100%, en la beidellita de los granitos de las ZAHO y el 36% en la montmorillonita beidellítica de los filones de las ZAHE (según clasificación de Emmerich et al., 2009).

El marcado carácter alumínico de las esmectitas del yacimiento se muestra con unos porcentajes en Al en la capa octaédrica entre el 73% en el caso de las esmectitas de terciario (BENTER) y el 94% en el caso de las esmectitas analizadas en los granitos de las ZAHO. También es conveniente resaltar que en la capa octaédrica de las esmectitas procedentes de ZAHO no hay apenas Mg, mientras que en las ZAHE el porcentaje de cationes de este elemento en la capa octaédrica es de 19% y en el caso de las bentonitas del terciario alcanza el 21%. Sin embargo, el porcentaje de Fe^{3+} en la capa octaédrica es bajo y además no varía apenas de unos tipos de muestra a otros, entre el 4 y el 6%.

Atendiendo a los cationes interlaminares son esmectitas cálcicas excepto las procedentes de las ZAHO, en las que el número de cationes de K es superior que de Ca. Esto también sucede en el único análisis realizado sobre esmectitas en los filones de las ZAHO.

Tabla.8.16 Características de las fórmulas estructurales medias de las esmectitas. Benter: bentonita de procedente de los sedimentos de edad terciaria. Q: carga, tetr.: tetraédrica, oct.: octaédrica. Cat. Interl.: cationes interlaminares.

Tipo	% Q tetr.	% Al _{VI}	% Fe ³⁺ _{VI}	% Mg _{VI}	∑oct.	Cat. Interl.	Q total p.f.u.	Clasificación (Emmerich, et al., 2009)
Grt. ZAHO	100	94	6	-	4.16	Ca, K, Mg	0.69	Beidellita
Grt. ZAHE	63	77	4	19	4.19	Ca	0.59	Beidellita montmorillonítica
Fil. ZAHE	36	76	5	19	4.10	Ca	0.74	Montmorillonita beidellítica
Benter	55	73	6	21	4.18	Ca	0.75	Beidellita montmorillonítica

Comparando estos cuatro tipos de esmectitas se puede observar:

Que las muestras más montmorilloníticas son las de las ZAHE ya que son las más ricas en Si y Mg y más pobres en Al, por lo que las sustituciones son principalmente octaédricas, son las que tienen menor carga laminar que está compensada principalmente por Ca. Esta composición está de acuerdo con los enriquecimientos en Mg y Ca observados en las ZAHE al estudiar los resultados de los análisis químicos de roca total en el capítulo anterior.

Se debe destacar que las esmectitas de estos granitos (ZAHE) tienen una composición intermedia entre la de los granitos de las ZAHO y de los filones que contiene encajados (filones ZAHE). Además, son las más similares composicionalmente a las esmectitas de edad Terciario, aunque tienen menor carga laminar que estas. Esta variación composicional de beidellita en zonas de alteración homogénea a montmorillonita en los filones de las zonas de alteración heterogénea, se puede observar en los gráficos de la Fig.8.16, donde se representan las relaciones más destacables entre elementos en estos minerales.

La hipótesis de que la mayor parte de las esmectitas de los granitos alterados proceden de la alteración de caolinitas se ve reforzada por la semejanza composicional entre ambos minerales en la zona estudiada. Las esmectitas requieren más sílice para formarse que las caolinitas, como consecuencia de tener dos capas tetraédricas en lugar de una. Por tanto, parece lógico que una transformación de un mineral T:O a otro T:O:T genere esmectitas con carga tetraédrica o bien caolinitas con un exceso de sílice como se ha observado en numerosas ocasiones anteriormente. En la Fig.8.18a están proyectados los análisis correspondientes a los granitos alterados en función de la relación $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)/SiO_2$, pudiendo observar que las beidellitas enlazan composicionalmente con las caolinitas.

En el yacimiento de Tamame de Sayago las caolinitas presentan exceso de sílice y pequeñas cantidades de cationes de cambio, mientras que las esmectitas tienen carga tetraédrica debido al déficit de Si y frecuentemente presentan exceso de cationes octaédricos. Así la composición química de ambos minerales en porcentaje en peso de óxidos es muy semejante y se encuentra una variación continua si se consideran todas las partículas analizadas (Fig.8.18 a y b). Como se ha dicho anteriormente, para asignar un análisis a un mineral, caolinita o beidellita, en los casos de composición intermedia se ha fijado un límite subjetivo en relación con la presencia de cationes de cambio ya que estos elementos no tienen cabida en la estructura de la caolinita y sólo muy pequeñas cantidades de dichos elementos pueden ser aceptadas suponiendo su adsorción en el borde de las partículas.

Del mismo modo que hay una variación continua entre las composiciones de caolinitas y beidellitas de los granitos alterados también hay una variación composicional continua entre beidellitas y montmorillonitas. Como se ha visto anteriormente las beidellitas de más alta carga tetraédrica corresponden a las encontradas en los granitos de ZAHO, mientras que las correspondientes a los filones encajados en granitos ZAHE son montmorillonitas. Las esmectitas de los granitos alterados de ZAHE, es decir de las zonas bentónicas de falla, son intermedias entre los dos extremos anteriormente descritos.

La cristalografía de los minerales arcillosos está en relación con el proceso de alteración hidrotermal del granito previamente caolinitizado. Los fluidos ricos en Al que circularon por las fracturas estaban también enriquecidos en sílice, Mg y Ca precipitando

como montmorillonita en los filones de las zonas de falla. La circulación de estos fluidos percolando en los granitos alterados provocó la inestabilidad de la caolinita transformándose esta a beidellita, tanto más cuanto más cerca de las zonas de falla nos encontremos. Las esmectitas de los filones de las ZAHE están influenciadas principalmente por la naturaleza de los fluidos involucrados en el proceso de hidrotermalismo, mientras que las que proceden de granitos alterados, además, lo están por la composición del granito original. Por ello el K como catión de cambio es más frecuente en las esmectitas de los granitos de ZAHO, como se puede observar en las fórmulas estructurales medias de las esmectitas, mientras que el Ca está en mayor proporción en las montmorillonitas de los filones. Estas afirmaciones coinciden con las conclusiones obtenidas a partir del estudio geoquímico del yacimiento.

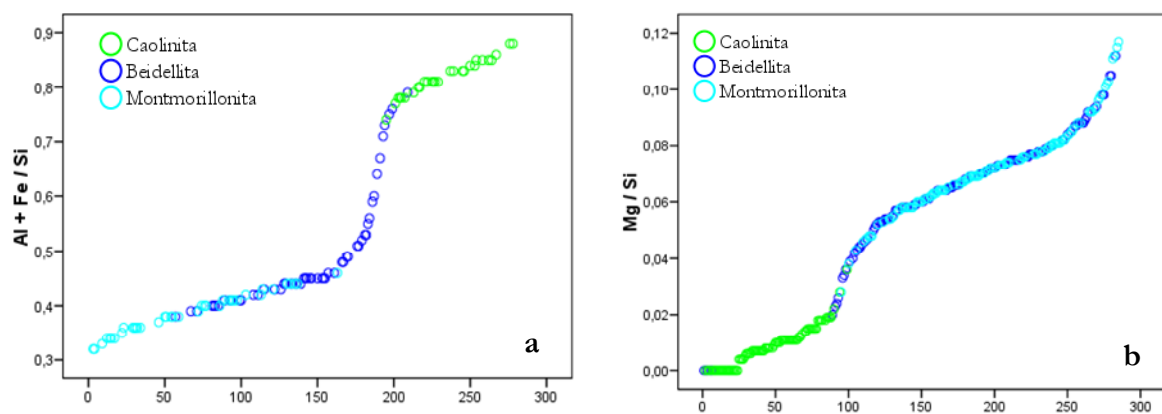


Figura.8.18 a. Representación de los valores de la relación a) $(Al_2O_3+Fe_2O_3)/SiO_2$ y b) MgO/SiO_2 de todos los análisis puntuales obtenidos. En ambos gráficos se puede observar la variación continua de ambas relaciones que no presentan diferencias entre las caolinitas más ricas en sílice y las beidellitas con mayor carga tetraédrica.

8.2 ANÁLISIS TÉRMICOS

Los análisis térmicos, termogravimétricos (ATG) y termodiferenciales (ATD), se han realizado para completar la caracterización mineralógica del Yacimiento de Tamame de Sayago. Además han permitido validar el método de semicuantificación empleado mediante DRX.

El análisis termogravimétrico (ATG) muestra las variaciones de peso de la muestra al suministrarle calor de forma controlada. Estas variaciones de peso se pueden deber a procesos como la pérdida de agua debido a la deshidratación y la deshidroxilación o a la volatilización de otros compuestos (como es el caso de la descomposición de sulfatos en las alunitas). Cada una de estas pérdidas de peso sucede a temperaturas determinadas que dependen fundamentalmente del mineral por el que esté compuesta la muestra.

El análisis termodiferencial (ATD) compara la temperatura de la muestra con la temperatura de un inerte (en este caso alúmina calcinada a 1250 °C) al suministrar a ambas la misma cantidad de calor. Por tanto registra los cambios energéticos que se producen en la muestra ya sea por cesión (reacción exotérmica) o por absorción de calor (reacción endotérmica) debido a los procesos de deshidratación, deshidroxilación, descomposición de los sulfatos, transformaciones de fase, etc... que, como se ha dicho anteriormente, suceden a determinadas temperaturas.

Se estudiaron muestras representativas de esmectita y caolinita de gran pureza: la fracción arcilla de las muestras Esfrd, y Cur. También se estudió alunita procedente de Madriguera (Segovia) como material de referencia, ya que en el yacimiento no se ha encontrado este mineral aislado y no es posible su separación por métodos físicos. También se analizaron la muestra Nav9 y las mezclas de estos minerales al 50% que fueron utilizadas para el cálculo de los poderes reflectantes empleados en la semicuantificación de DRX. Para comprobar la influencia del catión de cambio de las esmectitas en los análisis térmicos, la muestra Esfrd se homoionizó con dos cationes distintos: Li y Ca.

8.2.1 ANÁLISIS TÉRMICOS DE LAS ESMECTITAS.

8.2.1.1 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Esmectita Natural.

La curva del ATD se muestra en la Fig.8.19, donde se pueden ver dos efectos endotérmicos. El primero, tiene un doble pico centrado a 144 °C y a 200 °C. Este efecto es debido a la deshidratación. Según El-Barawy et al., (1986), en esmectitas los picos endotérmicos localizados a temperaturas entre 50 y 250 °C se atribuyen a la deshidratación de la interlámina. Estos mismos autores interpretan que el hecho de que aparezca uno, dos, o incluso tres picos en este rango de temperaturas está relacionado con el tipo de catión de cambio que contiene la arcilla en su interlámina debido a la distinta la energía de enlace entre el catión y el agua. Según Cuadros et al., (1994) la existencia de dos picos en el ATD, es decir agua enlazada con dos energías diferentes, puede estar relacionada con algún tipo de impedimento físico para que se produzca la deshidratación, como que las moléculas de agua se

queden atrapadas en poros cerrados producidos por colapso y necesiten energía suplementaria para salir a la superficie de la esmectita.

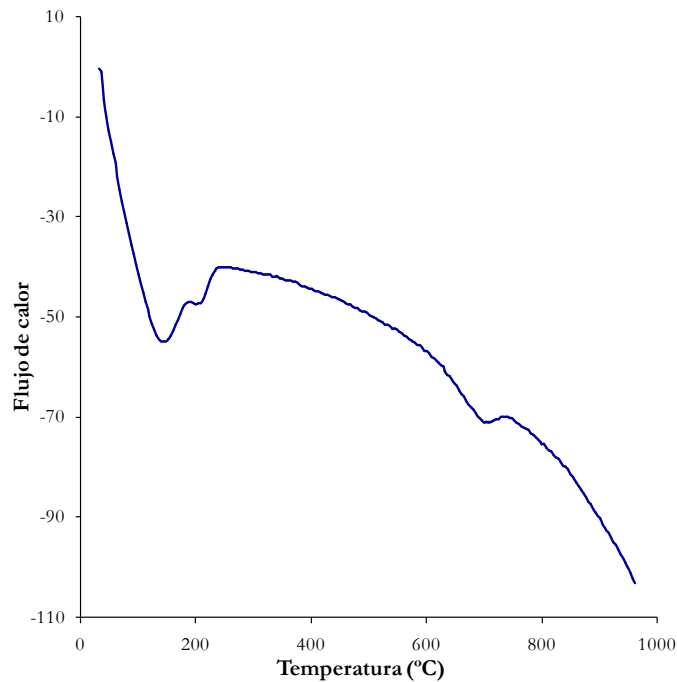


Figura.8.19 Curva de ATD de la esmectita natural.

El segundo efecto se encuentra a ~ 700 °C y está provocado por la deshidroxilación, es decir a la pérdida del agua estructural. Este resultado concuerda con los resultados de El-Barawy et al., (1986), puesto que la temperatura de deshidroxilación de las esmectitas oscila entre 550 y 750 °C y en algunos casos sucede a temperaturas ligeramente superiores.

8.2.1.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Esmectita Natural.

Las curvas de los ATG y DTG se muestran en la figura Fig.8.20. Se observan dos pérdidas de peso, la primera, y más marcada, se produce desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 232 °C. Este escalón en la DTG está compuesto por un doble pico, centrado a 112 °C y a 200 °C, de acuerdo con el ATD. El punto de inflexión se encuentra aproximadamente a 172 °C, y la pérdida de peso en este intervalo de temperatura es del 15%.

El segundo efecto, debido a la dehidroxilación de la capa octaédrica, va desde ~ 600 °C a ~ 812 °C, con una pérdida de masa asociada del 3 % de la masa total. En la DTG el pico está centrado a 700 °C, Según Cuadros et al., (1994), esta reacción de deshidroxilación comienza entre 500 y 700 °C.

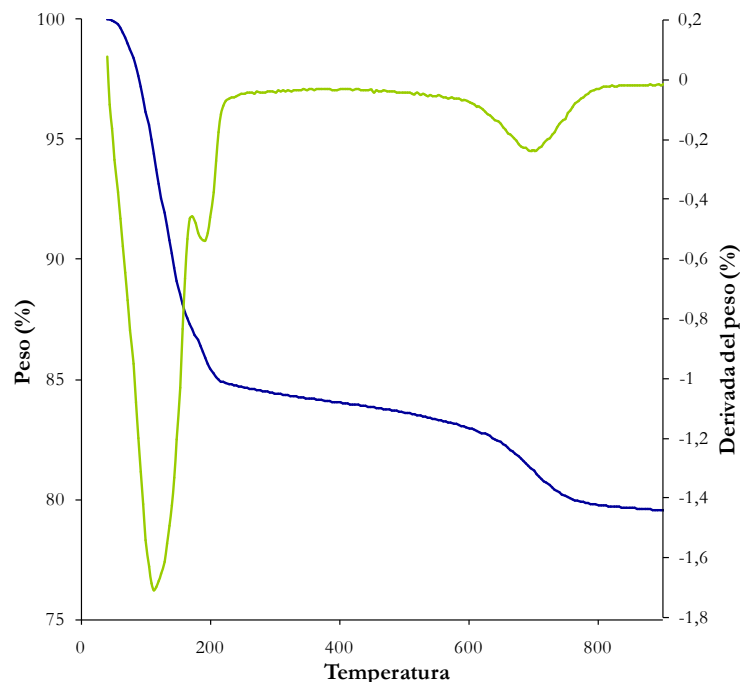


Figura.8.20 Curvas de TG y DTG de la esmectita natural. En color azul el ATG y en verde la DTG.

Entre el primer y el segundo escalón en el TG se observa que hay una pequeña rampa en la que se produce una pérdida aproximada del 2 %, esta pérdida no se refleja en el ATD. Si tenemos en cuenta que el peso teórico de los OH⁻ en una pirofilita (utilizada como referencia teórica), Si₄ O₁₀ Al₂ (OH)₂, es del 5 %, que es igual a la suma de la pérdida de la rampa (2 %), más la del segundo efecto (3 %), se puede interpretar que la pérdida de peso que se produce en la rampa de alta temperatura es debida a la finalización del proceso de deshidroxilación. Según Cuadros et al., (1994) entre el segundo pico y la rampa la pérdida de masa supone entre el 6 y el 10 %. Finalmente, la pérdida de masa total a los 900 °C es de aproximadamente el 20% de la masa inicial.

Drits et al., (1995) demostraron que la temperatura a la que se produce el pico de deshidroxilación de los filosilicatos aluminicos 2:1 obtenido en los análisis térmicos se puede utilizar para caracterizar la estructura de la capa octaédrica. La deshidroxilación de los minerales con vacantes en posición *cis*, ocurre aproximadamente entre 650 y 700 °C, mientras que en los minerales con vacantes en posición *trans* tiene lugar aproximadamente entre 500 y 550 °C. El límite del pico de temperatura entre las vacantes en posición *cis* y las vacantes en posición *trans*, se encuentra aproximadamente a 600 °C, bajo sus condiciones experimentales (Drits et al., 1998 y Wolters y Emmerich, 2007).

Según estos datos, la esmectita que aparece en el yacimiento de Tamame de Sayago que, como se ha indicado en el apartado anterior es dioctaédrica, tiene principalmente las vacantes en posición *trans*, ya que la deshidroxilación de este mineral tiene lugar a 700 °C.

Según Wolters et al., (2009) el Fe controla la estructura octaédrica de las esmectitas de forma que si el contenido en Fe es menos de 0.3 cationes p.f.u. tiene vacantes *cis*, y si es mayor de 0.3 cationes por f.u. las vacantes son *trans*. De acuerdo a estos autores las esmectitas del yacimiento tendrían vacantes en posición *cis* ya que el contenido en Fe en las fórmulas

estructurales de las esmectitas es siempre menor de 0.3 p.f.u.; este dato es contradictorio con los resultados de los análisis térmicos. Sin embargo Wolters et al., (2009) emplean los análisis térmicos para diferenciar entre vacantes *cis* y *trans*, según los criterios anteriormente descritos, por lo que los contenidos en Fe de las esmectitas del yacimiento de Tamame de Sayago no verifican la clasificación propuesta por estos autores.

8.2.1.3 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Esmectita Homoionizada con Li.

El análisis térmico diferencial de la esmectita de litio se muestra en la Fig.8.21.

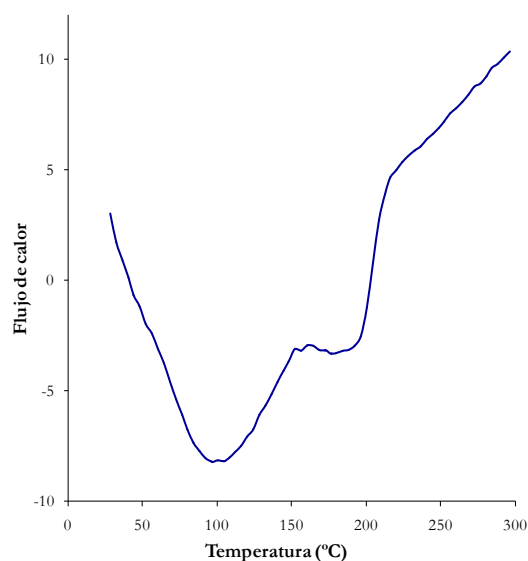


Fig.8.21 Curva del ATD de la esmectita con Li como catión de cambio.

Teniendo en cuenta que el objetivo es conocer la influencia del catión de cambio en el proceso de deshidratación de la interlámina, las muestras lítica y cálcica sólo se calentaron hasta 300 °C, tanto en el ATD como en el TG, ya que a esta temperatura las esmectitas han finalizado el proceso de deshidratación y aún no han comenzado el proceso de deshidroxilación.

Según El-Barawy et al., (1986) las montmorillonitas de Jelsovy Potok con Li como catión de cambio muestran en el ATD tres picos solapados a 100, 110 y 180 °C. Sin embargo, otros autores como Mackenzie (1957) consideran que sólo hay dos picos solapados, en la deshidratación de esmectitas de Li. En el ATD de la esmectita homoionizada con Li del yacimiento de Tamame de Sayago se observa un efecto endotérmico con un doble pico centrado a 100 °C y a 180 °C, como indica Mackenzie, (1957).

8.2.1.4 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Esmectita de Li.

En la figura Fig.8.22 se encuentran el ATG y DTG de la esmectita de litio. Desde temperatura ambiente hasta 144 °C hay una pérdida de peso del 8.4 % y entre 144 °C y 220 °C

se pierde el 3.9 % de la masa. En la DTG vemos que este efecto está compuesto por dos picos centrados respectivamente a 64 °C y a 180 °C. Estas pérdidas se deben sólo a la deshidratación de la muestra. La pérdida total, a 300 °C, correspondiente a la deshidratación, es del 12.7 %. Este valor es un poco bajo de acuerdo con los valores obtenidos en las montmorillonitas líticas de Jolsovy Potok, por El-Barawy et al., (1986), ya que la pérdida de peso por deshidratación en estas esmectitas de Li está entre el 15 y el 18 %. No obstante la cantidad total de agua de hidratación tanto en el borde de las partículas como fundamentalmente en la interlámina depende tanto de variables estructurales (carga de la lámina y por tanto cantidad de catión interlaminar) como ambientales, ya que depende en gran medida de las condiciones de humedad relativa a la que se han estudiado las muestras así como de la capacidad de absorción de las mismas.

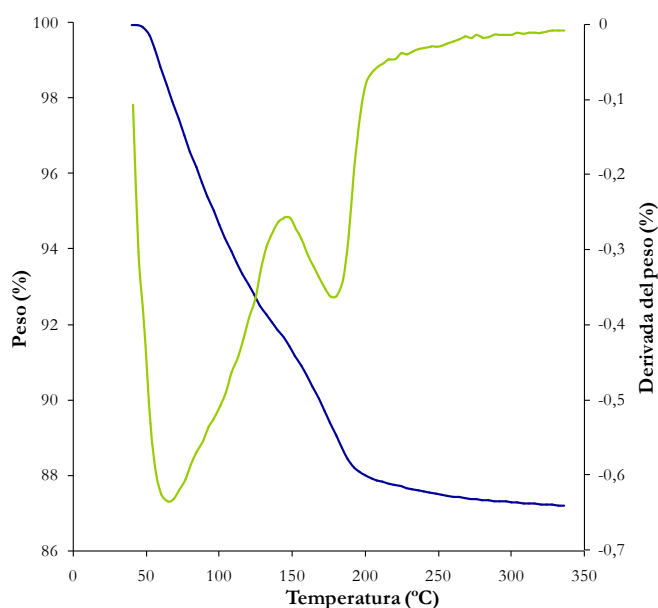


Fig.8.22 Curvas de ATG y DTG de la esmectita homoionizada con Li. En color azul la curva del ATG y en verde la DTG.

8.2.1.5 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Esmectita Homoionizada con Ca.

Al igual que la esmectita con Li como catión de cambio, la esmectita homoionizada con Ca se ha calentado hasta 300 °C para comprobar la influencia del catión de cambio en la deshidratación de la interlámina, como se ha dicho anteriormente. La curva del ATD de la esmectita con calcio interlaminar (Fig.8.23) presenta un doble efecto endotérmico. Los dos picos están centrados a 123 y 180 °C, aproximadamente. Al igual que en el resto de las esmectitas analizadas, esta reacción endotérmica corresponde a la deshidratación de la muestra.

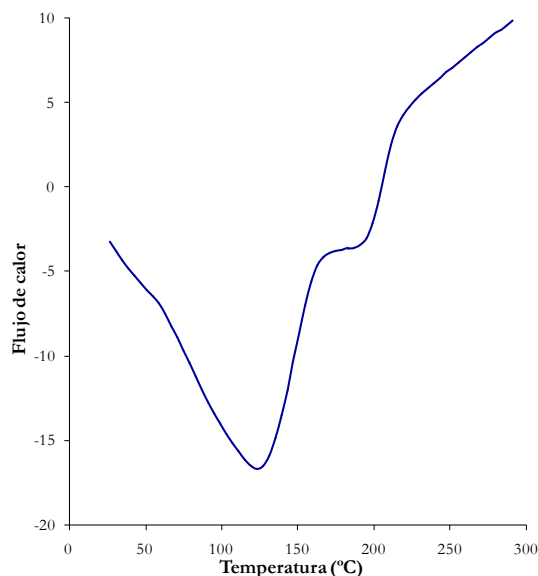


Fig.8.23 Curva de ATD de la esmectita con Ca como catión de cambio.

8.3.1.6 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Esmectita Homoionizada con Ca.

En la curva del ATG de la esmectita con Ca en la interlámina (Fig.8.24) se observan dos pendientes diferentes, las cuales se identifican mejor en la DTG mostrada en esta misma figura. El primer pico de la DTG que está centrado a 103 °C y abarca desde temperatura ambiente hasta los 159 °C tiene asociada una pérdida de peso del 13.8 % según el ATG. El segundo pico, menos intenso, se localiza entre 159 y 219 °C y está centrado en 183 °C. En el ATG en este rango de temperaturas hay una pérdida de peso del 2.5 % del total. La pérdida de peso total a los 300 °C, correspondiente a los dos efectos anteriores, es del 16.7 %.

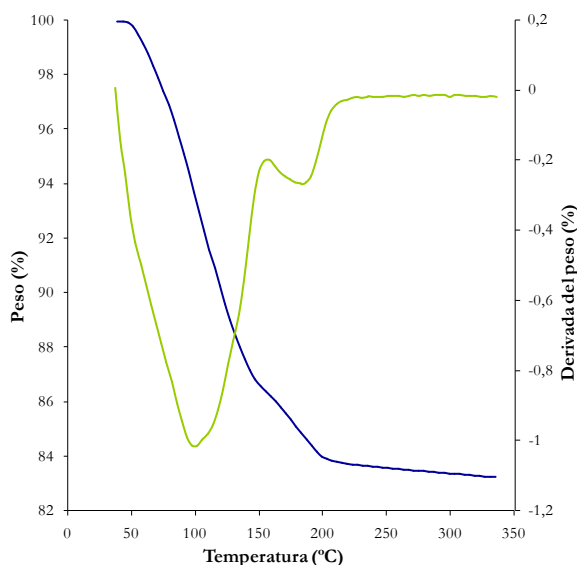


Fig.8.24 Curvas ATG y DTG de la esmectita homionizada con Ca. En color azul la curva del el ATG y en verde la DTG.

8.2.1.7 Comparación de la DTG de los Tres Tipos de Esmectitas.

Al superponer las DTG de las diferentes esmectitas (ver Fig.8.25) se puede comprobar que el catión de cambio influye de manera notable en el comportamiento térmico de estas arcillas. En los tres casos: esmectita natural (con Ca principalmente y Mg y K en menor proporción como cationes de cambio, de acuerdo a los resultados del estudio cristalquímico y de cationes cambiados), esmectita de Li, y esmectita de Ca, aparecen dos efectos endotérmicos con sus correspondientes pérdidas de peso asociadas. No obstante, dependiendo del catión de cambio, la posición y cantidad de agua involucrada varían.

La energía de enlace de los cationes interlaminares dependerá del radio iónico hidratado (a menor radio iónico menor energía), de la valencia (mayor energía los cationes divalentes que los monovalentes) y de la hidratación. De acuerdo con la serie liotrópica o de Hofmeister, conocida desde el siglo XIX, los cationes presentes en la interlámina de las esmectitas objeto de estudio se pueden clasificar de menor a mayor energía de adsorción del siguiente modo: $Li < Mg < Ca < K$.

En la Fig.8.25 se puede observar cómo la esmectita con el catión interlaminar más pequeño (Li) es la que pierde el agua a temperaturas más bajas, de acuerdo con lo anteriormente expuesto, y a pesar de que el Li es un catión fuertemente hidratado la cantidad total de agua es menor que para la muestra cálcica por ser este un catión con energía de enlace mucho mayor. La esmectita natural tiene el pico centrado a una temperatura ligeramente mayor, de mayor intensidad y más simétrico en comparación con las esmectitas de Li y Ca. Aunque la esmectita natural es mayoritariamente cálcica, el presentar una temperatura un poco más alta para el primer paso de la deshidratación puede estar relacionado con la presencia de pequeñas cantidades de K en la interlámina. Por otra parte, hay que tener en cuenta además de la diferencia del radio hidratado y de la capacidad de hidratación de los distintos cationes, la posible influencia de la variación en las condiciones experimentales ya que las muestras no se mantuvieron en atmósfera controlada pudiendo cambiar la humedad relativa de las muestras al realizar el análisis.

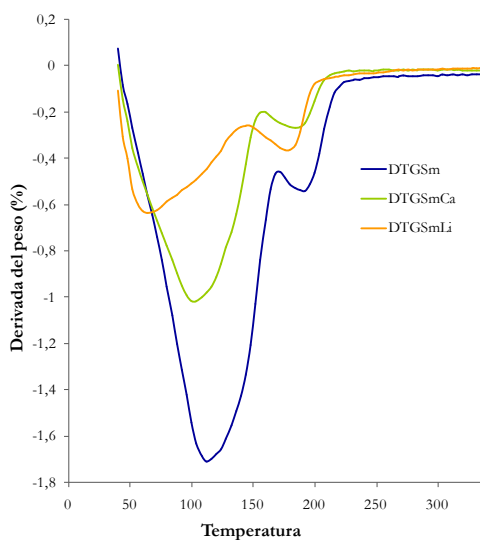


Fig.8.25 Curvas de DTG superpuestas de todas las esmectitas estudiadas.

8.2.2 ANÁLISIS TÉRMICOS DE LA CAOLINITA.

8.2.2.1 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Caolinita.

La curva del ATD de la caolinita se muestra en la Fig.8.26, donde se puede observar un efecto endotérmico a bajas temperaturas centrado a 64 °C vinculado a la deshidratación de las moléculas de agua adsorbidas. Belver, (2004) realizó este mismo análisis a un caolín procedente del yacimiento de Tamame de Sayago y observó tres efectos endotérmicos a bajas temperaturas centrados a 72, 174 y 285 °C asociados a la deshidratación de la muestra. La presencia de otros efectos endotérmicos a baja temperatura está relacionada con la existencia de impurezas. Los caolines de Tamame de Sayago contienen esmectitas en mayor o menor proporción responsables del pico a 174 °C.

En el gráfico del ATD (Fig.8.26) hay un pico intenso que corresponde a un efecto endotérmico que abarca un rango de temperaturas entre ~460 y ~620 °C y está centrado en 540 °C. Este pico corresponde a la deshidroxilación de la caolinita con transformación de fase a metacaolinita. Mackenzie, (1970) además de indicar que el proceso de deshidroxilación de la caolinita ocurre a temperaturas comprendidas entre los 400 y 600 °C describe este efecto como un pico simétrico en los ATD. Según Guggenheim y Koster van Groos, (2001) la reacción de deshidroxilación para la caolinita de Georgia se produce en un rango de temperaturas entre ~445°C y ~565 °C, ligeramente inferior a las obtenidas en esta muestra. Si comparamos este resultado con el obtenido por Belver, (2004), para muestras del mismo yacimiento, es prácticamente el mismo, ya que esta autora obtiene un valor de 550 °C en el centro de este efecto endotérmico.

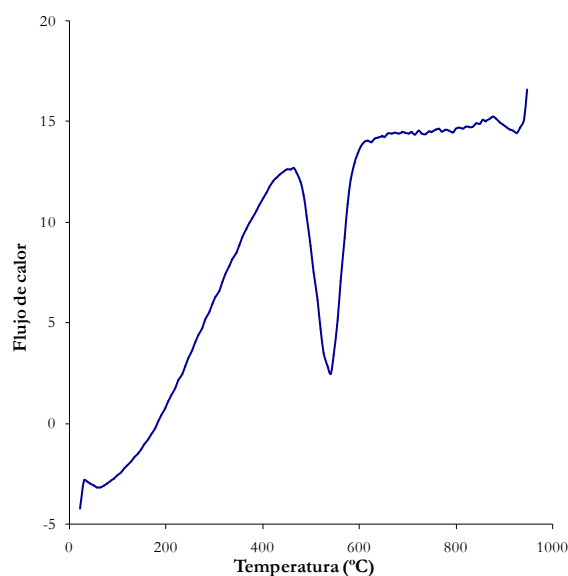


Figura.8.26 Curva de ATD de la caolinita.

A altas temperaturas (883 °C), a pesar de la pérdida de resolución, se observa un débil proceso exotérmico seguido de un proceso endotérmico a 925 °C debido a la deshidroxilación completa de la metacaolinita y a la transformación en fases anhidras. A estas temperaturas se produce un cambio estructural en la caolinita dando lugar a la formación de una nueva fase.

Entre 925 y 950 °C se forma espinela y de 1000 a 1100 °C se produce la transformación a mullita (Belver et al., 2004).

8.2.2.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Caolinita.

Los resultados de estos análisis térmicos de la caolinita se muestran en la Fig. 8.27. En el ATG se observa un pequeño escalón a baja temperatura (desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 70 °C) correspondiente a la deshidratación. A temperatura media, entre 460 y 640 °C, hay una gran pérdida de peso de 10.3 % del peso inicial de la muestra.

En la DTG (representada en verde en la Fig.8.27) se pueden observar de forma más clara los dos procesos endotérmicos. A baja temperatura el proceso que tiene lugar es la deshidratación de la muestra (el pico está centrado a 50 °C), mientras que el proceso que lleva asociada una mayor pérdida de peso es la deshidroxilación. El pico asociado a la deshidroxilación está centrado a 537 °C y el rango de temperaturas es de 440 a 660 °C. No obstante, entre el primer y el segundo escalón, en el ATG, hay una pequeña pendiente, del mismo modo que la parte final de la curva también dibuja una suave rampa. Ello parece indicar que el proceso de deshidroxilación, si bien se centra en esa temperatura indicada (537 °C) es un proceso que comienza a bajas temperaturas, probablemente en la zona más superficial de la partícula y termina a una temperatura mucho mayor. Puesto que el primer escalón lleva asociada una pérdida de peso de ~ 0.5 %, y la pérdida de peso total es del 13 %. Se puede decir que la cantidad de agua perdida por deshidroxilación es del orden del 12.5 %, valor muy próximo al que proponen Guggenheim and Koster van Groos, (2001).

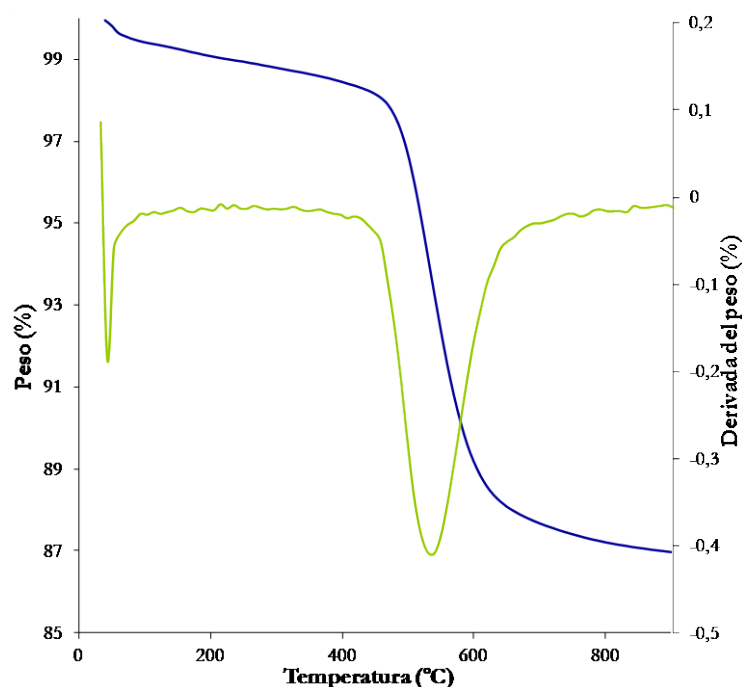


Fig.8.27 Curvas de ATG y DTG de la Caolinita. En color azul el ATG y en verde la DTG.

Teniendo en cuenta la fórmula estructural de la caolinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, el peso de las cuatro moléculas de agua que se pierden a partir de los OH en la deshidroxilación completa del mineral debería ser de aproximadamente el 14 % del peso total. El que no se alcance este valor puede estar relacionado con el hecho de que la deshidroxilación no se completa hasta temperaturas más elevadas que las alcanzadas en este análisis.

8.2.3 ANÁLISIS TÉRMICOS DE LA ALUNITA.

8.2.3.1 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Alunita.

El resultado del ATD de la alunita se muestra en la Fig.8.28. En este gráfico se observan dos picos endotérmicos. Uno de estos procesos sucede a $\sim 540^\circ\text{C}$ y es debido a la deshidroxilación. La temperatura de deshidroxilación varía en función del catión principal que tenga la alunita según Frost et al., (2006). El otro pico, de menos intensidad, tiene lugar a $\sim 770^\circ\text{C}$ como consecuencia de la descomposición de sulfatos.

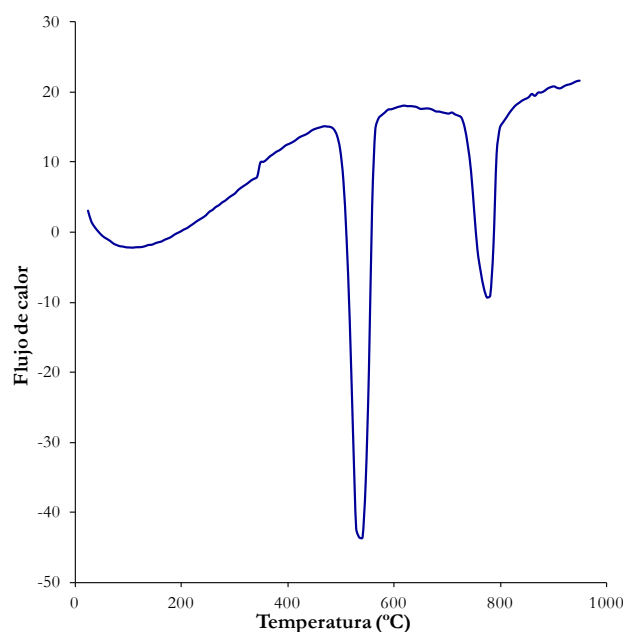


Fig.8.28 Curva de ATD de la alunita.

8.2.3.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Alunita.

Las curvas del ATG y DTG de la alunita que se muestra en la Fig.8.29 indican, de acuerdo con el ATD, que hasta temperaturas medias el peso de la alunita permanece constante, a los 400°C la pérdida de peso (debida a deshidratación de agua absorbida) es menor de 0.3 %. Según Frost y Wain (2008) la deshidratación de la alunita comienza a 50°C y continúa hasta superar los 225°C con una pérdida de peso que puede llegar al 1.3 %, esto indica que el agua en las alunita está fuertemente absorbida.

Ya en temperaturas intermedias se pueden observar dos picos en la DTG que marcan las dos pendientes del ATG. El primer pico de la DTG va desde ~490 °C a ~640 °C y está centrado a ~550 °C, la pérdida de peso que lleva asociada es del 17%, y está relacionada con la reacción de deshidroxilación de la alunita, como ya se ha dicho anteriormente. En la DTG se puede comprobar que este pico presenta una asimetría a altas temperaturas. Con respecto a esta asimetría, Fost y Wain, (2008) observan que la deshidroxilación de las alunitas se produce dos etapas, la primera a 520 °C y la segunda a 685°C, con una pérdida de masa del 15.0 % y 7.8 %, respectivamente. La suma de las dos etapas según estos autores es ligeramente superior a la que se ha detectado en la muestra aquí estudiada.

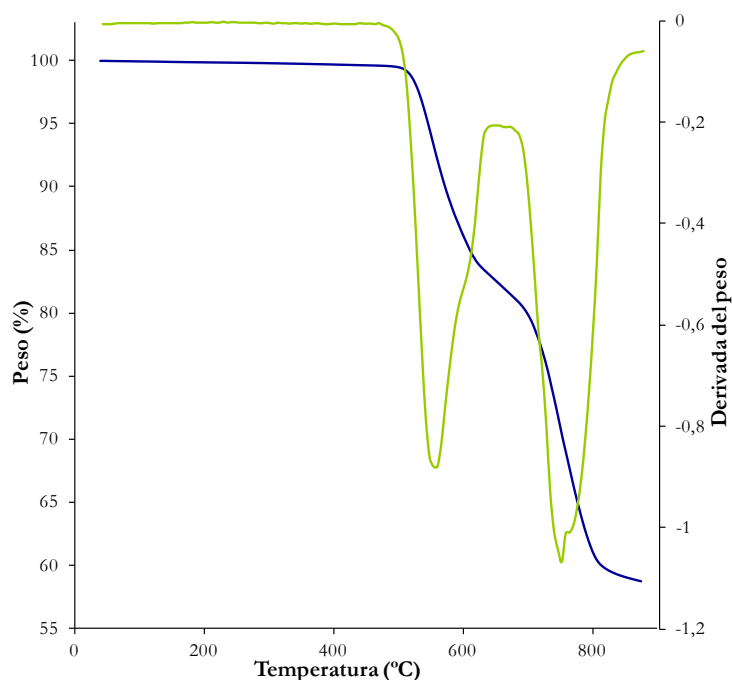


Figura.8.29 Curvas de ATG y DTG de la Alunita. En color azul el ATG y en verde la DTG.

A temperaturas más elevadas que a las que se produce la deshidroxilación, se puede observar un segundo efecto solapado. Este segundo pico está centrado a 750 °C y comprende de ~680 °C a ~860 °C con una pérdida de peso de ~ 22 % debido a la descomposición del sulfato.

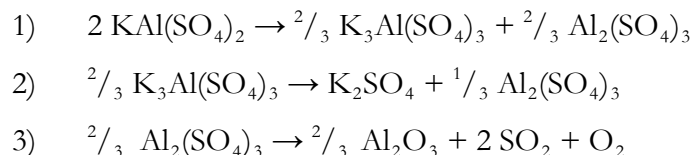
Entre estos dos efectos diferenciados, en el TG podemos ver una pequeña rampa en la que se pierde aproximadamente el 2 % de peso. Por tanto, la alunita a 900 °C ha perdido ~41% de su peso inicial (Fig.8.29).

Partiendo de la fórmula de la alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, se puede calcular el porcentaje en peso que se debería producir en la deshidroxilación del mineral ya que se eliminan 3 moléculas de agua. Esta transformación ocurre según la siguiente reacción propuesta por Küçük y Gülaboğlu, (2002) en la que la alunita se transforma a $KAl(SO_4)_2$ y a una fase amorfa Al_2O_3 .



Así, según esta reacción, la deshidroxilación supone una pérdida teórica del 13 % del peso total inicial de la alunita.

En la descomposición de los sulfatos suceden tres reacciones que, según estos mismos autores (Küçük y Gülaboğlu, 2002) son las siguientes:



Por tanto, según estas reacciones, la descomposición de sulfatos implica una pérdida teórica del 29 % del peso inicial de la muestra.

La pérdida de peso, teniendo en cuenta los dos procesos es del 42 %, valor que se aproxima mucho al resultado de la alunita de Tamame de Sayago. Si bien el resultado final es bastante coincidente, las proporciones involucradas en cada proceso (deshidroxilación y descomposición de sulfatos) no coinciden exactamente con los cálculos teóricos.

En el primer escalón la pérdida de peso es un 4 % superior a la calculada. Puesto que el DTG presenta una hombreira (aproximadamente 600 °C, línea verde de la Fig.8.29) parece que hay dos procesos que se dan en este intervalo de temperaturas con una ligera diferencia. Por el contrario, el segundo efecto endotérmico tiene una pérdida de peso un 7 % inferior a la teórica. Pero también conviene destacar que entre ambos efectos hay una pérdida del 2 % de peso. Estas diferencias deben estar relacionadas y podrían interpretarse como que parte de la descomposición del sulfato se produce a una temperatura inferior; no obstante, también debe tenerse en cuenta la existencia de posibles sustituciones isomórficas en la alunita que afecten a su comportamiento térmico.

8.2.4 ANÁLISIS TÉRMICOS DE LAS MEZCLAS.

8.2.4.1 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Mezcla Esmectita + Alunita al 50%.

En las curvas del ATD de la mezcla de esmectita y alunita (Fig.8.30) se observan 5 picos correspondientes a 5 reacciones endotérmicas. Los tres primeros están asociados entre sí, y corresponden al doble pico que aparece en la deshidratación de la esmectita. El rango de temperaturas de esta reacción va desde temperatura ambiente hasta ~210 °C.

El cuarto proceso endotérmico es consecuencia de la deshidroxilación de la alunita y sucede en torno a los 540 °C. El quinto y último pico se debe a la suma de dos reacciones: la descomposición de los sulfatos de la alunita y la deshidroxilación de la esmectita. Este pico está centrado a 760 °C pero se ensancha a bajas temperaturas porque la deshidroxilación de la esmectita ocurre a menor temperatura que la descomposición de los sulfatos de la alunita.

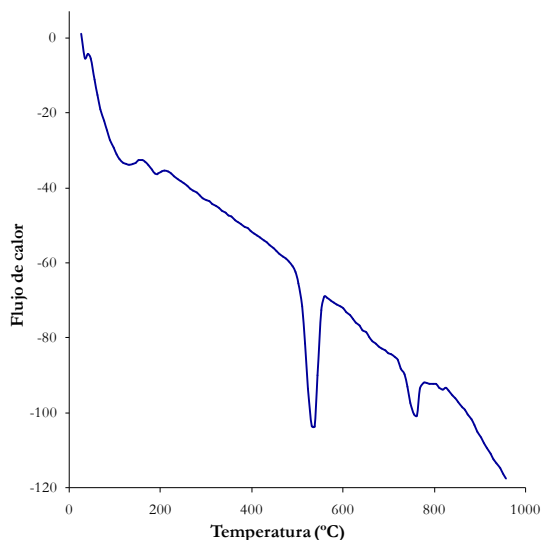


Figura.8.30 Curva de ATD de la mezcla de esmectita y alunita.

8.2.4.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Mezcla de Esmectita y Alunita al 50%.

La curva ATG y DTG de la mezcla de esmectita y alunita se representan en la Fig.8.31. En el ATG se puede comprobar que hay dos grandes escalones separados por una meseta con una pendiente muy baja. En la curva correspondiente a la DTG se pueden observar 3 picos, de los cuales el primero y el tercero tienen hombros. El segundo y el tercero están unidos, por eso en el ATG sólo se ven dos escalones. El primer pico de la DTG va desde temperatura ambiente hasta ~208 °C, está centrado a 68 °C, y la hombrera se encuentra en las temperaturas más altas, centrada a 173 °C. Este pico es el resultado de la deshidratación de la esmectita, como se comprueba en la figura Fig.8.32, en la que tenemos solapadas las DTG de la esmectita, la alunita y la mezcla de esmectita + alunita.

En este rango de bajas temperaturas el único proceso que ocurre es la deshidratación de la esmectita. La pérdida de peso asociada (Fig.8.31) es aproximadamente del 6.3 % de la masa total. Entre el primer y el segundo pico, en la DTG, hay una meseta, que en el ATG supone una pérdida del 1 % de peso. Como se explicó en los análisis térmicos de la esmectita posiblemente se deba a un comienzo de la deshidroxilación de este mineral. Además, teniendo en cuenta que la esmectita en esta rampa pierde el 2 % de su peso, concuerda con que en esta muestra que estamos estudiando “esmectita + alunita al 50 %” la pérdida en peso es del 1 %, por tanto el porcentaje de esmectitas es del 50 %.

El segundo pico de la DTG de la mezcla esmectita+alunita, entre ~470 °C y ~593 °C centrado en ~540 °C, está relacionado con la deshidroxilación de la alunita. En la curva del ATG (Fig.8.31) se puede ver que la pérdida de peso relacionada con este proceso es de aproximadamente 7.5 % del peso total. Como ya se había comprobado que la alunita en este efecto pierde aproximadamente el 16 %, podemos calcular el porcentaje de alunita que hay en la muestra, que es de 47 %. Este valor es ligeramente inferior al real que es del 50 %, por tanto al cuantificar la alunita a partir de análisis térmicos, se ha cometido un error del ± 3 %.

Por último, el tercer pico de la DTG, situado en el intervalo de $\sim 600^{\circ}\text{C}$ a $\sim 803^{\circ}\text{C}$ centrado a 720°C tiene una hombrera a bajas temperaturas, centrada en torno a los 645°C . Esta hombrera permite diferenciar la pérdida de peso correspondiente a cada uno de los minerales de la mezcla estudiada, ya que la deshidroxilación de la esmectita se produce a temperaturas más bajas que la descomposición de los sulfatos de la alunita. La hombrera está relacionada con la deshidroxilación y el pico más intenso con la descomposición de los sulfatos. En el intervalo de temperaturas de la hombrera se puede comprobar en el ATG que la pérdida de masa es de $\sim 4,7\%$, mientras que la pérdida en el pico más intenso es de $\sim 8,4\%$. La pérdida de masa total a los 900°C es de $31,2\%$. Dato que coincide con la mitad de la suma de la pérdida de peso de la esmectita a 900°C que es de aproximadamente el 20% , y el de la alunita que es del 42% , ya que se trata de una mezcla al 50% .

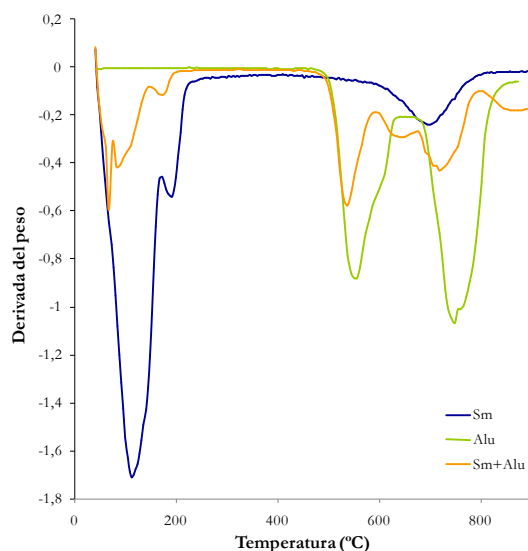


Figura.8.31 Curvas ATG (azul) y DTG (verde) de la mezcla de esmectita y alunita.

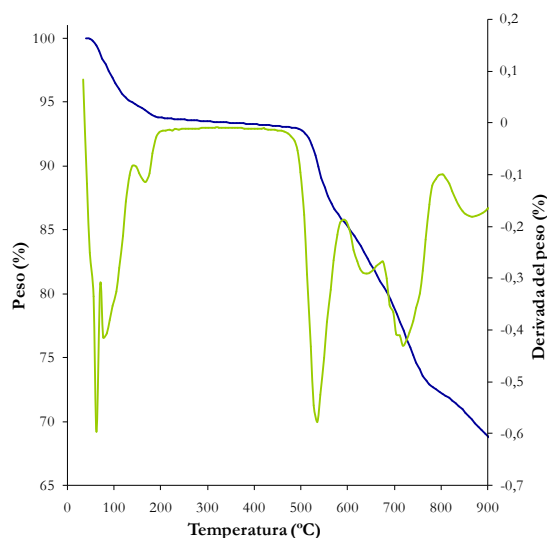


Figura.8.32 Curvas de DTG solapadas de la esmectita, alunita y la mezcla al 50 % de esmectita y alunita.

8.2.4.3 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de la Mezcla Caolinita + Alunita al 50%.

La Fig.8.33 muestra la curva obtenida del ATD de la mezcla de caolinita y alunita. En ella se observan dos picos endotérmicos bien definidos y a bajas temperaturas una gran banda. La banda a bajas temperaturas se debe a la deshidratación de la muestra. El primero pico endotérmico, localizado entre 467 °C y 586 °C centrado a 530 °C, es muy intenso porque se debe la suma de dos procesos, la deshidroxilación de la caolinita y de la alunita. El segundo proceso es menos intenso, comprende valores de temperatura entre 690 °C y 800 °C, aproximadamente. Este pico tiene una hombrera a valores altos de temperatura. En este rango de temperaturas se produce la descomposición de sulfatos de la alunita.

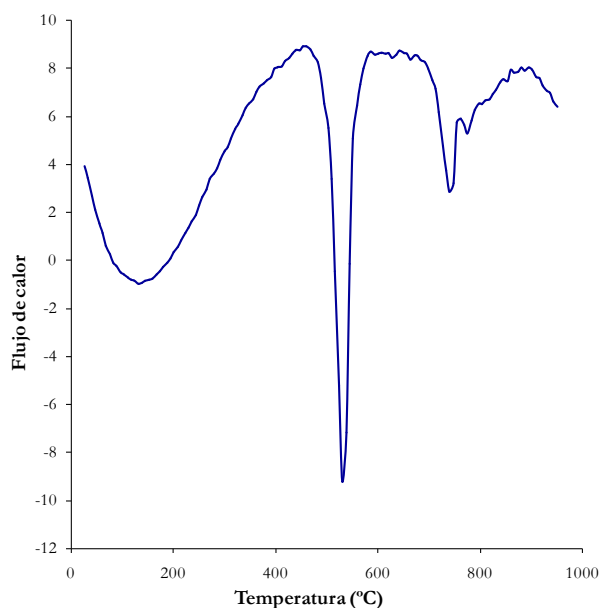


Figura.8.33 Curva del ATD de la mezcla de caolinita y alunita.

8.2.4.4 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Mezcla de Caolinita y Alunita al 50%.

En la Fig.8.34 se muestra la curva correspondiente al ATG y DTG. Se puede observar como en el ATG hay un único escalón con diferentes pendientes. Esto es debido a que los procesos que suceden en esta muestra están solapados y ocurren de forma continua. En la curva de DTG se observan dos picos. El primero se encuentra entre 439 °C y 635 °C y tiene una hombrera a altas temperaturas debido a que en este intervalo de temperaturas se solapan dos procesos de deshidroxilación: de alunita y de caolinita. Al observar la Fig.8.35, en la que aparecen superpuestas las DTG de la caolinita, la alunita y la mezcla de caolinita + alunita, observamos cómo los procesos de deshidroxilación coinciden en estas temperaturas. La pérdida de peso asociada a estos picos es del 14.3 % del peso total, valor que se aproxima bastante al teórico, ya que en este intervalo la alunita y la caolinita pierden aproximadamente el 17 % y el 10.3 % respectivamente, y que el porcentaje de cada una de ellas en esta muestra es del 50 %, el porcentaje de pérdida de peso teórico sería del 13.6 %. El segundo pico de la

DTG de la mezcla caolinita + alunita (Fig.8.34) abarca temperaturas entre 663 °C y 803 °C y está centrado a 712 °C. En este intervalo se produce, como se ha visto anteriormente en el estudio de la muestras puras, la descomposición de sulfatos de la alunita. La pérdida de peso que se asocia a este proceso es de 11.1 %.

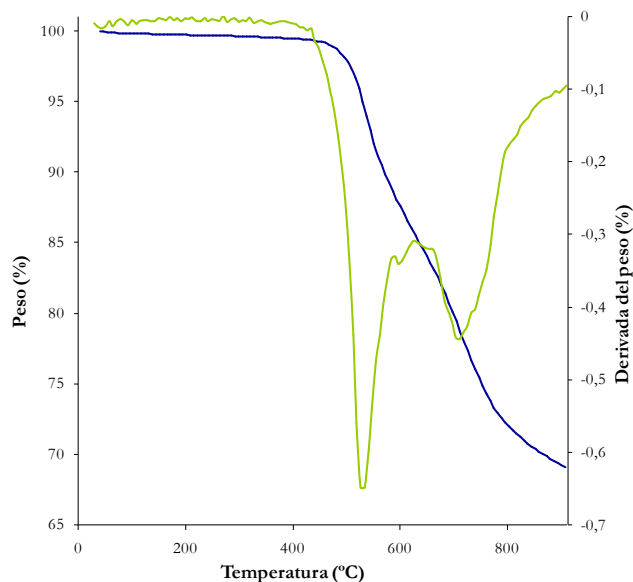


Figura.8.34 Curvas ATG (azul) y DTG (verde) de la mezcla de caolinita y alunita.

Como ya se había dicho anteriormente, la alunita en este intervalo pierde el 22 % de su peso, por tanto se puede calcular el porcentaje de alunita que hay en la muestra. En este caso, el cálculo indica que en esta muestra el 51 % es alunita. Sabiendo que el porcentaje real de esta mezcla es del 50 %, se puede comprobar la validez del método para la semicuantificación de mezclas de estos minerales. La pérdida total de peso de esta muestra a los 900 °C es de aproximadamente el 30 % del peso total de la mezcla de caolinita y alunita.

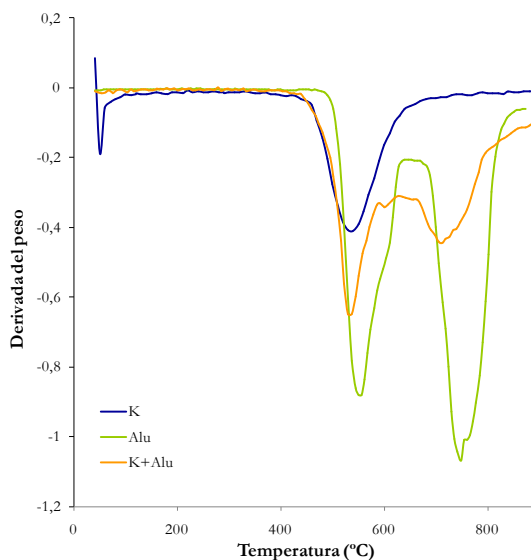


Figura.8.35 Curvas DTG solapadas de la caolinita, alunita y la mezcla al 50 % de caolinita y alunita.

8.2.5 ANÁLISIS TÉRMICOS DE LA MUESTRA NAV9.

La muestra Nav9 está compuesta por: 61% de esmectita, 31% de alunita, 6% de caolinita y un 2% de cuarzo, según el análisis de los datos de DRX.

8.2.5.1 Análisis Térmico-Diferencial (ATD) de Nav9.

Los resultados del ATD se muestran en la Fig.8.36, donde se ven tres efectos que corresponden a las reacciones endotérmicas de deshidratación y deshidroxilación anteriormente descritas.

El primero de los procesos endotérmicos tiene un pico doble, va desde temperatura ambiente hasta los 200 °C que corresponde a la deshidratación de las esmectitas. El segundo efecto está localizado en un rango de temperaturas entre 471 °C y 580 °C centrado a 525 °C. Esta reacción endotérmica está relacionada con la deshidroxilación de la alunita, sin observarse ninguna hombrera a 540 °C correspondiente a la deshidroxilación del pequeño porcentaje de caolinita. Por último, el tercer pico, y el menos intenso, entre 591 °C y 700°C, es debido a la suma de dos reacciones endotérmicas, la deshidroxilación de la esmectita y la descomposición de los sulfatos de la alunita, ya que ambas coinciden en este intervalo térmico.

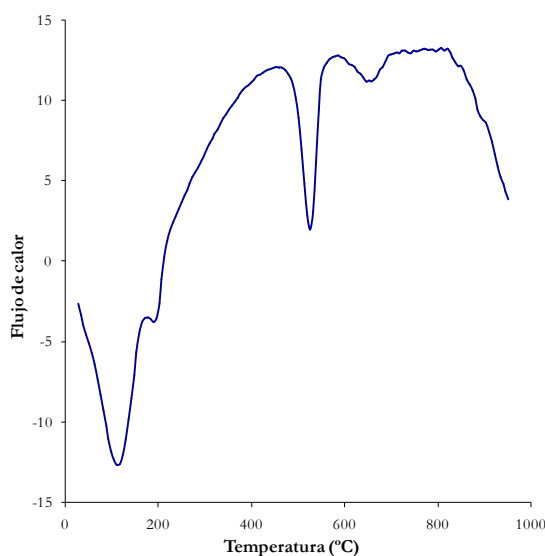


Figura.8.36 Curva ATD de la muestra Nav9

8.2.5.2 Análisis Termogravimétrico (ATG) y su Derivada (DTG) de la Muestra Nav9.

Las curvas del ATG y de la DTG de la muestra Nav9 están representadas en la Fig.8.37. En el ATG se observan dos escalones con diferentes pendientes cada uno de ellos, que se identifican mejor en la DTG. Al igual que en el ATD (Fig.8.36), en la DTG se observan tres efectos y el primero de ellos es doble, se sitúa en un rango térmico que va desde

temperatura ambiente hasta los 249 °C, en el ATG suponen una pérdida debida a la deshidratación de las esmectita del 9.7 % del peso total de la muestra.

Entre el primer escalón y el segundo, en el ATG (Fig.8.37), se observa que hay una rampa con una inclinación muy débil, con una pérdida del 1.3 % del peso. De los minerales que componen esta muestra el único que presenta una pérdida de peso en este rango de temperaturas es la esmectita. De forma que, sabiendo que la esmectita pierde el 2 % de su peso en este intervalo, se puede calcular el porcentaje de esmectita de esta muestra. Según la cuantificación a partir de análisis térmico la muestra estudiada tiene aproximadamente el 65 % de esmectita. Valor que se aproxima bastante al 61 % obtenido mediante DRX. En este cálculo, el error cometido es del 4 % y valida el análisis semicuantitativo realizado a partir de DRX.

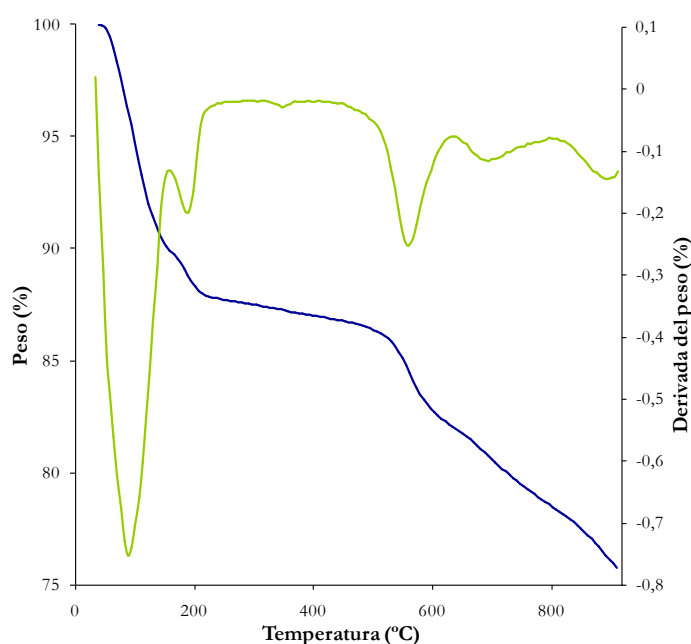


Figura.8.37 Curva de ATG (azul) y DTG (verde) de la muestra Nav9

Si comparamos el segundo pico de la DTG de la muestra Nav9 (Fig.8.37), con las DTG de la alunita y de la esmectita (Fig.8.38), se puede observar cómo se corresponde con la deshidroxilación de la alunita. Está localizado en un rango de temperaturas entre 471 y 633 °C y la pérdida de peso que lleva asociada en el ATG es de aproximadamente el 4.6 % del peso total de la muestra.

Aproximadamente en este rango de temperaturas también se produce la deshidroxilación de la caolinita, pero según los datos obtenidos a partir de DRX es escasa en esta muestra, concretamente 6 %. Asumiendo que toda la pérdida es debida a la deshidroxilación de la alunita, y que la alunita a estas temperaturas pierde el 16 % de su masa, se puede calcular, a partir de los análisis térmicos, el porcentaje de alunita que hay en la muestra estudiada. Al realizar estos cálculos se obtiene que la muestra Nav9 contiene un 29 % de alunita, si se compara con los resultados obtenidos mediante a partir de DRX (31 %), se comprueba que, de nuevo, la diferencia con el contenido calculado mediante DRX es del 3 %.

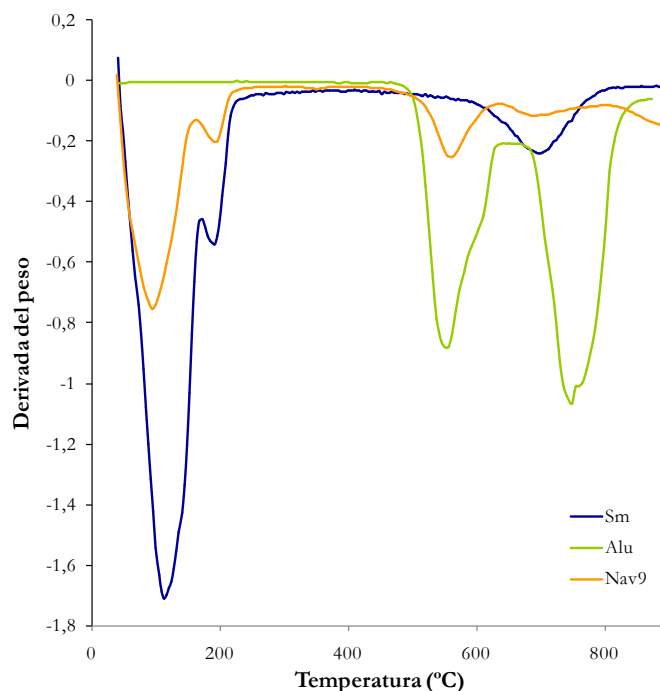


Figura.8.38 Curva DTG solapadas de la esmectita, alunita y la muestra Nav9.

Por último, el pico de la DTG de la muestra Nav9 situado entre 639 °C y 801 °C al que le corresponde a una pérdida del 3.5 % de peso total proviene de la deshidroxilación de la esmectitas y de los sulfatos de la alunita.

En resumen, mediante los análisis térmicos se ha realizado una caracterización del comportamiento térmico de los minerales mayoritarios del yacimiento de Tamame de Sayago y además se ha comprobado la validez de los poderes reflectantes empleados para la semicuantificación por DRX.

En la Tabla.8.17 se recogen los procesos endotérmicos registrados y la temperatura a la que se producen según la DTG, para los diferentes minerales estudiados.

Tabla.8.17 Tabla resumen de los procesos endotérmicos observados y temperatura a la que suceden para los diferentes minerales estudiados.

Mineral	T ^a Deshidratación	T ^a Deshidroxilación	T ^a de descomposición de sulfatos
Esmectita	112 y 200 °C	700 °C	-
Caolinita	50 °C	537 °C	-
Alunita	-	550 °C	750 °C

8.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO (400-4000cm⁻¹)

Continuando con la caracterización de las minerales del yacimiento de Tamame de Sayago estudiaremos los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja en el intervalo entre 400 – 4000 cm⁻¹, es decir el infrarrojo medio.

Se han estudiado muestras de gran pureza en caolinita, esmectita y alunita, así como mezclas de las mismas, tanto de muestras naturales como de productos comerciales. Así, las muestras que han sido estudiadas mediante microscopía de infrarrojo medio son:

- Muestras en las que predomina la caolinita: Se han seleccionado la muestra Nav101nd y dos productos comerciales (AB25 y AB45). Estas muestras contienen aproximadamente un 80% de caolinita.
- Muestras en las que predomina la esmectita: Se han estudiado las muestras Vrd y RdF17 que contienen 89 y 98% de este mineral, respectivamente. Además también se han estudiado dos muestras que han sido modificadas químicamente por cambio del catión interlamina, convirtiéndose en esmectitas de Li y de Ca, respectivamente. Estas muestras se estudiaron también en el apartado anterior de análisis térmicos. La muestra homoionizada es la fracción <2 micras de la muestra Esfrd.
- Muestras en las que predomina la alunita: Incluyen las muestras Ju607 y Nav46bis. Se seleccionaron por su alto contenido en alunita, 78 y 86% respectivamente.
- Muestras que contienen mezclas de minerales:
 - SmAlu: mezcla realizada en el laboratorio entre esmectita y alunita al 50%.
 - Alu: está compuesta por 64% de alunita y 35 de esmectita.
 - Nav9: contiene 61% de esmectita, 31% de alunita, 6% de caolinita y 2% de cuarzo.

En los espectros de infrarrojo medio obtenidos podemos diferenciar tres zonas:

- Zona de altos números de onda donde se localizan las absorciones correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces M-M-OH de la capa octaédrica de los filosilicatos, principalmente, así como las vibraciones de los grupos (OH)⁻ y de los enlaces S-O de la alunita.
- Zona central del espectro donde se encuentran los modos de vibración y torsión de los enlaces H-O-H. En esta zona la existencia de una banda a 1640 cm⁻¹ indica la presencia de agua en estado líquido.
- Región de bajos números de onda donde, en silicatos aparecen las absorciones correspondientes a los enlaces del Si tetraédrico con el O, así como con el resto de metales enlazados con ellos, es decir M-O-Si. En la alunita en esta región se identifican los enlaces S-O y Al-O.

A continuación se hará un estudio detallado de los espectros obtenidos por grupos de muestras.

8.3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS RICAS EN CAOLINITA.

El espectro FTIR de las muestras caoliníticas se puede observar en la Fig.8.39. En las figuras Fig.8.40 y Fig.8.41 se pueden observar los espectros expandidos de las regiones entre 3550 y 3750 cm^{-1} y entre 400 y 1200 cm^{-1} respectivamente, y donde se pueden apreciar con más claridad los detalles de estas regiones.

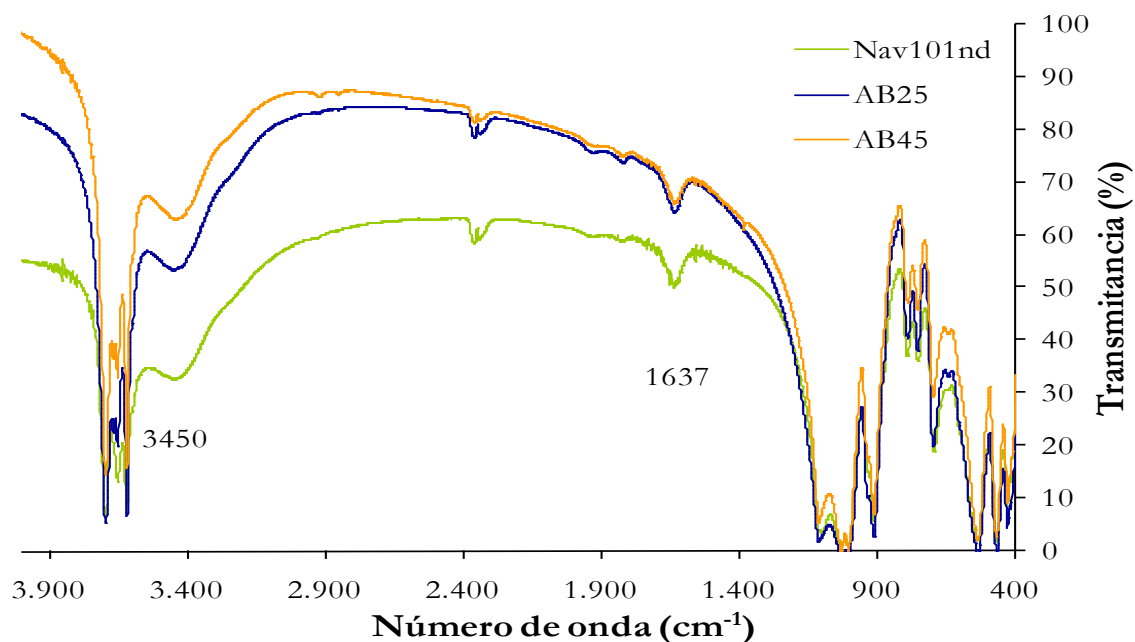


Figura.8.39 Espectro infrarrojo de la región 4000 a 400 cm^{-1} , de las muestras caoliníticas Nav101nd, AB25 y AB45.

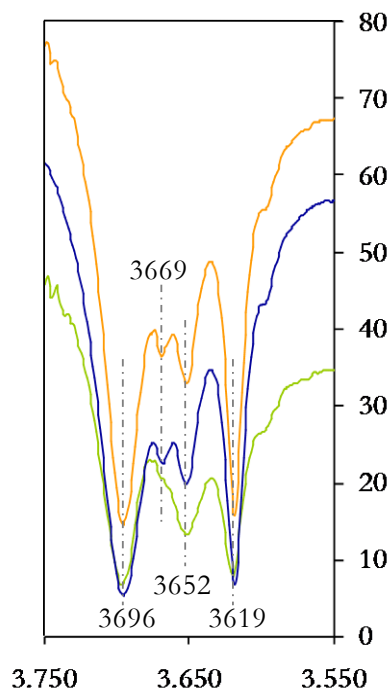


Figura.8.40 Espectro infrarrojo de la región 3550 a 3750 cm^{-1} , de las muestras Nav101nd, AB25 y AB45.

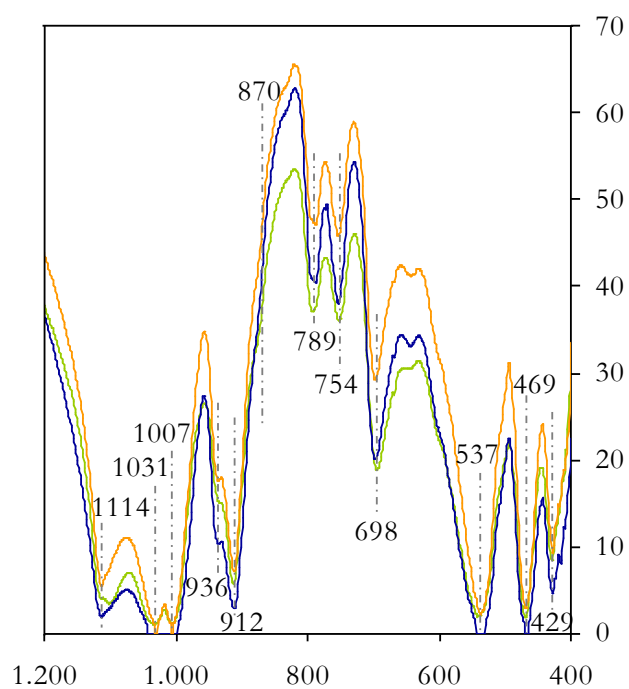


Figura.8.41 Espectro infrarrojo de la región 400 a 1200 cm^{-1} , de las muestras caoliníticas Nav101nd, AB25 y AB45.

En los espectros infrarrojos de las caolinitas de Tamame de Sayago aparecen las principales bandas a números de onda muy similares a las descritas para este mineral por Farmer, (1974).

En la Tabla.8.18 se recogen las posiciones de las principales bandas observadas, así como la asignación de las mismas, para lo que se han empleado diversas referencias bibliográficas (Chester y Elderfield, 1973, Farmer, 1974, Galán et al., 1996, Burnea y Gallas, 1998, Madejová et al., 2002, Gardolinski, et al., 2003, Belver, 2004, Njoya, et al., 2006).

Tabla.8.18 Posiciones de las principales bandas de absorción del espectro FT-IR de los materiales caolíníticos y su correspondiente asignación.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
3696, 3669, 3652, 3619	Al-OH
3450	ν H ₂ O
1637	δ H ₂ O
1114, 1030, 1007	ν Si-O-Si
936, 912	δ Al-OH-Al
789	δ Si-O-Si
754	Al-O-Si
537	Al-O-Si
469, 429	“rocking” Si-O

Las vibraciones de tensión de los grupos OH⁻ aparecen en la región 3750-3600 cm⁻¹, dónde se observan 4 bandas claramente definidas. Las bandas (3696, 3669 y 3652 cm⁻¹) se asignan a vibraciones de tensión de los grupos OH⁻ superficiales, es decir, del exterior de la lámina. Estos grupos OH⁻ están orientados de forma que se pueden enlazar con los O de los grupos Si-O-Si de la lámina adyacente dando lugar a una fuerte tensión simétrica en fase a 3696 cm⁻¹ y dos vibraciones más débiles fuera de fase a 3668 y 3653 cm⁻¹. La otra banda, localizada a 3619 cm⁻¹ se debe a la vibración del OH⁻ que se encuentra en el interior de la lámina y que es paralela a la superficie de la misma (Farmer, 1974 y Farmer, 2000).

Las bandas de 3669 y 3652 cm⁻¹, están bien definidas en las muestras procedentes de los productos comerciales (AB25 y AB45), mientras que en la muestra Nav101nd estas dos bandas están sustituidas por una más ancha. La anchura de estas bandas está relacionada con la cristalinidad de la caolinita, de forma que las muestras que presentan una única banda más ancha tienen más defectos cristalinos (Cases et al., 1982, Russell, 1987 y Madejová et al., 1997). Por tanto, la muestra que procede de un nódulo de una ZAHO tiene peor cristalinidad que los productos comerciales, aunque estas han sufrido diferentes procesos en la planta de tratamiento (entre ellos molienda y paso por mesas de vibraciones), esta observación es coherentes con los índices de cristalinidad calculados anteriormente.

Las bandas más características de caolinita, que pueden servir de diagnóstico entre minerales del grupo de la arcilla son las próximas a 915 y 3700 cm⁻¹ (Chester y Elderfield, 1973). Es más sensible la banda a 3700 que la de 915 cm⁻¹ ya que mediante la primera banda Cherter y Elderfield detectaron caolinita en mezcla con proporciones entre 5 y 10 %, mientras

que la banda a 915 cm^{-1} se manifiesta en proporciones mínimas entre 10 y 15 % de este mineral.

A las bandas localizadas a 912 y 936 cm^{-1} se les asignan vibraciones de deformación de los hidroxilos (Al-OH), la primera correspondería a los OH del interior de las láminas, mientras que la banda de 936 cm^{-1} se le asigna a los OH superficiales. Estas bandas también están relacionadas con la cristalinidad de la caolinita así, cuanto más marcada esté la hombreira a 936 cm^{-1} mejor cristalizada está la muestra (Cases et al., 1982). En las muestras aquí estudiadas se puede comprobar, de nuevo, que los productos comerciales tienen mejor cristalinidad que la muestra Nav101nd, aunque en este caso si tiene hombreira a 936 cm^{-1} aunque esté menos marcada.

La banda centrada en 3450 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión del agua, mientras que la vibración de deformación aparece a 1637 cm^{-1} (Nakamoto, 1970). Este agua corresponde a la que pueden contener adsorbida y a la estructural. Estas bandas se pueden observar en el espectro infrarrojo más completo (Fig.8.39).

Las bandas relacionadas con los grupos siloxanos ($\text{O}_3\text{SiOSiO}_3$) son comunes en los silicatos laminares, los cuales tienen tetraedros de SiO_4 en su estructura (Farmer, 1974). En torno a los 1100 cm^{-1} se registran las vibraciones de tensión, apareciendo bandas a 1114 , 1030 y 1005 cm^{-1} , originadas por Si-O y por las tensiones en el plano de Si-O-Si. A 789 cm^{-1} se observa la vibración de deformación de Si-O-Si, debida al movimiento angular de O en relación con la línea Si-Si en el mismo plano en el que se encuentra el grupo Si-O-Si. Entre los 800 y 790 cm^{-1} puede aparecer una pequeña banda característica de la sílice libre. Las bandas a bajos números de onda, 429 y 469 cm^{-1} se asignan a vibraciones de balanceo o "rocking" originadas por el movimiento perpendicular de los O con respecto al plano Si-O-Si (Burneau y Gallas, 1998).

Los caolines presentan vibraciones próximas a 750 y 701 cm^{-1} en las que pueden estar involucrados los hidroxilos superficiales (Farmer, 1974), en los espectros obtenidos en estudio las bandas de esta región están situadas a 754 y 698 cm^{-1} . La identificación de las vibraciones de esta región es complicada debido a que existen solapamientos entre diversas bandas. La banda a 698 cm^{-1} se puede deber al Si-O, mientras que la banda a 754 cm^{-1} podría deberse a las vibraciones en el plano del sistema Al-O-Si con el Al^{3+} en coordinación tetraédrica (Belver, 2004). Esta última debe corresponder a los pequeños porcentajes de esmectita presentes en estas muestras, ya que la caolinita, como hemos visto, presenta todos sus Al en coordinación octaédrica. Así mismo, la banda a 537 cm^{-1} es asignada la vibración del grupo Si-O-Al, con el Al^{3+} en coordinación octaédrica (Belver, 2004).

Gardolinski et al., (2003), relacionan las bandas próximas a 757 y 792 cm^{-1} además de a las deformaciones angulares de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si, con la cristalinidad de la caolinita, de forma que si la intensidad de la banda a 757 cm^{-1} es de mayor intensidad que la banda a 792 cm^{-1} la caolinita posee un alto orden estructural. En los espectros de las caolinitas estudiadas de Tamame de Sayago, la banda de 754 cm^{-1} es más pronunciada que la banda a 789 cm^{-1} , aunque esta diferencia en el caso de la muestra Nav101nd es menor.

A 870 cm^{-1} se puede observar una pequeña inflexión, relacionada con la presencia de Fe en la capa octaédrica de la caolinita (Ryan y Huertas, 2009). Esto confirma, de nuevo, lo observado en las fórmulas estructurales, las caolinitas del yacimiento son ricas en hierro.

8.3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS RICAS EN ESMECTITA

Los espectros completos obtenidos de las muestras compuestas principalmente por esmectitas, se pueden observar en la Fig.8.42. Tienen el aspecto característico de las esmectitas aluminicas descritas por Farmer, (1974) y Madejová y Komadel, (2001).

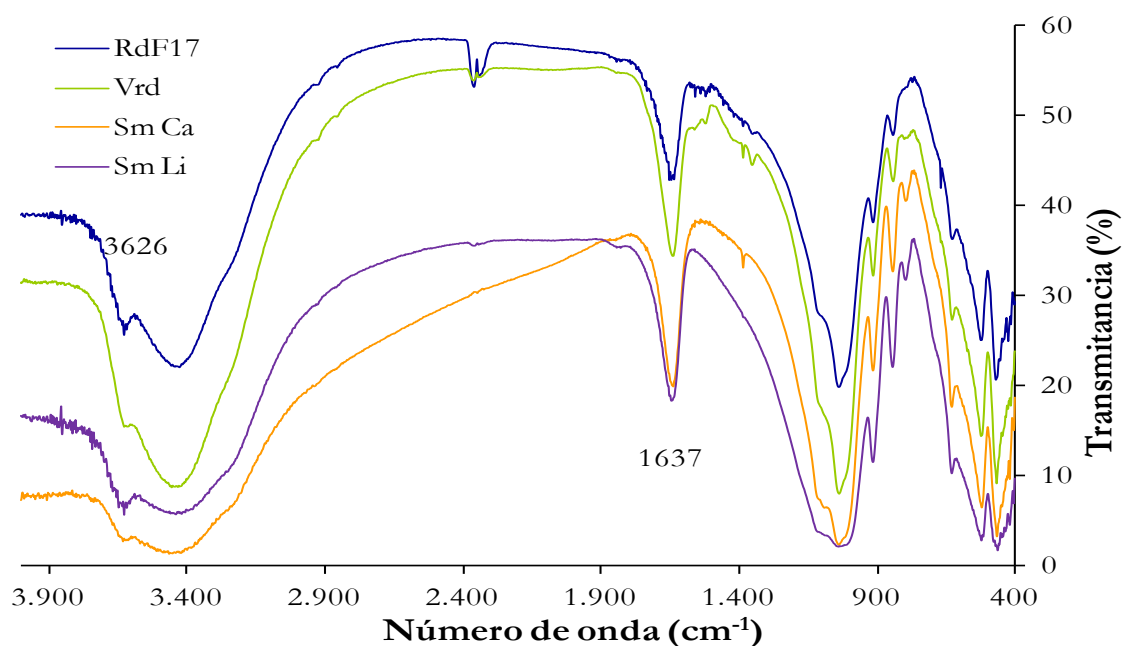


Figura.8.42 Espectro infrarrojo de la región 4000 a 400 cm^{-1} , de las muestras esmectíticas RdF17, Vrd, Sm Ca y Sm Li.

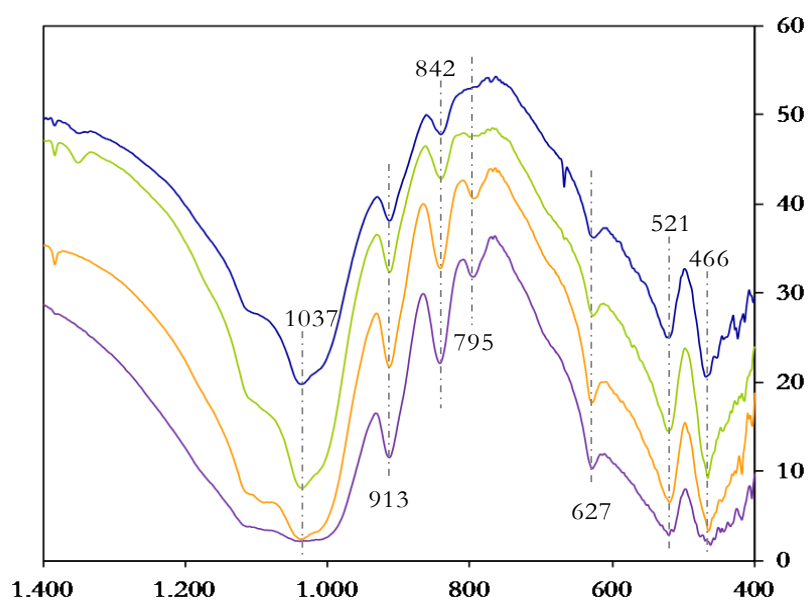


Figura.8.43 Espectro infrarrojo expandido de la región 400 a 1400 cm^{-1} , de las muestras esmectíticas RdF17, Vrd, Sm Ca y Sm Li.

La banda situada a 3626 cm^{-1} corresponde al enlace Al-OH y, por tanto, indica la presencia de Al en la capa octaédrica de acuerdo con los datos de DRX que indican el carácter dioctaédrico de estos minerales y con las fórmulas estructurales en las que el Al es el elemento mayoritario en la capa octaédrica (entre el 76 y 95%).

Tabla.8.19 Posiciones de las principales bandas del espectro FT-IR de los materiales esmectíticos y su correspondiente asignación según Farmer, (1974) y Madejová y Komadel, (2001).

Banda (cm^{-1})	Asignación
3626	ν Al-Al-OH
3426	ν Al-(Fe,Mg)-OH
1637	δ H ₂ O
1037	ν Si-O
913	ν Al-Al-OH
842	ν Al-Mg-OH
627	δ Si-O-Si
520	Al-O-Si
469	Al-O-Si

Entre los 3600 y 3100 cm^{-1} se observa una banda amplia, con un máximo localizado aproximadamente a 3426 cm^{-1} . En esta región aparece la vibración de deformación del agua de hidratación adsorbida enmascarando las absorciones de los enlaces Mg-Al-OH y Fe-Mg-OH que están en esta región.

Entre 1680 y 1620 cm^{-1} se encuentran los modos de vibración por deformación de los grupos O-H-O, por tanto la presencia de alguna banda en esta zona permite deducir la presencia de agua en estado líquido asociada a las partículas. En el caso de los materiales bentoníticos estudiados se puede observar una banda centrada a 1637 cm^{-1} confirmando la existencia de agua en estado líquido dentro de la muestra.

En la Fig.8.43 la banda más intensa, a 1037 cm^{-1} , corresponde a la vibración de tensión del enlace Si-O, además en esta figura se puede comprobar que esta banda tiene una hombrera hacia altos números de onda, centrada en 1108 cm^{-1} . Esta vibración corresponde a la tensión del enlace Si-O-Si (modo logitudinal). Estas bandas de vibraciones corresponden por tanto a la capa tetraédrica. Aún siendo una absorción debida a enlaces en la capa tetraédrica recientemente se ha demostrado que se encuentra influenciada por el contenido octaédrico del filossilicato (Gates, 2005). Esta gran banda en la esmectitas suele estar entre 1000 y 1040 cm^{-1} , y su posición depende de la cantidad de Fe^{+3} y Mg^{2+} octaédricos, de forma que la banda estará situada a menores frecuencias cuanto más cantidad haya de dichos elementos. Las muestras estudiadas presentan la banda a 1037 cm^{-1} indicando que tiene un contenido fuertemente aluminico y confirmando los resultados obtenidos en el estudio cristalquímico, ya que si se tiene en cuenta que las muestras analizadas corresponden a filones de ZAHE, los porcentajes medios de Fe^{+3} y Mg son $\sim 5\%$ y $\sim 19\%$, respectivamente.

Las siguientes bandas aportan información sobre la capa octaédrica. La situada a 913 cm^{-1} corresponde a la vibración de deformación en el plano del enlace Al-Al-OH, mientras que a la de 842 cm^{-1} se le asigna la vibración también de deformación pero en este caso del

enlace Al-Mg-OH (Farmer, 1974). La banda del Al-Al-OH es más intensa que la de Al-Mg-OH lo que confirma el carácter principalmente aluminico de las esmectitas del yacimiento de Tamame de Sayago, aunque también refleja que hay Mg en posición octaédrica. Las proporciones de Fe, al menos en estas posiciones, son muy pequeñas ya que no hay ninguna banda a 880 cm^{-1} que es donde se sitúa la vibración del enlace Al-Fe-OH.

La asignación de las bandas a 796 cm^{-1} y a 627 cm^{-1} es compleja, y en la bibliografía se encuentran asignaciones contradictorias. Farmer, (1974) y Goodman et al., (1976), asignan a la banda situada a 795 cm^{-1} la vibración de deformación del enlace Mg-Fe-OH, mientras que Madejová y Komadel, (2001) la asignan las dos bandas a vibración del enlace Si-O de impurezas de cristobalita en montmorillonitas. No obstante en un trabajo previo, Madejová et al., (1996) indican que la banda a 627 cm^{-1} es una banda diagnóstico de esmectitas ricas en Al. Según Madejová et Komadel, (2005) cuando hay impurezas de cuarzo en el espectro se refleja con dos bandas diagnóstico, una a 797 cm^{-1} y otra a 777 cm^{-1} , bandas próximas a 1200 , 795 y 620 cm^{-1} indican que hay impurezas de cristobalita, y si la absorción se produce próxima a 800 cm^{-1} sugiere la presencia de sílice amorfa.

Bishop et al., (2002) relacionan la vibración de deformación de grupos OH en esmectitas ricas en Al (banda a 796 cm^{-1}) con una alteración de la estructura debida a varias posibilidades, (1) una gran sustitución bien tetraédrica de Si por Fe y/o Al, y/o sustitución del catión octaédrico, (2) una variación en la posición de los hidroxilos originada por la ausencia de grupos OH, (3) presencia de pequeños cluster de carácter trioctaédricos dentro de la estructura de esmectitas dioctaédricas. Gates (2005) asocia una banda de poca intensidad, ancha y poco definida situada entre $792\text{-}798\text{ cm}^{-1}$, como la identificada en este estudio, a esmectitas con un contenido en Fe^{+3} inferior a 1.0 por celdilla unidad. Esta última observación coincide con los resultados del estudio cristalquímico, ya que el número medio de cationes Fe^{3+} en la capa octaédrica en muestras de filones de ZAHE es de 0.21 p.f.u.

Las bandas a 521 y 466 cm^{-1} corresponden a vibraciones de deformación en la capa tetraédrica, concretamente a la de 521 cm^{-1} se le asigna la vibración del enlace Al-O-Si y a la de 466 cm^{-1} el Si-O-Si. Que la intensidad de estas bandas sea bastante similar indica que hay una gran sustitución tetraédrica en estas esmectitas. La absorción próxima a 467 cm^{-1} es típica de montmorillonitas (Russell y Fraser, 1994, Komadel et al., 1995).

Con respecto a la comparación entre esmectitas con diferentes cationes de cambio, no se observan grandes diferencias entre la esmectita de Ca y la de Li, ni con las esmectitas naturales del yacimiento. La similitud entre estos espectros es (Fig.8.42 y 43) es, a partir de lo anteriormente expuesto, esperable ya que estos cationes sólo influyen en la energía de enlace de las moléculas de agua interlaminar, estando los espectros marcados por las sustituciones isomórficas de los cationes tetraédricos y octaédricos y, en menor medida, por la pequeña proporción de impurezas.

En resumen, las abundantes bandas asociadas al agua que aparecen en el espectro concuerdan con el carácter esmectítico de estas muestras. Además, se ratifica la presencia de aluminio en sustitución tetraédrica así como una capa octaédrica aluminica con importantes sustituciones principalmente de Mg.

8.3.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS RICAS EN ALUNITA.

Los espectros completos obtenidos de las muestras compuestas principalmente por minerales del grupo de la alunita, se pueden observar en las Fig.8.44 y 45. Tienen el aspecto característico de los minerales del grupo de la alunita descritas brevemente en Farmer, (1974) y más exhaustivamente en Serna et al., (1986).

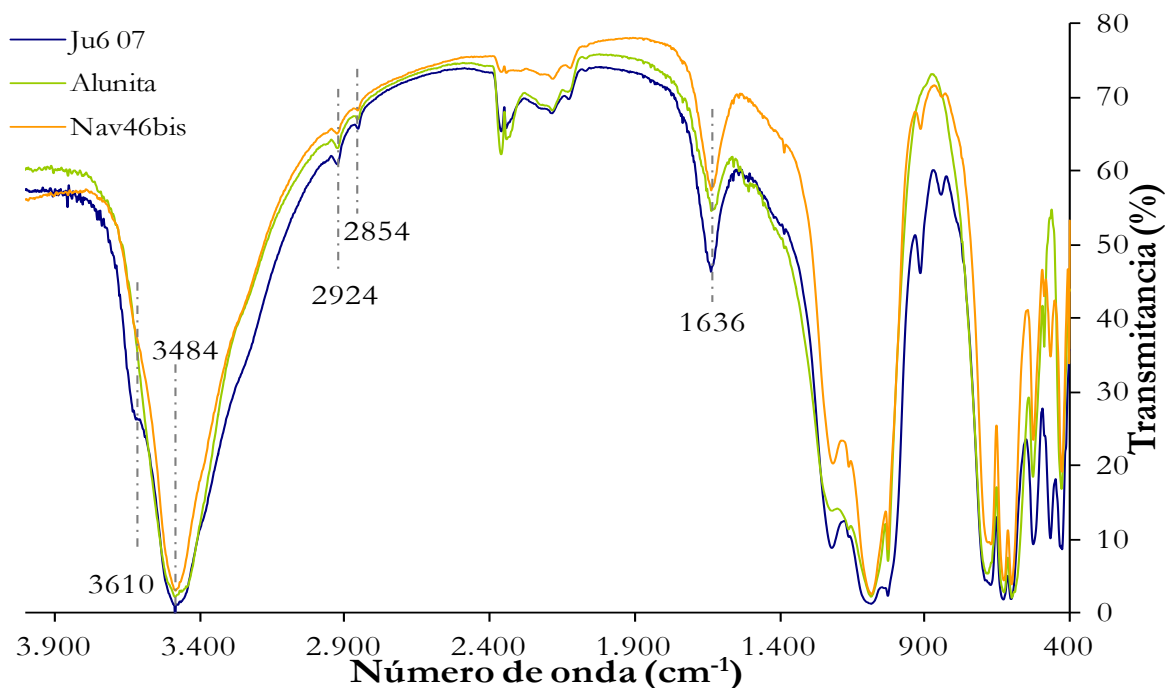


Figura.8.44 Espectro infrarrojo de la región 4000 a 400 cm⁻¹, de las muestras ricas en alunita Ju607, Alun y Nav46bis.

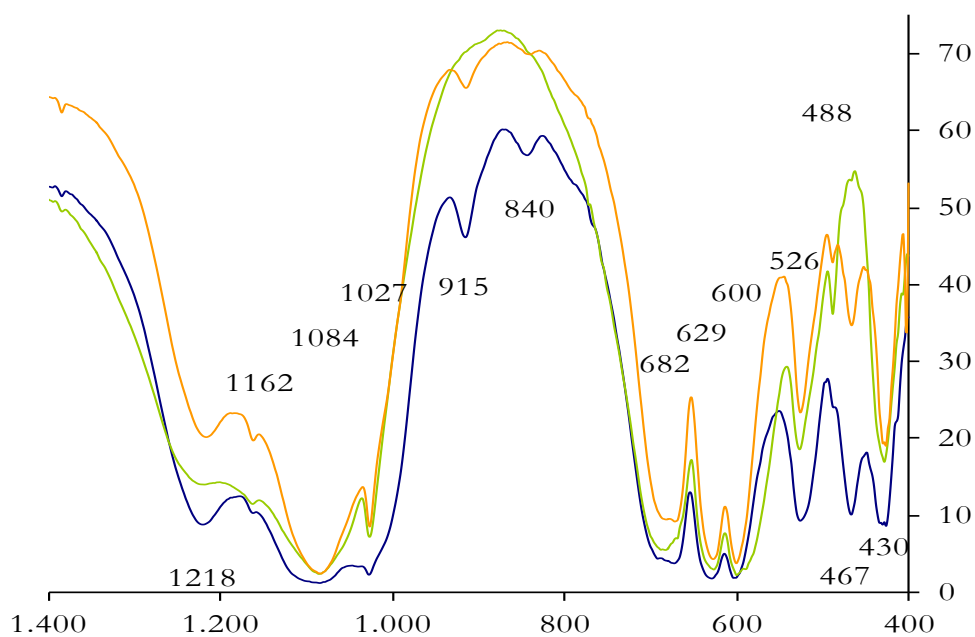


Figura.8.45 Espectro infrarrojo expandido de la región 400 a 1400cm⁻¹, de las muestras ricas en alunita Ju607, Alun y Nav46bis.

La estructura de los minerales del grupo de la alunita está compuesta por una serie de láminas formadas por capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (T-O-T), unidas por cationes principalmente monovalentes (K-Na) (Serna et al., 1986). La capa tetraédrica está compuesta por $(\text{SO}_4)^{2-}$ y la octaédrica por $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$, ambas están ligeramente distorsionadas (Stoffregen et al., 2000). Cada tetraedro de $(\text{SO}_4)^{2-}$ tiene un O enlazado con el Al, produciendo una simetría C_{3v} (Adler y Kerr, 1965).

En la Tabla.8.20 se recogen las posiciones (cm^{-1}) de las principales bandas observadas, así como la asignación de las mismas, para lo que se han empleado diversas referencias bibliográficas: Farmer, (1974), Serna et al., 1986, Bishop y Murad, (2005) y Murphy et al., (2009).

Tabla.8.20 Posiciones de las principales bandas del espectro FT-IR de las muestras ricas en alunita y su correspondiente asignación.

Banda (cm^{-1})	Asignación
3486	OH
2924	S-O
1636	$\delta \text{H}_2\text{O}$
1220	$\nu \text{S-O}$
1162	δOH
1084, 1026	$\nu \text{S-O}$
682, 627	$\delta \text{S-O}$
600	νOH
526, 488	O-Al
428	$\delta \text{S-O}$

Durante mucho tiempo se han estudiado las diferencias existentes en los espectros infrarrojos obtenidos con alunita y la natroalunita con el objetivo de identificar ambos minerales mediante esta técnica. En la Tabla.8.21 se hace un resumen de las observaciones realizadas por Serna, et al., (1986), Bishop y Murad, (2005) y Murphy, et al., (2009).

Tabla.8.21 Posición de las principales bandas de adsorción en números de onda (cm^{-1}) de alunitas (K) y natroalunitas (Na) observadas por distintos autores y las del yacimiento de Tamame de Sayago.

Serna et al., 1986		Bishop y Murad, 2005		Murphy et al., 2009		Alunitas del yacimiento
K	Na	K	Na	K	Na	
-	-	1637	1637	1642	1639	1636
1225	1225	1225	1222	1231	1223	1218
1165	1170	1160	1150	-	-	1162
1085	1100	1083	1100	1083	1096	1084
1030	1030	1028	1025	1026	1029	1026
685	670	668	666	670	667	682
630	630	622	628	624	629	627
602	600	594	597	595	596	600
528	535	518	512	520	513	526
492	485	500	488	-	490	488
430	440	422	435	426	438	428

Comparando con los datos obtenidos de la bibliografía (Tabla.8.21) se puede observar que las muestras de alunita procedentes del yacimiento se aproximan, de forma general, y no en todos los casos, más a las alunitas que a las natroalunitas.

Las bandas situadas a 1162, 1084, 526 y 428 cm^{-1} sugieren la presencia de K en la estructura del grupo mineral de la alunita, mientras que si se observan las bandas de 682 y 600 cm^{-1} son bastante anchas lo que podría indicar la existencia de pequeñas sustituciones de K por Na.

8.3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO MEDIO DE MUESTRAS POLIMINERÁLICAS.

Los espectros completos obtenidos de las muestras compuestas por diferentes minerales se pueden observar en la Fig.8.46. La muestra SmAlu, es una de laboratorio que contiene 50 % de esmectita y 50 % de alunita. La muestra Nav9 es una muestra natural cuya composición es: 31 % de alunita, 61 % de esmectita, 6 % de caolinita, 2 % de cuarzo.

En la Tabla.8.22 se recogen las posiciones (cm^{-1}) de las principales bandas observadas en los espectros de las muestras Nav9 y la mezcla al 50 % de esmectita y alunita, así como la asignación de dichas bandas, tanto al mineral al que pertenecen como al tipo de enlace. Para la asignación de las bandas se han empleado diversas referencias bibliográficas: Chester y Elderfield, (1973), Farmer, (1974), Serna et al., (1986), Galán et al., (1996), Burnea y Gallas, (1998), Madejová y Komadel, (2001), Madejová et al., (2002), Gardolinski, et al., (2003), Belver, (2004), Bishop y Murad, (2005), Njoya, et al., (2006) y Murphy et al., (2009).

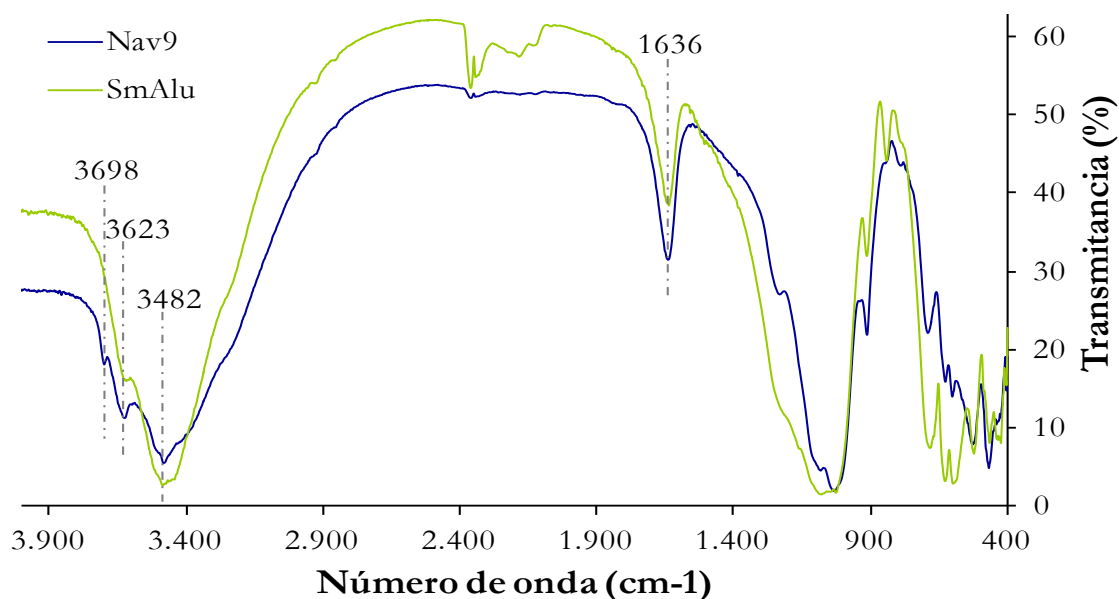


Figura.8.46 Espectro infrarrojo de la región 4000 a 400 cm^{-1} , de las muestras Nav9 y SmAlu.

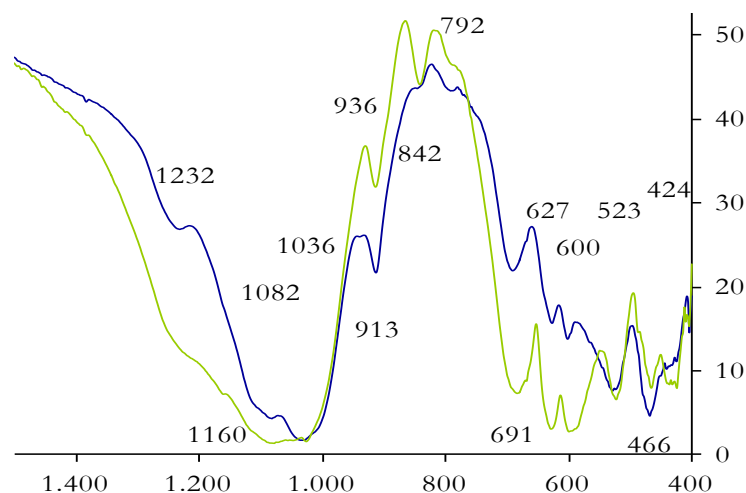


Figura.8.47 Espectro infrarrojo expandido entre 400 a 1400 cm^{-1} , de las muestras Nav9 y SmAlu.

La banda situada a 3698 cm^{-1} es característica de la caolinita, corresponde a la vibración de tensión del enlace Al-OH. En la Fig.8.46 se puede comprobar que la banda situada a 3698 cm^{-1} está presente sólo en la muestra Nav9 que contiene un 6 % de caolinita, mientras que en la SmAlu no hay caolinita. Según Chester y Elderfield, (1973) es una de la principales bandas diagnóstico de la caolinita ya que mediante ella se puede detectar la presencia de este mineral incluso en muestras con porcentajes entre 5 y 10 % de este mineral.

A 3623 cm^{-1} se sitúa la banda de las esmectitas asignada a la vibración de tensión del enlace Al-Al-OH. Esta banda no está muy definida ya que en esta región se solapan varias vibraciones de los enlaces OH, si bien pone de manifiesto el carácter alumínico y, por tanto, dioctaédrico de las esmectitas. Esta banda también se asigna al enlace de tensión Al-OH de la caolinita, y es posible que en el caso de la muestra Nav9 se estén sumando los efectos y por eso sea más intensa en esta muestra, aunque también es cierto que esta muestra contiene un 61 % de esmectitas, porcentaje superior al de la muestra SmAlu.

La banda situada a 1636 cm^{-1} corresponde a la vibración de torsión o deformación de agua que esté absorbida en la muestra o bien en la estructura de algún mineral.

La banda a 1232 cm^{-1} está mucho más definida en la muestra Nav9 que en la SmAlu, ya que en esta última es ensanchamiento de la banda situada a menos números de onda. En la muestra Alun de las Fig.8.44 y 45 también sucede lo mismo, muestra este ensanchamiento de la banda situada a menos número de onda. A esta banda se corresponde a la vibración de tensión del enlace S-O.

Posiblemente el ensanchamiento de la banda anterior esté relacionado con que la muestra SmAlu presenta a 1160 cm^{-1} una pequeña banda asignada a la vibración de deformación del enlace OH en la alunita. Esta banda no se define en el espectro de la muestra Nav9.

A la banda próxima a 1082 cm^{-1} se le asigna la vibración de tensión del enlace S-O de la alunita, al igual que a la banda situada a la próxima 1036 cm^{-1} la diferencia es que a esta última banda también se asigna a la vibración de tensión del enlace Si-O en la esmectitas.

Tabla.8.22 Posiciones de las principales bandas del espectro FT-IR de las muestras poliminerálicas Nav9 y SmAlu.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
3698	Caolinita “νAl-OH”
3623	Esmectita “ν Al-Al-OH”
3482	Alunita “OH”
1636	δ H ₂ O
1232	Alunita “ν S-O”
1082	Alunita “ν S-O”
1036	Esmectita “ν Si-O” Alunita “ν S-O”
913	Esmectita “ν Al-Al-OH”
842	Esmectita “ν Al-Mg-OH”
691	Alunita “δ S-O”
627	Esmectita “δ Si-O-Si” Alunita “δ S-O”
600	Alunita “ν OH”
523	Esmectita “Al-O-Si” Alunita “O-Al”
468	Esmectita “Al-O-Si”
424	Alunita “δ S-O”

En el caso de la muestra Nav9, en la Fig.8.47 se puede observar cómo aproximadamente a 936 cm⁻¹ hay una pequeña inflexión, justo en la posición en la que se sitúa la otra banda diagnóstico de la caolinita según Chester y Elderfield, (1973). A esta banda corresponde a la vibración de deformación del enlace Al-OH-Al, en la caolinita. Según los autores anteriormente citados esta banda diagnóstico permite identificar la caolinita en muestras con proporciones mínimas de este mineral en torno a 10-15 %. Aunque el porcentaje en caolinita en la muestra Nav9 es inferior, la banda está representada su espectro por una pequeña inflexión.

También la pequeña inflexión que se puede observar en el espectro de la muestra Nav9 a 792 cm⁻¹ es característica de la caolinita, aunque en este caso se asigna a la vibración de deformación del enlace Si-O-Si.

Las sustituciones de Al por Mg en la capa octaédrica de las esmectitas parecen más frecuentes en la mezcla de esmectita y alunita (SmAlu) que en la Nav9, ya que la banda a la que se asignan a la vibración de tensión del enlace Al-Mg-OH situada a 842 cm⁻¹ es más intensa en la mezcla que en la otra muestra. La fórmula estructural media obtenida de los análisis puntuales mediante MET de la muestra Nav9 indica que hay 0.63 p.f.u. cationes de Mg en la capa octaédrica.

A las bandas situadas a 691 y 627 cm⁻¹ se asignan a la vibración de tensión del enlace S-O. Aunque a esta última también se le asigna la vibración de deformación del enlace Si-O-Si en las esmectitas, dando lugar a una mayor intensidad de esta banda de 627 cm⁻¹ (Fig.8.47).

La banda situada a 529 cm⁻¹ se asigna a la vibración del enlace Al-O-Si en las esmectitas y al enlace O-Al en las esmectitas, en el caso de los espectros de la Fig.8.47 se solapan ambos efectos.

Las bandas situadas a 468 y 424 cm^{-1} tienen distinta interpretación dependiendo de los minerales estudiados, como se ha visto en los apartados anteriores, además de corresponder a la vibración del enlace Al-O-Si de las esmectitas y del S-O de las alunitas respectivamente, también se asignan a la vibración de tipo *balanceo* del enlace Si-O de las caolinitas. Por ello estas bandas no sirven para identificar la presencia/ausencia de alguno de los tres principales minerales estudiados en las muestras del yacimiento.

En resumen, en las muestras poliminerálicas estudiadas se ha podido comprobar:

- La presencia de los principales rasgos discriminatorios de los minerales mayoritarios.
- La posibilidad de la identificación de caolinita en muestras con pequeños contenidos de este mineral por medio de las bandas próximas a 3698, 936 y 792 cm^{-1} .
- La naturaleza alumínica de la capa octaédrica de las esmectitas, con pequeñas sustituciones de Al por Mg y Fe.
- Los minerales del grupo de la alunita presentes en estas muestras, tienen más K que Na en su estructura, por tanto están más próximas al término de la alunita que al de la natroalunita.

8.4 MICROSONDA ELECTRÓNICA.

Mediante esta técnica se han obtenido análisis puntuales de los diferentes minerales que componen las muestras, principalmente de minerales del grupo de la alunita. Con este fin se seleccionaron 8 muestras cuya composición mineralógica se encuentra en la Tabla.8.23. La mayor parte de estas muestras corresponden a filones de ZAHE con porcentajes altos de alunita (Nav9, Nav9bis, Nav12, Nav36, Nav46bis y Ju607), aunque también se analizaron la muestra Nav19 y AB716 que corresponden a granitos alterados de ZAHE.

Se han obtenido un total de 225 análisis que se recogen en el Anexo 11. Los elementos que se han medido son: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, S, Pb, As y Ba, aunque en las muestras Nav19 y AB716 no se analizaron As y Ba. Estos elementos se seleccionaron teniendo en cuenta las sustituciones que pueden darse dentro de los minerales de la familia de la alunita. En la mayoría de los análisis la suma de todos los óxidos no se aproxima a 100% ya que se están analizando minerales hidratados. En este estudio se han considerado los análisis cuya suma es $\geq 60\%$.

El pequeño tamaño de los minerales que se analizan (alunitas y filosilicatos en fracción arcilla) dificulta su análisis ya que no es posible observar la morfología característica de cada mineral de modo que no hay certeza de cuál es el mineral analizado. Si a esto añadimos que el tamaño del haz es de 3 μm , superior al tamaño medio de partícula de los minerales objeto de estudio, los análisis obtenidos son siempre mezcla de varios cristales y no pueden ser utilizados para ajustar fórmulas estructurales. No obstante el elevado número de análisis obtenidos permite realizar un estudio comparativo y estadístico de las muestras.

Tabla 8.23 Composición mineralógica obtenida mediante Difracción de Rayos X.
Q: cuarzo, Fd: feldespato, Alu: alunita, Sm: esmectita, Mi: mica, K: caolinita

Muestra	% Q	% Fd	%Alu	%Sm	%Mi	%K
Nav 9	2	0	31	61	0	6
Nav 9bis	1	1	64	34	0	0
Nav 12	1	0	32	64	0	3
Nav 19	17	3	0	54	9	17
Nav 36	1	0	61	34	0	4
Nav 46bis	0	0	86	14	0	0
Ju607	0	0	78	22	0	0
AB716	17	10	9	31	7	26

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el estudio de las muestras anteriormente referidas.

8.4.1 Nav 9

La muestra Nav9 corresponde a un filón subvertical de entre 3-5 cm de potencia correspondiente a una ZAHE de la cantera de Navalacruz. La parte central es de color

amarillento, mientras que los bordes son de color blanquecino, hecho que parece indicar que ha sufrido un lavado de la parte exterior. Ver figura Fig.8.48.

Esta muestra ha sido analizada mediante microsonda utilizando dos láminas delgadas diferentes, una de ellas representa el conjunto global de la muestra, mientras que la otra es de la parte central del filón, es decir, la parte de color amarillo. Con esto se pretende comprobar si el cambio de color de la muestra está también reflejado en un cambio en la composición química.

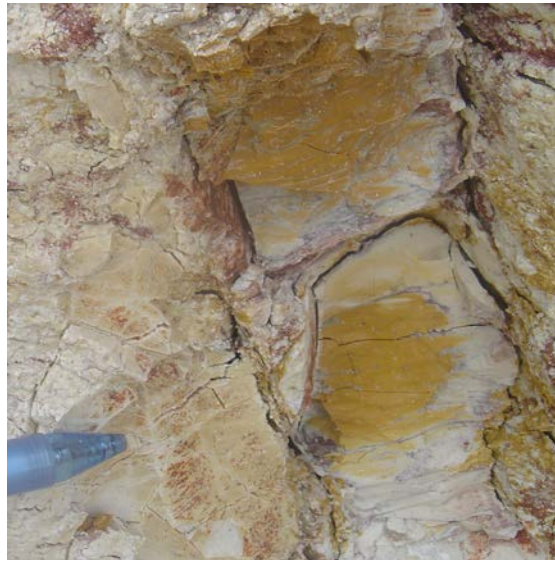


Fig.8.48 Fotografía de la muestra Nav9 en el campo.

Los datos se han proyectado en el diagrama SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SO}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{As}_2\text{O}_5$ (Fig.8.49) con objeto de diferenciar los análisis con mayor proporción de silicatos de los más ricos en minerales del grupo de la alunita. En este gráfico se han marcado en azul los análisis del conjunto total de la muestra y en color naranja los análisis de la zona central de color amarillo del filón. En este gráfico también se han proyectado composiciones teóricas de diferentes tipos de esmectitas, así como la alunita teórica. Como puede observarse la mayor parte de los análisis corresponden a esmectitas \gg alunita, presentando contenidos en SiO_2 muy elevados; solamente tres análisis se aproximan a la proyección de alunita pura. Los análisis correspondientes a la zona central del filón están ligeramente desplazados hacia el vértice del Al, esto se puede deber a que en esta zona del filón hay una mayor proporción de caolinita que al tratarse de un mineral 1:1 tiene una mayor proporción de Al.

Centrando el estudio en los minerales del grupo de la alunita, (Fig.8.50) se puede deducir que:

- La mayor parte de los análisis corresponden a minerales del grupo de la alunita *s.s.*. No obstante hay dos que estarían dentro de los límites de las crandalitas y uno que tiene composiciones intermedias entre crandalita y alunita.

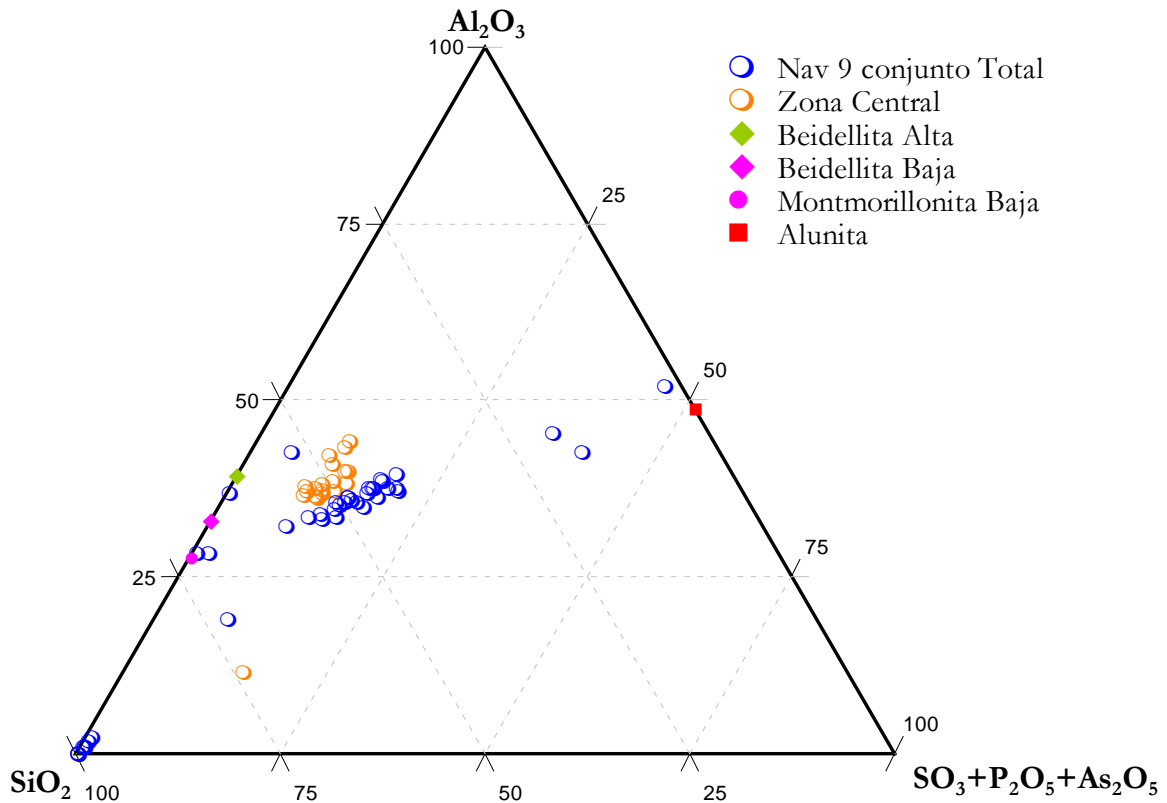


Fig.8.49 Proyección de los análisis obtenidos mediante microsonda electrónica de la muestra Nav9. En color naranja están representados los análisis realizados a la zona central del filón (amarilla) y en azul análisis del conjunto total de la muestra. Las otras proyecciones corresponden a composiciones ideales de diferentes minerales.

- Los tres análisis que se proyectan más próximos al vértice del P se desplazan también hacia el vértice del Pb, en el diagrama central, indicando la posible presencia del mineral del grupo de la crandalita que tiene Pb en la posición D, es decir plumbogumita.
- Entre los análisis que se proyectan dentro del grupo de la alunita s.s., los que presentan más sustituciones de S por P corresponden a de la zona central del filón.
- La posición D de la fórmula estructural parece estar ocupada tanto por K, como por Ca, en general, aunque en un número importante de análisis el Ba está sustituyendo parte de estos cationes. Concretamente los análisis que tienen mayor número de sustituciones por Ba corresponden a la zona central del filón. De forma análoga ocurre con el Ca, ya que los análisis de la zona central del filón están ligeramente más desplazados hacia este vértice que el resto. El contenido de este elemento no puede ser adjudicado en su totalidad a las alunitas ya que es el principal catión de cambio de las esmectitas del yacimiento, y concretamente las esmectitas de esta muestra contienen 0.29 cationes p.f.u. de media de acuerdo con los resultados del estudio cristalquímico mediante AEM.
- Las sustituciones por Na, en la posición D no parecen ser muy importantes, sólo un análisis alcanza el 20 %, en relación con el Ca y el K.

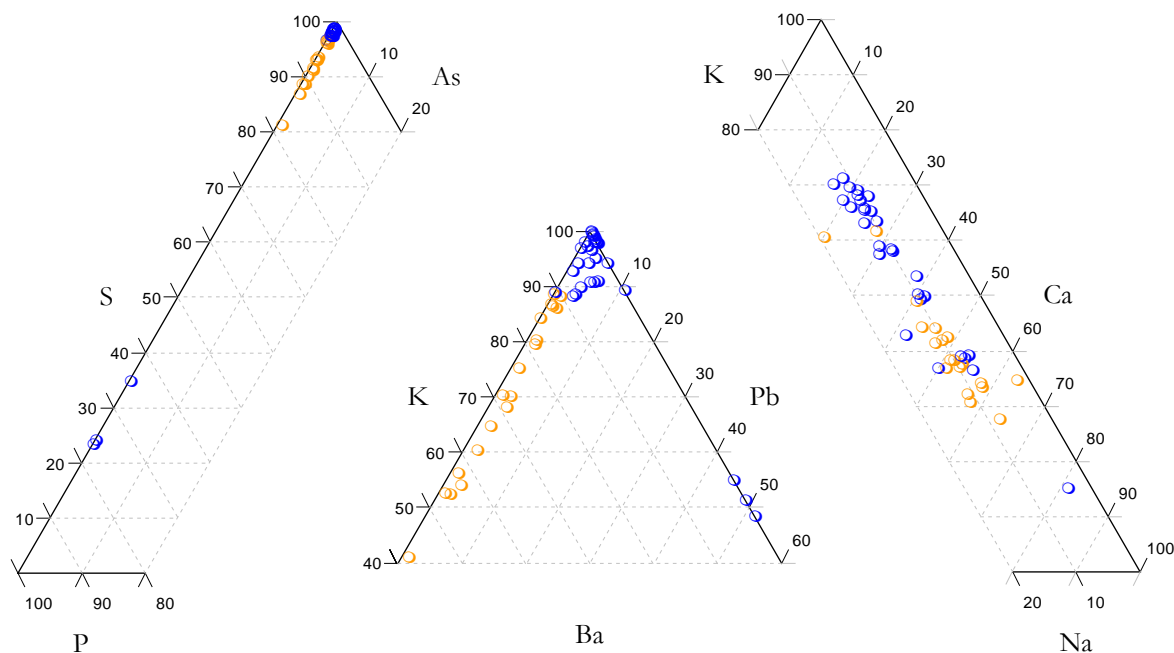


Fig.8.50 Proyección en diagramas ternarios de los análisis de la muestra Nav9. En color naranja están representados los análisis realizados a la zona central del filón (amarilla) y en azul análisis del conjunto total de la muestra.

En resumen, la parte amarilla del filón, es decir, la central presenta un mayor contenido en P y Pb que la zona externa de color blanco.

Se han calculado los coeficientes de correlación de Pearson entre los distintos elementos y los resultados se muestran en la Tabla.8.24. Están resaltados los coeficientes que muestran correlaciones con un nivel de confianza del 99.9% según los valores de Fisher y Yates (1943). De los resultados de esta tabla se puede deducir que:

- El Mg está asociado a los silicatos (correlación positiva entre MgO y SiO₂).
- El K y el Na están relacionados con los sulfatos (correlación positiva entre SiO₂ y K₂O, Na₂O), es decir con las alunita en sentido estricto.
- El Pb tiene muy buena correlación con los fosfatos, es decir con las crandalitas.
- El Ca no presenta una correlación con un nivel de confianza del 99.9% con ningún anión, pero con el Si tiene una correlación positiva con un nivel de confianza del 95% (según Fisher y Yates, 1943) lo que puede indicar que este catión, aunque pueda estar presente en los dos grupos minerales, pertenece mayoritariamente a los silicatos, de acuerdo no los resultados obtenidos en el estudio cristalquímico realizado por TEM.

Tabla 8.24 Coeficientes de correlación entre los aniones y cationes de la muestra Nav9.

	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	BaO
SiO ₂	-0.814	-0.250	0.502	0.368	-0.159	0.013	-0.831	0.255
P ₂ O ₅	0.478	0.386	-0.770	-0.058	-0.211	-0.331	0.975	-0.151
SO ₃	-0.045	-0.510	-0.055	-0.351	0.514	0.885	-0.102	-0.492
As ₂ O ₅	-0.177	0.139	0.230	-0.166	-0.120	0.065	-0.262	0.266

8.4.2 Nav 9bis

La muestra Nav9bis corresponde a un filón centimétrico encajado en granito alterado de ZAHE de la cantera de Navalacruz. Es una muestra muy homogénea, de color blanco con aspecto fibroso, como se muestra en la Fig.8.51.



Fig.8.51 Fotografía de la muestra Nav9bis.

En primer lugar se van a diferenciar los análisis que corresponden principalmente a silicatos de los minerales del grupo de la alunita, para ello se utiliza el diagrama SiO₂, Al₂O₃, SO₃+P₂O₅+As₂O₅ (Fig.8.52). Todos los análisis tienen más del 5% de SO₃ y se proyectan muy próximos entre sí formando una nube de composición intermedia entre los minerales del grupo de la alunita y los silicatos.

Centrándose en las posibles sustituciones dentro de los minerales del grupo de la alunita *s.s.* proyectamos los análisis de esta muestra en los gráficos triangulares de la Fig.8.53. Se puede observar que:

- Los análisis corresponden a alunita (en sentido estricto).
- Apenas existen sustituciones del S por P.
- La posición D de la fórmula estructural está ocupada principalmente por K, con pequeñas sustituciones de este elemento por Ba, Ca y Na.

La muestra Nav9bis composicionalmente se parece a la parte externa de la Nav9. Teniendo en cuenta que en campo se observó que el filón Nav9bis cortaba al Nav9, es posible que en la zona externa de la muestra Nav9 se haya producido un lavado con los fluidos que circularon al originarse el filón Nav9bis y por eso las composiciones de la zona externa del Nav9 y la del Nav9bis sean similares.

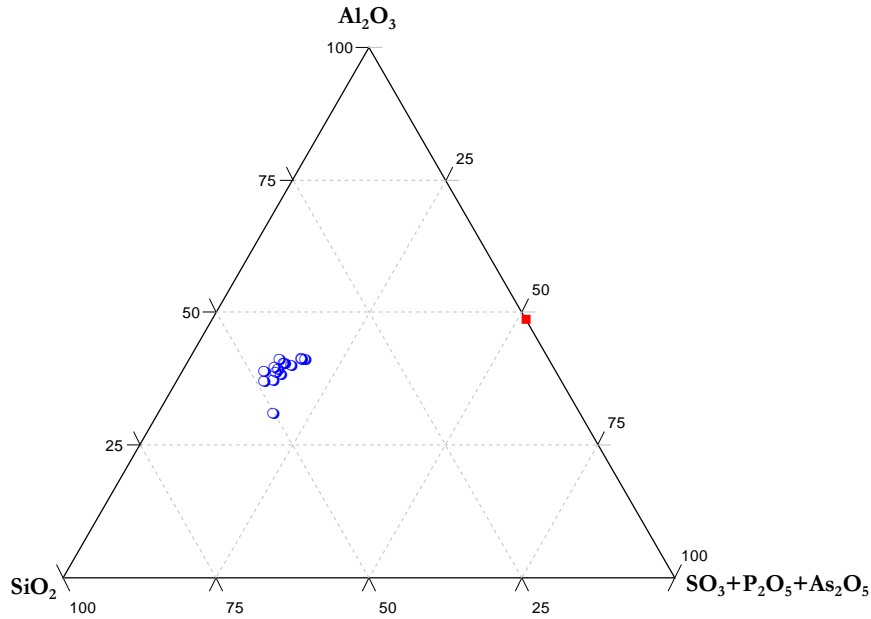


Fig.8.52 Proyección de los análisis de la muestra Nav9bis obtenidos mediante la microsonda electrónica y la alunita teórica.

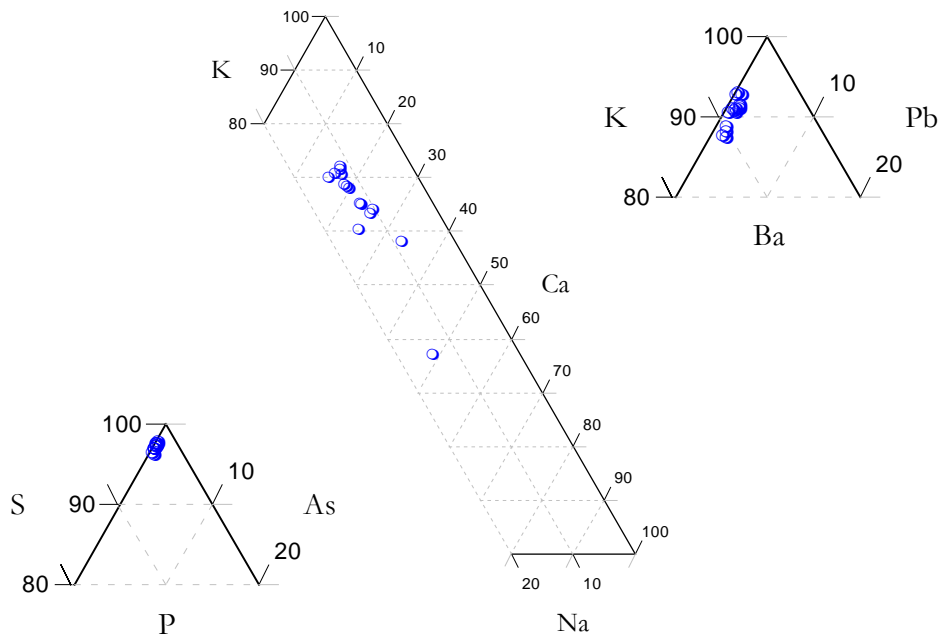


Fig.8.53 Proyección en diagramas ternarios de los análisis de la muestra Nav9bis.

Si observamos los gráficos de la Fig.8.54 que muestran las composiciones apiladas de los diferentes análisis realizados a esta muestra, se puede comprobar, de nuevo, que la posición T de la fórmula general del grupo de la alunita está ocupada por S y que las escasas sustituciones que se producen, de forma homogénea en toda la muestra, son de P. En cuanto a la posición D el elemento más abundante es el K. El Ca estará relacionado no sólo con los sulfatos sino también con las esmectitas.

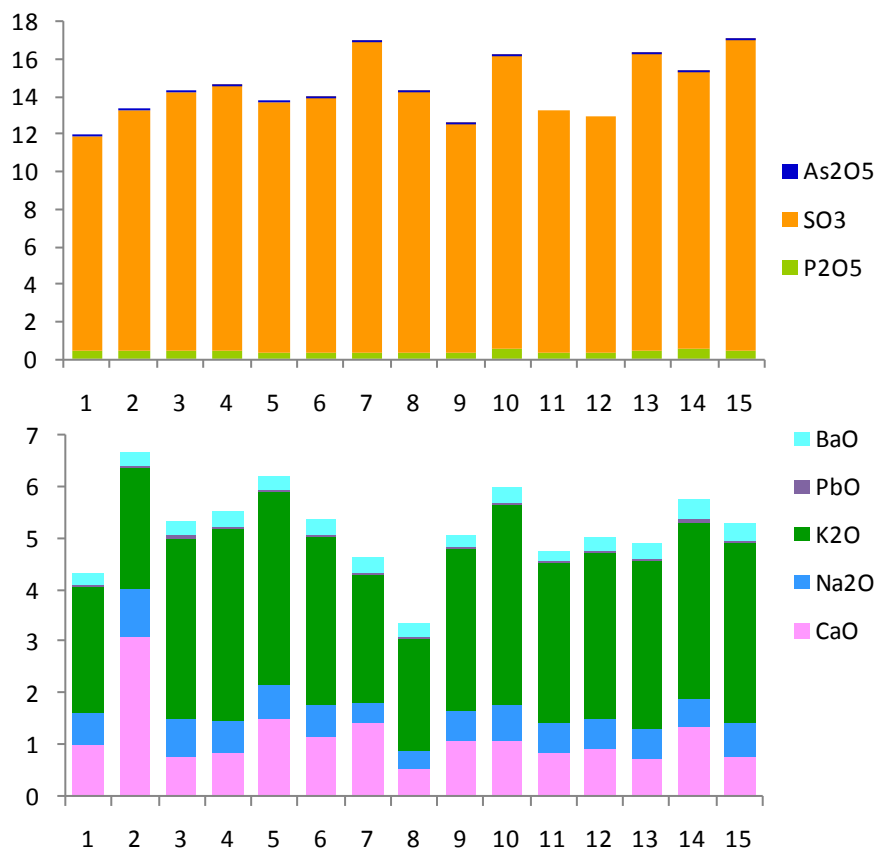


Fig.8.54 Composiciones apiladas de los minerales del grupo de la alunita de la muestra Nav9bis.

Del estudio estadístico de los elementos, la única correlación positiva con un coeficiente de Pearson con un nivel de confianza del 99.9% según Fisher y Yates (1943) corresponde al P y al Ba y es de 0.7173, lo que indica que ambos forman parte de las alunitas y que varían de forma paralela. Este dato es coherente con las observaciones realizadas en la zona externa de la muestra Nav9, entre estos dos elementos.

8.4.3 Nav 12

La muestra Nav12 corresponde a otro filón de ZAHE de la cantera de Navalacruz. Es una muestra muy homogénea, de color grisáceo con fractura concoidea como se muestra en la Fig.8.55.

Como puede observarse en la Fig.8.56 todos los análisis de esta muestra tienen composición de alunita, aunque están ligeramente desplazados hacia el vértice del SiO₂ en comparación con los de la muestra anterior, de acuerdo con su contenido en filosilicatos (Tabla.8.22).



Fig.8.55 Fotografía de la muestra Nav12.

De la proyección de los análisis en los gráficos triangulares de la Fig.8.57, se puede observar que:

- Los análisis están dentro de grupo de la alunita *s.s.*
- Apenas existen sustituciones del S, pero las que se producen son por P. Son ligeramente más abundantes que en la muestra Nav9bis.
- La posición D de la fórmula estructural está ocupada principalmente por K aunque existen pequeñas sustituciones por Ca, Ba.
- Hay pequeñas sustituciones de K por Pb, ya que los análisis se proyectan en la parte superior del triángulo Ba-K-Pb.

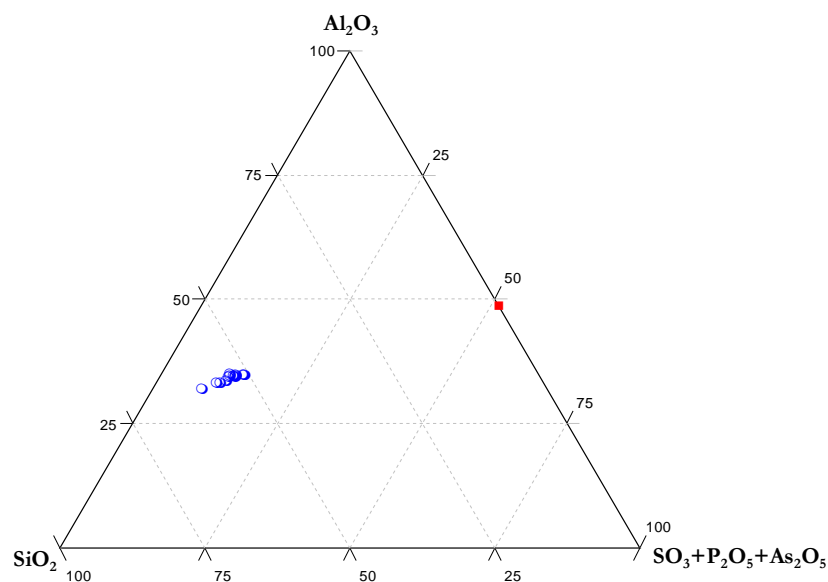


Fig.8.56 Proyección de los análisis de la muestra Nav12 obtenidos mediante la microsonda electrónica y la alunita teórica.

Si observamos los gráficos de la Fig.8.58 que muestran las composiciones apiladas de los diferentes análisis obtenidos de esta muestra se puede comprobar, de nuevo, que la posición T de la fórmula general del grupo de la alunita está ocupada por S, que las escasas

sustituciones que se producen son de P, y que el contenido en este elemento es homogéneo en toda la muestra. En cuanto a la posición D el elemento más abundante es el K, pero de este gráfico cabe destacar que los contenidos en Pb son visibles en algunos análisis. Además estos gráficos permiten ver de forma global todas las sustituciones en la posición D.

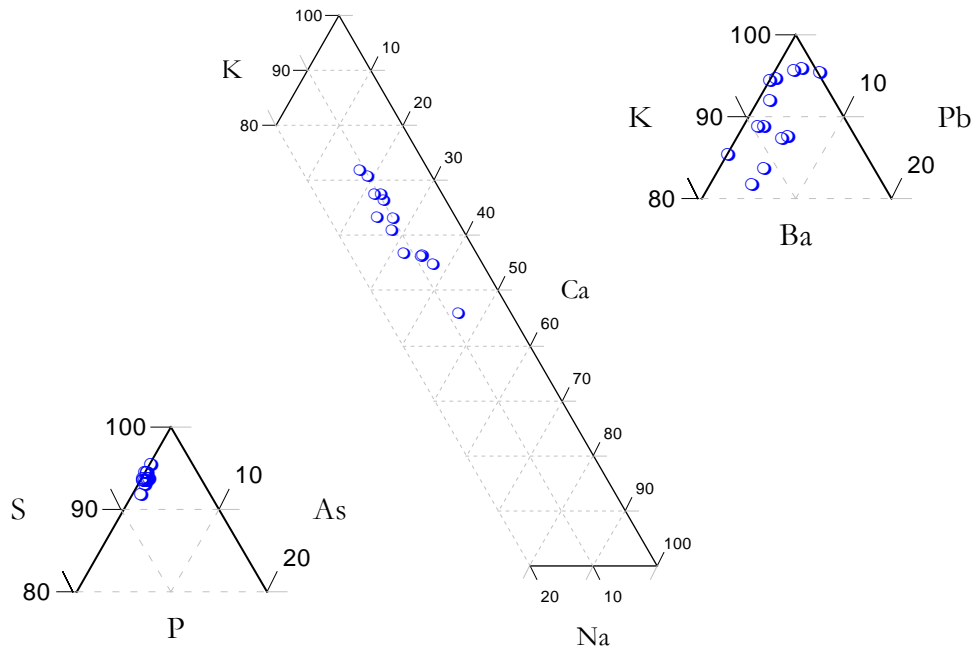


Fig.8.57 Proyección en diagramas ternarios de los análisis de la muestra Nav12.

Del estudio estadístico de los elementos, las únicas correlaciones positivas con un coeficiente de Pearson con un nivel de confianza del 99.9% según Fisher y Yates (1943) corresponde al S con el Na con un coeficiente de 0.8517 y con el Al de 0.9162.

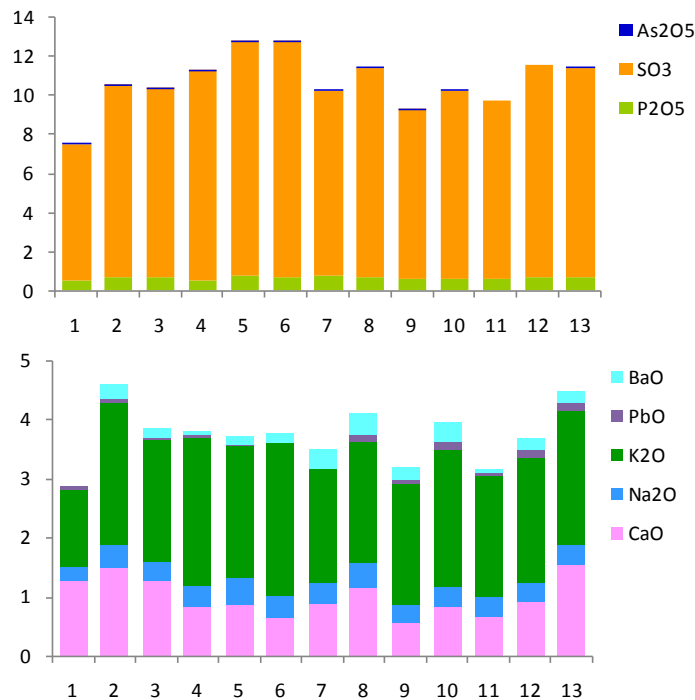


Fig.8.58 Composiciones apiladas de los minerales del grupo de la alunita de la muestra Nav12.

8.4.4 Nav 19

La muestra Nav19 ha sido recogida de la cantera de Navalacruz, próxima a un filón (Nav18). En ella que se pueden diferenciar tres zonas, una blanquecina de arcillas, que es la zona que está en contacto con el filón, una intermedia de color rojizo con una textura muy parecida a las areniscas, y una tercera parte amarilla que es un granito alterado (Fig. 8.59). Es importante resaltar que mediante DRX se detectaron trazas de apatito. En los datos de microsonda electrónica de esta muestra no se dispone de datos de As y Ba.

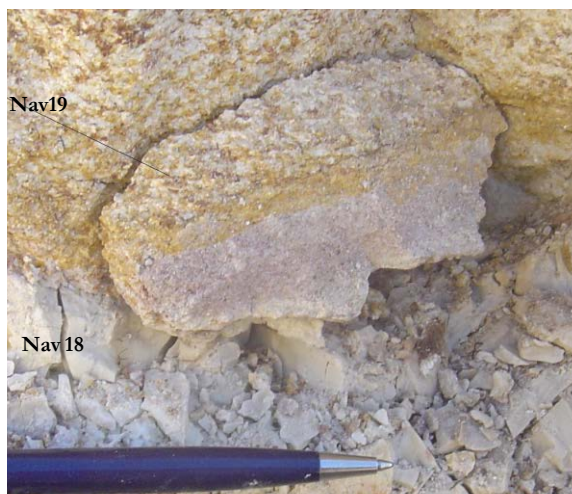


Fig.8.59 Fotografía de la muestra Nav19 en el campo.

En primer lugar se van a diferenciar los análisis que corresponden principalmente a silicatos de los minerales del grupo de la alunita para ello utilizamos el diagrama SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{As}_2\text{O}_5$ (Fig.8.60). En este gráfico no se han diferenciado análisis porque ninguno tiene más del 5 % de SO_3 . La mayor parte de los análisis de esta muestra se proyectan próximos a la arista del triángulo definida por SiO_2 - Al_2O_3 , no obstante hay 4 análisis que se separan, los tres más separados no se ajustan a la tendencia que marcan los minerales del grupo de la alunita en la figura Fig.8.60, están desplazados hacia la composición $\text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{As}_2\text{O}_5$. Teniendo en cuenta esto, y que por medio de DRX se había identificado trazas de apatito, se comprueban los contenidos en P y Ca de estos tres análisis, observando que son muy elevados, los valores de los óxidos normalizados a 100 son:

Análisis 24: 25 % P_2O_5 ; 41 % CaO

Análisis 25: 22 % P_2O_5 ; 35 % CaO

Análisis 28: 19 % P_2O_5 ; 33 % CaO

Por tanto, estos tres análisis pertenecen a apatito y no a minerales del grupo de la alunita. Hay otro análisis que tampoco está sobre el lado del triángulo que según su posición y su composición en óxidos es muy probable que esté hecho sobre un borde de grano y por esto de una composición intermedia entre apatito y silicato. La composición normalizada a 100 es de:

Análisis 19: 5 % P_2O_5 ; 15 % CaO

Los análisis de los filosilicatos tienen composiciones intermedias entre la caolinita y la montmorillonita de de alta carga.

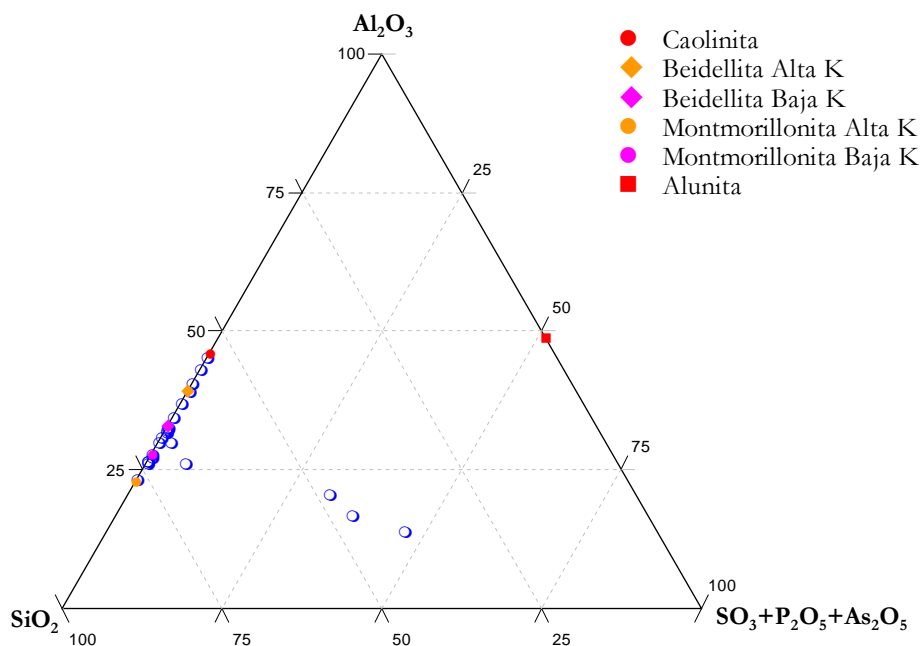


Fig.8.60 Proyección de los análisis de la muestra Nav19 obtenidos mediante microsonda electrónica (círculo de color azul) y composiciones teóricas de algunos filosilicatos y de la alunita.

Se han calculado las fórmulas estructurales a partir de los análisis obtenidos con microsonda. Todas se han ajustado en base a 22 oxígenos, es decir, como filosilicatos 2:1. En la Tabla.8.25 se recogen las formulas estructurales junto con la clasificación según Guggenheim et al., (2006) para los minerales 2:1 y según Emmerich et al., (2009) para las esmectitas dioctaédricas.

Son todos filosilicatos dioctaédricos de marcado carácter alumínico. Dentro de las esmectitas dioctaédricas se encuentran desde beidellitas puras, es decir con toda la carga tetraédrica, a montmorillonitas beidellíticas, según la clasificación de Emmerich et al., (2009) con un porcentaje de carga tetraédrica del 35 %. Esto coincide con los resultados de MET para este tipo de muestras.

Las proyecciones en la Fig.8.60 próximas a la caolinita corresponden a los análisis de micas, ya que tienen alto contenidos en K y la relación Si/Al de estos la caolinita y la mica es la misma.

Hay dos análisis que no se han ajustado a una fórmula, el número 38 que se caracteriza por tener un alto contenido en hierro (27 % en porcentajes en óxidos normalizados a 100), y el análisis 40 que según su composición podría tratarse de un feldespato.

Tabla.8.25 Fórmulas estructurales calculadas en base a 22 oxígenos a partir de los análisis obtenidos con microsonda electrónica y clasificación de los filosilicatos según Guggenheim et al., (2006), y clasificación de esmectitas dioctaédricas según Emmerich, et al., (2009). Mi: mica, I: Illita, B: beidellita, B-Mo: beidellita montmorillonita, Mo-B: montmorillonita beidellita, (a.c.): alta carga, (m.c.): media carga, “(b.c.)” baja carga.

Anál	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
	Si	Al-t	S.te	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
18	6.51	1.49	8.00	3.45	0.21	0.45	0.03	4.14	0.00	0.08	0.04	1.21	-1.49	0.00	1.41	I
20	7.24	0.76	8.00	3.33	0.22	0.60	0.02	4.17	0.00	0.18	0.06	0.59	-0.76	-0.08	1.01	B (m.c.)
21	7.22	0.78	8.00	3.34	0.16	0.61	0.03	4.14	0.00	0.12	0.05	0.63	-0.78	-0.16	0.92	B-Mo (a.c.)
22	7.46	0.54	8.00	3.36	0.11	0.65	0.00	4.12	0.00	0.17	0.03	0.45	-0.54	-0.29	0.82	B-Mo (m.c.)
23	7.86	0.14	8.00	3.15	0.19	0.84	0.01	4.19	0.00	0.17	0.01	0.02	-0.14	-0.26	0.37	Mo-B (b.c.)
26	6.81	1.19	8.00	3.51	0.18	0.47	0.00	4.16	0.00	0.08	0.05	0.94	-1.19	0.01	1.15	B(a.c)
27	7.53	0.47	8.00	3.31	0.14	0.71	0.03	4.19	0.00	0.14	0.02	0.28	-0.47	-0.11	0.58	B-Mo (b.c.)
29	7.27	0.73	8.00	3.27	0.18	0.81	0.01	4.27	0.02	0.16	0.02	0.36	-0.73	0.01	0.74	B (b.c.)
30	6.43	1.57	8.00	3.59	0.18	0.28	0.03	4.08	0.00	0.04	0.10	1.35	-1.57	-0.01	1.53	I
31	7.84	0.16	8.00	3.15	0.22	0.83	0.00	4.20	0.00	0.14	0.04	0.04	-0.16	-0.23	0.36	Mo-B. (b.c.)
32	7.77	0.23	8.00	3.05	0.29	0.82	0.00	4.16	0.00	0.24	0.01	0.04	-0.23	-0.34	0.53	Mo-B (b.c.)
33	7.11	0.89	8.00	3.52	0.17	0.47	0.00	4.16	0.07	0.15	0.03	0.42	-0.89	0.01	0.89	B (a.c.)
34	6.19	1.81	8.00	3.68	0.16	0.16	0.04	4.05	0.01	0.02	0.11	1.54	-1.81	0.00	1.71	Mi
35	7.21	0.79	8.00	3.33	0.12	0.80	0.01	4.26	0.05	0.26	0.01	0.18	-0.79	-0.01	0.81	B (m.c.)
37	5.97	2.03	8.00	3.74	0.14	0.06	0.06	4.05	0.05	0.01	0.17	1.74	-2.03	0.00	2.03	Mi

8.4.5 Nav 36

La muestra Nav36 de la cantera de Navalacruz tiene una textura similar a la de los filones, pero es un nódulo con morfología cilíndrica de aproximadamente 6 cm de diámetro que incluido en un granito alterado. Es una muestra homogénea, de color blanco como se muestra en la Fig.8.61.

Los análisis de esta muestra, proyectados en el diagrama SiO₂, Al₂O₃, SO₃+P₂O₅+As₂O₅ de la Fig.8.62., tienen la composición más próxima a la alunita teórica.



Fig.8.61 Fotografía de la muestra Nav36.

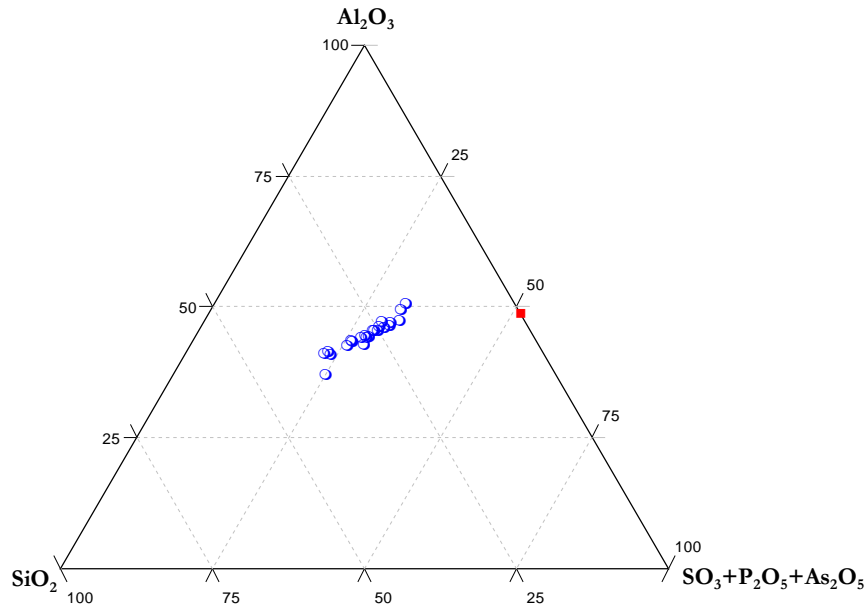


Fig.8.62 Proyección de los análisis de la muestra Nav36 obtenidos mediante microsonda electrónica junto a la alunita teórica.

De la proyección de los análisis de esta muestra en los gráficos triangulares de la Fig.8.63, se puede deducir que:

- Los análisis están dentro de grupo de la alunita *s.s.*
- Apenas existen sustituciones del S por P, en ningún caso superan el 2 %.
- La posición D de la fórmula estructural está ocupada principalmente por K. La mayor parte de los análisis tienen más sustituciones de K por Na que por Ca. Las sustituciones de K por Pb y Ba en ningún caso superan el 10%.

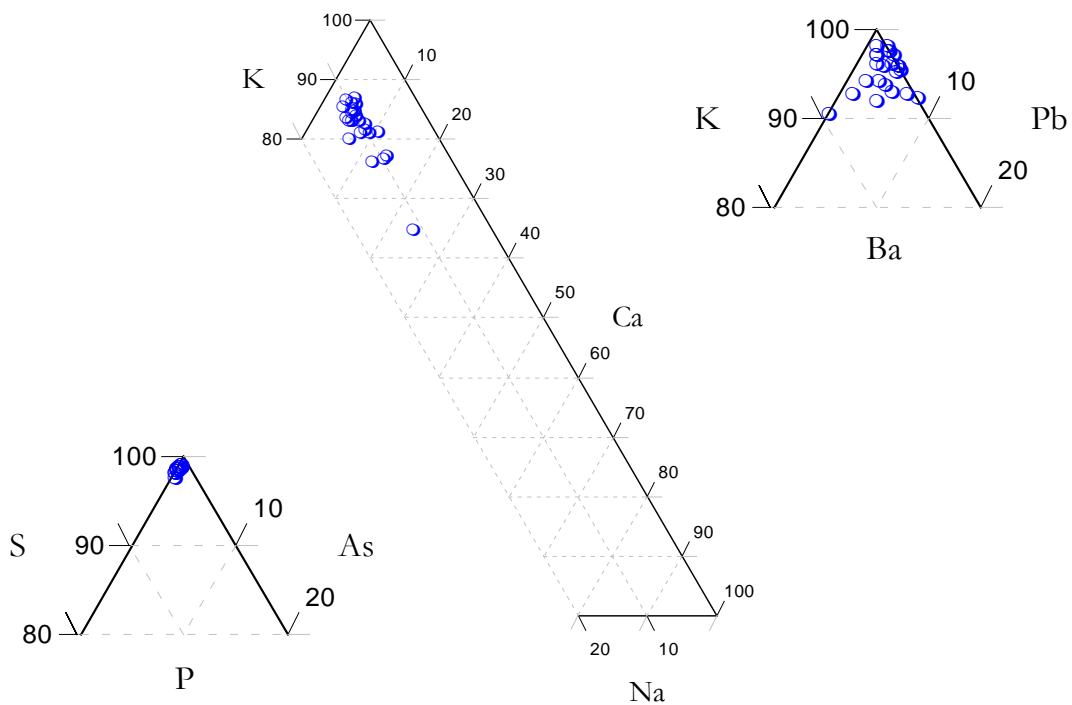


Fig.8.63 Proyección en diagramas ternarios de los análisis de la muestra Nav36.

Los gráficos de la Fig.8.64 muestran las composiciones apiladas de los diferentes análisis de esta muestra, además muestran el conjunto de las sustituciones en la posición D. Se puede comprobar, de nuevo, que la posición T de la fórmula general del grupo de la alunita está ocupada por S y que las escasas sustituciones que se producen son de P y As. El contenido en estos elementos es muy limitado y homogéneo en toda la muestra. Además el contenido en sulfatos es elevado, por esto las proyecciones están más próximas a la composición teórica de la alunita. En cuanto a la posición D el elemento más abundante es el K, y los contenidos en Ca y Na son similares. También hay que destacar que la presencia de Pb y Ba en algunos análisis.

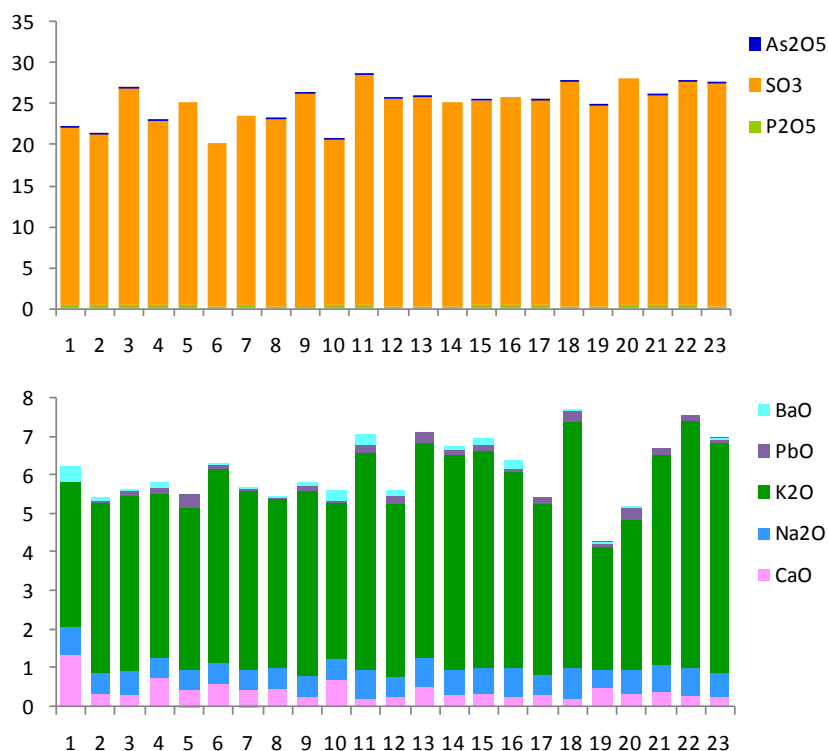


Fig.8.64 Composiciones apiladas de los minerales del grupo de la alunita de la muestra Nav36.

En la Tabla.8.26 se muestran los resultados del estudio estadístico en el que se han calculado los coeficientes de Pearson. Se han tomado los niveles de confianza según el estudio de Fisher y Yates (1943).

De esta tabla se puede deducir que el Mg y Ca corresponden a los silicatos de acuerdo con la fórmula estructural de las esmectitas obtenida por AEM, (SiO₂ tiene correlación positiva con y MgO y CaO y negativa el SO₃ con el MgO), mientras que el Pb, y Na están asociados a los minerales del grupo de la alunita.

Tabla 8.26 Coeficientes de correlación entre los aniones y cationes de la muestra Nav36.

	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	BaO
SiO ₂	-0.964	0.158	0.935	0.705	-0.629	-0.665	-0.602	0.370
P ₂ O ₅	-0.117	0.365	0.190	-0.095	-0.128	0.011	-0.083	0.239
SO ₃	0.871	-0.210	-0.907	-0.631	0.574	0.488	0.601	-0.299
As ₂ O ₅	0.426	0.060	-0.329	-0.239	0.110	0.291	0.145	-0.180

8.4.6 Nav 46bis

La muestra Nav46 corresponde a un nódulo de color verdoso con una envuelta blanquecina y textura fibrosa (muestra Nav46bis), ambas muestras tienen la misma composición pero el núcleo está enriquecido en esmectitas con respecto a la parte externa.

Los datos se han proyectado en el diagrama SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SO}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{As}_2\text{O}_5$ (Fig.8.65). En este gráfico se han diferenciado análisis que tienen más del 5 % de SO_3 en color azul de los que tienen menos en color verde. Se separan en dos grupos diferentes los análisis que corresponden a silicatos (cuarzo) de los que son de minerales del grupo de la alunita con influencia de la presencia de esmectitas.

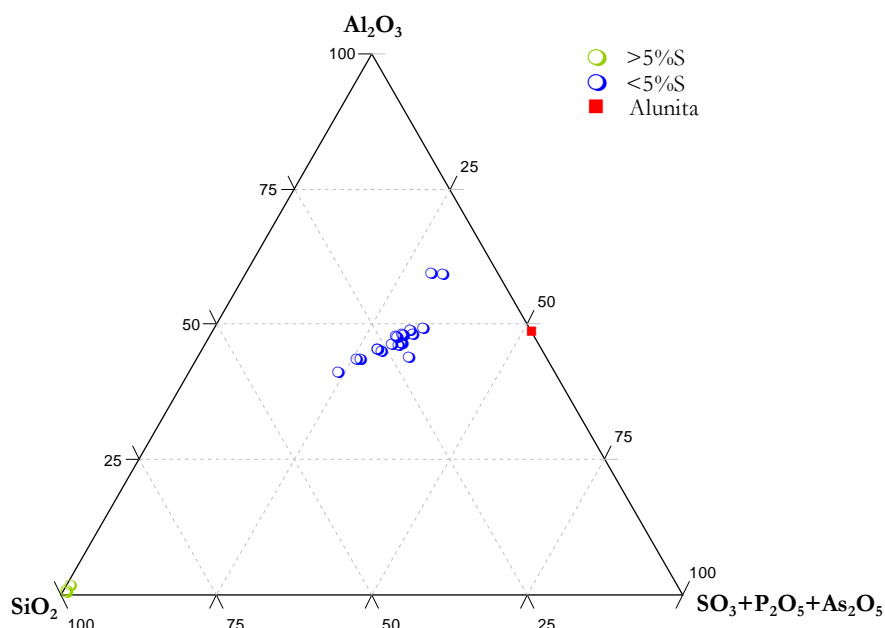


Fig.8.65 Proyección de los análisis de la muestra Nav46bis obtenidos mediante la microsonda electrónica y la alunita teórica.

Teniendo en cuenta sólo los análisis de la nube de puntos, y las posibles sustituciones dentro de los minerales del grupo de la alunita *s.s.*, proyectados en los gráficos triángulos de la Fig.8.66, se deduce que:

- Los análisis están dentro de grupo de la alunita *s.s.*
- Apenas existen sustituciones del S, sólo un análisis muestra un 3 %, pero las que se producen son por P.
- La posición D de la fórmula estructural está ocupada principalmente por K tiene escasas sustituciones de K por Ca tiene. De hecho, la mayor parte de los análisis de esta muestra tienen más sustituciones de K por Na que por Ca. Las sustituciones de K por Pb y Ba en un caso alcanzan el 15 %.

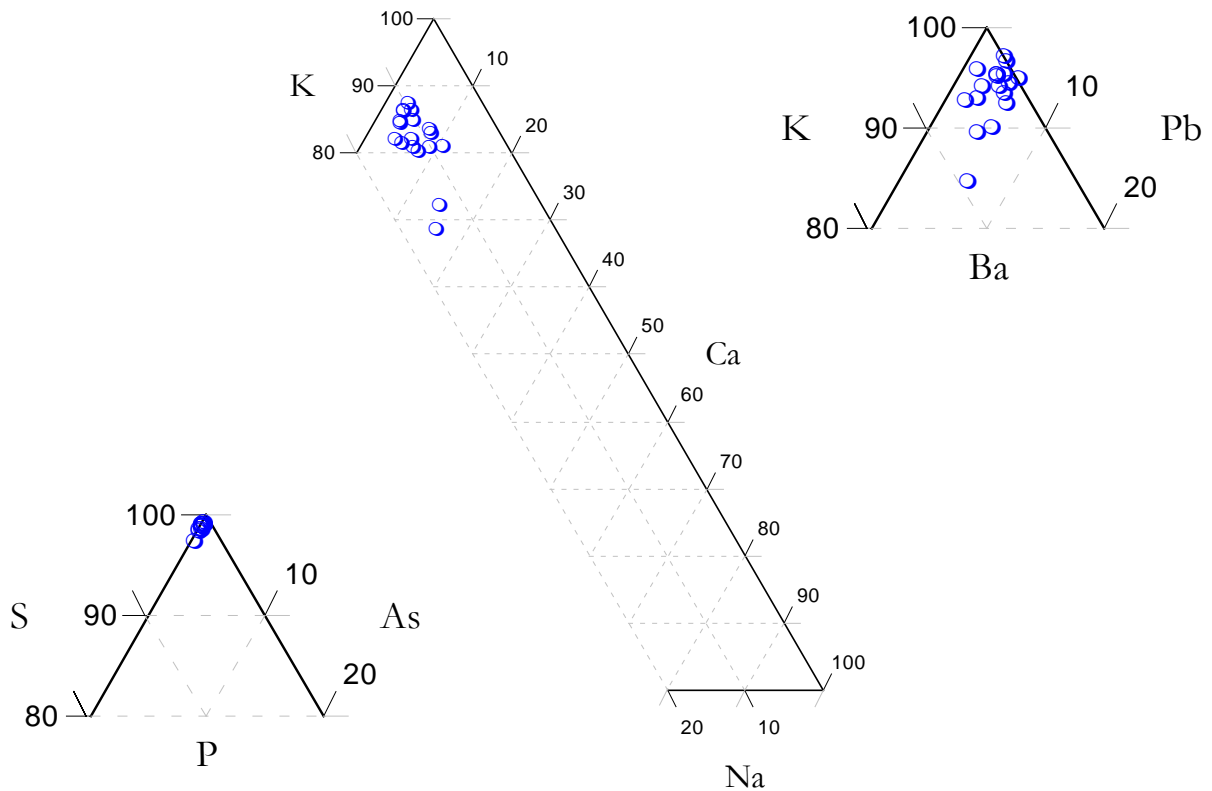


Fig.8.66 Proyección en diagramas ternarios de los análisis de la muestra Nav46bis.

Los gráficos de la Fig.8.67, muestran las composiciones apiladas de los diferentes análisis obtenidos de esta muestra y permiten observar las sustituciones en la posición D ya que en los diagramas triangulares sólo se comparan. Se puede comprobar de nuevo que la posición T de la fórmula general del grupo de la alunita está ocupada por S y que las escasas sustituciones que se producen son de P y As, así como que el contenido en estos elementos es muy limitado y homogéneo en toda la muestra. Esta muestra tiene un contenido en sulfatos elevado. En cuanto a la posición D el elemento más abundante es el K, los contenidos en Ca y Na son similares. También hay que destacar la presencia de contenidos similares de Pb y de Ba en algunos análisis.

Las únicas correlaciones positivas, con un coeficiente de Pearson con un nivel de confianza del 99.9%, encontradas en el estudio estadístico de los elementos corresponden al Si con el Mg (coeficiente de 0.8512) y el Al con S (coeficiente de 0.7252), lo que indica, nuevamente, que el Mg forma parte de la estructura de los silicatos mientras que el Al corresponde a los dos tipo de minerales.

Tabla.8.25 Fórmulas estructurales calculadas en base a 22 oxígenos a partir de los análisis obtenidos con microsonda electrónica y clasificación de los filosilicatos según Guggenheim et al., (2006), y clasificación de esmectitas dioctaédricas según Emmerich, et al., (2009). Mi: mica, I: Illita, B: beidellita, B-Mo: beidellita montmorillonita, Mo-B: montmorillonita beidellita, (a.c.): alta carga, (m.c.): media carga, “(b.c.)” baja carga.

Anál	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
	Si	Al-t	S.te	Al-o	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
18	6.51	1.49	8.00	3.45	0.21	0.45	0.03	4.14	0.00	0.08	0.04	1.21	-1.49	0.00	1.41	I
20	7.24	0.76	8.00	3.33	0.22	0.60	0.02	4.17	0.00	0.18	0.06	0.59	-0.76	-0.08	1.01	B (m.c.)
21	7.22	0.78	8.00	3.34	0.16	0.61	0.03	4.14	0.00	0.12	0.05	0.63	-0.78	-0.16	0.92	B-Mo (a.c.)
22	7.46	0.54	8.00	3.36	0.11	0.65	0.00	4.12	0.00	0.17	0.03	0.45	-0.54	-0.29	0.82	B-Mo (m.c.)
23	7.86	0.14	8.00	3.15	0.19	0.84	0.01	4.19	0.00	0.17	0.01	0.02	-0.14	-0.26	0.37	Mo-B (b.c.)
26	6.81	1.19	8.00	3.51	0.18	0.47	0.00	4.16	0.00	0.08	0.05	0.94	-1.19	0.01	1.15	B(a.c)
27	7.53	0.47	8.00	3.31	0.14	0.71	0.03	4.19	0.00	0.14	0.02	0.28	-0.47	-0.11	0.58	B-Mo (b.c.)
29	7.27	0.73	8.00	3.27	0.18	0.81	0.01	4.27	0.02	0.16	0.02	0.36	-0.73	0.01	0.74	B (b.c.)
30	6.43	1.57	8.00	3.59	0.18	0.28	0.03	4.08	0.00	0.04	0.10	1.35	-1.57	-0.01	1.53	I
31	7.84	0.16	8.00	3.15	0.22	0.83	0.00	4.20	0.00	0.14	0.04	0.04	-0.16	-0.23	0.36	Mo-B. (b.c.)
32	7.77	0.23	8.00	3.05	0.29	0.82	0.00	4.16	0.00	0.24	0.01	0.04	-0.23	-0.34	0.53	Mo-B (b.c.)
33	7.11	0.89	8.00	3.52	0.17	0.47	0.00	4.16	0.07	0.15	0.03	0.42	-0.89	0.01	0.89	B (a.c.)
34	6.19	1.81	8.00	3.68	0.16	0.16	0.04	4.05	0.01	0.02	0.11	1.54	-1.81	0.00	1.71	Mi
35	7.21	0.79	8.00	3.33	0.12	0.80	0.01	4.26	0.05	0.26	0.01	0.18	-0.79	-0.01	0.81	B (m.c.)
37	5.97	2.03	8.00	3.74	0.14	0.06	0.06	4.05	0.05	0.01	0.17	1.74	-2.03	0.00	2.03	Mi

8.4.5 Nav 36

La muestra Nav36 de la cantera de Navalacruz tiene una textura similar a la de los filones, pero es un nódulo con morfología cilíndrica de aproximadamente 6 cm de diámetro que incluido en un granito alterado. Es una muestra homogénea, de color blanco como se muestra en la Fig.8.61.

Los análisis de esta muestra, proyectados en el diagrama SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SO}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{As}_2\text{O}_5$ de la Fig.8.62., tienen la composición más próxima a la alunita teórica.



Fig.8.61 Fotografía de la muestra Nav36.

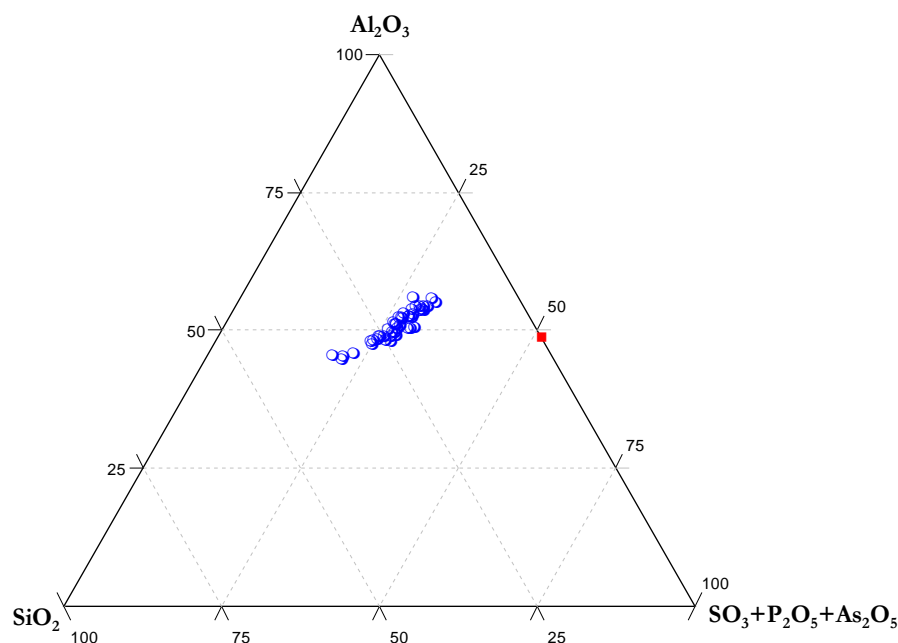


Fig.8.69 Proyección de los análisis de la muestra Ju607 obtenidos mediante la microsonda electrónica y la alunita teórica.

Centrándose en las posibles sustituciones dentro de los minerales del grupo de la alunita *s.s.* se proyectan los análisis de esta muestra en los gráficos triangulares de la Fig.8.69, se puede observar que:

- Los análisis están dentro de grupo de la alunita *s.s.*
- Apenas existen sustituciones del S, sólo un análisis muestra un 4 %, pero las que se producen son por P.
- La posición D de la fórmula estructural está ocupada principalmente por K. Aunque hay importantes sustituciones de K por Ca y Na (en menor medida). Es la muestra más rica en Na debido a la presencia de natroalunite ($\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), bien como solución sólida en la alunite *s.s.* o bien como mezcla de cristales. Las sustituciones de K por Ba son también relativamente abundantes, incluso supera en algunos casos el 10%, indicando en este caso la presencia de pequeñas proporciones de composición walthierítica ($\text{BaAl}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$).

En la Tabla.8.27 se muestran los resultados del estudio estadístico en el que se han calculado los coeficientes de Pearson. En **negrita** con un tamaño de fuente más grande están los coeficientes con un nivel de confianza del 99.9 %. Se han tomado los niveles de confianza según el estudio de Fisher y Yates (1943).

De esta tabla se puede deducir que el Mg, Fe y Ca están relacionados con los silicatos, mientras que el Al y Pb están asociados a los minerales del grupo de la alunite. El Al está asociado también a los silicatos pero como están en menor proporción que los minerales de la alunite esta relación queda enmascarada.

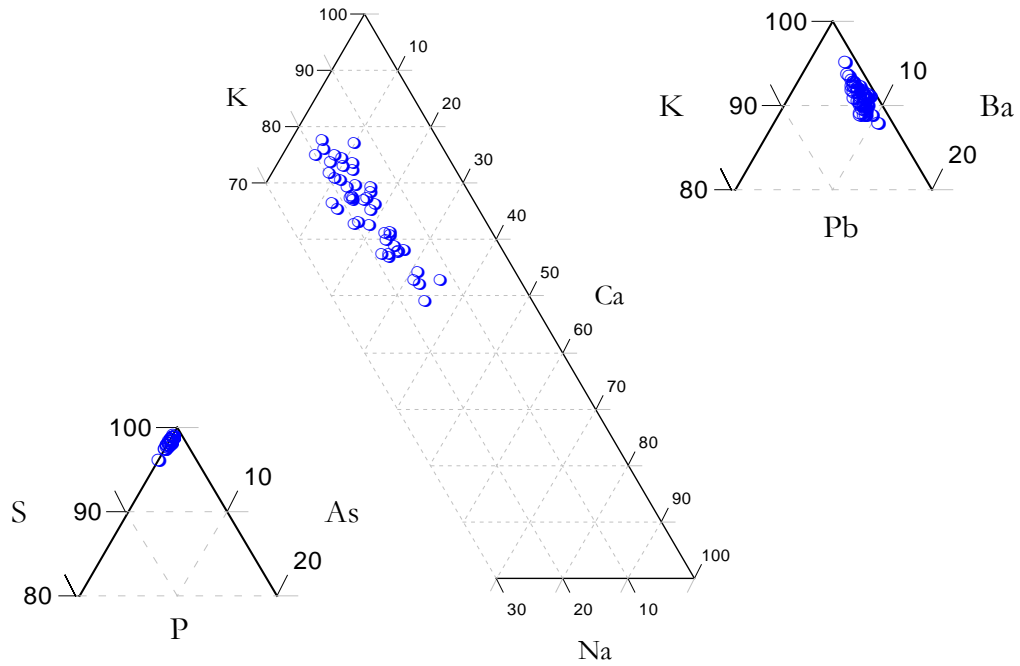


Fig.8.70 Proyección en diagramas ternarios de los análisis de la muestra Ju607.

Tabla 8.27 Coeficientes de correlación entre los aniones y cationes de la muestra Ju607.

	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	BaO
SiO ₂	-0,961	0,889	0,949	0,592	0,061	-0,366	-0,441	-0,156
P ₂ O ₅	-0,203	0,308	0,107	0,441	0,228	-0,080	-0,100	0,428
SO ₃	0,843	-0,896	-0,889	-0,634	-0,170	0,291	0,491	0,090
As ₂ O ₅	-0,173	-0,012	0,125	-0,306	0,146	0,352	0,156	0,047

8.4.8 AB716

AB716 es una muestra perteneciente a un sondeo realizado al Sur de Carboneras. Es un granito de grano fino-medio bastante alterado que contiene planos rellenos de arcillas. (Ver imagen Fig.8.71). No se dispone de datos de As y Ba.

Los análisis se han proyectado en el diagrama SiO₂, Al₂O₃, SO₃+P₂O₅+As₂O₅ (Fig.8.72). En este gráfico se han diferenciado análisis que tienen menos del 5 % de SO₃ en color azul y en color naranja se ha marcado un análisis que se caracteriza por tener un alto contenido en P, también se ha proyectado las composiciones teóricas de algunos filosilicatos y de la alunita.

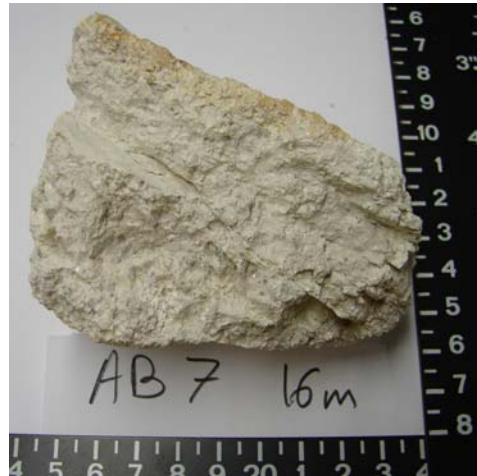


Fig.8.71 Fotografía de la muestra AB716.

La mayor parte de los análisis se proyectan en campos intermedios a los de las composiciones teóricas de caolinita y beidellita de alta carga, ambas teóricas. Se han calculado las fórmulas estructurales en base a 22 oxígenos, es decir, como filosilicatos 2:1. (Tabla.8.28)

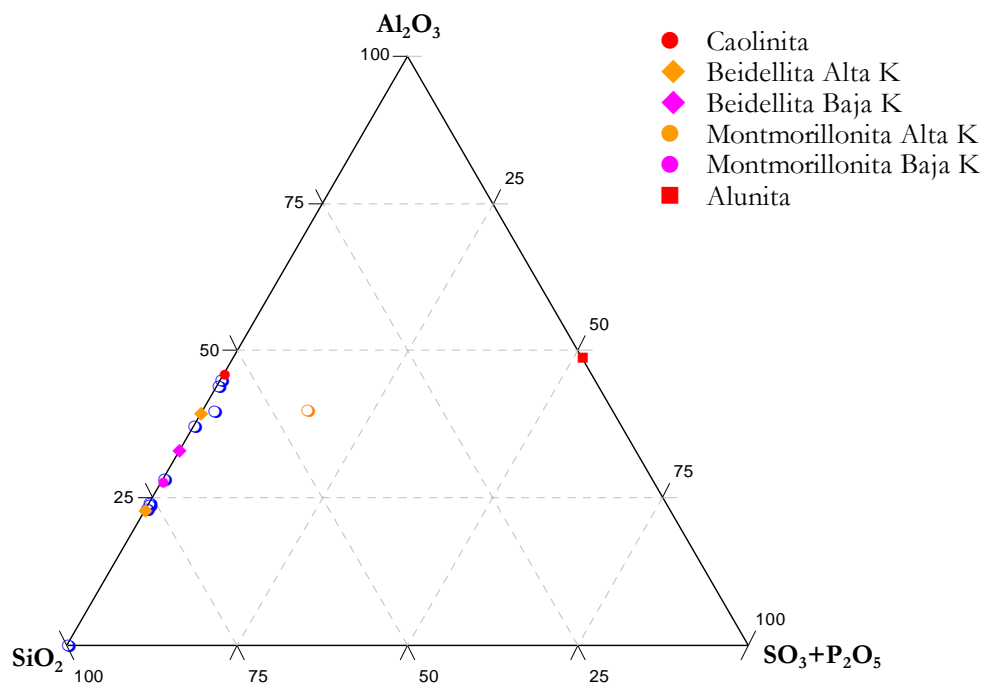


Fig.8.72 Proyección de los análisis de la muestra AB716 obtenidos mediante la microsonda electrónica y de algunos filosilicatos y la alunita teórica.

Tabla.8.28 Fórmulas estructurales en base a 22 oxígenos calculadas a partir de los análisis de microsonda electrónica. Clasificación de los filosilicatos según Guggenheim et al., (2006), y de las esmectitas según Emmerich, et al., (2009). Mi: mica, I: Illita, B: beidellita, B-Mo: beidellita montmorillonitica, (a.c.):alta carga, (b.c.): baja carga.

Anál	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
	Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
41	5.97	2.03	8.00	3.73	0.12	0.07	0.08	4.00	0.06	0.00	0.17	1.74	-2.03	0.01	2.03	Mi
43	6.07	1.93	8.00	3.69	0.13	0.11	0.08	4.01	0.01	0.01	0.13	1.73	-1.93	0.00	1.90	Mi
46	6.60	1.40	8.00	3.82	0.18	0.00	0.00	4.00	0.34	0.15	0.05	0.32	-1.40	0.00	1.35	I
47	6.92	1.08	8.00	3.74	0.12	0.21	0.00	4.07	0.32	0.14	0.00	0.14	-1.08	0.00	1.06	B (a.c.)
52	7.69	0.31	8.00	3.23	0.10	0.87	0.00	4.20	0.00	0.24	0.01	0.08	-0.31	-0.27	0.57	B-Mo (b.c.)

Son todos filosilicatos dioctaédricos de marcado carácter aluminico. Una de las esmectitas dioctaédricas es una beidellita pura, es decir con toda la carga tetraédrica y otra es beidellita montmorillonitaca según la clasificación de Emmerich et al., (2009) con un porcentaje de carga tetraédrica del 54 %.

Los análisis que en la Fig.8.72 se sitúan próximos a la caolinita corresponden a análisis de micas, ya que son análisis con un elevado porcentaje de K y la relación Si/Al de estos dos minerales es la misma.

Hay tres análisis que no se han ajustado, los números 44, 50 y 53 que según su composición podría tratarse de feldespatos.

8.4.9 DISCUSIÓN Y RESUMEN

Los porcentajes medios de los análisis de alunita para cada muestra se encuentran en la Tabla.8.28, donde se pueden observar las variaciones de los principales óxidos. Con los resultados se ha obtenido un dendograma mediante un análisis multivariante (Fig.8.73) y también se proyectaron en un diagrama triangular (Fig.8.74) cuyos vértices son los óxidos de los elementos mayoritarios: SiO₂, Al₂O₃ y SO₃+P₂O₅+As₂O₅. Esta proyección permite diferenciar los análisis de filosilicatos de los de minerales del grupo de la alunita, ya que S, P y As son los elementos que pueden ocupar la posición T de la fórmula general de la familia, mientras que no entran en la composición de los filosilicatos. Puesto que se trata mayoritariamente de muestras procedentes de filones de ZAHE, compuestos por esmectita y alunita, en este gráfico también se han proyectado la composición media de las esmectita de los filones de ZAHE y de la alunita, de Summitville, Colorado, obtenida de Stoffregen et al., (2000). Se ha elegido esta alunita como referencia por tener origen hidrotermal y poseer una composición similar a la del yacimiento de Tamame de Sayago.

Tabla.8.29 Contenidos medios en % en óxidos de las muestras analizadas. n.m.: no hay medida

Muestra	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	As ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	BaO	
Nav 9	Ext	45.53	13.00	0.24	0.02	32.04	1.04	1.70	0.45	2.76	0.06	0.08
	int	46.69	9.55	0.69	0.03	34.03	1.50	1.86	0.37	1.49	0.03	0.63
Nav 9bis	40.77	14.11	0.38	0.03	35.53	0.99	1.14	0.61	3.15	0.03	0.29	
Nav 12	49.00	10.10	0.63	0.03	31.05	1.92	0.99	0.36	2.15	0.06	0.18	
Nav 19	54.21	0.19	3.26	n.m.	25.70	2.95	6.47	0.25	3.68	0.02	n.m.	
Nav 36	24.83	24.84	0.34	0.02	40.51	1.22	0.43	0.62	4.85	0.16	0.09	
Nav46bis	20.51	26.86	0.34	0.02	43.37	1.18	0.37	0.65	4.62	0.20	0.13	
Ju607	20.40	24.71	0.42	0.02	47.36	0.69	0.81	0.80	3.02	0.06	0.23	
AB716	60.51	0.16	1.47	n.m.	26.94	0.90	0.59	0.26	7.65	0.02	n.m.	

Con los datos correspondientes a los contenidos medios de los óxidos (excepto As y Ba ya que no se midieron para todas las muestras estudiadas) (Tabla 8.29) se ha realizado un análisis multivariante cluster. En el dendograma obtenido (Fig.8.73.) se puede observar que las muestras se separan no por la proporción de esmectita-alunita sino por su zona de procedencia. Se separan las cuatro muestras correspondientes a la zona de falla situada al N de la caterade Roderica (Nav9, Nav9bis y Nav12), los dos granitos de ZAHO (Nav19 y AB716) y el resto de los filones encajados en las ZAHE: Nav36, Nav46bis y Ju607.

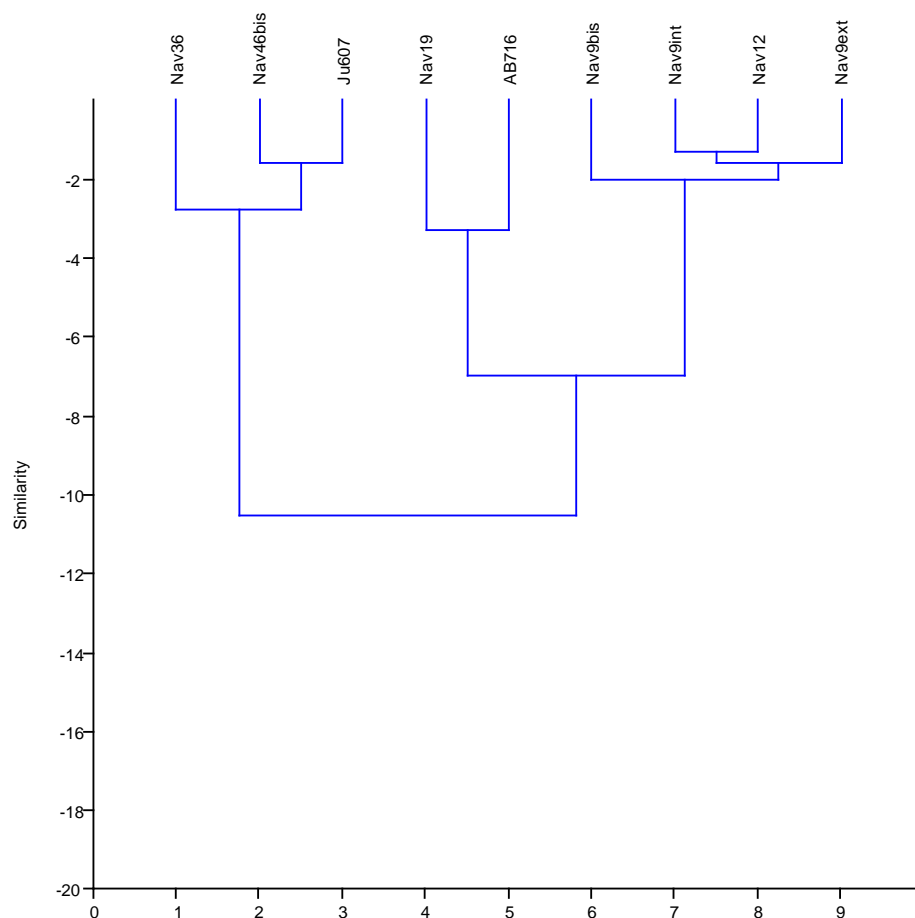


Fig.8.73 Dendograma obtenido del análisis multivariante de los datos de la Tabla.8.71.

Los análisis de las distintas muestras proyectados en la Fig.8.74 muestran dos tendencias:

- Parte de los análisis corresponden a filosilicatos y se proyectan próximos a la arista del triángulo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dentro de este grupo algunos análisis se proyectan próximos a la esmectita (análisis de las muestras Nav19 y AB716). Esto es lógico ya que estas muestras, según los datos de DRX, contienen escasos porcentaje de minerales del grupo de alunita.
- Un mayor número de análisis tienen composiciones intermedias entre esmectita y alunita. Su proyección describe una línea entre ambas composiciones. Sin embargo, no hay análisis próximos a la proyección de la alunita pura. Todos los análisis contienen SiO_2 , lo que indica que no se ha analizado ningún mineral puro del grupo de la alunita. Esto se debe a que el tamaño de los cristales de estos minerales es $< 2 \mu\text{m}$, como se observó mediante MEB, y por tanto menor que el haz de electrones, por lo que los análisis corresponden a mezcla de partículas, como ya se ha indicado.

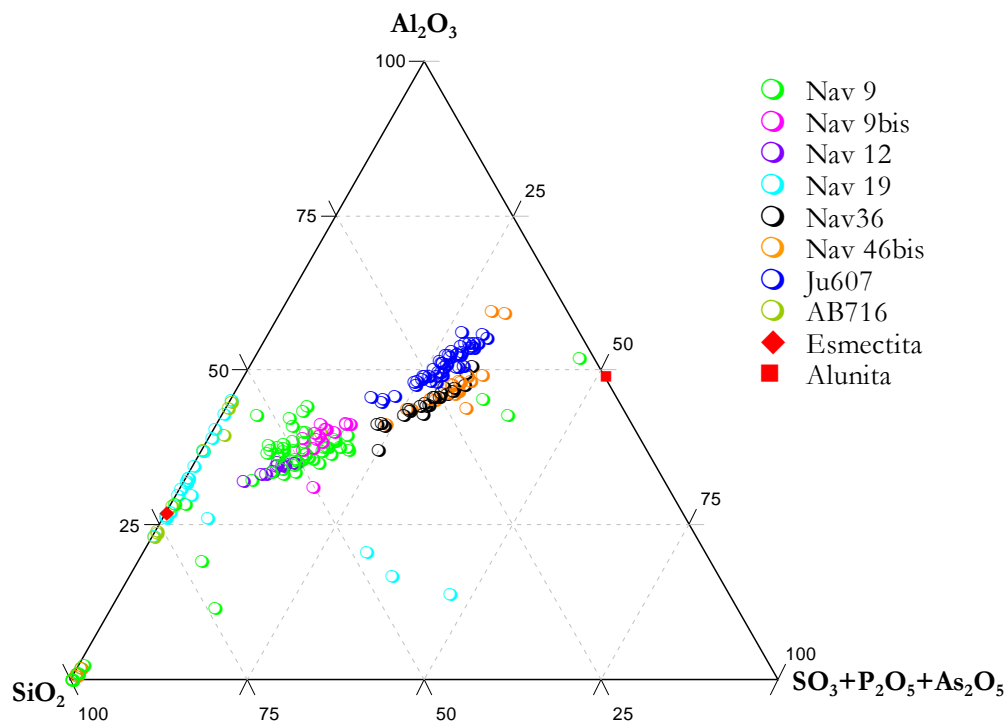


Fig.8.74 Proyección en el diagrama ternario SiO_2 , Al_2O_3 y $\text{SO}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{As}_2\text{O}_5$ de los análisis obtenidos mediante microsonda electrónica, de la composición media de las esmectitas de los filones de ZAHE obtenida por AEM y de la alunita de Stoffregen et. al. (2000).

Dutrizac y Jambor (2000) para clasificar los minerales del grupo de la alunita en función de los elementos que pueden ocupar la posición T de la fórmula general proponen el diagrama $\text{SO}_3+\text{P}_2\text{O}_5+\text{As}_2\text{O}_5$. Proyectando los análisis realizados sobre este gráfico (Fig.8.75.) se puede comprobar que la mayor parte de los mismos se localizan próximos al vértice de los sulfatos y las sustituciones por P y As son escasas. La mayoría de los cristales analizados corresponden a alunita en sentido estricto, aunque también existen una serie de análisis que son intermedios entre alunita y crandalita y entre alunita y arsenocrandalita.

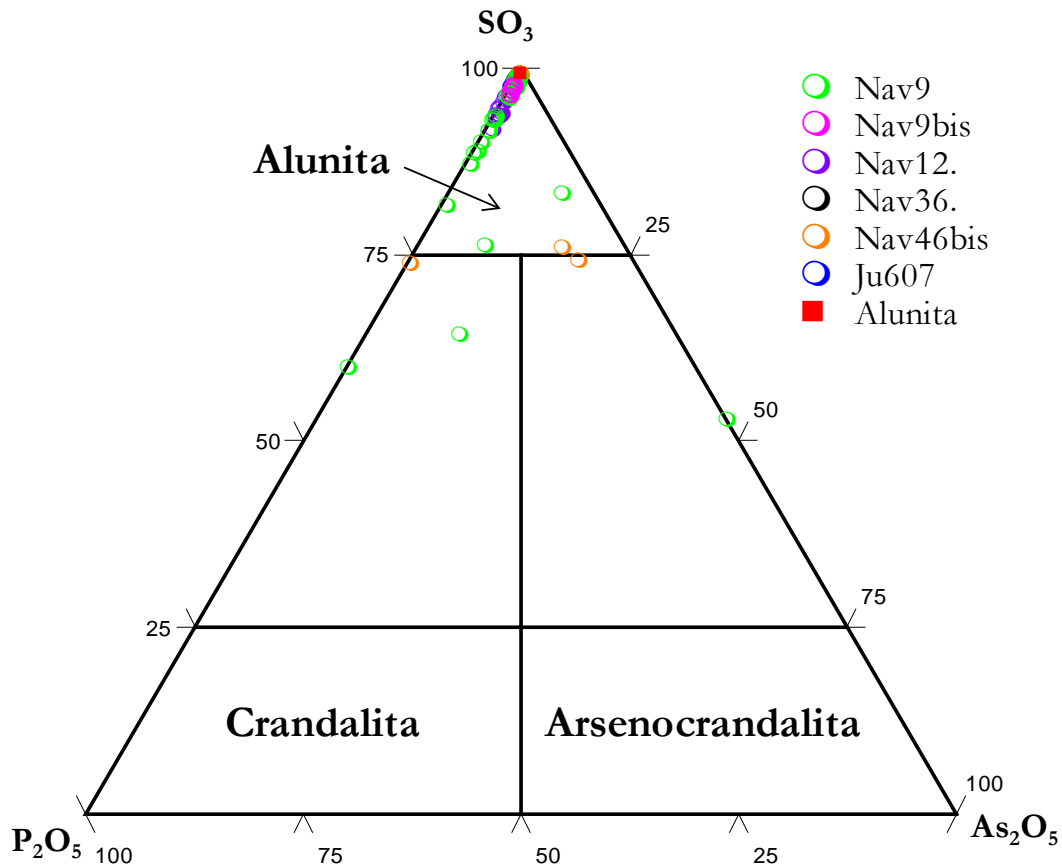


Fig.8.75 Proyección de los análisis obtenidos mediante microsonda electrónica en el diagrama propuesto por Dutrizac y Jambor (2000).

Con respecto a la posición G de la fórmula general, que puede estar ocupada por Al^{3+} o por Fe^{3+} , hay que destacar que en las composiciones de estos análisis (sin tener en cuenta los correspondientes a filosilicatos) el porcentaje medio de Al_2O_3 es de 31 % mientras que el del Fe_2O_3 es de 1 %. Por tanto se descartan los términos del grupo de la jarosita que son aquellos en los que la posición G está ocupada mayoritariamente por Fe.

Los elementos que pueden ocupar la posición D de la fórmula general son K, Na, Ca, Ba y Pb. Teniendo en cuenta estos elementos se han proyectado los análisis en diferentes diagramas ternarios (Fig.8.76). En estos gráficos destaca que, aunque el elemento mayoritario es el K, podrían existir numerosas sustituciones de este por Ca, y en menor medida por Na, Ba y Pb. Como ya se ha comentado en varias ocasiones, el hecho de que el Ca sea el principal catión interlamina de las esmectitas que siempre contaminan los análisis de alunita hace que su correlación con la alunita deba ser considerada con precaución.

- Los minerales de la familia de la alunita que se han analizado en estas muestras corresponden todos al grupo de la alunita, excepto algunos análisis de la muestra Nav9 que se proyectan entre el campo del grupo de la alunita y el grupo de las crandalitas.
- Los análisis que corresponden a las crandalitas tienen también importantes porcentajes de Pb indicando la presencia de soluciones sólidas hacia plumbogummita ($PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$).

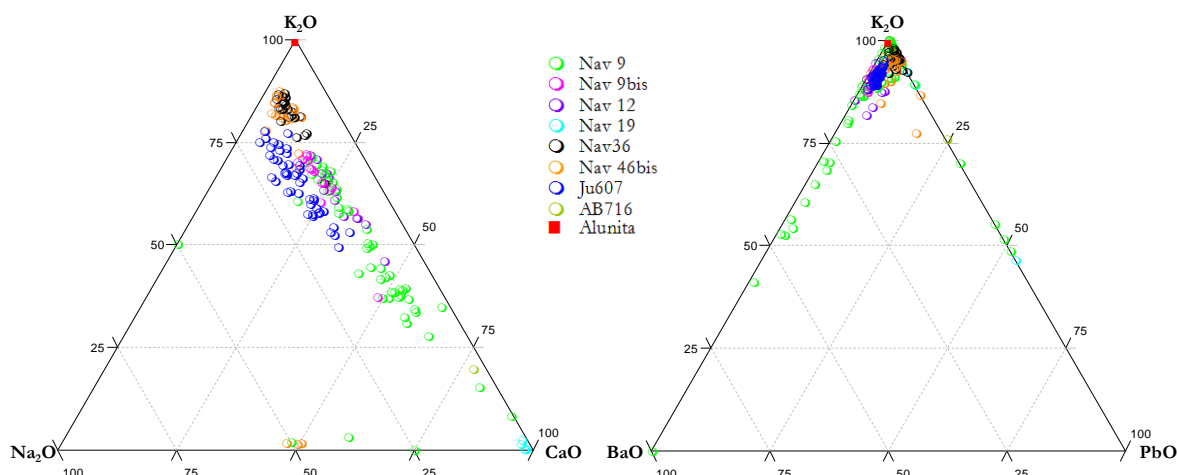


Fig.8.76 Diagramas en los que se han proyectado los cationes que pueden ocupar la posición D de la fórmula general en los vértices.

- La muestra Ju607 es la más rica en Na debido a la presencia de natroalunita ($\text{NaAl}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), bien como solución sólida en la alunita s.s. o bien como mezcla de cristales.

Salvo estas excepciones todos los análisis de este grupo mineral se proyecta en el grupo de la alunita s.s., es decir la posición T de la fórmula general está ocupada en más de un 75% por S. Las sustituciones que se producen en esta posición son principalmente por P ya que las concentraciones de As son muy bajas. Pequeñas proporciones de P en las alunitas son muy comunes. En los análisis publicados en Stoffregen et al., (2000) los porcentajes de P_2O_5 alcanzan valores de 0.86 %, 0.13 % en el caso de unas alunitas de Nevada (Papike et al., 2006) y 0.72 % en unas natro-alunitas sedimentarias en Sinai, Jerusalén (Goldbery 1980).

Cuando se producen sustituciones de $(\text{SO}_4)^{2-}$, por $(\text{PO}_4)^{3-}$ originan un déficit de carga en la partícula, esto se compensa si en la posición D en vez cationes monovalentes (como el K o el Na) se encuentran cationes divalentes como Ca, Ba o Pb, por ello se han observado correlaciones positivas entre estos elementos divalentes y el P.

Con respecto a la presencia de Ca en las alunitas del yacimiento de Tamame de Sayago es importante tener en cuenta que este elemento es el principal catión de cambio de las esmectitas, como ya se ha dicho anteriormente. Los elevados coeficientes de correlación encontrados entre el SiO_2 y el CaO de las partículas analizadas en microsonda, los resultados del estudio cristalquímico mediante AEM y de la capacidad de cambio de cationes hacen pensar que el Ca está mayoritariamente asociado a las esmectitas, si bien la presencia de este elemento en las alunitas no se puede descartar. De hecho en la bibliografía hay referencias de Ca en alunitas, aunque en porcentajes menores a los que se han observado en el yacimiento. Por ejemplo en Kuwait algunas alunitas sedimentarias contienen importantes contenidos de este óxido: 0.9 %-1.30 %. de CaO (según Khalaf, 1990 y Goldbery,1980, respectivamente).

Las sustituciones por Ba son menos frecuentes pero aparecen en alunitas italianas estudiadas por Stoffregen et al., (2000) con porcentajes en óxido de hasta 0.2 %. De la misma manera, alunitas de Colorado según (Parker, (1962) contienen 0.07 % de BaO. Hay pocos

casos estudiados en los que la alunita contenga Pb, un ejemplo es una natro-alunita encontrada en la Sierra de Almagrera, España, que contiene 0.6 % de PbO (Parker, 1962).

En la Tabla.8.30 se muestra una matriz de correlación de elementos medidos y mineralogía de las muestras en las que se puede comprobar, como es lógico, que el K, el Na y el S están relacionados por corresponder a la alunita, mientras que el Mg y el Ca están relacionados con las esmectitas, como se ha confirmado mediante AEM. El Al forma parte tanto de los filosilicatos como de los minerales del grupo de las alunitas por lo que sus correlaciones no son significativas. Sólo las muestras Nav19 y AB716 muestran análisis puros de filosilicatos de acuerdo con el bajo contenido en alunita de estas muestras, según los datos de DRX.

Tabla.8.30 Coeficientes de correlación de Pearson, entre elementos medidos y la mineralogía.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO
Al ₂ O ₃	-0.937										
MgO	0.894	-0.297									
CaO	0.648	-0.805	0.485								
Na ₂ O	-0.730	-0.548	-0.659	-0.38							
K ₂ O	-0.585	0.682	-0.486	-0.64	0.515						
P ₂ O ₅	0.226	0.200	0.127	0.313	-0.172	-0.381					
SO ₃	-0.960	-0.147	-0.911	-0.68	0.677	0.688	-0.317				
PbO	-0.441	0.816	-0.342	-0.47	0.134	0.542	-0.184	0.519			
As ₂ O ₅	0.425	0.265	0.425	0.17	-0.444	-0.172	0.244	-0.408	0.038		
BaO	0.250	-0.431	0.122	0.444	-0.165	-0.411	0.778	-0.341	-0.302	0.110	
%Q	0.804	-0.161	0.766	0.562	-0.681	-0.394	0.094	-0.771	-0.276	0.418	0.199
%Fd	0.220	-0.771	0.229	0.096	0.010	-0.011	-0.048	-0.237	-0.221	0.146	0.090
%Alu	-0.861	-0.190	-0.812	-0.55	0.725	0.520	-0.269	0.850	0.356	-0.430	-0.217
%Sm	0.866	0.791	0.818	0.526	-0.711	-0.527	0.249	-0.851	-0.370	0.429	0.168
%Cao	0.518	-0.793	0.467	0.456	-0.550	-0.363	0.408	-0.547	-0.169	0.264	0.477

En los análisis de las muestras estudiadas todas las desviaciones desde la composición ideal de la alunita $KAl_2(SO_4)_2(OH)_6$ serán el resultado de: i) análisis mezcla de cristales con distinta composición o ii) análisis de cristales con solución sólida entre dos o más términos, presentando sustituciones isomórficas en posiciones T, D y G con respecto a la alunita ideal. En principio ambas explicaciones serían posibles ya que, como se dijo anteriormente, el tamaño del haz es superior al tamaño de cristal y, como muestran las fotografías (Fig.8.77) en muestras con altos contenidos de alunita como Nav46, Jun78, Nav9, Nav9b y Jun607 el análisis corresponde a varios cristales.

No obstante la muestra que presenta el mayor número de análisis con elementos distintos de S, Al y K es la Nav9 en la que la alunita se encuentra dispersa entre las esmectitas con una textura similar a la mostrada en la Fig.8.75b. En esta muestra, debido a su textura, la mayor parte de los análisis corresponderá a una mezcla de esmectitas y alunita, siendo poco probable que se analicen dos cristales de alunita simultáneamente. Por ello, la hipótesis más

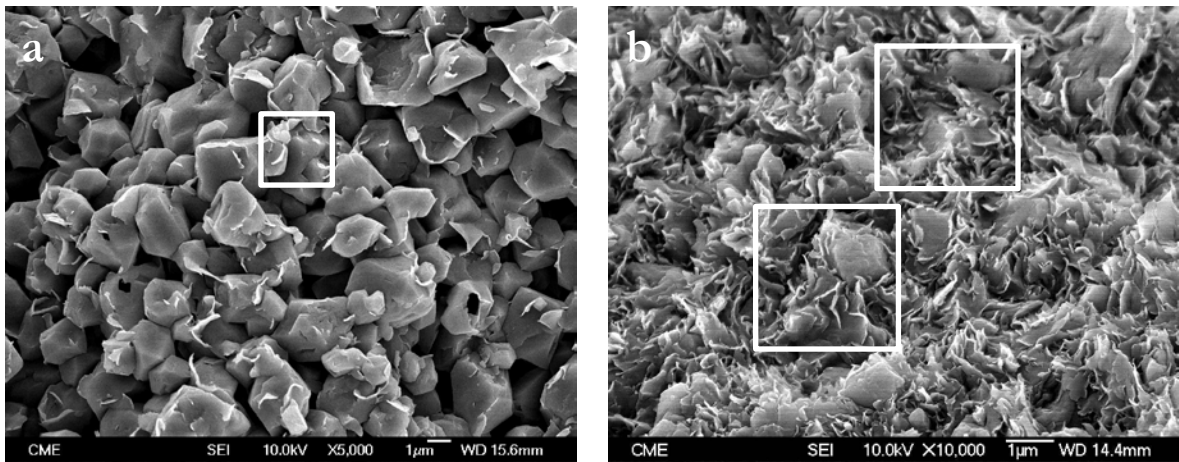
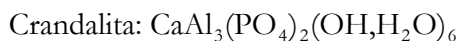
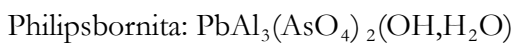
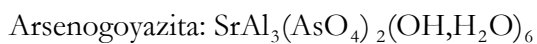
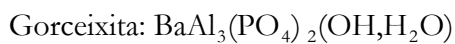
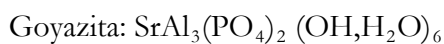
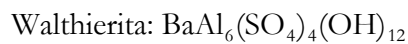


Fig.8.77 Microfotografías representativas de muestras a) con altos contenidos en alunita (muestra Nav46bis) y b) con una proporción similar alunita/esmectita (muestra Nav12) (b). En ambas imágenes está representado el tamaño del haz de electrones comprobándose que encuadra varios cristales simultáneamente.

razonable es la existencia de soluciones sólidas, aunque no se puede descartar la existencia de proporciones minoritarias de otros minerales que darían lugar a los análisis con mayores contenidos de los elementos que no forman parte de la alunita s.s.

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que la mayor parte de las alunitas *s.l.* estudiadas corresponden a soluciones sólidas entre alunita (mayoritaria) y natroalunita., siendo la muestra Jun607 la más rica en natroalunita. También se han identificado composiciones que indican la presencia de otras soluciones sólidas, principalmente dentro del grupo de la alunita, hacia la crandalita y los minerales relacionados con esta:



Con respecto a los términos en los que el Ca es el catión que ocupa la posición D su presencia no puede ser descartada, pero no se puede olvidar que el Ca detectado en microsonda está mayoritariamente asociado a las esmectitas como catión interlamina:

8.5 MICRODIFRACCIÓN CON RADIACIÓN SINCROTRÓN.

Aquellas muestras que presentaban variaciones en las intensidades relativas de las reflexiones de los minerales del grupo de la alunita han sido analizadas con radiación sincrotrón con objeto de estudiar dichas variaciones, y poder detectar la existencia de variaciones composicionales dentro de los minerales de este grupo.

Se han estudiado tres muestras: Nav9, Nav9bis y Nav99. En ellas los porcentajes aproximados de alunita oscilan entre el 30 y el 60 %, siendo la Nav99 la muestra con mayor contenido. También se han estudiado dos submuestras procedentes de Nav9, que se corresponden con dos zonas fácilmente diferenciables a simple vista, una interior de color amarillo oscuro y otra zona hacia los bordes de color blanco denominadas Nav9-int y Nav9-ext respectivamente (ver Fig.3.13b del capítulo 3).

Se han realizado 402 análisis, la mayor parte de los cuales corresponden a la muestra Nav9. De las submuestras Nav9-int y Nav9-ext se han realizado 36 y 31 respectivamente, y de Nav9bis y Nav99, 28 análisis de cada una de ellas.

La microdifracción tiene la gran ventaja de que, además de tener una gran resolución de una región micrométrica, el tiempo de medida es muy pequeño, unos segundos. Esto supone que en poco tiempo se obtiene un gran volumen de datos. No obstante, su aplicación tiene una limitación relacionada con las dimensiones del haz en la *beamline* utilizada. Los cristales del grupo de la alunita del yacimiento de Tamame de Sayago tienen un tamaño de grano que oscila entre 2 μm y 4 μm , tamaño ligeramente inferior a las dimensiones del haz, además la muestra se estudia pulverizada en capilar, de forma que aunque el haz fuera más pequeño que los cristales se recibiría señal de varios de los que se encuentran en interior del capilar. Por tanto, las imágenes de difracción obtenidas no son de monocristal, sino de polvo. Otro inconveniente es que las muestras son poliminerálicas ya que, además de alunita y esmectitas contienen proporciones menores de cuarzo y caolinita, por lo que no sólo aparecen las reflexiones de los minerales de la alunita sino también las del resto de los componentes.

El software empleado para el tratamiento de los datos es el XOP/XPLOT2D (Sánchez del Río, 2009) que permite la visualización de las imágenes de microdifracción así como la integración azimutal de las mismas obteniendo un difractograma convencional (Intensidad *vs* 2theta) (ver Fig.8.76). Para integrar las imágenes es necesario conocer con exactitud la λ , la posición del haz sobre el detector (sin muestra) y la distancia de la muestra al detector. El único dato no conocido es la distancia de la muestra a la cámara y se obtiene mediante calibración con alúmina como material de referencia. La calibración se realiza varias veces a lo largo del experimento por si la distancia de la muestra a la cámara se modifica. Durante el experimento se mantuvo a aproximadamente 115 mm.

Una vez calculado el difractograma a partir de las imágenes mediante este programa se puede modelizar obteniendo exclusivamente los picos pertenecientes a las reflexiones del mineral que nos interesa (Fig.8.77). Además del modelo con las intensidades normalizadas de los picos, se obtiene una tabla con los datos numéricos de las intensidades de las reflexiones normalizadas o intensidades relativas.

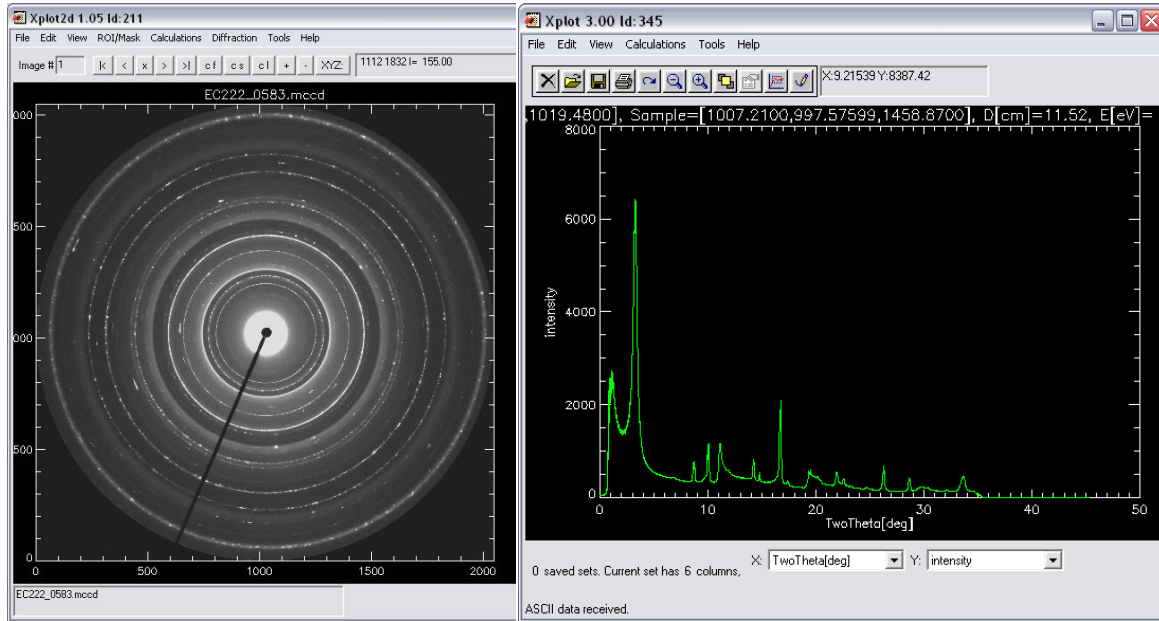


Fig.8.78 A la izquierda una imagen de difracción de la muestra Nav9 visualizada mediante XOP/XPLOT2D y a la derecha el difractograma calculado por este mismo programa a partir de la imagen de difracción.

La Fig.8.79 es un fragmento del difractograma de la Fig.8.78 sin ruido, sin fondo y en el que sólo están representados los picos correspondientes a las reflexiones del grupo de la alunita, es decir, no aparecen las reflexiones correspondientes a la esmectita que si están presentes en el difractograma de la Fig.8.78.

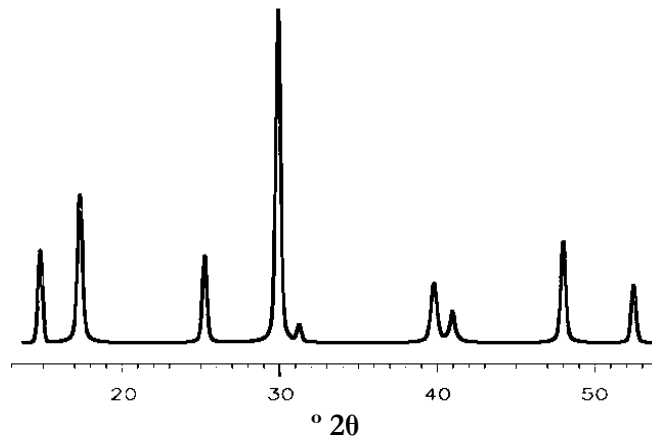


Fig.8.79 Difractograma de la figura 8.78 modelizado, en el que se pueden observar las reflexiones principales de los minerales del grupo de la alunita.

Para facilitar la comprensión de los datos, las reflexiones se van a denominar de acuerdo al orden en el que aparecen en los difractogramas modelizados, empezando por la reflexión a menor ángulo y siguiendo a medida que aumenta el ángulo 2θ desde P1 a P9, correspondiendo cada una de ellas a las siguientes familias de planos: P1 (101), P2 (012), P3 (110), P4 (113), P5 (006), P6 (107), P7 (122), P8 (033) y P9 (220).

Además del tratamiento de los datos experimentales, mediante el XOP/XPLOT2D, también se han calculado 35 difractogramas teóricos de diferentes minerales del grupo de la alunita con distintas sustituciones isomórficas, tanto en posición T como en D. Para el cálculo de estos difractogramas teóricos i) se han fijado los parámetros de celdilla y ii) se ha variado la composición química. Los parámetros de celdilla utilizados son los de Majzlan et al., (2006) correspondientes a la alunita por no disponer en la bibliografía de los parámetros de celdilla correspondientes a todos los minerales del grupo considerados en este estudio. Mantener fijos estos parámetros implica una pérdida de precisión de los resultados aunque simplifica mucho los cálculos. Con respecto a la variación composicional, se han tenido en cuenta los posibles términos que pueden aparecer en ellas de acuerdo a los datos del estudio geoquímico, concretamente con los elementos que se movilizan con la alteración hidrotermal y se pueden fijar en la estructura de la alunita, así como los elementos que están directamente relacionados con el porcentaje de minerales de la familia de la alunita recogidos en las Tablas 6.6 y 6.9. También se han tenido en cuenta los resultados obtenidos de la microsonda electrónica.

Por tanto, del estudio mediante microdifracción con radiación de sincrotrón se han obtenido dos tipos de datos, por un lado los difractogramas teóricos y a partir de ellos las intensidades de las reflexiones estudiadas de los minerales, y por otra parte los difractogramas y las intensidades de las mismas reflexiones de los análisis experimentales.

8.5.1 DATOS TEÓRICOS

Se han calculado 35 difractogramas teóricos correspondientes a distintas fases (Tabla 8.30) mediante XOP/XPLOT2D teniendo en cuenta:

- los elementos que pueden ocupar D y T de la fórmula general de los minerales de la familia de la alunita $DAI_3(TO_4)_2(OH,H_2O)$.
- los resultados obtenidos del tratamiento estadístico de los datos de geoquímica y microsonda y los elementos que presentan una correlación positiva con el contenido en minerales de la familia de la alunita de cada muestra.

15 de estos difractogramas teóricos corresponden a las posibles combinaciones de forma que la posición D de la fórmula general esté ocupada por: K, Na, Sr, Ba o Pb y la posición T por S, P o As. Además de estas combinaciones de términos extremos se han realizado otras combinaciones en las que la posición T esté ocupada por diferentes aniones en proporciones diferentes, combinaciones de dos elementos al 50 %, e incluso los tres elementos con proporciones del 33.33 % cada uno (Tabla 8.312).

En la Tabla. 8.30 se muestran los términos de los que se ha calculado el difractograma y, si existe, el nombre del mineral al que corresponde. Excepto alunita y natroalunita los demás son términos raros, que se dan de forma excepcional en la naturaleza. Por ejemplo, la walthierita aparece en Chile por la reacción de fluidos hidrotermales con barita (Li et al., 1992), la plumbogumita aparece como mineral secundario en la zona de oxidación de depósitos de plomo en Australia (Slansky, 1977), Nicolas and Rosen (1963) describen hinsdalita y gorceixita como fosfatos hidrotermales de baja temperatura, arsenogorceixita se encuentra en la Mina Clara (Alemania) como mineral secundario en la zona de oxidación de depósitos hidrotermales polimetálicos barita-fluorita (Walenta and Dunn, 1993), la esvanbergita aparece en depósitos

hidrotermales de oro como producto de alteración del apatito durante una alteración argilítica avanzada (Stoffregen and Alpers, 1987), la kemmlitzita aparece al separar la fracción pesada de un pórfido de cuarzo caolinitizado, tanto como mineral primario como secundario en el depósito de caolín de Kemmlitz, Alemania (Hak et al., 1969 y Fleischer, 1970).

Tabla.8.30 Términos de los que se ha calculado su difractograma y el nombre del mineral al que corresponden.

Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	Alunita	$BaAl_3[(S,P)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	Natroalunita	$PbAl_3[(S,P)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	Hinsdalita
$SrAl_6(SO_4)_4(OH)_{12}$		$KAl_3[(S,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$BaAl_3(SO_4)_4(OH)_{12}$	Walthierita	$NaAl_3[(S,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$PbAl_3(SO_4)_4(OH)_{12}$		$SrAl_3[(S,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	Kemmlitzita
$K_2Al_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$		$BaAl_3[(S,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$Na_2Al_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Brazilianite?	$PbAl_3[(S,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	Hidalgoíta
$SrAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Goyacita	$K_2Al_3[(P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$BaAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Gorceixita	$Na_2Al_3[(P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$PbAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Plumbogumita	$SrAl_3[(P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$K_2Al_3(AsO_4)_2(OH, H_2O)_6$		$BaAl_3[(P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$Na_2Al_3(AsO_4)_2(OH, H_2O)_6$		$PbAl_3[(P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$SrAl_3(AsO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Arsenogoyacita	$K_2Al_3[(S,P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$BaAl_3(AsO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Arsenogorceixita	$Na_2Al_3[(S,P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$PbAl_3(AsO_4)_2(OH, H_2O)_6$	Philipsbornita	$SrAl_3[(S,P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$KAl_3[(S,P)O_4]_2(OH, H_2O)_6$		$BaAl_3[(S,P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$NaAl_3[(S,P)O_4]_2(OH, H_2O)_6$		$PbAl_3[(S,P,As)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	
$SrAl_3[(S,P)O_4]_2(OH, H_2O)_6$	Esvanbergita		

Las intensidades de las reflexiones principales de estos 35 difractogramas calculados aparecen en la Tabla. 8.31, donde se puede observar:

- Todos los minerales teóricos tienen en común la reflexión máxima correspondiente a la P4.
- Para un mismo anión las intensidades de las reflexiones P1, P3, P5 y P7 aumentan a medida que el catión que ocupa la posición D es más pesado. Teniendo en cuenta los cationes empleados para el cálculo, el orden, de más ligero a más pesado (y por tanto de menor a mayor intensidad en estas reflexiones), es Na, K, Sr, Ba y Pb.
- Ocurre lo mismo para los aniones, es decir, si se mantiene un mismo catión en la posición D, la intensidad de las reflexiones P1, P3, P5 y P7 aumenta a medida que el anión que ocupa la posición T es más pesado.
- Teniendo en cuenta estas dos últimas observaciones, en las reflexiones P1, P3, P5 y P7 la reflexión menos intensa corresponde al mineral que tiene As en posición T y Na en posición D, mientras que la reflexión más intensa pertenece al mineral que tiene P y Pb, en posición T y D, respectivamente, es decir, plumbogumita.
- Cuando la posición T está ocupada por una mezcla de varios aniones, las intensidades de las reflexiones son intermedias entre las correspondientes a esos aniones.

Tabla.8.31 Intensidades normalizadas de las reflexiones principales calculadas de los términos teóricos.

Anión/es	Catión	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
100 % As	Na	1.4	90.8	29.9	100	5.1	13.7	1.4	32.9	16.5
	K	3.3	69	35.3	100	5.9	14.8	2.3	33.6	17.3
	Sr	13.7	27.5	47.4	100	7.9	17.4	6.5	35.7	19.0
	Ba	27.1	7.4	55.4	100	9.2	18.6	10.5	36.1	18.9
	Pb	45.4	0.1	62.1	100	10.6	19.5	16.7	36.4	17.8
100 % S	Na	5.5	72.2	15.4	100	5.8	16.9	3.8	35.4	18.9
	K	8.8	45.4	21.4	100	7.2	19.1	6.1	37.2	20
	Sr	28.2	6.5	36.2	100	10.4	23.5	14.5	41.4	21.5
	Ba	46.9	0.2	45.3	100	11.9	24.2	20.0	41.0	19.9
	Pb	65.4	11.7	52.0	100	12.6	23.9	26.2	39.8	17.2
100 % P	Na	7.1	69.9	14.2	100	5.8	17.4	4.5	36.3	19.4
	K	10.4	43	20.2	100	7.3	19.7	7.0	38.2	20.6
	Sr	30.3	5.3	35.0	100	10.7	24.2	15.8	42.4	22.0
	Ba	49.2	0.5	44.3	100	12.1	24.7	21.3	41.7	20.2
	Pb	67.1	13.4	51.0	100	12.7	24.3	27.2	40.3	17.3
50 % P 50 % S	Na	6.3	71.1	14.8	100	5.8	17.1	4.1	35.9	19.2
	K	9.6	44.2	20.8	100	7.3	19.4	6.5	37.7	20.3
	Sr	29.2	5.9	35.6	100	10.5	23.9	15.1	41.9	21.7
	Ba	48	0.3	44.8	100	12	24.4	20.6	41.9	20.0
	Pb	66.3	12.5	51.5	100	12.6	24.1	26.7	40.1	17.3
50 % P 50 % As	Na	0.4	83.2	23.2	100	5.4	15.0	0.7	33.8	17.9
	K	2.9	58.6	29.0	100	6.4	16.5	1.8	34.9	18.8
	Sr	17.4	16.4	42.5	100	9.0	19.9	7.4	37.9	20.4
	Ba	34.2	1.6	51.0	100	10.4	21.0	12.6	38.1	19.6
	Pb	54.1	3.4	57.5	100	11.6	21.4	19.6	38.0	17.8
50 % S 50 % As	Na	0.3	84.0	23.7	100	5.3	14.8	0.7	33.5	17.7
	K	2.7	59.4	29.5	100	6.4	16.3	1.8	34.6	18.5
	Sr	17.0	17.1	42.9	100	8.9	19.6	7.3	37.6	20.2
	Ba	33.6	1.8	51.4	100	10.3	20.8	12.4	37.8	19.5
	Pb	53.5	3.0	57.9	100	11.5	21.3	19.4	37.8	17.7
33.3 % P 33.3 % S 33.3 % As	Na	1.2	80.0	20.8	100	5.5	15.5	1.1	34.1	18.2
	K	4.0	54.6	26.7	100	6.6	17.1	2.5	35.4	19.2
	Sr	20.2	13.0	40.6	100	9.4	20.9	8.8	38.9	20.8
	Ba	37.6	0.5	49.3	100	10.9	21.9	14.3	38.9	19.8
	Pb	57.6	5.5	55.8	100	11.9	22.1	21.3	38.5	17.7

La Fig.8.80 es una matriz de representaciones binarias de las reflexiones estudiadas a excepción de la reflexión P4, ya que su valor es 100 para todos los casos. Las proyecciones en esta matriz están clasificadas según el catión que ocupa la posición D de la fórmula general de

la alunita. En este gráfico se puede observar que hay representaciones binarias en las que se pueden definir líneas de tendencia según el catión que ocupa la posición D.

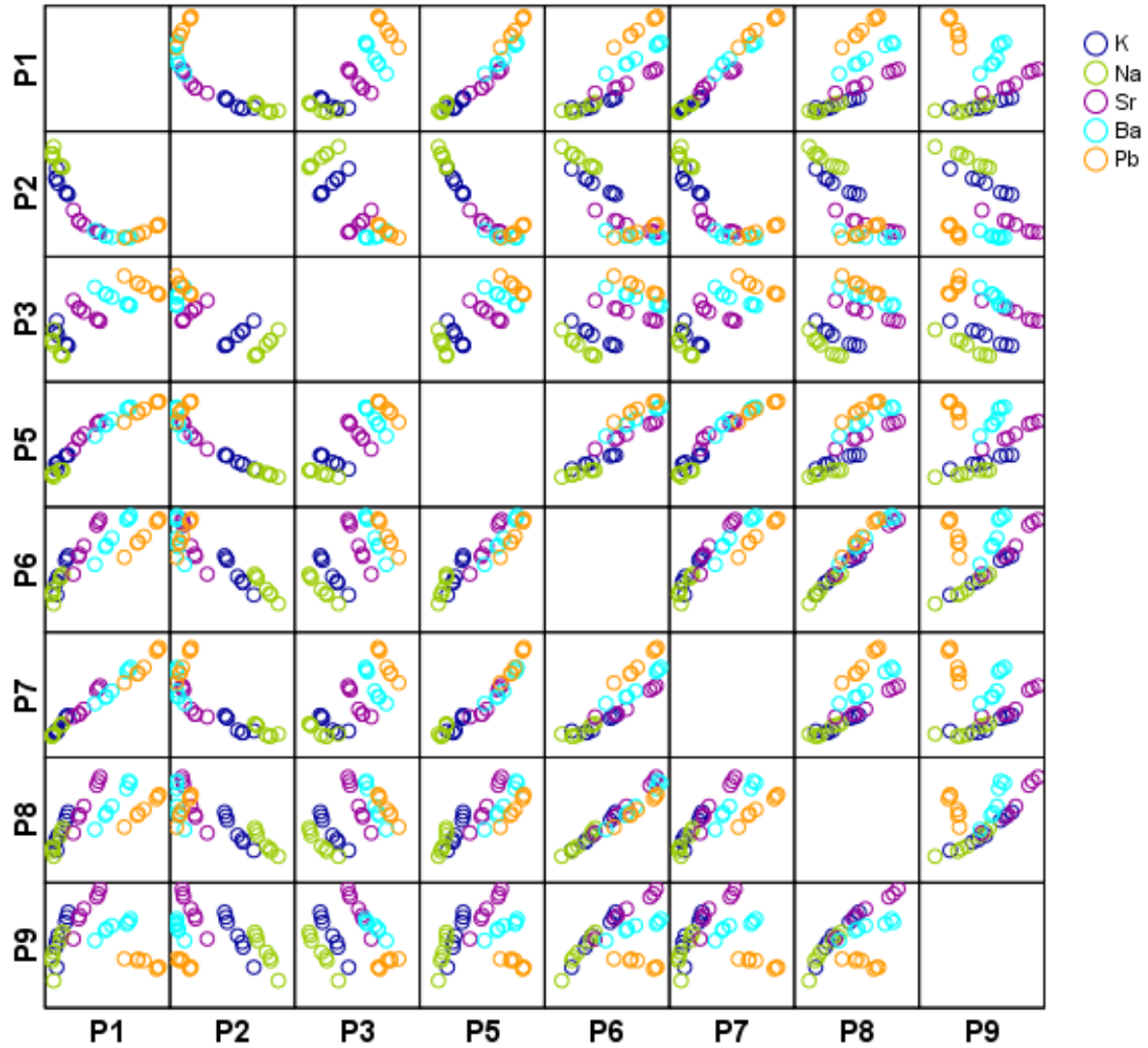


Fig.8.80 Matriz de representaciones binarias de las reflexiones calculadas (a excepción de la reflexión P4 máximo en todos los casos) clasificadas según el catión que ocupa la posición D.

La Fig.8.81 es la misma que la Fig.8.80 pero, en este caso, las proyecciones están clasificadas según el anión que ocupa la posición T de la fórmula general de la alunita. Las proyecciones representadas en color gris, que en la leyenda indica que son “intermedias” corresponden a los minerales que tienen ocupada la posición T por más de un anión. Se puede observar que las proyecciones correspondientes a los minerales que tienen S y P en su posición T están muy próximas esto, probablemente, es debido a que ambos elementos tienen un peso atómico similar.

En las representaciones binarias de la figura anterior se podían definir líneas de tendencia según el catión. En la Fig.8.81 podemos definir las líneas según el anión y comprobar que las líneas definidas según T y según D son aproximadamente perpendiculares. Un ejemplo de esto se muestra en la Fig.8.82, donde podemos observar una representación binaria con las

proyecciones representadas según el catión y las líneas de tendencia según el anión que ocupa la posición T.

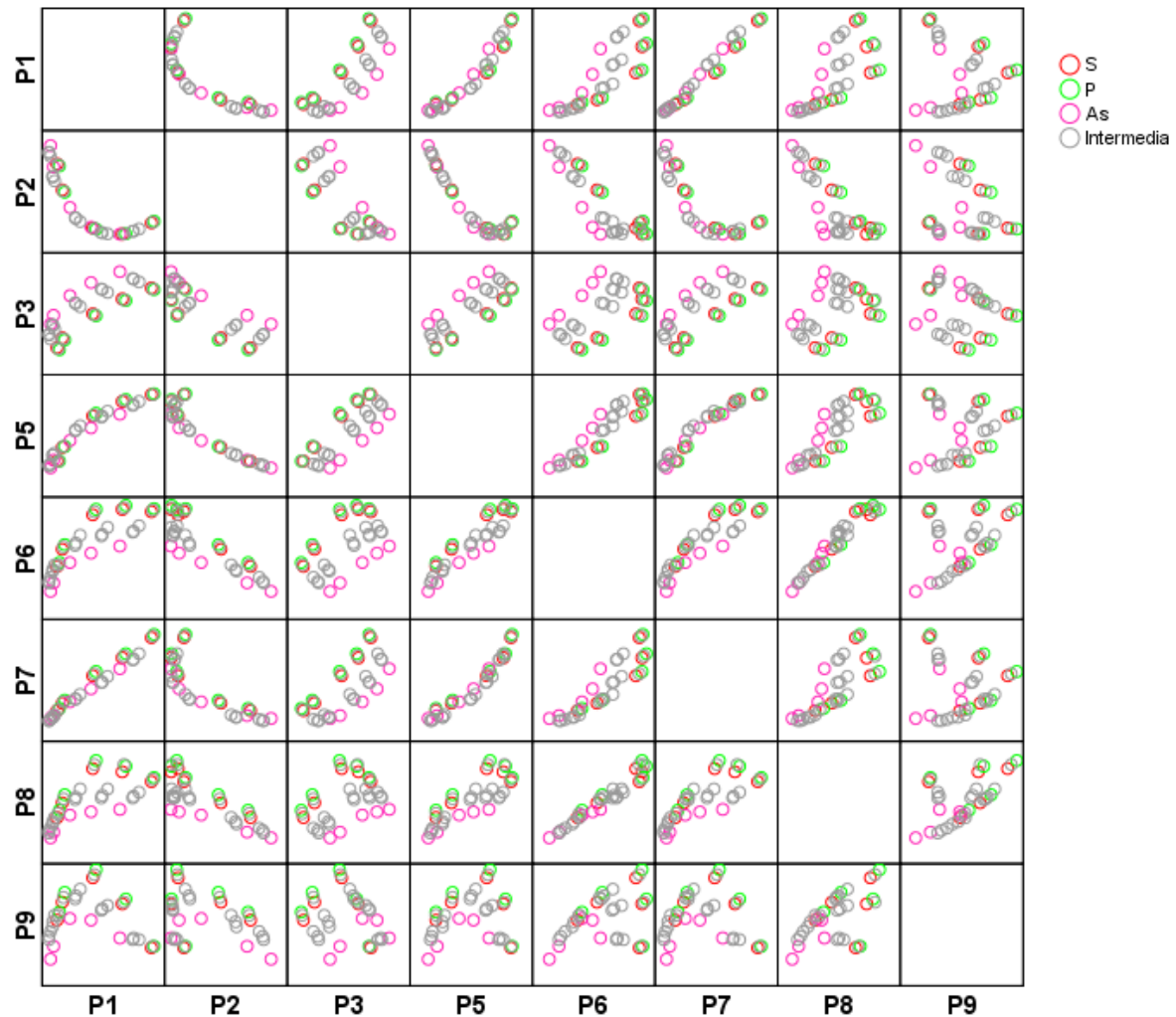


Fig.8.81 Matriz de representaciones binarias de las reflexiones calculadas (a excepción de la reflexión P4 máximo en todos los casos) clasificadas según el anión que ocupa la posición T. En el caso de que la posición T esté ocupada por más de un anión se representa como “intermedia”.

En la Fig.8.82 se puede comprobar que las líneas de tendencias dibujadas según el anión de la posición T tienen una pendiente positiva mientras que las líneas que dibujan los puntos según el catión que ocupa la posición D tienen pendiente negativa, del mismo modo que ocurre con las otras representaciones binarias, como se puede observar al comprar los gráficos de las figuras Fig.8.80 y 8.81. También hay que destacar que las representaciones en las que participa la reflexión P3 son aquellas en las que se agrupan mejor los puntos según su clasificación tanto por cationes como por aniones.

El estudio estadístico de estos datos teóricos se ha resumido en las Tablas. 8.32 y 8.36 donde se recoge la significación de unos elementos frente a otros para cada reflexión estudiada. Si la significación de dos elementos es próxima a 1 los minerales que contienen esos dos elementos se comportan de forma muy parecida en esa reflexión, es decir, tienen intensidades similares en ese pico, en tabla están marcados en letra cursiva. Por el contrario, si

dos elementos tienen el valor de la significación muy bajo en una determinada reflexión, esto significa que las intensidades de los minerales que contienen esos dos elementos, en la reflexión referida, son muy diferentes y por tanto se podría discriminar con facilidad si un mineral contiene un elemento u otro. Los elementos con muy baja significación están marcados en la tabla con letra negrita.

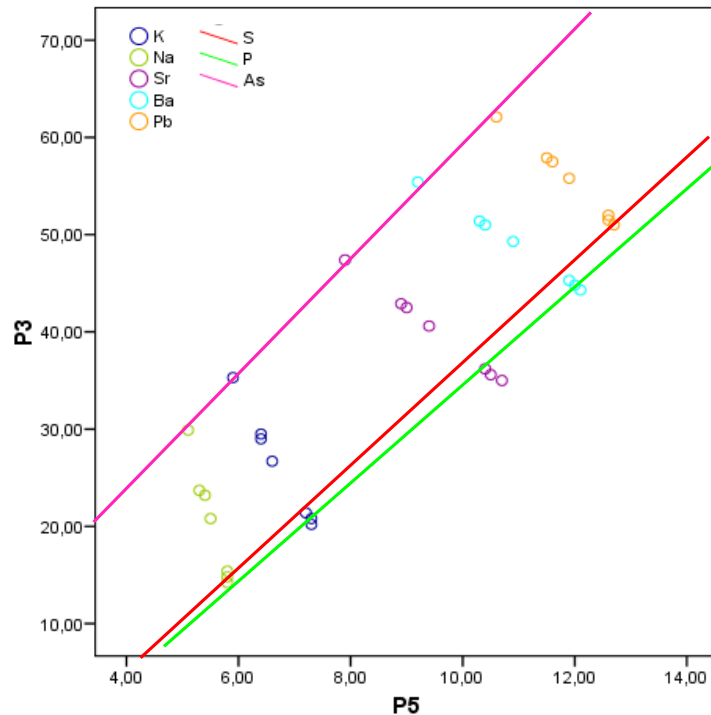


Fig.8.82 Representación de las intensidades de las reflexiones P3 frente a P5. Las proyecciones tienen un código de color según el catión que ocupa la posición D y están representadas las líneas de tendencia según el anión que ocupa la posición T.

Como se puede observar en la Tabla. 8.32, en casi todas las reflexiones se puede diferenciar, con relativa facilidad, si tenemos cationes ligeros como lo son el Na y el K o si los cationes que ocupan la posición D son pesados como Sr, Ba o Pb. Discernir a que elemento corresponde dentro de los cationes ligeros o pesados es más complejo y para ello tenemos que comprobar la significación de los elementos para cada una de las reflexiones.

Las correlaciones para la reflexión P1 presentan valores de significación bajos, excepto entre el Na y el K, esto quiere decir que en esta reflexión no podemos diferenciar si una muestra tiene Na o K, pero si sabremos si predominan los elementos ligeros o los pesados y dentro de los pesados, podemos saber que elemento es.

En la reflexión P2 además de diferenciar si hay cationes ligeros o pesados, dentro de los cationes ligeros podemos diferenciar entre Na y K. En esta reflexión no se puede diferenciar el Pb de los otros cationes pesados.

En la reflexión P3 ocurre lo mismo que en la reflexión P1, con la diferencia de que el Pb y el Ba se diferencian peor, ya que el valor de significación entre estos elementos es más alto en la P3 que en la P1.

Tabla.8.32 Significación entre los cationes susceptibles de ocupar la posición D de la fórmula general de la alunita, para cada una de las reflexiones estudiadas.

	P1				P2				P3				P5			
	Na	K	Sr	Ba	Na	K	Sr	Ba	Na	K	Sr	Ba	Na	K	Sr	Ba
K	0.998				0.009				0.997				0.027			
Sr	0.005	0.014			0.000	0.000			0.001	0.014			0.001	0.006		
Ba	0.000	0.001	0.064		0.000	0.000	0.334		0.000	0.000	0.125		0.000	0.000	0.710	
Pb	0.000	0.000	0.000	0.051	0.000	0.000	0.998	0.860	0.000	0.000	0.001	0.401	0.000	0.000	0.021	0.981
	P6				P7				P8				P9			
	Na	K	Sr	Ba	Na	K	Sr	Ba	Na	K	Sr	Ba	Na	K	Sr	Ba
K	0.956				1.000				0.997				0.996			
Sr	0.030	0.350			0.048	0.171			0.067	0.452			0.026	0.625		
Ba	0.004	0.061	1.000		0.040	0.007	0.877		0.029	0.308	1.000		0.311	1.000	0.772	
Pb	0.000	0.016	1.000	1.000	0.000	0.000	0.010	0.535	0.005	0.294	1.000	1.000	0.996	0.291	0.005	0.000

Los valores la reflexión P4 no se han calculado, ya que esta reflexión es igual para todos los minerales y, por tanto, no se pueden diferenciar en ella.

En la reflexión P5 se diferencian los cationes ligeros de los pesados y dentro de los ligeros se diferencia bien el Na del K, pero dentro de los cationes pesados no se distinguen bien.

En la reflexión P6 se diferencia relativamente bien entre cationes ligeros y pesados, pero el K y el Sr tienen un valor de 0.350 que no resulta muy bueno para poder diferenciar. Tampoco se pueden diferenciar dentro de los cationes ligeros o pesados a que elemento corresponde, por tanto es recomendable utilizar otra reflexión.

En la reflexión P7 se diferencia mejor que en la P6 entre ligeros y pesados y además dentro de los cationes pesados se pueden diferenciar el Pb del Sr.

En la reflexión P8 ocurre lo mismo que en la P6 donde si hay Sr o K no se podrá diferenciar ni siquiera si hay cationes ligeros o pesados.

En la reflexión P9 cabe destacar que el Pb se discrimina muy bien entre los dos elementos pesados, pero los minerales que contienen Pb en su posición D tienen intensidades similares a los minerales que contienen Na.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, combinando la información obtenida de las reflexiones P1, P2 y P9, teóricamente se podría diferenciar entre cationes ligeros y pesados, dentro de los ligeros entre K y Na, y dentro de los pesados entre Sr, Ba y Pb, aunque la diferenciación entre Sr y Ba sería, en principio, la más problemática.

Del mismo modo que se han considerado las posibles variaciones en la posición D, en la Tabla 8.33 se encuentran los datos de significación entre los aniones que pueden ocupar la posición T de la fórmula general de la alunita. En esta tabla se puede observar que todos los valores de significación son muy altos, ya que el valor más bajo es de 0.222 (que es la significación entre el As y el P en la reflexión P8). Este valor no es lo suficientemente pequeño como para poder discriminar con seguridad entre el P y As.

Tabla.8.33 Significación entre los aniones susceptibles de ocupar la posición T de la fórmula general de la alunita, para cada una de las reflexiones estudiadas.

	P1		P2		P3		P5		P6		P7		P8		P9	
	As	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As	P	As	P
P	1.000		0.998		0.485		0.996		1.000		0.996		0.222		0.851	
S	1.000	1.000	0.999	1.000	0.645	1.000	0.999	1.000	1.000	1.000	0.999	1.000	0.465	1.000	0.953	1.000

Por tanto, el estudio estadístico de los datos teóricos indica que se puede diferenciar qué tipo de cationes hay en los análisis de los datos experimentales (excepto Ba y Sr), pero no es posible diferenciar que tipo de anión es el que ocupa la posición T de la fórmula. En cambio, si recordamos las representaciones binarias de las reflexiones, mediante estas si parece posible diferenciar el tipo de anión, al menos si se trata de As, ya que diferenciar entre S y P es más complicado, puesto que en este tipo de representaciones las proyecciones de los minerales con estos elementos están muy próximas unas de otras.

8.5.2 DATOS EXPERIMENTALES

Los difractogramas obtenidos a partir de las imágenes de difracción presentan una gran variabilidad de las intensidades relativas en las reflexiones de la alunita, un ejemplo se muestra en la Fig. 8.83, donde se pueden observar dos fragmentos de difractogramas calculados a partir de las imágenes y posteriormente modelizados mediante XOP/XPLOT2D correspondientes a una misma muestra (Nav9). Se puede comprobar que la intensidad máxima varía de una medida a otra, y que no es la única diferencia en las intensidades relativas de los dos difractogramas.

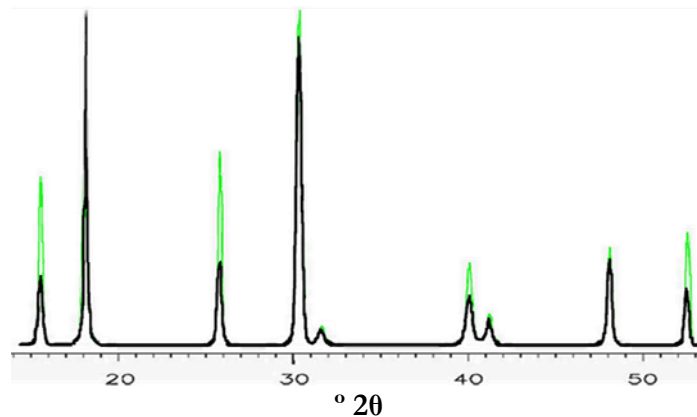


Fig.8.83 Difractogramas modelizados de una misma muestra, en los que se observan diferencias en las intensidades relativas, la escala horizontal corresponde a $^{\circ}2\theta$.

Encontrar grandes diferencias entre varios difractogramas, incluso en los pertenecientes a una misma muestra, no es excepcional, ocurre con mucha frecuencia. La muestra con más variación en las intensidades relativas es la Nav9. Las variaciones en las intensidades relativas de las reflexiones de la alunita *s.l.* se pueden observar en la Tabla 8.34 donde se muestran los valores medios de las intensidades de cada una de las reflexiones y su

desviación estándar, los valores máximos y mínimos de las intensidades de cada una de las 9 reflexiones estudiadas, clasificadas por muestra, así como el valor máximo y mínimo general, es decir, de todas las muestras.

Tabla.8.34. Valores máximos, mínimos, medios y desviación estándar, de las intensidades normalizadas a 100 de las reflexiones de los minerales de la alunita por muestra.

Muestra		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Nav9	Media	21.3	39.0	27.8	99.8	4.3	17.3	9.4	30.8	19.3
	Des.Est.	3.9	9.6	5.5	2.9	1.9	3.5	2.4	6.6	4.5
	Máximo	41.0	100	58.2	100	15.3	36.8	22.9	67.0	49.5
	Mínimo	13.0	18.5	16.4	42.6	1.4	8.3	5.0	15.8	8.8
Nav9-int	Media	41.4	37.1	32.5	100	5.1	18.5	10.0	22.3	12.5
	Des.Est.	2.4	2.6	1.3	0.0	0.4	1.3	0.4	1.1	0.9
	Máximo	47.9	41.2	34.9	100	5.9	23.8	10.8	25.2	14.6
	Mínimo	35.8	31.7	30.0	100	4.3	16.4	9.0	19.9	10.5
Nav9-ext	Media	18.4	48.1	24.4	100	5.0	19.4	5.7	21.2	12.4
	Des.Est.	2.3	6.1	3.6	0.0	1.1	2.5	2.2	3.5	2.2
	Máximo	22.6	59.3	33.4	100	7.8	24.2	16.1	33.3	18.7
	Mínimo	15.1	37.0	19.3	100	2.9	13.9	3.8	16.1	8.7
Nav9bis	Media	14.5	41.6	23.7	100	4.3	19.9	5.8	26.2	15.9
	Des.Est.	3.1	7.3	3.4	0.0	1.1	2.9	0.7	5.4	3.9
	Máximo	21.0	61.1	31.1	100	7.2	26.1	7.7	42.9	24.8
	Mínimo	9.2	27.0	19.6	100	2.5	11.8	4.7	18.0	10.0
Nav99	Media	20.5	44.2	25.9	100	5.9	21.4	5.9	21.8	12.9
	Des.Est.	2.3	4.8	3.6	0.0	1.0	2.7	1.3	2.6	1.5
	Máximo	25.5	54.2	36.4	100	8.4	28.1	11.8	28.5	16.1
	Mínimo	16.9	34.8	19.1	100	4.3	16.2	4.9	18.4	10.2
Total	Media	22.1	39.8	27.6	99.9	4.5	17.9	8.8	28.9	17.9
	Des.Est.	6.6	9.1	5.3	2.5	1.8	3.4	2.6	6.9	4.9
	Máximo	47.9	100	58.2	100	15.3	36.8	22.9	67.0	49.5
	Mínimo	9.2	18.5	16.4	42.3	1.4	8.3	3.8	15.8	8.7

En la Tabla 8.34 se observan importantes diferencias entre los valores medios de cada muestra. Así mismo vemos que las desviaciones estándar más altas son las de la muestra Nav9, indicando una mayor heterogeneidad de ella. Por el contrario, las desviaciones estándar más bajas corresponden a la muestra Nav9-int, que presenta la menor variabilidad. Si recordamos, la muestra Nav9-int es una submuestra de la Nav9, concretamente la zona central, que se diferencia de la zona externa (Nav9-ext) por su intenso color amarillo. Con los datos obtenidos de la Tabla.8.34 se puede comprobar que las dos submuestras de la Nav9 no sólo se diferencian en el color, sino que los minerales de la alunita presentes en las dos zonas son diferentes. Una posible explicación a esto es que el filón se originó a partir de un fluido muy homogéneo (cuya composición representa la submuestra Nav9-int) y, posteriormente, la zona externa del filón interactuó con otro fluido diferente y el resultado de esa interacción (fluido-filón) es la submuestra Nav9-ext.

También cabe destacar de esta Tabla 8.34 y de la muestra Nav9-int que el valor medio de la intensidad correspondiente a la reflexión P1 es muy diferente a los valores obtenidos

para el resto de muestras, lo que indica que las diferencias mineralógicas de esta muestra con las demás se manifiesta de forma más evidente en esta reflexión.

En la Fig.8.84 se muestra la matriz de correlación de las intensidades de las reflexiones estudiadas a excepción de la P4 de todas las muestras excepto la Nav9. La muestra Nav9 no está representada porque al tener un número de análisis muy superior al de las demás, enmascara los resultados. En esta matriz se puede observar que los análisis pertenecientes a Nav9-int forman una nube de puntos (de color naranja) que se separa del resto de análisis en la mayoría de las representaciones binarias indicando que los minerales del grupo de la alunita presentes en esta muestra son diferentes a los del resto, y no sólo con respecto a los resultados de la muestra Nav9-ext como se había visto anteriormente. Las deducción de diferencias en composición de estas alunitas está de acuerdo con los resultados de microsonda electrónica donde se han observado diferencias en la composición química entre las dos zonas del filón Nav9, así como semejanzas entre la parte externa del filón Nav9 (Nav9-ext) y la composición de la muestra Nav9bis.

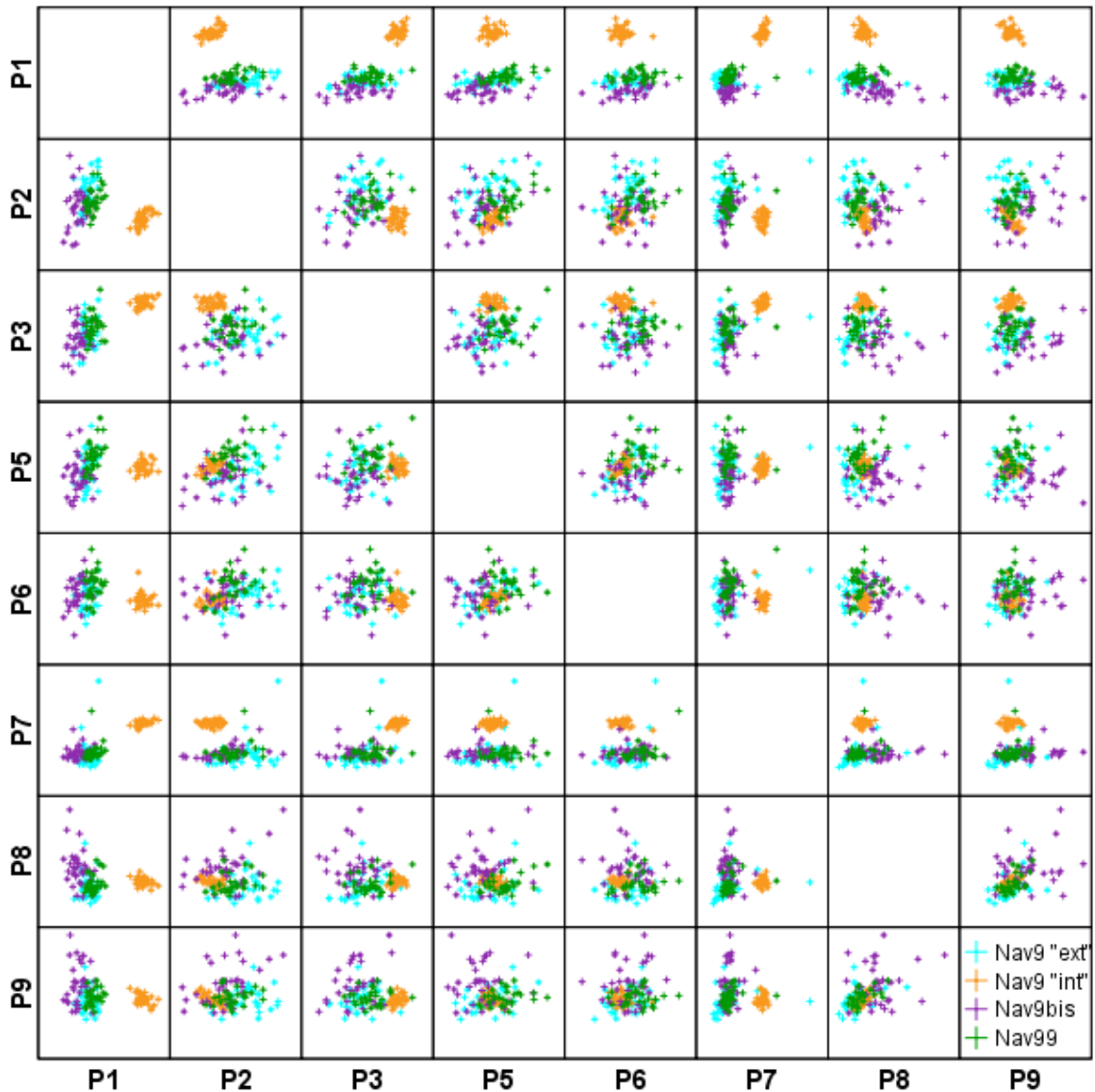


Fig.8.84 Matriz de correlación de las intensidades de las reflexiones estudiadas a excepción de la P4 de las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99.

Además en este gráfico (Fig. 8.84) se puede comprobar que la reflexión que mejor agrupa los análisis por muestra es la P1. En los gráficos binarios en los que está representada esta reflexión (P1) se puede observar que los análisis se agrupan por los colores según la intensidad de esta reflexión, la secuencia de las muestras de más intensa a menos es la siguiente: Nav9-int, Nav99=Nav9-ext y Nav9bis.

La Fig. 8.85 contiene los histogramas que muestran la dispersión de valores de intensidades relativas de esta reflexión (P1) para cada muestra. En esta figura se puede observar que la intensidad de la reflexión P1 en la muestra Nav9-int es mayor que en el resto de las muestras. De los histogramas correspondientes a las otras reflexiones sólo se puede concluir que el rango de valores para la muestra Nav9-int es mucho más pequeño que para el resto.

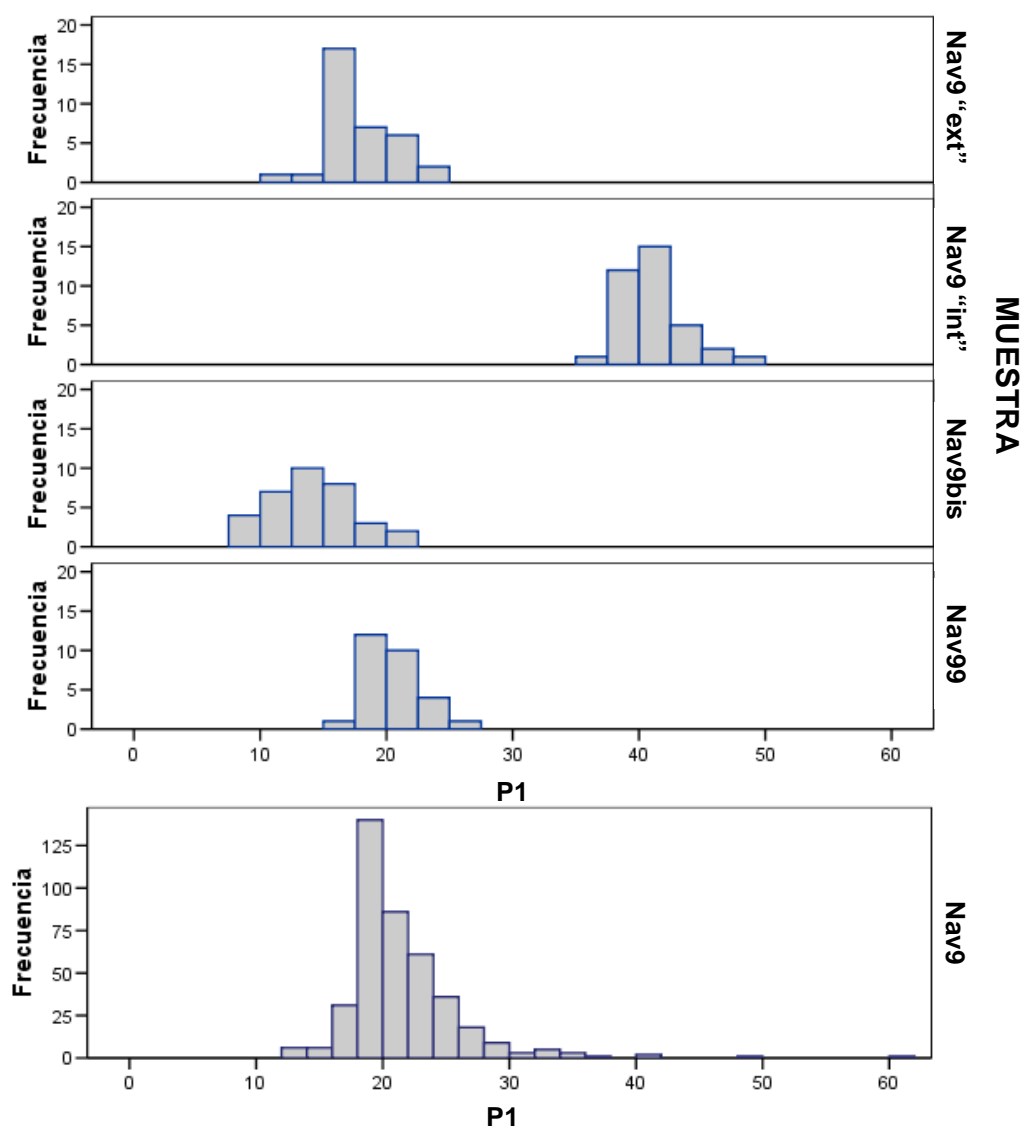


Fig.8.85 Histogramas de los valores de la intensidad de la P1.

8.5.3 COMPARACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES Y TEÓRICOS.

A continuación se van a comparar los datos teóricos con los experimentales con el objeto de identificar, si es posible, la presencia de distintas sustituciones isomórficas en la alunita *s.l.* o de términos diferentes del grupo de la alunita. En la Tabla.8.35 se encuentran, para cada una de las reflexiones consideradas, los valores medios de los datos experimentales, los valores máximos y mínimos de los minerales teóricos, así como el porcentaje de análisis experimentales que están dentro del intervalo definido por el máximo y el mínimo de los teóricos (que llamaremos “intervalo teórico”). En esta tabla se puede comprobar que hay reflexiones (P5 y P8) en las que la media de intensidades experimentales no está entre los valores de máxima y mínima intensidad relativa de los valores teóricos “calculados” y que el porcentaje de medidas experimentales que están dentro del intervalo teórico de las reflexiones P5, P8 y P9 es muy bajo.

Tabla.8.35. Máximos y mínimos teóricos, valores medios experimentales y porcentaje de datos experimentales dentro del intervalo teórico de cada una de las reflexiones estudiadas.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
Máximos Teóricos	67.1	90.8	62.1	100	12.7	24.7	27.2	42.4	22.0
Mínimos Teóricos	0.3	0.1	14.2	100	5.1	13.7	0.7	32.9	16.5
Media Experimenta	20.2	37.6	26.0	100	5.6	17.5	5.5	19.8	12.0
% Exp. en intervalo	100	99.6	100	99.6	36.5	89.1	100	20	43.5

Por tanto las reflexiones experimentales que no se ajustan a los datos calculados son: P5, P8 y P9, y como se observa en la Fig. 8.86 la dispersión de valores de los datos experimentales es mucho mayor en el caso de P8 y P9, mientras que en P5 las intensidades medidas son mucho menores que las calculadas.

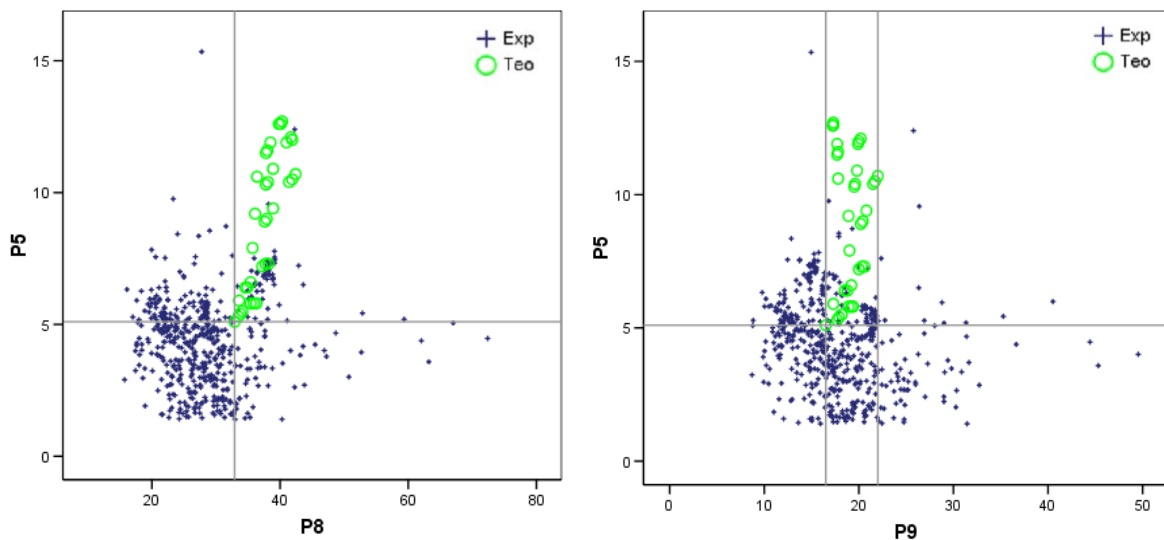


Fig.8.86 Proyección de los valores de las intensidades de las reflexiones P5 frente a P8 y P5 frente a P9 de los datos teóricos calculados y los experimentales medidos. Exp: datos experimentales. Teo: datos teóricos.

Que las intensidades de las reflexiones P5, P8 y P9 estén infravaloradas en los datos experimentales se puede deber a: 1) errores al calcular el modelo del difractograma, 2) a la existencia de elementos químicos distintos de los considerados en el cálculo de los minerales teóricos. Este último extremo debe ser descartado ya que se comprobó que la intensidad relativa de P5 es menor cuanto menor es el peso atómico de elemento en posición D, siendo el Na el elemento de menor peso considerado. Sólo la existencia de cantidades elevadas de elementos ligeros como Li y Be, de difícil detección mediante fluorescencia de RX, justificaría, según estos cálculos intensidades menores. Con respecto a la reflexión P8, de acuerdo a los cálculos realizados, presentará valores más bajos cuanto más rica en P sea la fase mineral considerada. Puesto que no se ha encontrado estas variaciones en la composición química (Be y Li) o bien sólo de forma minoritaria (P) debemos considerar que el modelo no es válido o bien se han producido errores en su aplicación.

Los valores obtenidos de los difractogramas experimentales para el resto de reflexiones sí están dentro del intervalo teórico definido a partir de los cálculos realizados y se encuentran representados en las figuras 8.87, 88, 89 y 90. Se han separado en dos gráficos (un gráfico con las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99 y en el otro sólo con la muestra Nav9) al igual que en otras ocasiones para facilitar la lectura.

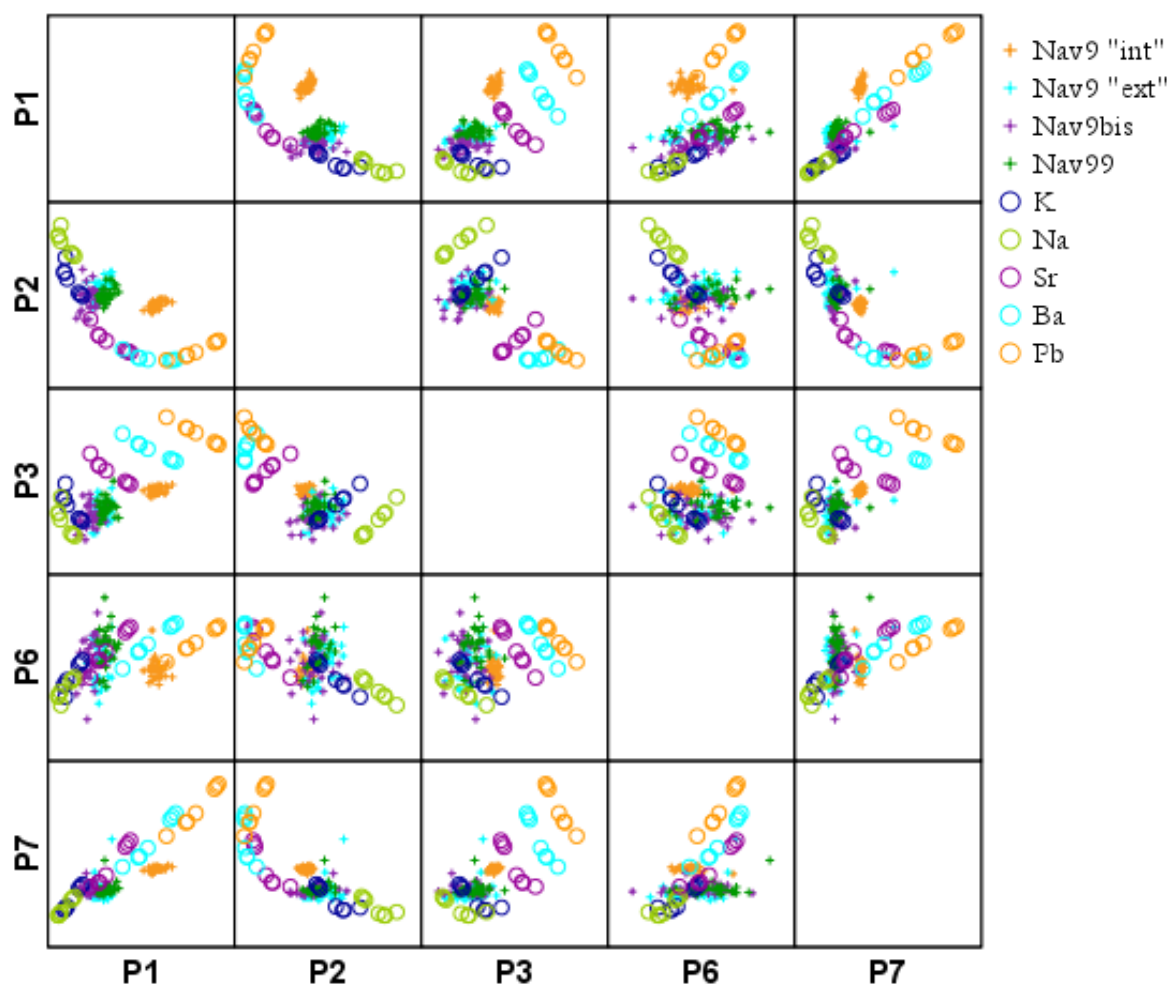


Fig.8.87. Matriz en la que están representadas las reflexiones P1, P2, P3, P6 y P7 de los minerales calculados clasificados según el catión que ocupa la posición D y las medidas experimentales de las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99.

En las Fig. 8.87 y 8.88 los datos teóricos están clasificados en función el catión que ocupa la posición D en la fórmula general de la alunita. En el estudio de datos teóricos se concluyó que las intensidades de las reflexiones P1, P3, P7, y en menor medida P6 están influenciadas por el peso del catión que ocupe la posición D, siendo mayor la intensidad cuando el elemento es más pesado, al contrario que lo que sucede para la reflexión P2

A diferencia de lo que el análisis estadístico indica, en la Fig.8.87 se comprueba que no es posible identificar que catión ocupa la posición D en los casos experimentales. Por ejemplo, un mineral con Sr se proyectaría en la misma región que un mineral con Na y Pb en posición D. Este inconveniente va a limitar la determinación del elemento que ocupa la posición D. Únicamente se podrá comprobar si predominan cationes ligeros o pesados.

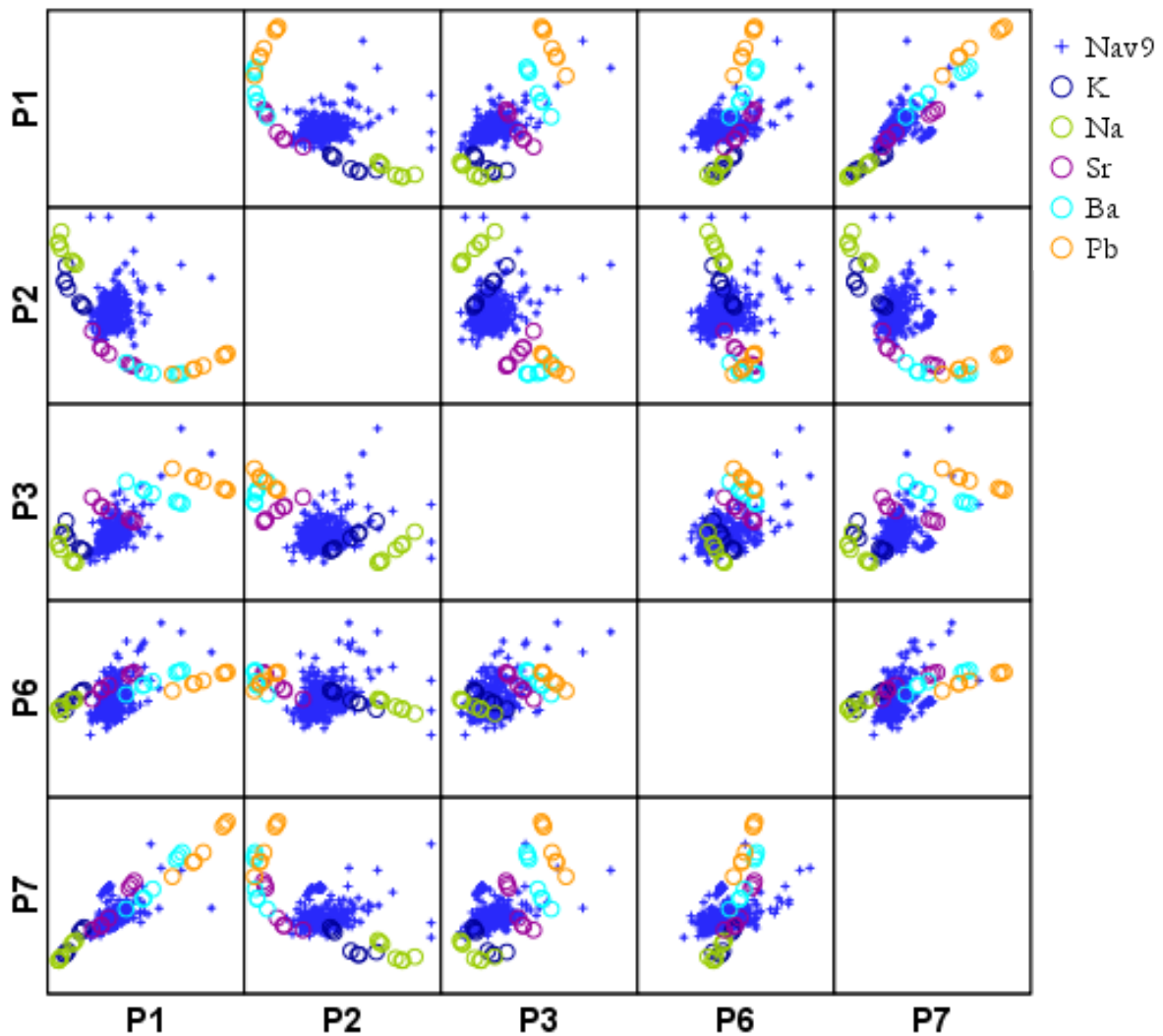


Fig.8.88 Matriz en la que están representadas las reflexiones P1, P2, P3, P6 y P7 de los minerales calculados clasificados según el catión que ocupa la posición D y las medidas experimentales de la muestra Nav9.

En todos los diagramas binarios de la Fig.8.87 se observa que Nav9-int es la muestra que se proyecta hacia las regiones dominadas por los cationes pesados, es decir es la que está más influenciada por este tipo de cationes, mientras que el resto de las muestras claramente se sitúan en la zona en la que K y Na son mayoritarios. La mayor parte de las muestras están

proyectadas en las regiones dominadas por el K con pequeñas influencias hacia el Na y hacia el Sr. Entendiendo que estar influenciadas por el Sr, en realidad es tener influencias de cationes pesados sin saber concretamente a que elemento se debe.

La matriz de gráficos binarios correspondiente a la muestra Nav9 se encuentra en la Fig.8.88. Se puede comprobar que en la mayor parte de los análisis realizados las intensidades de las reflexiones son similares a las de las muestras Nav9-ext, Nav9bis y Nav99, algunas proyecciones están en posiciones parecidas a las de la Nav9-int y hay otras que se separan de la nube de proyecciones principal y no se corresponden con ninguna proyección de la figura anterior situándose en zonas del gráfico en las que influencia de cationes pesados es mayor. Los análisis que están en la zona del Pb podrían indicar que, efectivamente, existen cristales puros de plumbogumminta cómo ya ha sido apuntado en el capítulo de microsonda.

Cabe destacar, que en la matriz de la Fig.8.87, frecuentemente la muestra Nav9-ext queda proyectada entre los análisis de la Nav9-int y la Nav9bis, coincidente con las observaciones realizadas con microsonda, donde se confirmó que la composición química de la muestra Nav9-ext es intermedia entre la Nav9-int y Nav9bis. Además teniendo en cuenta que en campo se observó que el filón Nav9bis cortaba al Nav9, es posible que en la zona externa de la muestra Nav9 se haya producido un lavado con los fluidos que circularon al originarse el filón Nav9bis y por eso las composiciones de la zona externa del Nav9 y la del Nav9bis sean similares.

Si en las reflexiones calculadas en vez de tener en cuenta el catión que ocupa la posición D, tenemos en cuenta el anión que ocupa la posición T de la fórmula general de la alunita, obtenemos los gráficos Fig.8.89 y Fig.8.90 para comprobar la influencia de los aniones en los análisis experimentales.

El peso atómico del anión también influye en la intensidad de las reflexiones pero de forma menos intensa que el peso atómico del catión que ocupa la posición D, por tanto, como ya se había observado anteriormente, es más complicado ver las influencias de los aniones que las de los cationes.

Debido a la proximidad de las proyecciones de los minerales con P y S resulta imposible saber en los análisis experimentales que tipo de grupo aniónico predomina en las muestras, como máximo se podrá saber si predomina el grupo arseniato o, por el contrario, predominan sulfatos y/o fosfatos, sin poder diferenciar en ningún caso entre P y S. Diferenciar arseniatos de sulfatos-fosfatos tampoco es fácil ya que en muchas representaciones binarias se mezclan.

En las figuras Fig.8.89 y Fig.8.90 además de los minerales que tienen As, S o P también están representados con un círculo de color gris los minerales calculados que en la posición T tienen mezcla de dos o los tres aniones, denominados en la leyenda de la figura “intermedia”.

Teniendo en cuenta las 4 matrices de las figuras 8.87, 8.88, 8.89 y 8.90 las representaciones binarias en las que mejor se ven las diferencias entre las muestras son: P1 frente a P3 y P6 y P3 frente a P7. Estas tres representaciones binarias van a ser estudiadas en detalle a continuación.

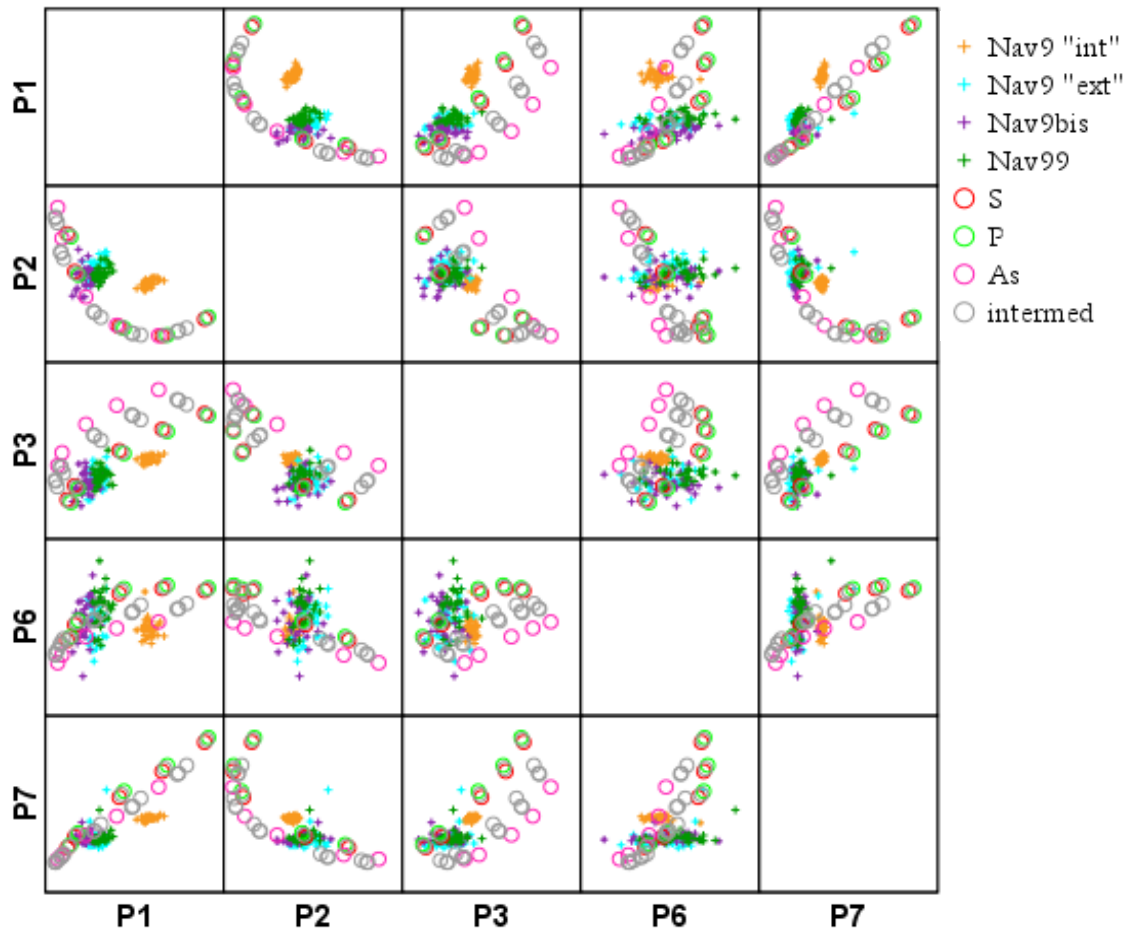


Fig.8.89 Matriz en la que están representadas las reflexiones P1, P2, P3, P6 y P7 de los minerales calculados clasificados según el anión que ocupa la posición T y las medidas experimentales de las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99.

En la Fig.8.91 está representada la reflexión P1 frente a P3 de los análisis realizados a las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99 así como las de los minerales teóricos representados según el catión que ocupa la posición D, además se han añadido las líneas de ajuste de los minerales teóricos según el elemento que ocupa la posición T en la fórmula general de la alunita. Como ya se ha dicho anteriormente no se puede saber el elemento o elementos que ocupa la posición D de un dato experimental, debido a que una misma proyección puede estar representando múltiples combinaciones de elementos que ocupen la posición D. Por ejemplo, las proyecciones de la muestra Nav9-int (representada de color naranja en la Fig.8.91) se pueden deber a una mezcla de Sr y Ba en la posición D, a una mezcla de K y Pb o a Pb con un poco de Na. La información que se puede deducir de este gráfico es si en la posición D hay una mayor o menor influencia de cationes pesados.

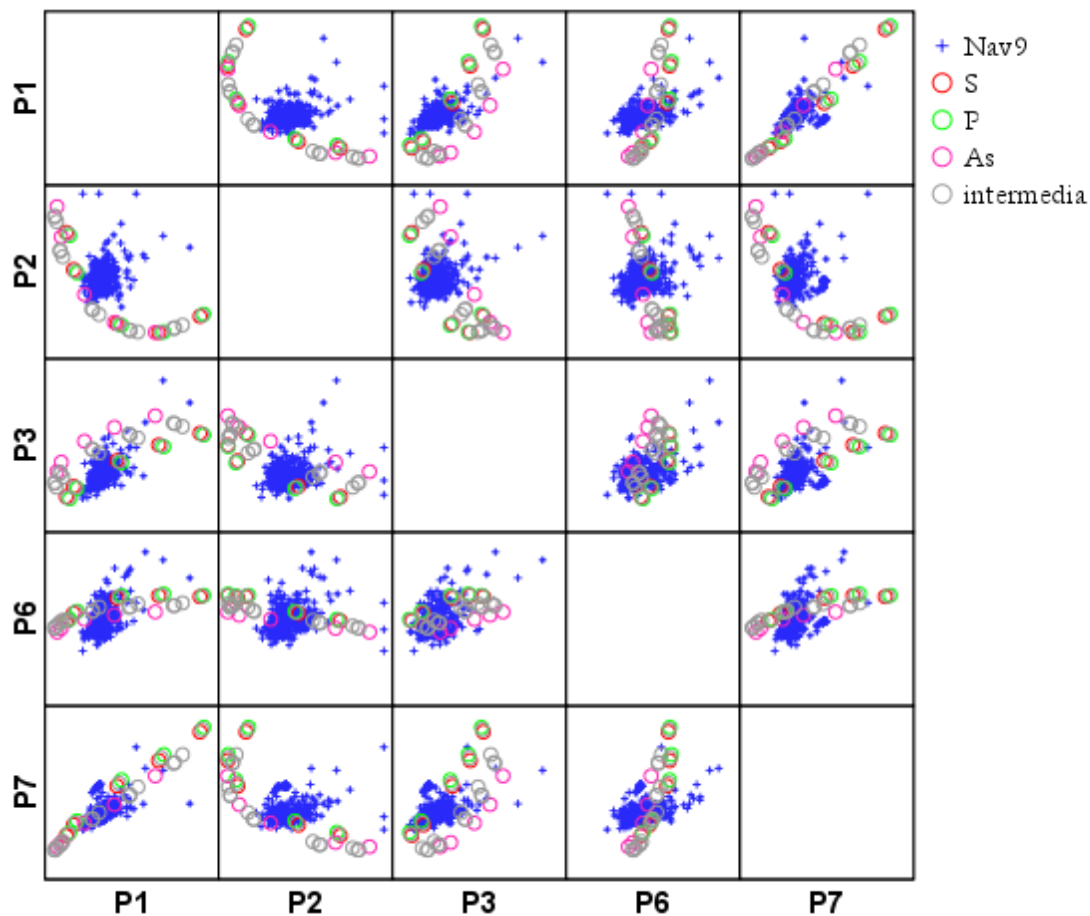


Fig.8.90 Matriz en la que están representadas las reflexiones P1, P2, P3, P6 y P7 de los minerales calculados clasificados según el anión que ocupa la posición T y las medidas experimentales de la muestra Nav9.

Teniendo en cuenta lo anterior en la Fig.8.91 se puede observar que:

- Los análisis de la muestra Nav9-int son los que indican mayor influencia de cationes pesados en posición D, concretamente se puede deducir que tiene al menos Ba y/o Pb. También se puede observar, teniendo en cuenta los elementos que ocupan la posición T, que estos análisis se ajustan bastante bien a la línea de tendencia del P. Si estas observaciones se comparan con los resultados de los análisis de geoquímica y de microsonda electrónica de esta muestra se puede observar que el contenido en ppm de Ba es muy alto en comparación con otras muestras (Nav9: 6650ppm de Ba y Nav9bis: 3393ppm) y que los porcentajes medios obtenidos con microsonda electrónica muestran un enriquecimiento en Ba en la zona interna de Nav9. Por tanto, es lógico pensar que es el contenido en Ba es el que está marcando la diferencia entre la Nav9-int y el resto de muestras analizadas.
- Las muestras Nav9-ext y Nav99 se proyectan sobre una misma zona. Tienen cierta influencia de cationes pesados según la posición D pero no tan marcada con el caso de la muestra Nav9-int. En cuanto a los elementos que ocupan la posición T no se puede diferenciar si hay P o S o una mezcla de ambos elementos.

- Las muestra Nav9bis es la que tiene menos influencia de cationes pesados, en posición D, y por tanto en la que abundan los ligeros, de hecho hay análisis que se proyectan muy próximos a los minerales teóricos que tienen Na en esta posición. Al ser el Na el elemento más ligero considerado en este estudio, se puede asegurar la presencia de Na en al menos 5 análisis (los análisis proyectados entre el Na y el K) indicando la presencia de cristales puros de natroalunita. Estos resultados son coherentes con los obtenidos a través de la microsonda electrónica ya que comparando los porcentajes medios de las muestras Nav9-int, Nav9-ext y Nav9bis es esta última la que tiene un valor más elevado de Na y K. En los análisis de elementos mayores, la muestra Nav9bis tiene más del doble de Na que la Nav9 (1.49 y 0.58 % respectivamente), al igual que sucede con el K (2.18 % la Nav9 y 8.01 % la Nav9bis).

En la Fig.8.92 está representada la reflexión P1 (en ordenadas) frente a P3 (abcisas) de los análisis realizados a la muestra Nav9 y de los minerales teóricos representados según el catión que ocupa la posición D en la fórmula general de la alunita y dibujadas sobre esto las líneas de ajuste según los elementos que ocupan la posición T en los minerales teóricos calculados.

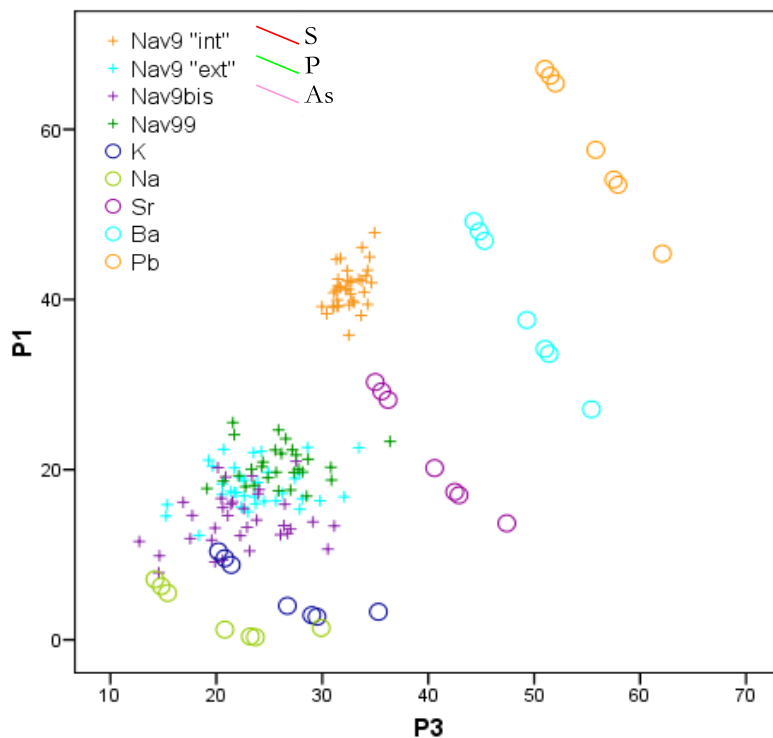


Fig.8.91 Representación de las intensidades de la reflexión P1 frente a la P3 de los minerales teóricos clasificados según el catión que ocupa la posición D de la fórmula general de la alunita y de las medidas experimentales de las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99. También están dibujadas las líneas de ajuste según los elementos que ocupan la posición T en los minerales teóricos.

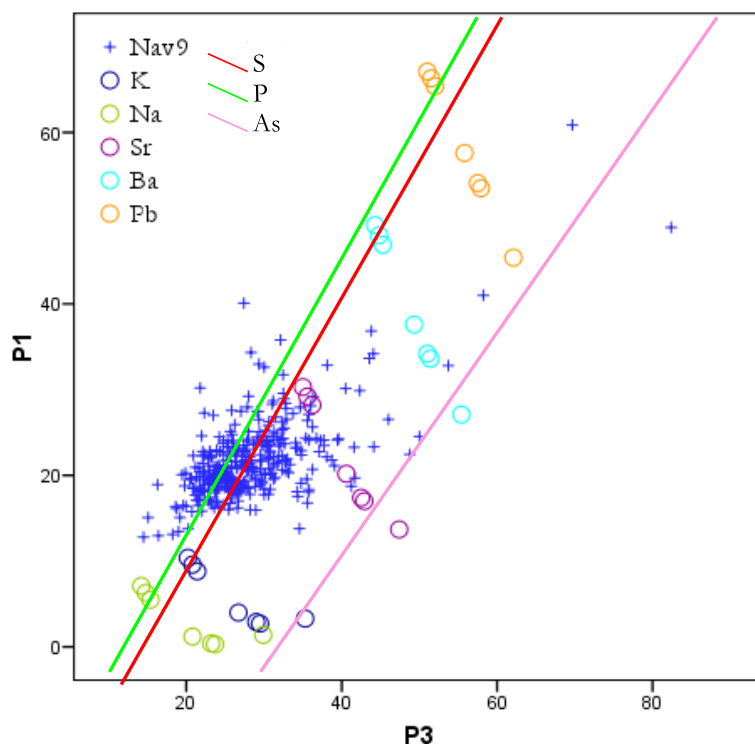


Fig.8.92 Representación de las intensidades de la reflexión P1 frente a la P3 de los minerales teóricos clasificados según el catión que ocupa la posición D de la fórmula general de la alunita y de las medidas experimentales de la muestra Nav9. También están dibujadas las líneas de ajuste según los elementos que ocupan la posición T en los minerales teóricos.

Comparando los gráficos de la Fig.8.91 y 8.92 y teniendo en cuenta que las muestras Nav9-int y Nav9-ext corresponden a dos zonas de la muestra Nav9 se puede comprobar que las proyecciones de la Nav9 representadas en la Fig.8.92 se parecen bastante a las proyecciones de la muestra Nav-ext representadas en la Fig.8.91, esto significa que la mayor parte de los análisis están realizados sobre la zona externa de la muestra. Pero al contrastar con detalle estos dos gráficos se puede observar que la nube de puntos que forman la mayor parte de los análisis de la Nav9 están próximos a la alineación de los minerales que tienen Sr en su posición D mientras que las proyecciones de la muestra Nav9-ext están aproximadamente en el medio entre los minerales que tienen K y Sr en la posición D. La muestra Nav9-int está más influenciada por los cationes pesados en la posición D. Teniendo en cuenta esto se puede considerar que las proyecciones de los análisis de la muestra Nav9 están en posiciones más o menos intermedias entre las de las Nav9-int y Nav9-ext y por tanto concluir que los análisis se han realizando principalmente sobre una mezcla de las dos zonas. Teniendo en cuenta la metodología empleada en esta técnica es muy probable que se esté analizando a la vez dos granos o más que pueden ser o no de diferentes zonas, ya que el análisis se realizó en un capilar que en una sección transversal tiene más de un grano.

Atendiendo a las líneas de ajuste de los elementos que pueden ocupar la posición T, en los diagramas de las Fig.8.91 y 92, se puede comprobar que la muestra Nav9 se parece a la Nav9-ext y que en este caso no es una posición intermedia entre las proyecciones de Nav9-int y Nav9-ext como sucedía con los elementos que ocupan la posición de D.

En la Fig.8.92 una serie de puntos se separan de la nube principal, estos análisis corresponden a minerales (de la familia de la alunita) que en su posición D tienen principalmente cationes pesados, ya que se proyecta entre el Sr y Pb, incluso hay dos análisis que se proyectan sobre la línea del Pb. Esto se puede deber a errores en el cálculo del difractograma o bien en la medida de las intensidades relativas de estos análisis. Aunque también es posible que se deba a un error de los datos teórico ya que son datos calculados, asumiendo una misma celdilla para todos los minerales, dato que no es real, es sólo una aproximación. También hay que destacar el mal ajuste de los aniones, ya que las proyecciones indican que hay mezcla de As cuando en los datos de la microsonda electrónica y los análisis de geoquímica se han detectado cantidades muy pequeñas de este elemento.

Si consideramos la reflexión P3 frente a P7, separando la muestra Nav9 del resto de muestras (Fig.8.93 y 94) como se ha hecho anteriormente se puede observar que:

- Con respecto a los cationes que pueden ocupar la posición D los gráficos de las Fig.8.91 y 93 muestran las mismas relaciones entre las muestras, es decir, la muestra Nav9-int en todos los casos es la que más influenciada está por cationes pesados y la muestra Nav9bis es la más influenciada por cationes ligeros. Las muestras Nav99 y Nav9-ext se proyectan más o menos en las mismas regiones, claramente influenciadas por la presencia de K en la posición D, aunque también presentan sustituciones de elementos pesados, bien en menor proporción que la Nav9-int o bien con mayor proporción de los elementos menos pesados. Atendiendo a los datos químicos obtenidos en la microsonda electrónica, la muestra Nav9-ext contiene mucho menos Ba y más Pb que Nav9bis y Nav9-int. Por tanto aunque tenga Pb que es un elemento más pesado que el Ba, como el contenido no es muy alto (0.18 % de media) su influencia es menor. En este caso Nav9-int no se proyecta entre los términos teóricos de Sr y Ba, sino que lo hace entre el K y el Sr.
- Con respecto a los aniones que pueden ocupar la posición T las relaciones varían mucho de unos gráficos a otros. En el gráfico de la Fig.8.93 las proyecciones de los análisis indican unas importantes sustituciones por As en esta posición, mientras que en el gráfico de la Fig.8.91 las proyecciones de los datos experimentales están más próximos a los teóricos en los que la posición T está ocupada por S o por P. La información proporcionada por la Fig.8.91 parece más fiable ya que es coherente con los datos de microsonda y geoquímica en los que los contenidos en As no son muy elevados.

Si comparamos la Fig.8.93 con la Fig.8.94 se puede comprobar de nuevo que las proyecciones de la muestra Nav9 ocupan posiciones intermedias entre las proyecciones de la Nav9-int y la Nav9-ext, hecho esperable ya que la muestra Nav9 engloba a las otras dos submuestras. No obstante la muestra Nav9 presenta algunas proyecciones (pocas) que indican la influencia de cationes o bien más pesados que en la muestra Nav9-int o bien en mayor proporción que en los análisis correspondientes a la zona central de la muestra.

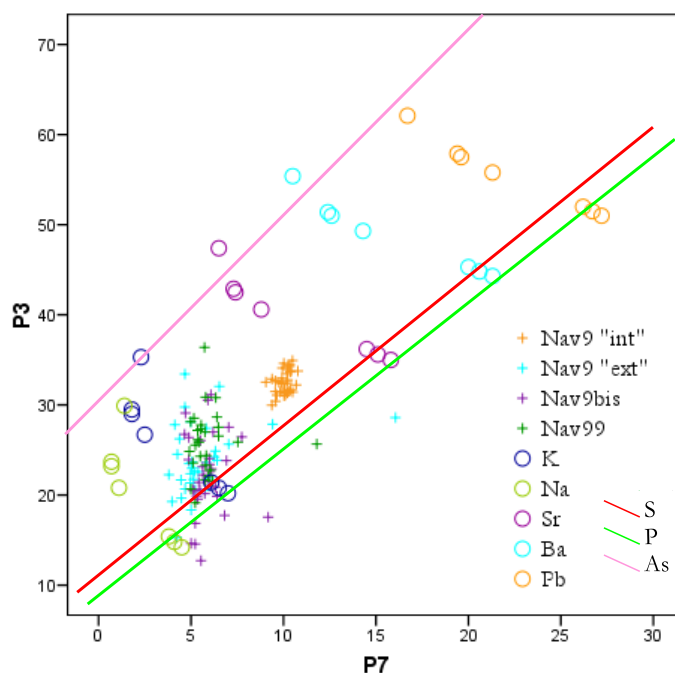


Fig.8.93 Representación de las intensidades de la reflexión P3 frente a la P7 de los minerales teóricos clasificados según el catión que ocupa la posición D de la fórmula general de la alunita y de las medidas experimentales de las muestras Nav9-int, Nav9-ext, Nav9bis y Nav99. También están dibujadas las líneas de ajuste según los elementos que ocupan la posición T en los minerales teóricos.

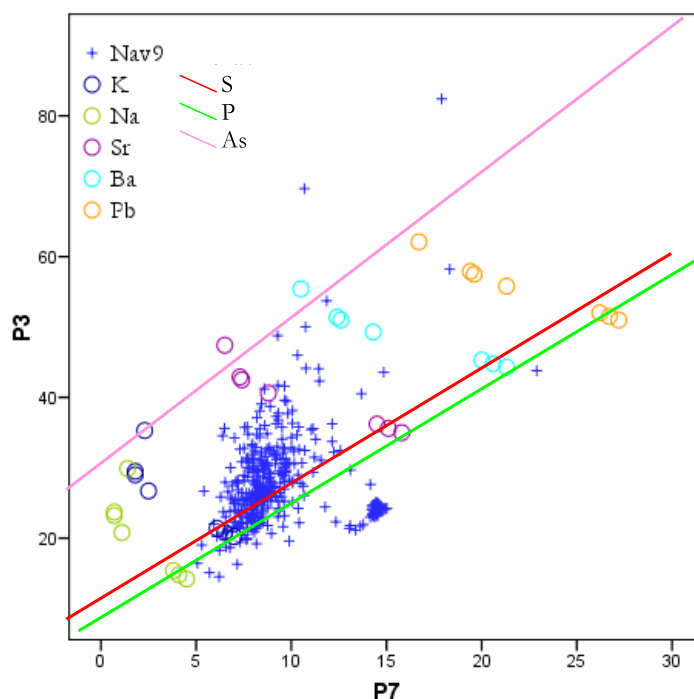


Fig.8.94 Representación de las intensidades de la reflexión P3 frente a la P7 de los minerales teóricos clasificados según el catión que ocupa la posición D de la fórmula general de la alunita y de las medidas experimentales de la muestra Nav9. También están dibujadas las líneas de ajuste según los elementos que ocupan la posición T en los minerales teóricos.

De acuerdo al análisis estadístico de los datos teóricos la reflexión P2 no sólo es la que mejor permite diferenciar entre cationes ligeros y pesados, sino también entre cationes ligeros. Es decir, se puede comprobar si hay algún análisis que corresponda a minerales del grupo de la alunita con Na en la posición D, es decir natroalunita, para ello se ha realizado un estudio mediante histogramas de esta reflexión para todas las muestras y los resultados se muestran en la Fig.8.95. Las líneas verticales negras corresponden a límites teóricos. La mayor parte de los análisis se sitúan dentro de la región de los cationes ligeros o bien en la zona intermedia entre los cationes ligeros y pesados, concretamente los análisis realizados sobre la muestra Nav9-int se localizan en la región entre ligeros y pesados, lo que indica que ambos tipos de cationes están influyendo en esta reflexión.

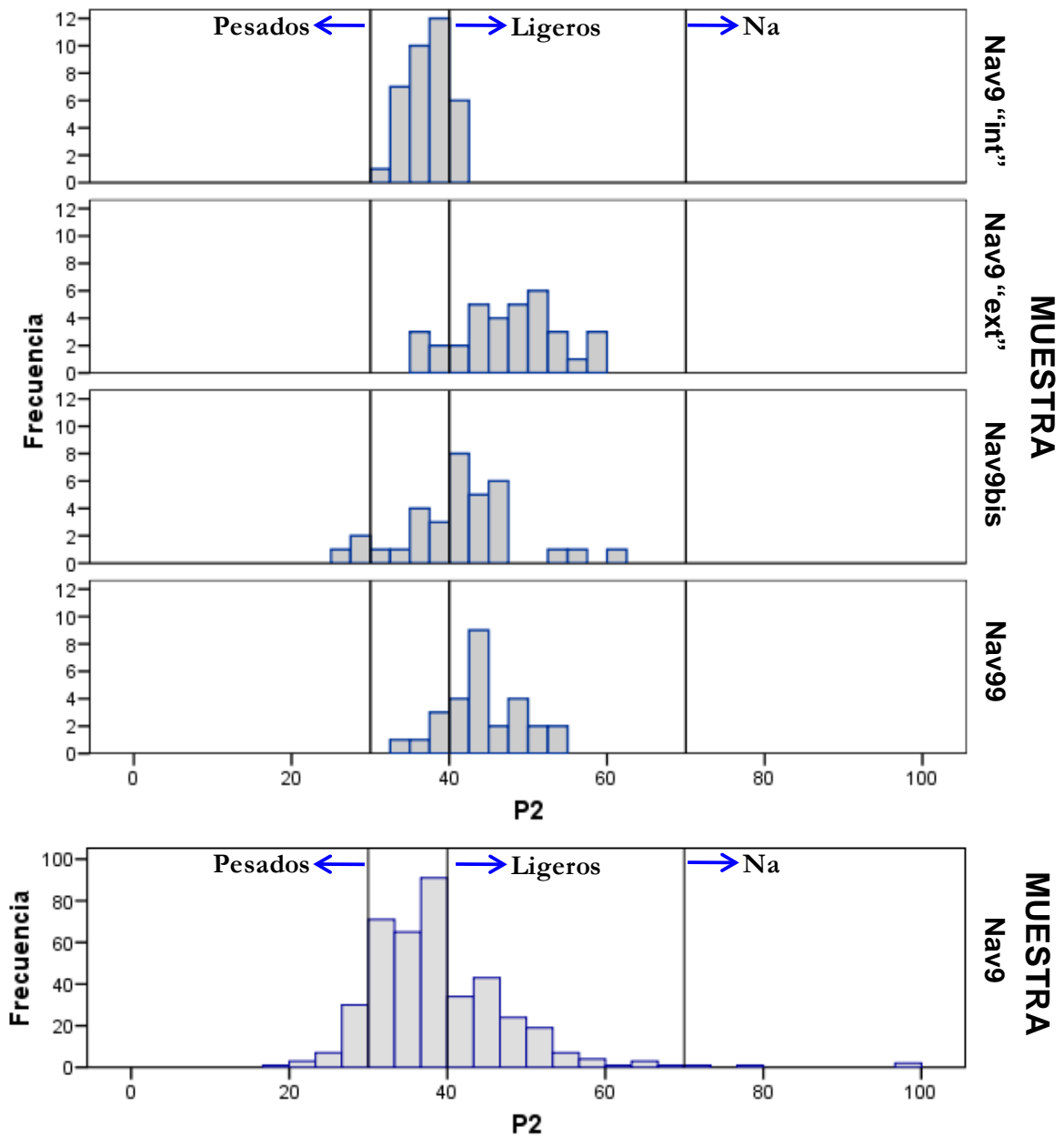


Fig.8.95 Histogramas de los valores de la intensidad de la P2 para todas las muestras con algunos límites teóricos marcados con líneas verticales.

La muestra Nav9-ext principalmente se localiza en la región de los cationes ligeros aunque algunos análisis están en la zona intermedia entre ligeros y pesados, esto mismo le ocurre a la muestra Nav99. La muestra Nav9-ext y principalmente la Nav9 muestran una mayor variabilidad ya que ocupan posiciones tanto de ligeros e intermedios como de pesados, incluso en la muestra Nav9 se puede observar que hay análisis que se proyectan dentro del campo del Na, y teniendo en cuenta que en la posición D de la fórmula general de la alunita no puede ser ocupada por un catión más ligero, esto indica que hay Na en esta posición en estos análisis, es decir cristales puros de natroalunita, aunque no es lo más común.

En resumen, en la muestra Nav9 los minerales del grupo de la alunita con elementos más pesados situados en la posición D de la fórmula general de la alunita según Stoffregen et al., (2000), se localizan en la zona central (Nav9-int), mientras que en la zona más externa (Nav9-ext) los minerales del grupo de la alunita que aparecen tienen cationes en la posición D más ligeros, posiblemente predomine el K. Por tanto se ha comprobado de nuevo que las diferencias de color apreciadas en este filón (Nav9) están asociadas a composiciones químicas diferentes, relacionadas con circulación de fluidos en diferentes pulsos en las que la composición de los mismos varía. Además, relacionándolo con las observaciones realizadas en campo, este filón se encuentra cortado por el filón de la muestra Nav9bis que presenta una relación química más próxima a la zona externa del filón, concretamente la parte externa del filón Nav9 (Nav9-ext) presenta una composición intermedia entre Nav9-int y Nav9bis, hecho que verifica que los fluidos más tardíos presentan una composición con menor proporción de elementos pesados que lava la zona externa del filón Nav9 originando una composición intermedia.

La muestra Nav99 presenta grandes similitudes con la zona externa del filón Nav9, esto puede tener dos explicaciones, o bien originariamente este filón tenía una composición similar a la de la zona interna de la Nav9 y los fluidos posteriores han lavado por completo (teniendo en cuenta que el filón Nav99 tiene una potencia de 1cm mientras que Nav9 5cm es probable que en el caso de la muestra Nav99 el lavado haya sido completo) o bien que la composición del fluido que originó este filón tuviera una composición intermedia.

El estudio teórico ha permitido comprobar la influencia de los cationes en posición D en las intensidades relativas de las principales reflexiones, pero las variaciones en la posición T son menos evidentes. Entre el grupo SO^4 y el PO^4 , apenas se han encontrado diferencias, puesto que son elementos de número atómico contiguo pero si que hay mayores diferencias con el As.

No hay que olvidar que se han considerado los mismos parámetros de celdilla en todos los casos, algo que aunque se ha asumido, no es cierto. Se ha buscado en la bibliografía (en ficha cif principalmente) las intensidades de las reflexiones principales de este grupo mineral y estas, junto con las intensidades calculadas en este trabajo se reflejan en la Tabla.8.36. Cabe destacar que las intensidades de la reflexión P1 están infravaloradas en el cálculo con respecto a los datos bibliográficos. Lo mismo sucede con la reflexión P3, con la diferencia que los minerales con Pb en la posición D y la posición T ocupada totalmente o en parte por P, la intensidad de esta reflexión en los cálculos realizados está ligeramente sobrevalorada. La intensidad de la reflexión P7, la otra reflexión empleada para diferenciar minerales, en algunos casos los cálculos realizados se encuentran infravaloradas y en otros sobrevaloradas.

Las intensidades relativas de los minerales del grupo APS se han obtenido de: la alunita de Majzlan, et al., (2006), la natroalunita de Okada, et al., (1982), la brasilianita de Gatehouse and Miskin, (1974), la goyacita de Kato, (1971), la gorceixita de Radoslovich and Slade, (1980), la arsenogorceixita de Walenta and Dunn, (1993), la arsenogoyacita de Walenta and Dunn, (1984), la filipsbornita de Walenta, et al., (1982), la plumbogumita y la hinsdalita de Kolitsch, et al., (1999) y la esvanbergita de Kato and Miura, (1977).

Tabla.8.39 Intensidades relativas de las reflexiones principales de minerales del grupo de la alunita. Biblio: obtenidas de la bibliografía, Calcul: calculadas en este trabajo

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	D	T	
Alunita	14.89	54.71	27.8	100	9.5	35.33	6.66	34.03	24.84	K	S	Biblio.
	8.8	45.4	21.4	100	7.2	19.1	6.1	37.2	20	K	S	Calcul.
Natroalunita	10.41	64.85	27.1	100	9.57	36.83	6.61	35.71	26.75	Na	S	Biblio.
	5.5	72.2	15.4	100	5.8	16.9	3.8	35.4	17.8	Na	S	Calcul.
Brazilianita	38.78	100	22.64	84.67	49.66	6.14	4.36	25.17	5.3	Na	P	Biblio.
	7.1	69.9	14.2	100	5.8	17.4	4.5	36.3	19.4	Na	P	Calcul.
Goyacita	55.4	2	39.96	100	10.83	17.92	35.16	31.22	24.35	Sr	P	Biblio.
	30.3	5.3	35	100	10.7	24.2	15.8	42.4	22	Sr	P	Calcul.
Gorceixita	79.38		43.33	100	10.29	32.58	18.06	27.8	20.9	Ba	P	Biblio.
	49.2	0.5	44.3	100	12.1	24.7	21.3	41.7	20.2	Ba	P	Calcul.
Arsenogorceixita	80		80	100		60	40	50	50	Ba	As	Biblio.
	27.1	7.4	55.4	100	9.2	18.6	10.5	36.1	18.9	Ba	As	Calcul.
Arsenogoyacita	70	20	80	100		40	40	50	40	Sr	As	Biblio.
	13.7	27.5	47.4	100	7.9	17.4	6.5	35.7	19	Sr	As	Calcul.
Filipsbornita	90		80	100	30	30	50	50	40	Pb	As	Biblio.
	45.4	0.1	62.1	100	10.6	19.5	16.7	36.4	17.8	Pb	As	Calcul.
Plumbogummita	100	12.93	47.06	91.09	11.98	27.34	17.55	18.54	13.71	Pb	P	Biblio.
	67.1	13.4	51	100	12.7	24.3	27.2	40.3	17.3	Pb	P	Calcul.
Esvanbergita	50.29	3.17	42.45	100	10.71	16	34.1	31.19	22.91	Sr	SP	Biblio.
	29.2	5.9	35.6	100	10.5	23.9	15.1	41.9	21.7	Sr	SP	Calcul.
Hinsdalita	100	12.26	46.89	90.64	10.74	26.19	18.72	18.95	13.65	Pb	SP	Biblio.
	66.3	12.5	51.5	100	12.6	24.1	26.7	40.1	17.3	Pb	SP	Calcul.

Al representar los pares de reflexiones que se han utilizado para observar las tendencias de los análisis (Fig.8.96 y 97), en función de los cationes que ocupan la posición D, o los aniones que ocupan la posición T, se puede comprobar que:

- Aunque no coinciden las proyecciones de los diagramas teóricos calculados y los datos obtenidos de la bibliografía, como era previsible después de observar la Tabla.8.39, se comprueba que si se mantienen las tendencias, es decir, en el caso de los cationes que ocupan la posición D (Fig.8.96) se mantiene una tendencia marcada ya que según aumenta el número atómico del catión aumentan las intensidades tanto de la reflexión P3 como la 97, igual que se había observado con los datos calculados.
- En el gráfico de las intensidades relativas P1 frente a la P3, los datos obtenidos de la bibliografía se proyectan más separados que los minerales que tienen P por un lado y S

por otro en la posición T (Fig.8.97). Esto puede facilitar la observación de alguna tendencia entre estos elementos.

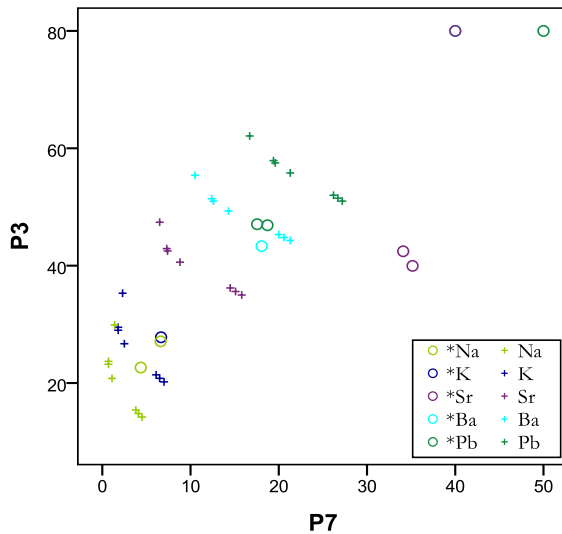


Fig.8.96 Representación de las intensidades de las reflexiones P3 frente a P7. Las proyecciones tienen un código de color según el catión que ocupa la posición D. Los datos de las proyecciones representas por un círculo se han obtenido de la bibliografía mientras que los representados con cruces han sido calculados.

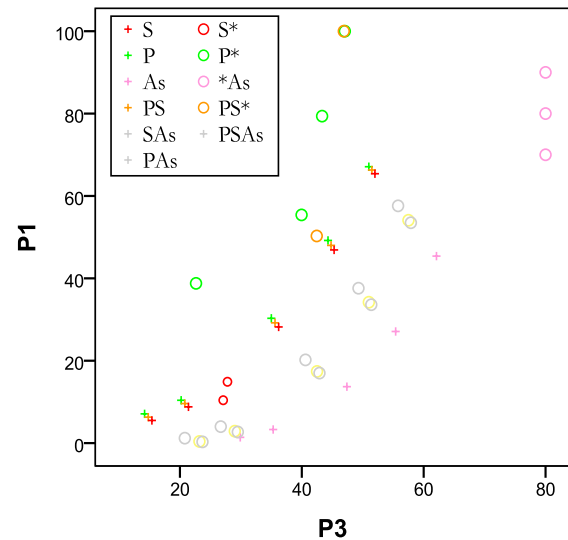


Fig.8.97 Representación de las intensidades de las reflexiones P1 frente a P3. Las proyecciones tienen un código de color según el anión que ocupa la posición T. Los datos de las proyecciones representas por un círculo se han obtenido de la bibliografía mientras que los representados con cruces han sido calculados.

Si proyectados los resultados de los análisis de las muestras en los gráficos con los datos de los minerales reales, se obtienen las figuras Fig.8.98 y Fig.8.99.

En la Fig.8.99 la muestra Nav9-int se desplaza hacia la región de los minerales con P en su posición T. Este resultado es coherente con las observaciones realizadas en el apartado de microsonda donde se comprobó que el contenido en P en la zona central del filón Nav9 es más elevado.

En el gráfico de la Fig.8.98, con respecto al catión que ocupa la posición D, hay que destacar que, como se había visto anteriormente, los análisis de la muestra Nav9-int tiene cationes más pesados en su posición D que el resto de muestras, concretamente en el apartado de microsonda se confirmó que el contenido en Ba es mucho más elevado que para las muestras Nav9-ext y Nav9bis. También se puede cotejar con el apartado anterior como la muestra Nav9bis es la más rica en Na, como muestra la Fig.8.98

Teniendo en cuenta las observaciones hechas en este apartado y en el anterior parece lógico pensar que en el yacimiento de Tamame de Sayago los minerales del grupo de la alunita que aparecen no son mezclas de minerales puros, sino que son diferentes términos de soluciones sólidas, debido a que:

- con microsonda se observan elevados contenidos en algunos elementos como por ejemplo en Ba y P, en la zona central del filón Nav9, y en los resultados de microdifracción no se observan intensidades que correspondan con la gorceixita, sino que hay una tendencia hacia cationes más elevados, sin llegar a proyectarse sobre ella.

- aunque hubiera términos puros, como el tamaño del haz la cámara es mayor que el de los cristales de alunita siempre se van a analizar varios y por tanto el análisis será una mezcla de ambos.

En la bibliografía es frecuente encontrar que los minerales APS y la alunita forman solución sólida, apareciendo incluso cristales de alunita zonados con formas irregulares de minerales APS o también cristales de alunita que en el centro del cristal tienen composición de minerales APS (Hikow, et al., 2010, Georgieva, et al., 2011).

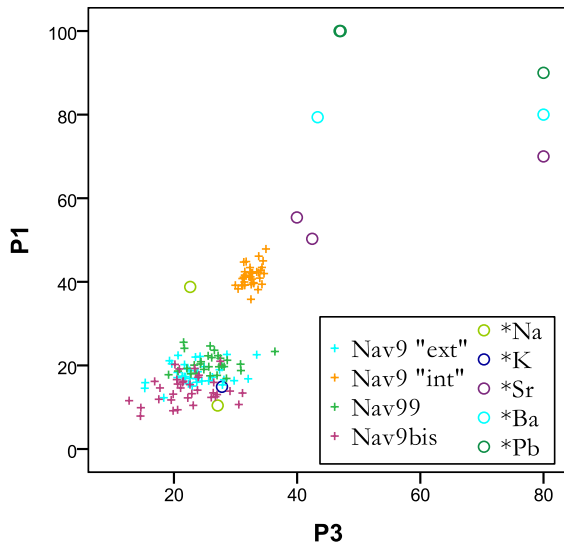


Fig.8.98 Representación de las intensidades de las reflexiones P1 frente a P3. Las proyecciones tienen un código de color según el catión que ocupa la posición D en los minerales reales. Las diferentes muestras también presentan un código de color.

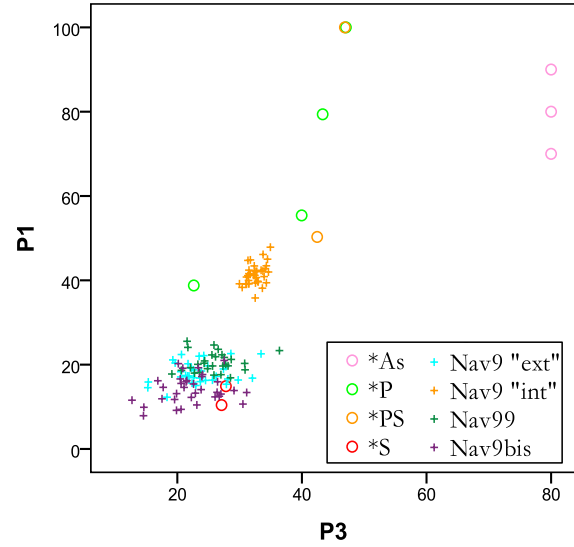


Fig.8.99 Representación de las intensidades de las reflexiones P1 frente a P3. Las proyecciones tienen un código de color según el anión que ocupa la posición T en los minerales reales. Las diferentes muestras también presentan un código de color.

**9. SÍNTESIS DE RESULTADOS Y CONSIDERACIONES
GENÉTICAS.**

En este capítulo se recogen los principales procesos o mecanismos que han originado el yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago. A lo largo de los capítulos anteriores se han descrito los materiales estudiados desde distintos puntos de vista, realizando una detallada caracterización mineralógica, geoquímica y cristalquímica que, junto con los datos de campo, ha permitido identificar los dos grandes procesos que marcan la composición de los materiales del yacimiento: 1) la caolinitización por alteración meteórica del granito y 2) la posterior bentonitización por alteración hidrotermal del granito caolinitizado, en relación con un proceso de fracturación debido a una tectónica superficial que afecta a materiales no competentes.

En relación con estos dos grandes procesos que afectan al granito a continuación se exponen las cuestiones más representativas sobre:

- Los materiales.
- Procesos minerales y Condiciones de formación.
- Naturaleza de los fluidos hidrotermales
- Cronología de los procesos geológicos.

9.1 LOS MATERIALES

En el yacimiento de Tamame de Sayago, bajo la cobertera sedimentaria rica en esmectitas de edad Terciario, se encuentran dos tipos de materiales claramente diferentes: 1) granito meteorizado con la textura y color característicos de un regolito y 2) granito intensamente argilitizado, que frecuentemente no conserva la textura original del granito y que está caracterizado por la intensa fracturación y por la presencia filones centimétricos, relativamente abundantes. Estos materiales caracterizan a las denominadas zonas de alteración homogénea (ZAHO) y zonas de alteración heterogénea (ZAHE), respectivamente, como criterio de campo y de clasificación en este trabajo. El contacto entre ambos tipos de materiales puede ser neto por planos de falla o gradual. Las relaciones tridimensionales entre estos materiales frecuentemente son muy complejas debido no sólo a la suma de dos procesos de alteración y de distintas etapas de fracturación, sino también a los deslizamientos de materiales asociados al movimiento de los bloques en una tectónica superficial que afecta a materiales no consolidados.

Las fases minerales identificadas mediante DRX son principalmente cuarzo, caolinita y esmectitas. También aparecen de forma sistemática, pero en menor proporción, moscovita e illita. Como es de esperar en una alteración tan intensa, los feldspatos originales del granito sólo se encuentran como trazas en algunas muestras. De forma ocasional, también se identifican minerales del grupo de la alunita en diferentes proporciones. Estos últimos minerales se encuentran fundamentalmente en filones encajados en las zonas bentónicas, donde pueden llegar a ser el mineral mayoritario. A pesar de que la mineralogía es muy similar en ambas zonas, la composición media de las muestras varía considerablemente dependiendo

de si corresponden a las zonas caolinitizadas o a las zonas bentonitizadas (ZAHO o ZAHE). La principal diferencia consiste en los porcentajes relativos de caolinita y esmectita: en las ZAHO predomina la caolinita (43% caolinita, 18% esmectita) y los porcentajes de minerales heredados del granito son mayores, mientras que en las ZAHE predominan las esmectitas (13% caolinita y 60% esmectita) y son más abundantes los minerales del grupo de la alunita.

Los mayores contenidos de esmectitas se concentran en zonas concretas: en el N de la cantera de Navalacruz y en una banda con dirección preferente muy marcada, aproximadamente N40E (Fig.9.1.A). La dirección preferente anteriormente referida coincide con la dirección de las fallas que limitan el bloque hundido en el que se encuentra el yacimiento (Fig.9.1.B). Se trata de una zona de falla que a su vez está afectada por nuevas fracturas conjugadas, ya que existe un desplazamiento relativo de la banda de concentración de esmectitas. Así pues, las frecuentes evidencias de fracturación con movimiento de bloques (estrías de falla) y de circulación de fluidos con formación de filones en las ZAHE se asocian a esta dirección principal de fracturación que corresponde, regionalmente, al re juego alpino de fallas tardivariscas (Capote et al., 1987).

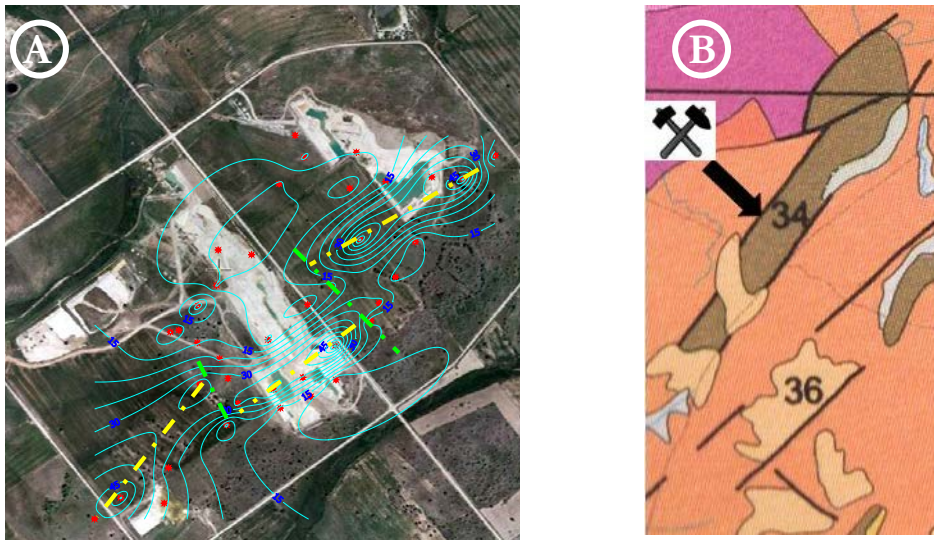


Figura.9.1 A. Interpretación sobre la ortofoto y los isocontenidos en esmectita. **B.** Mapa regional del yacimiento (SIEMCALSA, 1997).

9.2 PROCESOS MINERALES Y CONDICIONES DE FORMACIÓN.

9.2.1 FORMACIÓN DE LA CAOLINITA:

En los materiales estudiados existen, probablemente, dos generaciones de caolinita de acuerdo a la textura y a su localización en el yacimiento. 1) La mayoría de la caolinita, localizada en el granito alterado, especialmente en ZAHO, corresponde a caolinita neoformada durante la meteorización del granito. En este caso la bien conocida reacción de hidrólisis de los feldspatos da lugar a la formación del filosilicato 1:1. Esta caolinita neoformada presenta frecuentemente morfología pseudohexagonal dando lugar a agregados masivos de partículas laminares que recubren la mayor parte de los minerales restíticos.

Ocasionalmente se observa el crecimiento de caolinita por epigénesis sobre feldespatos esqueléticos (Fig.7.5a). 2) Los pequeños porcentajes de caolinita que aparecen en algunos de los filones de ZAHE asociados a alunitas corresponden a la precipitación directa de estos minerales a partir de un fluido ácido y rico en sílice, azufre y aluminio.

Desde el punto de vista cristalquímico estas caolinitas son muy similares. Generalmente, la caolinita no es un mineral que presente importantes sustituciones isomórficas, pero en el caso de estudio es de destacar que las fórmulas estructurales obtenidas se caracterizan por tener un ligero exceso de Si, especialmente las correspondientes a ZAHE, y por ser excepcionalmente ricas en Fe.

- Granito de la ZAHO: $\text{Si}_{4.07} \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.73} \text{Fe}^{3+}_{0.14} \text{Mg}_{0.05}) (\text{OH}_8) \text{Ca}_{0.01} \text{K}_{0.01}$
- Granito de la ZAHE: $\text{Si}_{4.15} \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.63} \text{Fe}^{3+}_{0.15} \text{Mg}_{0.03}) (\text{OH}_8) \text{Ca}_{0.02}$
- Filones de la ZAHO: $\text{Si}_{4.02} \text{O}_{10} (\text{Al}_{3.78} \text{Fe}^{3+}_{0.15} \text{Mg}_{0.06}) (\text{OH}_8) \text{Ca}_{0.02}$

Si bien apenas se han identificado indicios de interestratificados mediante DRX, las fórmulas estructurales con mayor exceso de sílice y menor ocupación octaédrica se interpretan como correspondientes a partículas de caolinita con un pequeño porcentaje de láminas 2:1 interestratificadas.

Considerando que el granito alterado de ZAHE es el granito caolinitizado que ha sufrido un proceso sobreimpuesto de bentonitización que no genera nueva neoformación de caolinita, la caolinita de las ZAHE debe haberse originado igualmente en relación con el proceso de meteorización. En ese caso no debería haber diferencia entre las fórmulas estructurales de las caolinitas de los dos tipos de roca y, sin embargo, la caolinita de ZAHE tiene mayor exceso de Si y menor ocupación octaédrica que las de ZAHO; es decir, *se parecen* un poco más a las beidellitas. De acuerdo con esta diferencia cristalquímica, en las imágenes de microscopía electrónica de barrido es frecuente observar, entre estas caolinitas, partículas con bordes alabeados, típicos de las esmectitas, indicando el crecimiento epigenético del filosilicato 2:1 sobre la caolinita.

9.2.2 FORMACIÓN DE LAS ESMECTITAS:

Si bien el cuarzo, como principal mineral restítico del granito original, y la caolinita son muy abundantes, son las esmectitas los minerales que están presentes en todas las muestras del yacimiento. El tratamiento de los datos procedentes de la testificación de sondeos y las observaciones de campo han permitido, como se ha dicho anteriormente, asociar las esmectitas con las zonas de falla, de modo que cuanto más cerca nos encontremos de una fractura importante mayor será el contenido en esmectitas. Las esmectitas se formaron entonces debido a la circulación de fluidos a través de las fracturas y a la percolación de estos fluidos en el granito meteorizado, que tiene una elevada porosidad.

De acuerdo a las variaciones composicionales y a las microtexturas observadas, la cristalización de estos nuevos filosilicatos se produjo, probablemente, mediante dos procesos: 1) la transformación de minerales preexistentes (caolinitas y micas) y 2) la neoformación o precipitación directa, especialmente en los filones, frecuentemente mediante el crecimiento

epigenético, de las esmectitas, aprovechando como superficie de nucleación las superficies o los bordes de las partículas arcillosas preexistentes (Fig.7.10. y Fig.7.11).

El estudio cristalquímico de estas esmectitas muestra que hay una variación composicional continua entre términos montmorilloníticos y términos beidellíticos (Fig9.2), y entre estos últimos y las caolinitas. Si bien las fórmulas estructurales presentan el problema de que no se conoce la cantidad exacta de Mg que está en posición octaédrica e interlamina, se puede decir, de manera general, que las esmectitas de las ZAHO son principalmente beidellíticas mientras las esmectitas de las ZAHE correspondientes a granitos alterados son también beidellíticas pero con un mayor carácter montmorillonítico. Las esmectitas de las zonas argilíticas de gran pureza, en las que no se reconoce textura granítica, son las más montmorilloníticas junto con las correspondientes a los filones. Por último, las bentonitas del Terciario que recubren el yacimiento tienen una composición intermedia entre la correspondiente a los dos tipos de granitos alterados.

- Granito de la ZAHO: $\text{Si}_{6.64} \text{Al}_{1.36} \text{O}_{20} (\text{Al}_{4.07} \text{Fe}^{3+}_{0.29}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.09} \text{K}_{0.10}$
- Granito de la ZAHE: $\text{Si}_{7.63} \text{Al}_{0.37} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.23} \text{Fe}^{3+}_{0.17} \text{Mg}_{0.79}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.26} \text{K}_{0.07}$
- Filones de la ZAHE: $\text{Si}_{7.74} \text{Al}_{0.26} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.12} \text{Fe}^{3+}_{0.21} \text{Mg}_{0.77}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.30} \text{K}_{0.07} \text{Na}_{0.03}$
- Bentonita del Terciario: $\text{Si}_{7.58} \text{Al}_{0.42} \text{O}_{20} (\text{Al}_{3.07} \text{Fe}^{3+}_{0.23} \text{Mg}_{0.88}) (\text{OH})_4 \text{Ca}_{0.32} \text{K}_{0.11}$

Cuanto más nos alejamos de las fracturas por las que circulan los fluidos la composición química de los filosilicatos es más intermedia entre caolinitas y beidellita. La semejanza composicional entre las caolinitas con exceso de sílice y con las beidellitas con déficit de sílice y exceso de cationes octaédricos refuerza la idea de que las esmectitas de los granitos alterados proceden de la alteración de las caolinitas. Las composiciones más montmorilloníticas corresponden a las zonas en las que ha habido una precipitación directa de los fluidos hidrotermales con ninguna o mucho menor influencia de minerales preexistentes.

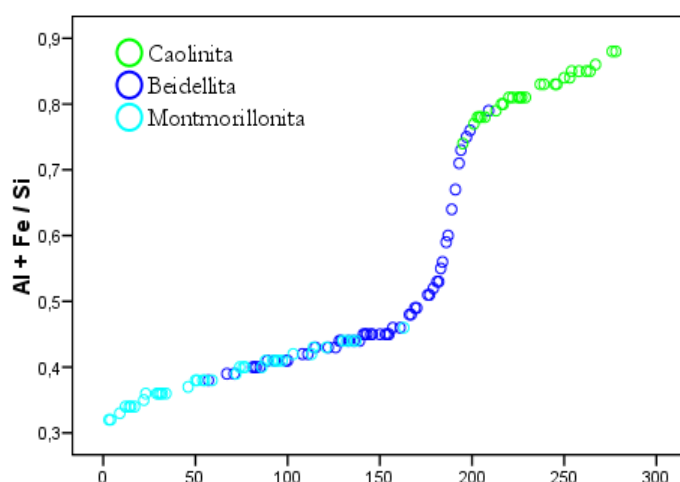


Fig.9.2 Representación de los valores de la relación $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$ de todas las partículas analizadas ordenadas de menor a mayor valor de dicha relación. Se puede observar la variación continua existente entre las caolinitas más ricas en sílice y las beidellitas con mayor carga tetraédrica.

El paso gradual que en ausencia de fracturas importantes se observa entre zonas mayoritariamente caoliníticas y bentoníticas está en relación con la transformación, también gradual de caolinita a beidellita. No hay que olvidar que la composición química en % en peso de óxidos de los principales elementos constituyentes de los filosilicatos muestra una variación continua entre todos ellos y que el ajuste de fórmulas estructurales, en los casos límite entre caolinita y beidellita ha resultado especialmente difícil ya que, realmente, no ajustan bien ni como caolinita ni como beidellita. Estos casos intermedios deben corresponder a interestratificados con $R=0$.

9.2.3 FORMACIÓN DE LA ALUNITA:

La alunita es un mineral minoritario en el yacimiento puesto que aparece casi exclusivamente en los nódulos y filones emplazados en zonas ZAHE. A pesar de ello su interés es grande ya que se trata de un mineral filoniano que nos informa de la composición de los fluidos hidrotermales que alteran el granito previamente caolinitizado.

La composición de la alunita de los filones es compleja puesto que no se trata de alunita *s.s.* únicamente, sino que aparecen soluciones sólidas con minerales sulfato-fosfato aluminicos (APS). Estos minerales APS aportan concentraciones relativamente importantes de elementos como Na, P, Ba, Sr y Pb, que no son propios de la alunita en *s.s.* Si bien la mayor parte de las alunitas *s.l.* estudiadas corresponden a soluciones sólidas entre alunita (mayoritaria) y natroalunita., también se han identificado composiciones que indican la presencia de otras soluciones sólidas, principalmente dentro del grupo de la alunita, hacia la crandalita y los minerales relacionados con ella.

El estudio microtextural de los filones que contienen alunita en distintas proporciones ha permitido deducir que este mineral está asociado a los primeros pulsos de la actividad tectónica, precipitando en los espacios abiertos por la tectónica distensiva junto con caolinita. En etapas posteriores la composición de los fluidos cambia desestabilizando y disolviendo parcialmente a la alunita y a la caolinita, y precipitando esmectitas.

9.3 NATURALEZA DE LOS FLUIDOS HIDROTERMALES.

La composición química del granito alterado es el resultado de la mezcla de:

- 1) la composición del granito original, que suponemos similar a la del granito estudiado por López-Plaza, et al., (2008).
- 2) el proceso de meteorización que hidroliza los feldespatos, altera parcialmente las micas y da lugar a la neoformación de caolinita. Puesto que no se ha encontrado en el yacimiento ninguna zona en la que no hubiera esmectitas, que son posteriores a este proceso, se asume que los granitos ZAHO tienen su composición marcada por la meteorización aunque estén influidos por el posterior proceso hidrotermal.
- 3) el proceso hidrotermal que da lugar a la esmectitización generalizada del yacimiento, e incluso la génesis de auténticas bentonitas en algunas zonas. Este proceso es el que condiciona la composición química de las ZAHE y de los filones, fundamentalmente.

La comparación de la composición química de los granitos ZAHO y ZAHE con el granito original permite deducir la química de los procesos de alteración y, muy especialmente, la naturaleza de los fluidos hidrotermales.

Las variaciones geoquímicas observadas en las ZAHO con respecto al granito fresco nos permiten conocer la modificación producida por la alteración meteórica caolinitizante que consiste en el empobrecimiento en Fe, Mn, Ca, Na, K, Ti, P, Be, Co, Zn, Rb, Cs, Tl y Th y la concentración o enriquecimiento relativo en Al, Sc, Sr, Nb y Sn.

Los granitos alterados de las ZAHE presentan como principal rasgo geoquímico diferenciador un enriquecimiento en Mg y Ca (Fig.9.3). Si tenemos en cuenta la principal variación mineralógica encontrada entre los dos tipos de granitos: la proporción de caolinita:esmectitas, la bentonización del granito caolinitizado debería suponer, a priori, un enriquecimiento en Si. Puesto que ambos son filosilicatos dioctaédricos y alumínicos, la diferencia entre ellos está en la relación Si:Al que es más alta en el filosilicato 2:1 que en el 1:1. Sin embargo, los granitos ZAHE no presentan un enriquecimiento en este elemento. El aporte de sílice necesario para pasar de un filosilicato 1:1 a uno 2:1 debe proceder de la mayor alteración de los silicatos restíticos del granito original: cuarzo, micas y feldespatos. En efecto estos minerales aparecen en menor proporción en las ZAHE (Tabla 4.3). Los fluidos hidrotermales, ricos en Mg y Ca, percolan el granito alterado (que tiene una gran porosidad) incrementando la alteración de los silicatos originales.

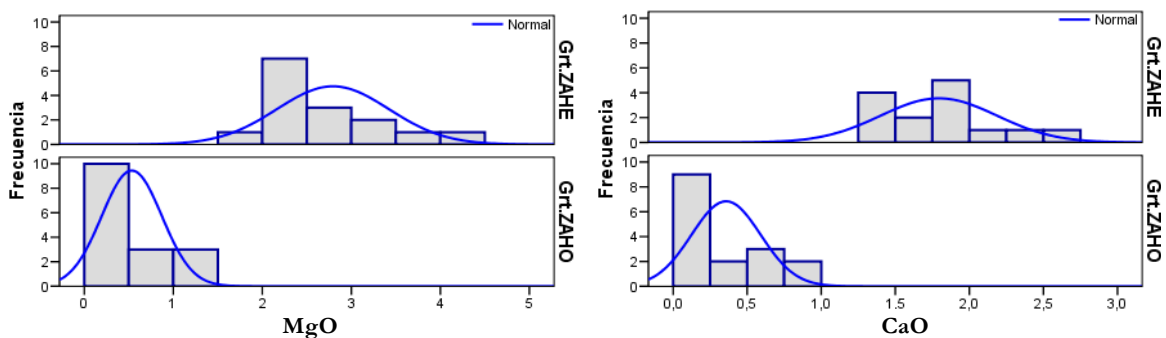


Fig.9.3 Histograma de los contenidos en MgO y CaO (en %) de los granitos ZAHO y ZAHE mostrando el enriquecimiento relativo de estos óxidos de los granitos ZAHE.

La composición química de los filones de las ZAHE comparada con la de los granitos caolinitizados permite comprobar que éstos están, además, enriquecidos en Mg y Ca principalmente (aunque también contienen Na, K, P, Sc, Sr, Ba, LREE, Pb y U). Teniendo en cuenta la composición del granito original se comprueba que los fluidos que ocasionan la alteración hidrotermal del yacimiento no aportan nuevos elementos al sistema, sino que se trata de la removilización de algunos elementos del granito original concentrados en estas zonas.

De acuerdo a los resultados de isótopos estables y a la geología regional de la zona, que excluye el aporte de aguas magmáticas, se cree que la naturaleza de estos fluidos es meteórica. Se trataría, entonces, de agua meteórica que percola a través del granito lixiviando los elementos más móviles que se van concentrando en profundidad, aumentando levemente su temperatura para, posteriormente, ascender a través de las fracturas.

Este proceso de circulación de los fluidos hidrotermales se produjo en distintos pulsos que corresponden principalmente a dos etapas diferentes, produciéndose una variación en la composición química de los mismos a lo largo del tiempo. En la primera etapa, claramente distensiva, se originan auténticos filones cuya mineralogía cambia en función de la edad. Los primeros filones son más ácidos, ricos en alunita con trazas de caolinita. Estos primeros filones muestran signos de alteración y disolución parcial de la alunita y de la caolinita con la formación de esmectitas, en relación con nuevos fluidos de pH más básico. Los mismos fluidos que alteran los primeros filones, en nuevos pulsos de esta etapa distensiva forman filones de composición esmectítica. Hay una segunda etapa de actividad tectónica, probablemente compresiva, que se pone de manifiesto por el movimiento relativo de bloques y el depósito de delgadas películas de esmectitas con estrías de movimiento en el plano de despegue. Esta deformación afecta no sólo a los granitos alterados sino también a los materiales de la base del Terciario que recubren al yacimiento propiamente dicho. La zona de falla a la que se asocia la circulación de fluidos corresponde, como se ha dicho anteriormente a la reactivación de fracturas tardivariscas de dirección principal aproximada N40E.

La presencia de la asociación mineral alunita-APS + caolinita en los filones más antiguos permite deducir la composición y temperatura de los fluidos que los originaron. La alunita se forma a partir de fluidos sulfatados de bajo pH (0.8-5.3) (Hikov, et al., 2010), mientras que los minerales APS requieren una gran actividad de PO_4^{-3} , y un intervalo más amplio de pH (3-8) (Ripp et al., 1998). La alunita es un mineral de baja temperatura que en sistemas geotérmicos puede aparecer en un amplio rango de temperaturas. La paragénesis caolinita-alunita corresponde al intervalo de menor temperatura, que oscila entre 40 y 120 °C (Reyes et al., 1991). Por tanto, la caolinita, alunita y los minerales APS de los filones de las ZAHE indican la naturaleza ácida de los primeros fluidos (pH entre 3 y 5.3) y una temperatura que podría ser tan baja como ~ 40 °C, compatible con el calentamiento producido por el gradiente geotérmico afectando a aguas meteóricas infiltradas.

Por otra parte, las observaciones realizadas en los análisis microtexturales muestran que tanto la alunita como la caolinita presentan diferentes grados de disolución, indicando una variación de las condiciones de formación. La naturaleza de los fluidos cambió, tanto en su composición química como en su pH, tornándose más básica, y dando lugar a la formación de las esmectitas que recubren los cristales de alunita en los primeros filones. En la Fig.9.4 se muestran las condiciones de estabilidad de la esmectita y la caolinita teniendo en cuenta el pH y la actividad del ácido ortosilícico (Watanabe et al., 2010). El límite de estabilidad entre la caolinita y la esmectita oscila entre pH de 6 y 7.4 dependiendo de la actividad del ácido ortosilícico.

Como es bien sabido la formación de esmectitas a baja temperatura se produce a pH ligeramente básicos. Por tanto, es probable que los fluidos de los episodios posteriores tuvieran un pH por encima de 7, una temperatura ambiente o muy próxima, y su composición, de acuerdo con los resultados del análisis geoquímico, sería rica en Si, Al, Mg y Ca con capacidad de formar las montmorillonitas y beidellitas-montmorillonitas de los filones y de las masas más intensamente argilitizadas de las zonas de falla. Desde esas zonas de falla estos fluidos ligeramente alcalinos penetraron gradualmente en el granito caolinitizado dando lugar a la formación de la beidellita, bien por la transformación de caolinita en beidellita, o bien por precipitación directa.

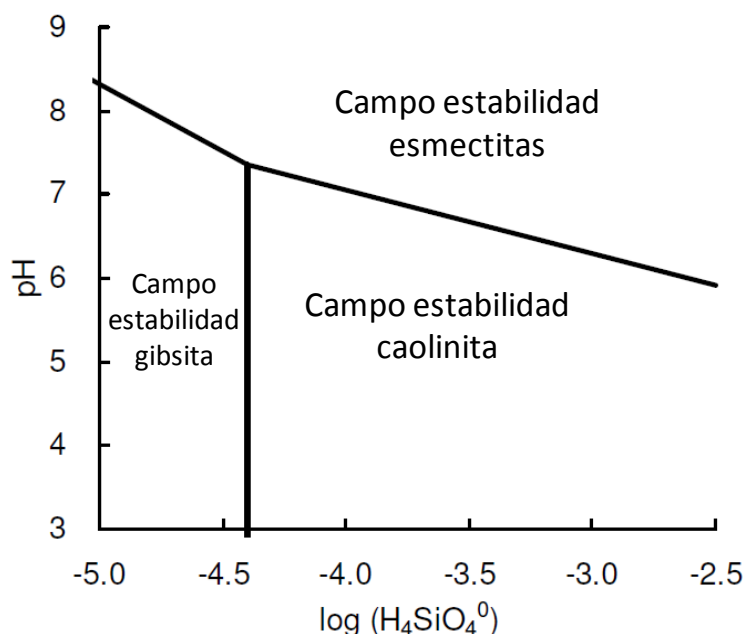


Fig.9.4 Diagrama de estabilidad de la gibsita, caolinita y esmectita (Watanabe et al., 2010).

9.4 CRONOLOGÍA DE LOS PROCESOS GEOLÓGICOS

En primer lugar, en el Paleozoico, se produjo el emplazamiento del granito, el cual atendiendo a la datación del macizo granítico de Sayago-Salamanca realizada por el método de Rb-Sr por García Garzón y Locutura (1981) tiene una edad entorno a los 300 ± 8 Ma. Posteriormente fue afectado por la fracturación tardivarisca en dos etapas, la primera relacionada con las fracturas de dirección N-S y la segunda asociada a dos familias de planos de desgarre conjugados con direcciones N70°E y N110°E (Capote et al., 1987). Durante el Triásico superior (210 ± 11 Ma) un campo de esfuerzos con dirección E-O actuó sobre el granito, (Antón, 2003), si bien durante la mayor parte del Mesozoico, la ausencia de sedimentación y la actuación de un clima tropical húmedo dieron lugar a la formación de un importante manto de alteración laterítico (Martín-Serrano, 1988). Esta alteración meteórica caolinitizó el granito paleozoico dando lugar a los materiales aquí denominados ZAHO.

Las condiciones de estabilidad tectónica y clima tropical húmedo que dieron lugar al manto de alteración durante la mayor parte del Mesozoico variaron en el tránsito Cretácico-Terciario, concretamente durante la fase Larámica de la orogenia Alpina, momento en el que se comienza a configurar la Cuenca del Duero (Santisteban et al., 1991). Según estos autores, los primeros rejugos de fallas tardivariscas afectan al manto de alteración del zócalo varisco. Esto origina una paleotopografía complicada, fruto de la génesis de sistemas de horst-graben y la topografía irregular de la base del manto de alteración. En relación con esta actividad tectónica y la reactivación de fallas tardivariscas se produjo la circulación de fluidos a través de las fracturas, dando lugar a las zonas bentonitizadas que en este trabajo se han denominado ZAHE.

La presencia de alunita en los filones más antiguos de las ZAHE ha permitido la datación del inicio del proceso de fracturación que, como se ha dicho anteriormente se produjo en distintos pulsos afectando incluso a los materiales de la base del Terciario que recubren el granito alterado. Esta datación ha proporcionando edades que oscilan entre 58.8 ± 1.5 M.a. y 66.4 ± 1.7 M.a. (finales de Cretácico principios del Paleogeno) confirmando la coincidencia con la primera fase de la orogenia Alpina que originó la depresión de la Cuenca del Duero y relacionando la bentonitización masiva del granito alterado con este importante evento geológico.

Es en esos primeros pulsos de la orogenia Alpina cuando el granito meteorizado se divide en bloques elevados y hundidos, de forma que se erosiona en los bloques elevados y queda preservado de la erosión en los bloques hundidos, como el que constituye el yacimiento, que rápidamente se cubren de sedimentos procedentes de la desmantelación del manto de alteración en los bloques elevados. Unas condiciones climáticas húmedas provocaron el rápido desmantelamiento del perfil laterítico, según Santiesteban et al., (1991). Los sedimentos de los primeros sistemas fluviales formados tras la fase Larámica, a expensas de los perfiles desmantelados, dieron lugar a la U.T.S. M.C. (Cretácico Superior-Paleoceno) formada por las facies siderolíticas y las arenas silíceas, que no aparecen representadas en la zona de estudio. Con posterioridad a la sedimentación de la U.T.S. P1, unidad que recubre el manto de alteración en el yacimiento, se produce nueva fase de deformación que afecta también a estos sedimentos y que da lugar a la formación de los planos de despegue rellenos por esmectitas que han sido identificados tanto en granitos alterados como en sedimentos terciarios.

Aunque no se tiene mucha información de las áreas circundantes, parece que la bentonitización de los granitos meteorizados pudo ser un proceso relativamente extendido regionalmente ya que, si bien en zonas próximas como Peñausende se encuentra granito caolinitizado que no contiene esmectitas, hacia el N, en la localidad de Pereruela, las proporciones caolinita:esmectita son similares a la media del yacimiento. Por otra parte, los sedimentos de la U.T.S. P1 que recubren el yacimiento y que se han muestreado al oeste, en la localidad de Almeida son de carácter esmectítico pudiendo proceder de la desmantelación de zonas bentonitizadas como la estudiada en el yacimiento de Tamame de Sayago.

**10. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS Y DE
APLICACIÓN**

A lo largo de este capítulo, se presenta el estudio de propiedades físico-químicas y de aplicación de algunos productos comerciales procedentes del Yacimiento de Tamame de Sayago.

Las propiedades físico-químicas y de aplicación que se han analizado, se han clasificado en dos grupos, en función del sector de aplicación industrial con el que tienen relación en su uso como minerales industriales: absorbentes y cerámica. Dentro de las propiedades absorbentes se han medido: la capacidad de cambio catiónico y los cationes de cambio, la superficie específica y la capacidad de adsorción mediante el índice de azul de metileno. Las propiedades cerámicas analizadas son: contracción lineal a 1000, 1105 y 1250 °C, contracción volumétrica a 1105 °C, pérdida de peso por cocción a 1000, 1105 y 1250 °C, límites de Atterberg y el peso específico.

10.1 PROPIEDADES ABSORBENTES

Bajo este epígrafe se encuentran aquellas propiedades que están relacionadas con la capacidad de absorción y adsorción, así como con la capacidad de intercambio catiónico.

10.1.1 CAPACIDAD DE CAMBIO DE CATIONES

La capacidad de cambio de cationes es una propiedad característica de las esmectitas, aunque no es exclusiva suya ya que todas las arcillas la poseen aunque en menor medida. Consiste en la capacidad de cambiar los cationes interlaminares o bien los que se encuentren en los bordes de partícula por otros, dependiendo del medio en el que se encuentren. Según Hendricks (1942), en el caso de las esmectitas, aproximadamente el 80 % de las sustituciones corresponden a cationes situados en la interlámina y el 20 % corresponden a sustituciones en los bordes de partícula.

En las Tablas.10.1 y 10.2 se muestran los datos tanto de capacidad de cambio de cationes como los cationes de cambio de las muestras analizadas, así como el tipo de muestra que es según la clasificación comercial (caolín, mezcla o bentonita), si han pasado por la planta de tratamiento (PPP) o si no (SPP) y el contenido en arcillas.

Los valores de la capacidad de cambio de cationes de las muestras estudiadas oscilan entre 11.43 y 53.75 meq/100g. Estos valores están directamente relacionados con la cantidad de esmectitas que hay en cada muestra, como puede verse en la Fig.X.1 e indican que los productos comerciales tienen una buena capacidad de cambio catiónico, en relación a sus contenidos en esmectita. Flores Gonzalez et al. (1995) analizaron la C.C.C. de una montmorillonita de este mismo yacimiento y obtuvieron un resultado de 111 meq/100g, pero en aquel caso la muestra tenía un 91% esmectita. Este resultado es ligeramente superior al obtenido para las muestras de este estudio, que en general presentan menores contenidos en esmectita. Teniendo en cuenta que los datos obtenidos (para las muestras que SPP) se ajustan a una recta con coeficiente de correlación 0.961 podemos calcular la CCC que correspondería a una bentonita con ese grado de pureza y es aproximadamente de 77 meq/100g. Estas diferencias se pueden deber a varios motivos, en primer lugar a que en el trabajo de Flores

Propiedades Físico-Químicas y de Aplicación:
Propiedades Absorbentes.

González et al., (1995) midieron la C.C.C. mientras que en este trabajo este valor se estima a partir de los cationes de cambio, y en segundo lugar a que la recta se obtiene a partir de los resultados en lo que no hay valores tan altos de esmectita y por tanto este valor es una extrapolación que puede tener un error mayor.

Velde (1992) clasifica las arcillas en función de su capacidad de cambio catiónico en dos grandes grupos: de baja C.C.C. cuando tienen en torno a 10 meq/100g, como es el caso de la caolinita, y de elevada C.C.C. cuando los valores están entre 40 y 120 meq/100g. Según Murray (2007), la C.C.C. de la caolinita varía entre 1 y 5 meq/100g.

Tabla.10.1 Tipos de muestra, contenidos en arcillas y valores de la capacidad de cambio de cationes expresados en miliequivalentes por cada 100g de muestra seca a 105°C (meq/100g).

Clasificación Comercial		Muestra	% K	%Sm	C.C.C.
Caolines	PPP	AB25	81	11	11.43
		AB45	80	12	16.08
	SPP	ATU10	47	17	13.68
Mezclas	PPP	AR40	63	26	26.86
		ChuK	52	33	32.72
		AR35	39	41	36.97
	SPP	AR4	25	41	40.30
		ATU35	23	46	46.36
Bentonitas	SPP	BENTER	13	56	47.44
		BTUT	14	58	47.41
		BENPAL	11	59	49.53
	PPP	AR60	18	66	53.75

Tabla.10.2 Tipo de muestra y los cationes cambiados expresados en miliequivalentes por cada 100g de muestra seca a 105°C (meq/100g).

Clasificación Comercial		Muestra	Ca	Fe	K	Mg	Na
Caolines	PPP	AB25	8.82	0.12	0.12	1.77	0.61
		AB45	13.32	0.16	0.12	1.81	0.67
	SPP	ATU10	10.59	0.14	0.15	2.16	0.64
Mezclas	PPP	AR40	20.64	0.07	0.20	5.18	0.77
		ChuK	26.19	0.06	0.29	5.41	0.76
		AR35	29.65	0.05	0.18	6.34	0.75
	SPP	AR4	33.81	0.05	0.24	5.45	0.75
		ATU35	38.68	0.04	0.29	6.61	0.74
Bentonitas	SPP	BENTER	38.74	0.03	0.27	7.68	0.72
		BTUT	38.45	0.04	0.25	7.97	0.69
		BENPAL	38.20	0.08	0.23	10.18	0.85
	PPP	AR60	38.77	0.02	0.33	13.70	0.93

En general las esmectitas tienen unos valores de C.C.C. entre 70 y 130 meq/100g según Weaver y Pollard, (1973) y entre 80 y 150 meq/100g según Souza Santos, (1975). Más recientemente, Murray (2007), especifica que las montmorillonita sódicas y hectoritas suelen presentar valores entre 80 y 130 meq/100g, mientras que las cálcicas tienen valores más bajos, entre 40 y 70 meq/100g. La capacidad de cambio de cationes de una esmectita puede alcanzar los 156 meq/100g como es el caso de la montmorillonita de Otoy, California, (Norrish, 1973). Si calculamos la CCC de las esmectitas del yacimiento para una pureza del 100% obtenemos un valor de 85 meq/100g, lo que significa que estas esmectitas tienen una buena capacidad de cambio de cationes.

En la Tabla.10.4 se muestran los valores de los cationes cambiados y la C.C.C. de las muestras comerciales calculados para el 100% de esmectitas, y en la Tabla.10.4 el cálculo de los cationes cambiados y la C.C.C. a partir de la fórmula estructural media de los granitos de las ZAHO y ZAHE.

Tabla.10.3 Cationes cambiados y C.C.C recalculados para muestras con 100% de esmectitas (expresados en miliequivalentes por cada 100g de muestra seca a 105°C (meq/100g)).

Clasificación Comercial	Muestra	Mg	Ca	K	Na	C.C.C.
Caolines	AB25	15.0	72.5	0.7	0.3	88.5
	AB45	14.1	104.0	0.7	0.8	119.5
	ATU10	12.0	57.4	0.6	0.4	70.4
Mezclas	AR40	19.5	76.2	0.6	0.7	96.9
	ChuK	16.0	76.8	0.8	0.5	94.2
	AR35	15.2	70.3	0.3	0.4	86.2
	AR4	13.0	80.4	0.5	0.4	94.3
	ATU35	14.1	82.3	0.5	0.4	97.3
Bentonitas	BENTER	13.5	67.7	0.4	0.3	81.8
	BTUT	13.5	64.8	0.4	0.2	78.9
	BENPAL	17.1	63.3	0.3	0.5	81.1
	AR60	20.6	57.5	0.4	0.5	79.0
A partir de fórmula estructural media	Grt. ZAHO	0.0	24.2	13.4	0.0	37.6
	Grt. ZAHE	0.0	70.1	9.4	0.0	79.6
	BENTER	0.0	85.7	14.7	0.0	100.5

Tabla.10.4 Cationes cambiados y C.C.C. calculados a partir de las formulas estructurales medias de esmectitas de los granitos de las ZAHO y ZAHE y de las bentonitas del terciario (BENTER), (expresados en miliequivalentes por cada 100g de muestra seca a 105°C (meq/100g)).

Clasificación Comercial	Muestra	Mg	Ca	K	Na	C.C.C.
A partir de fórmula estructural media	Grt. ZAHO	0.0	24.2	13.4	0.0	37.6
	Grt. ZAHE	0.0	70.1	9.4	0.0	79.6
	BENTER	0.0	85.7	14.7	0.0	100.5

Al comparar estas tablas (Tabla.10.3 y 10.4) llama la atención que el Mg en las muestras que se han medido los cationes de cambio aparece de forma relevante, mientras que en los cálculos a partir de las fórmulas estructurales no, esto se puede deber a dos motivos o bien que haya Mg en la interlámina que no se ha tenido en cuenta al calcular la fórmula estructural posicionándolo todo en la capa octaédrica o bien que se haya disuelto parte de la capa octaédrica de las esmectitas liberando así el Mg o una mezcla de los dos motivos.

Que el contenido en K sea mayor para las esmectitas calculadas a partir de su fórmula media que en las muestras medidas se puede deber a la existencia de algún componente illítico del que resultaría casi imposible liberar el K de su interlámina con una disolución de acetato anónico a pH 7.

Es posible que mediante análisis EDAX en el MET no se detecte con mucha precisión el Na, ya que es muy ligero, sin embargo es más precisa la detección mediante IPC, por este motivo las concentraciones de Na son mayores en las muestras que se ha medido los cationes de cambio que en las muestras que se ha calculado mediante la fórmula estructural media obtenida a su vez por análisis puntuales de partículas mediante EDAX.

En resumen, lo más destacable de la comparación entre la Tabla.10.3 y 10.4 es que hay Mg como catión de cambio que en la fórmula estructural no se ha situado en la interlámina, sino en la capa octaédrica de las esmectitas como ya se había indicado anteriormente.

En la Fig.10.1 se ha tenido en cuenta si los productos comerciales han sido tratados en la planta de tratamiento (PPP) o si, por el contrario, se comercializan sin ningún tratamiento previo (SPP). Como puede observarse, no hay grandes diferencias, si bien se observa que las muestras que han pasado por la planta de tratamiento dan lugar a una recta de regresión con mejor ajuste que los productos que sólo han sido desmenuzados. Esto se puede deber a que los productos comerciales tratados en planta se ponen en suspensión con una pequeña cantidad de floculante dando lugar a productos más homoiónicos y, por tanto, a un proceso de cambio catiónico más homogéneo. Para comprobar como afecta el floculante añadido en la suspensión a los productos tratados, se hace un estudio de los cationes de cambio en el que se diferencian los dos tipos de productos comerciales (PPP y SPP).

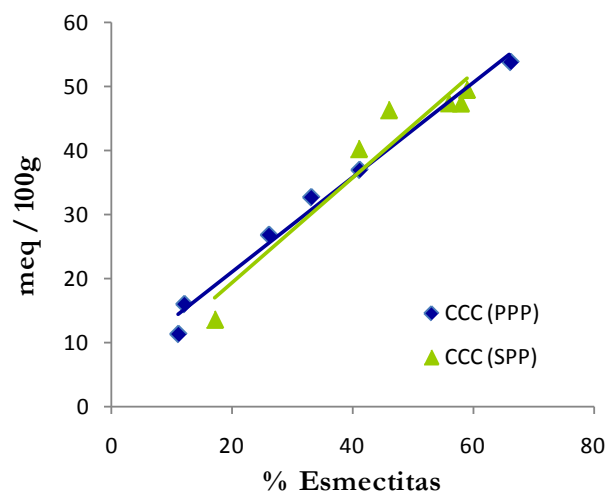


Fig.10.1 Capacidad de cambio de cationes frente a porcentajes de esmectita en la muestra. Proyección de los valores de los productos que han sido tratados en planta (PPP) y de los que se comercializan sin tratamiento (SPP).

Los cationes de cambio que tienen valores más altos son el Ca y el Mg, aunque también se han detectado Na, K y Fe (Tabla.10.2). Estos datos ponen de manifiesto que el Mg no sólo ocupa posiciones octaédricas sino que también está en la interlámina o bien adsorbido en los bordes de partículas. La pequeña cantidad de Fe extraído puede estar relacionada más bien con la presencia de pequeñas cantidades de óxidos-hidróxidos del citado elemento.

En la Fig.10.2 y la Fig.10.3 se han proyectado los valores de capacidad de cambio de cada uno de los cationes, frente al porcentaje de esmectitas de cada muestra. En cada gráfico se han proyectado los valores de los productos comerciales que no han pasado por la planta de tratamiento (SPP) y de los que sí lo han hecho (PPP), En el gráfico del Mg como catión de cambio (Fig.10.2 B) se observa una pequeña diferencia entre estos dos tipos de productos. Los productos que han pasado por la planta de tratamiento tienen mayor cantidad de Mg como catión de cambio, y por tanto es posible que el floculante empleado tenga Mg en su

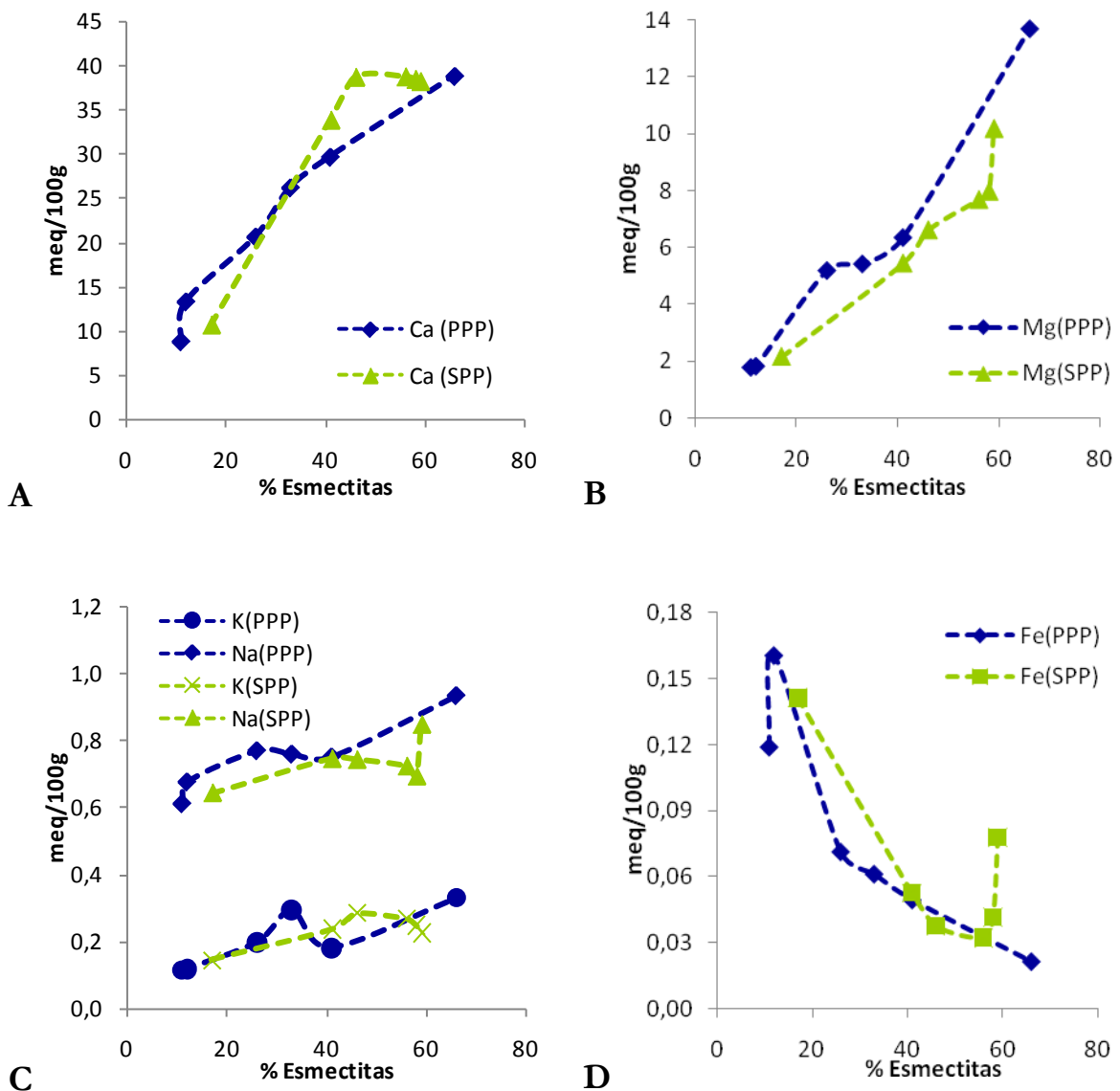


Fig.10.2 Cationes de cambio (meq / 100 g) frente al porcentaje de esmectitas. Productos comerciales tratados en planta de tratamiento (PPP). Productos comerciales sin tratamiento (SPP). **A:** Ca., **B:** Mg., **C:** Na, y K; **D:** Fe.

composición. En estas figuras se observa como para todos los elementos, excepto el Fe, la cantidad extraída en el análisis aumenta con el contenido en esmectitas de la muestra como es lógico ya que es el mineral que aporta mayor CCC. Sin embargo, la tendencia del Fe es la opuesta, ya que como se observa en la Fig.10.2D, este elemento desciende con el contenido en esmectitas. Esto confirma lo anteriormente indicado, en el sentido de que el Fe extraído no se encuentra como catión de cambio en las arcillas sino que debe estar relacionado con alguna fase soluble en las condiciones de análisis utilizadas.

En resumen, las arcillas del yacimiento de Tamame de Sayago tienen moderada-buena capacidad de cambio de cationes y su principal catión de cambio es el Ca, seguido por el Mg y en menor proporción Na y K, de acuerdo con la fórmula estructural obtenida en el estudio cristalográfico. La CCC está directamente relacionada con el contenido en esmectitas de la muestra, como es lógico, y por tanto con el tipo de producto objeto de estudio: caolín, bentonita o mezcla, como puede comprobarse en el análisis de conglomerados de la Fig.10.3 en la que se representa un cluster realizado considerando como variables la capacidad de cambio catiónico y todos los cationes de cambio. Las muestras se separan en los tres grupos o tipos previamente definidos: caolines, bentonitas y mezclas con proporciones similares de caolinita y esmectita.

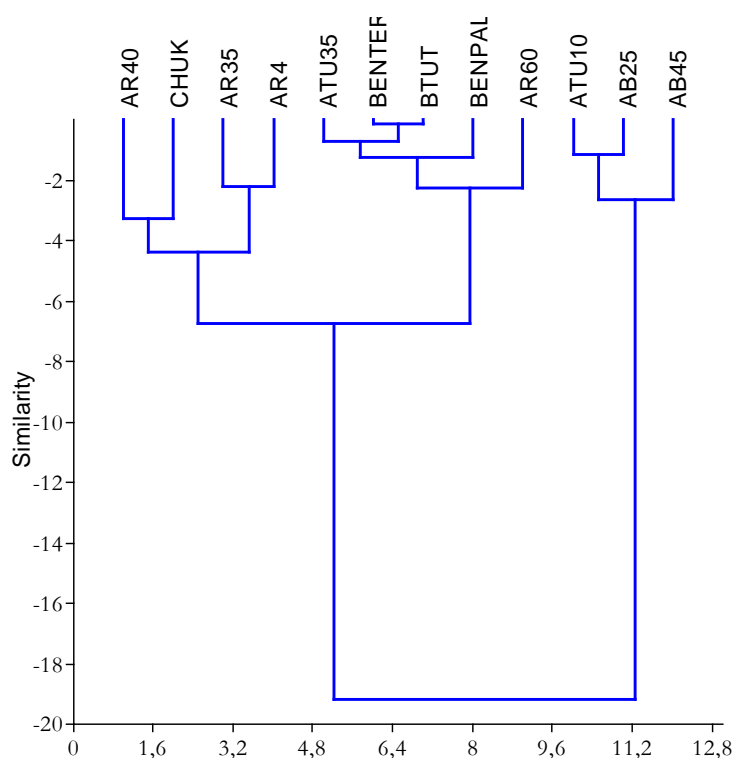


Fig.10.3 Análisis cluster de las muestras estudiadas considerando la CCC y los cationes de cambio.

10.1.2 SUPERFICIE ESPECÍFICA POR ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ se emplean para determinar el tamaño de los poros, tanto de la superficie externa como de los microporos, y el valor real de área superficial de las partículas que forman la muestra, teniendo en cuenta que a medida que disminuye el tamaño del poro aumenta el potencial de adsorción. Se han estudiado un total de 15 muestras, la mayoría de ellas productos comerciales que, al igual que en apartado anterior se pueden clasificar en caolines (AB25, AB45 y ATU10), bentonitas (AR60, BENTER, BENPAL y BTUT), y mezclas (AR40, AR35, AR4, ATU35 y CHUK).

El primer paso en la interpretación de una isoterma es identificar qué tipo de isoterma es según la clasificación de la IUPAC (Rouquerol et al., 1999). Todas las isothermas obtenidas (Fig.10.5, Fig.10.6, y Fig.10.7) pertenecen al tipo II de la clasificación IUPAC. La isoterma de tipo II se caracteriza por no presentar adsorción límite en presiones relativas cercanas a la unidad, es cóncava a bajas presiones con respecto al eje de la presión relativa (p/p_0), a presiones intermedias aumenta linealmente y a altas presiones se vuelve convexa. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no poros o de adsorbente macroporosos, entendiendo por macroporo los poros > 50 nm, según IUPAC.

Otra característica común de todas las isothermas obtenidas es la presencia de ciclos de histéresis, correspondiendo por ello a al tipo IIb, según clasificación IUPAC (Rouquerol et al., 1999). Estas isothermas de tipo II con un ciclo de histéresis del tipo H3 (según IUPAC) son comunes en sólidos constituidos por agregados de partículas laminares que no poseen poros rígidos, es decir materiales con poros planos en forma de rendija, que en este caso están formados por las partículas laminares de las arcillas (Matasik et al., 2011). El ciclo de histéresis es debido a la condensación capilar en mesoporos. La adsorción se produce sobre la superficie de las partículas hasta valores relativamente altos de p/p_0 , pero una vez que se ha producido la condensación, el estado del adsorbente se modifica y la curva de desorción sigue un camino distinto a la curva de adsorción, hasta que la condensación se hace inestable a valores críticos de p/p_0 .

Las muestras estudiadas se diferencian unas de otras en el ciclo de histéresis, ya que las que tienen mucha caolinita tienen un ciclo de histéresis poco marcado, casi inapreciable como es el caso de las primeras isothermas mostradas en la Fig.10.4 (AB25, AB45 y ATU10), mientras que a medida que el porcentaje en esmectita va aumentando el ciclo de histéresis se va acentuando cada vez más, como es el caso de las AR40, AR35, ATU35, AR4, BTUT, BENPAL, BENTER y AR60 de las Fig.10.4 y Fig.10.5. En la Fig.10.6 se pueden observar las isothermas de 4 productos comerciales que han sido tratados en la planta de tratamiento y, por tanto, son muy homogéneos, con diferentes porcentajes de esmectita. En esta figura se puede observar la diferencia de los ciclos de histéresis a medida que aumenta el porcentaje en esmectitas y además cómo en función de estos porcentajes la adsorción varía, situándose hacia arriba la muestra bentonítica (AR60) y abajo la caolínica (AB45).

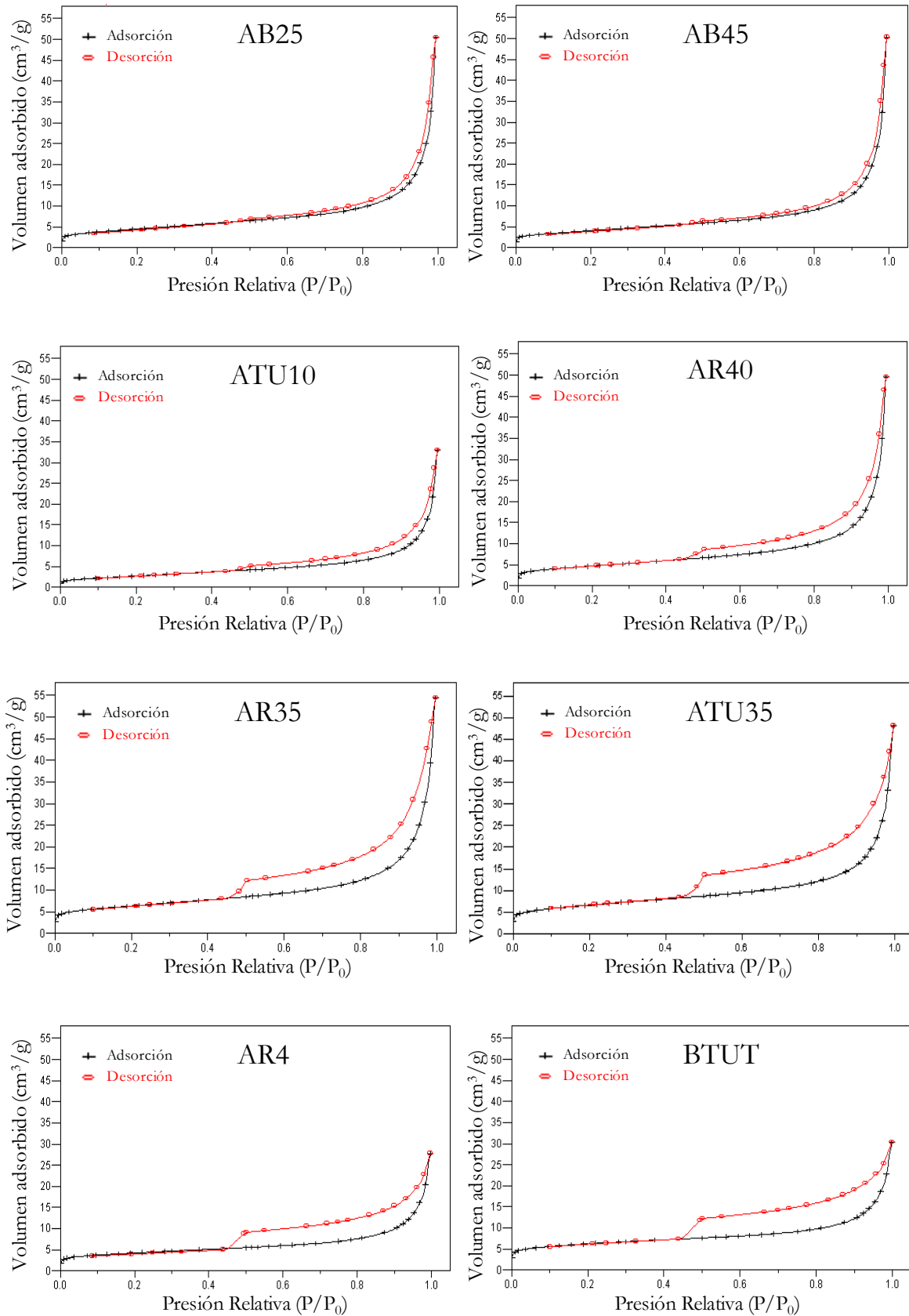


Fig.10.4 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras AB25, AB45, ATU10, AR40, AR35, ATU35, AR4 y BTUT.

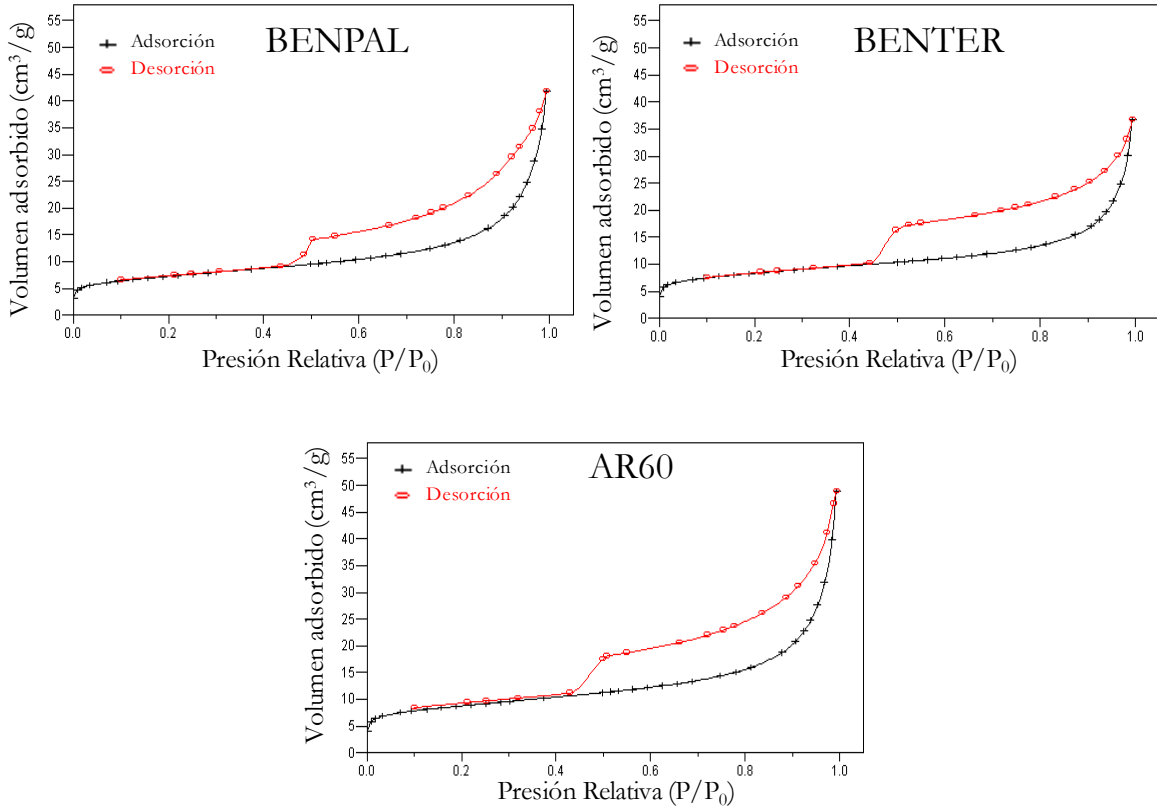


Fig.10.5 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras BENPAL, BENTER y AR60.

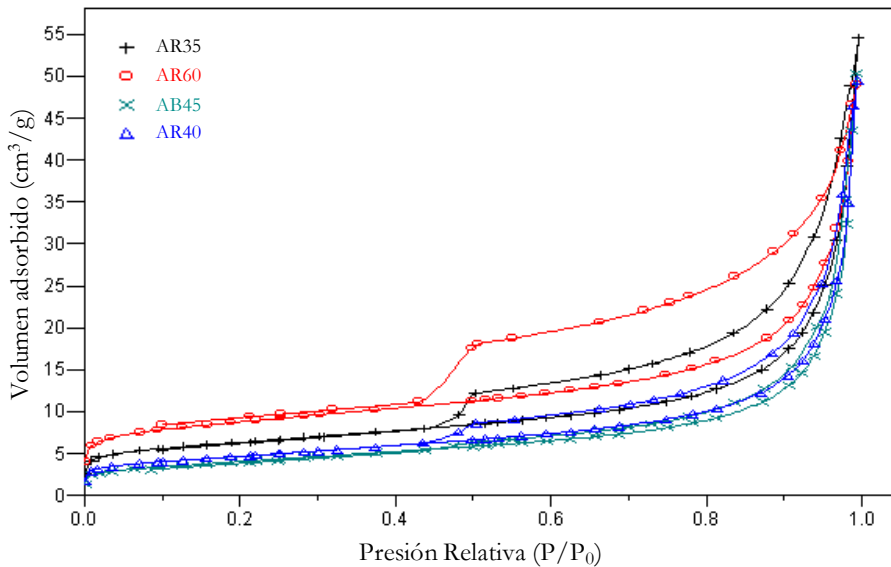


Fig.10.6 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras AB45, AR40, AR35 y AR60.

En las Fig.10.7 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de dos muestras correspondientes a filones de origen hidrotermal. Los ciclos de histéresis de estas muestras (Nav9 y Nav12) son ligeramente diferentes al resto (Fig.10.8), estarían entre el tipo H2 y H3. Los ciclos de histéresis de tipo H2 son difíciles de interpretar aunque se encuentran asociados a adsorbentes porosos como geles de óxidos inorgánicos o vidrios porosos. Estas diferencias se pueden deber a que pertenecen a filones de naturaleza hidrotermal, por lo que están compuestos principalmente por minerales neoformados. La porosidad de estas muestras y la

del resto son diferentes como puede comprobarse en las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (Fig.7.1 y 7.15). Las isothermas de las muestras Nav9 y Nav12 no sólo se diferencian del resto por su curva de histéresis sino que también tienen un volumen de N₂ ad-absorbido mayor que las de otras muestras que tienen porcentajes de esmectitas similares, por ejemplo la muestra AR60 una proporción similar de esmectita y una adsorción de la mitad, aproximadamente. La diferencia en el volumen total ad-absorbido es debida a la menor porosidad de la muestra AR60, tanto en el rango de los microporos como en el de mesoporos.

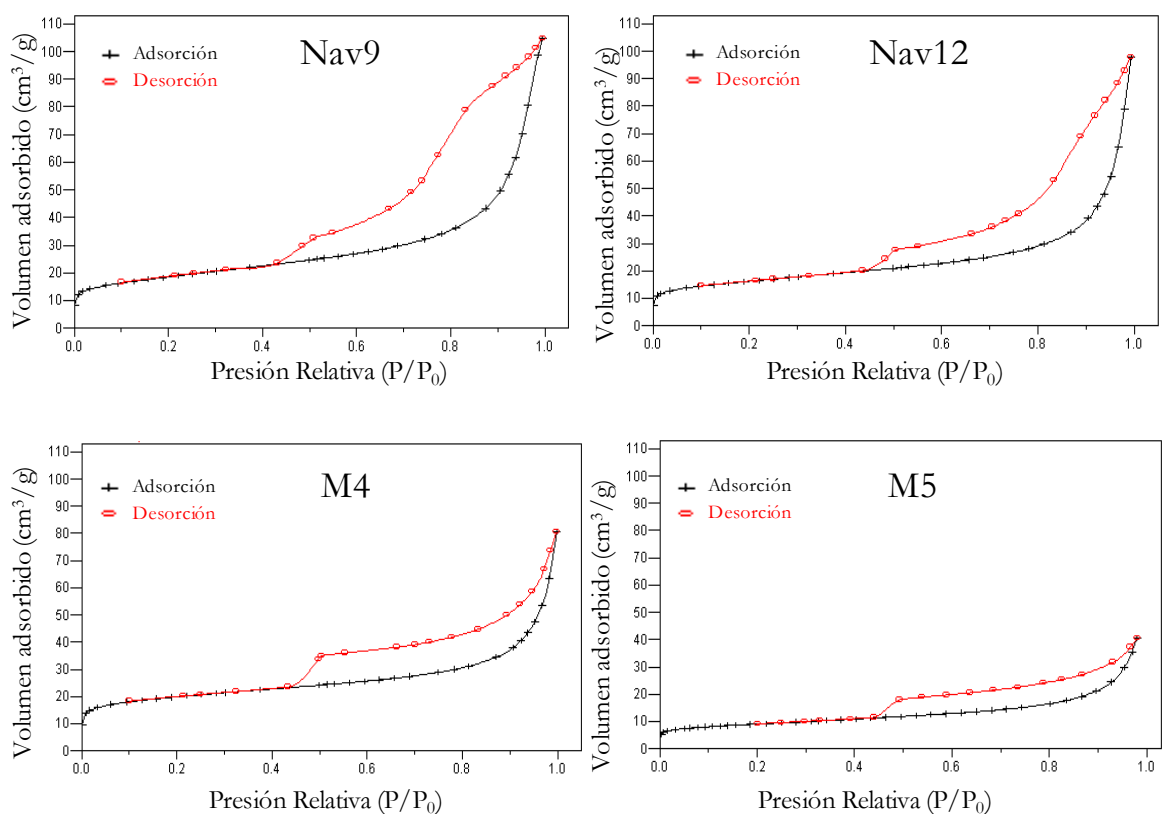


Fig.10.7 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras Nav9, Nav12, M4 y M5.

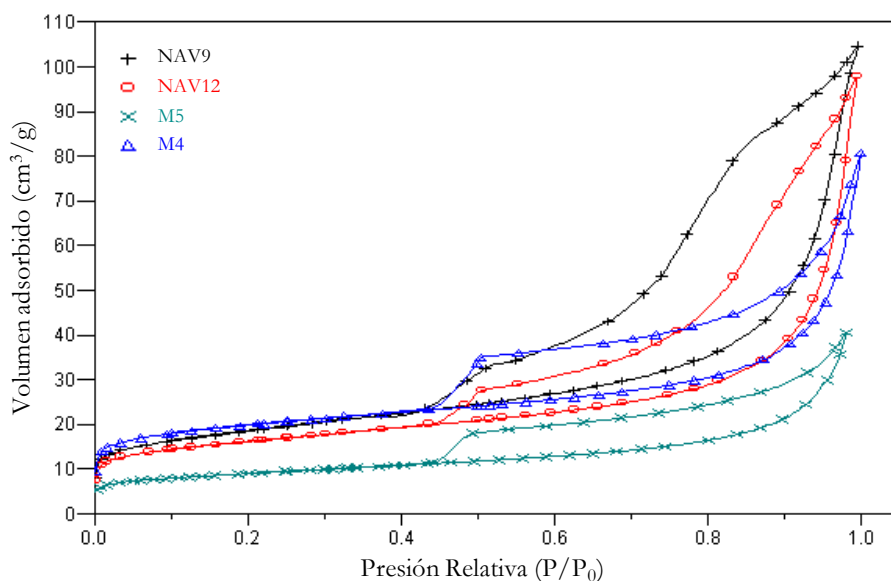


Fig.10.8 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras Nav9, Nav12, M4 y M5.

Mediante el análisis de las isotermas por el método BET (Brunauer, et al., 1938) se obtiene el valor de la superficie específica. Este método fue simplificado por Rouquerol, et al. (1999) y consiste en: conociendo la cantidad de gas adsorbido (en este caso N_2) necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una molécula del absorbente (en este caso la sección transversal de una molécula de N_2 es de 0.162nm^2), es posible estimar el área superficial del absorbato. Este método presenta ciertas limitaciones, ya que sólo se puede aplicar en isotermas de tipo I, II, IV y VI (según clasificación de la IUPAC) y en una región muy concreta de las mismas (Rouquerol, et al., 1999).

Las rectas BET obtenidas para la validación de este método han que tener correlaciones muy altas. En el caso de las muestras obtenidas todas tienen coeficientes de correlación superior a 0.999, verificando la adecuación de este método a los resultados y al rango de presiones relativas seleccionado. En la Fig.10.9 se muestra una recta t, elegida como representativa del resto.

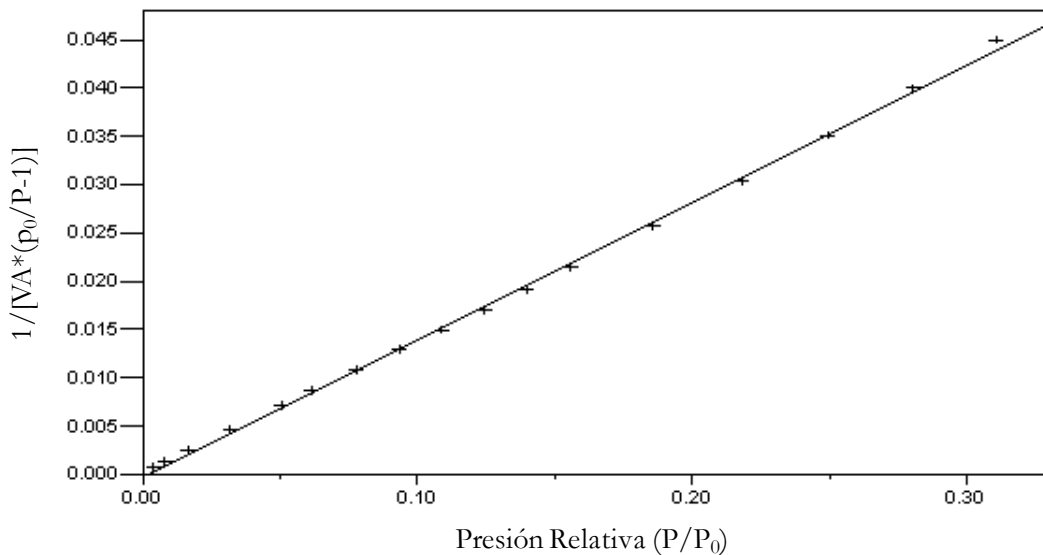


Fig.10.9 Recta BET correspondiente a la muestra M5

Los datos de la superficie específica de las muestras estudiadas se relacionan en la Tabla.10.4.

Las isotermas también fueron estudiadas mediante la *recta t* propuesta por de Boer et al. (1966), que permite deducir el área de la superficie externa (considerando el área BET calculada) y el volumen de microporos. Si la prolongación de la recta t, hacia bajas presiones relativas, corta el eje de las ordenadas indica la presencia de microporosidad. Microporo es el poro con un tamaño de ≤ 2 nm, según la IUPAC.

En la figura Fig.10.10 se muestran las curvas t de cuatro muestras representativas: caolín (AB45), bentonita (AR60) y dos muestras con composiciones intermedias (AR40 y AR60). Son rectas casi paralelas y únicamente en el caso del caolín hay ausencia de microporosidad por cortar el eje de abscisas en su prolongación hacia presiones relativas bajas, el resto de muestras las rectas cortan el eje de ordenadas, por tanto tienen microporosidad, y a medida que aumenta el porcentaje de esmectitas cortan, el eje de ordenadas a valores más elevados.

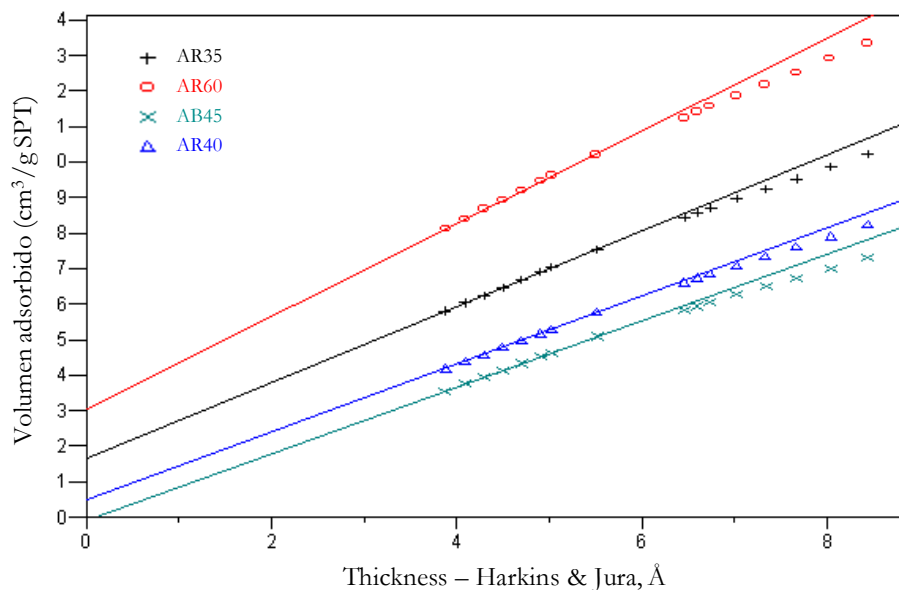


Fig.10.10 Curvas t de las muestras AB45, AR40, AR35 y AR60.

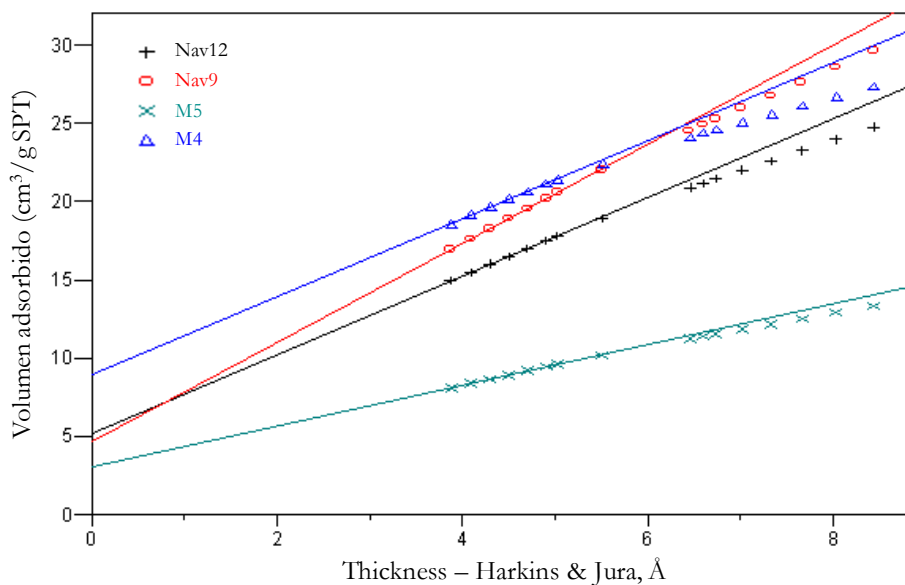


Fig.10.11 Curvas t de las muestras Nav9, Nav12, M4 y M5.

En la Fig.10.11 se puede comprobar la diferencia de pendiente de las rectas t, siendo la más inclinada la perteneciente a Nav9 y la menos a M5, que a su vez es paralela a la recta t de la muestra AR60. Las rectas t representadas en la Fig.10.11 cortan al eje de ordenadas, lo que indica presencia de microporosidad. La recta t de la muestra M4 tiene una pendiente intermedia entre la de la Nav9 y la M5, por tanto en este gráfico también parece indicar que es una muestra de transición entre ambas.

En la Tabla.10.5 se encuentran los datos de superficie específica BET, superficie externa, volumen de microporos y superficie de microporos calculados a partir de las curvas t.

Tabla.10.5 Parámetros deducidos por la aplicación del método BET y la curva t de Boer, en las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Muestra	% K	% Sm	BET (m ² /g)	Volumen Microporos (cm ³ /g)	Superficie Microporos (m ² /g)	Superficie Externa (m ² /g)
AB25	81	11	16.2	0	0	16.2
AB45	80	12	14.5	0	0	14.5
AR35	39	41	21.45	0.00250	4.95	16.5
AR4	25	41	14.8	0.00183	4.1	10.7
AR40	63	26	16.4	0.00106	2.3	13.7
AR60	18	66	30.85	0.00522	10.6	20.25
ATU10	47	17	12.1	0	0	12.1
ATU35	23	46	22.8	0.00244	4.9	17.8
BENPAL	11	59	24.9	0.00299	6.1	18.8
BENTER	13	56	28.2	0.00490	10	18.2
BTUT	14	58	21.8	0.00390	8.9	12.9
M4	0	87	66.4	0.01389	27.9	38.5
M5	28	69	30.76	0.00445	8.999	21.76
Nav9	12	61	63.6	0.00719	14.5	49.1
Nav12	3	64	55.2	0.00807	16.3	38.9

La caolinita posee una superficie específica baja según Rouquerol, et al. (1999), en torno a 17 m²/g, aunque existe cierta variación en función de las impurezas que presente el caolín de partida. Murray (2007) propone valores de superficie BET para la caolinita ligeramente más bajos, entre 8 y 15 m²/g. Los datos obtenidos en el presente estudio se ajustan más a los propuestos por Murray (2007), y son coherentes con los publicados anteriormente por Belver, (2004) sobre este mismo material, la caolinita del yacimiento de Tamame de Sayago, con valores de 18.2 m²/g.

Los datos obtenidos de los caolines (AB25, AB45 y ATU-10), son similares a los obtenidos por Castellano et al. (2010) al estudiar cuatro caolines comerciales, ya que obtienen valores entre (8.9 y 23.4 m²/g).

La superficie específica de las esmectitas es más compleja ya que este material puede tener un amplio rango de valores dependiendo de su tamaño, cristalinidad, catión de cambio, microtextura, ect... Por ejemplo, según Rouquerol et al., (1999), la superficie BET de las montmorillonitas es de 30 m²/g aproximadamente, mientras que las saponitas pueden llegar a tener 300 m²/g. Murray (2007) propone valores de superficie BET para las montmorillonitas cálcicas entre 50 y 80 m²/g, mientras que las montmorillonitas sódicas oscilan entre 150 y 200 m²/g. De Santiago (1999) calculó un valor de 392 m²/g de superficie específica para las estevensitas rosas de la cuenca del Tajo, esta elevada superficie está relacionada con la presencia de una importante microporosidad textural y el muy pequeño tamaño de partícula con gran delaminación que permite una gran accesibilidad de las moléculas del adsorbente al espaciado interlamilar de la esmectita. Por el contrario, es decir, con un valor

extraordinariamente bajo, ha sido citada la beidellita de Benávila estudiada por Dias et al., (2004), la cual tiene una superficie BET de $6 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos mismo autores justifican este valor tan bajo como consecuencia de un elevado tamaño de partícula que origina una pequeña superficie externa y dificulta la accesibilidad del N_2 al espacio interláminar (microporosidad).

Nagy y Kónya, (2006), relacionan los valores bajos de la superficie específica y capacidad de cambio con las bentonitas originadas por alteración, mientras que las bentonitas sedimentarias, según estos autores, tienen los valores propios de este tipo de materiales ($90 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$ y $38 - 48 \text{ meq}/100\text{g}$).

Suárez, et al., (1995) al caracterizar por primera vez la montmorillonita de Tamame de Sayago describieron la isoterma como de tipo II con un ciclo de histéresis del tipo H3, (al igual que la obtenidas en el presente estudio) y calcularon una superficie BET de $42 \text{ m}^2/\text{g}$, de los cuales $23.5 \text{ m}^2/\text{g}$ corresponden a superficie externa y los otros $22.5 \text{ m}^2/\text{g}$ a la microporosidad. Estos valores están dentro del rango de los obtenidos en este estudio.

En la Fig.10.12 están proyectados los valores de la superficie específica frente a los porcentajes de esmectitas de las muestras. Se han resaltado en color verde las muestras procedentes de filones hidrotermales y zonas próximas. Las muestras procedentes de filones se separan de la línea de tendencia definida por el resto de muestras, a excepción de la muestra M5 que se ajusta bastante a esta recta por ser la muestra más alejada de los filones.

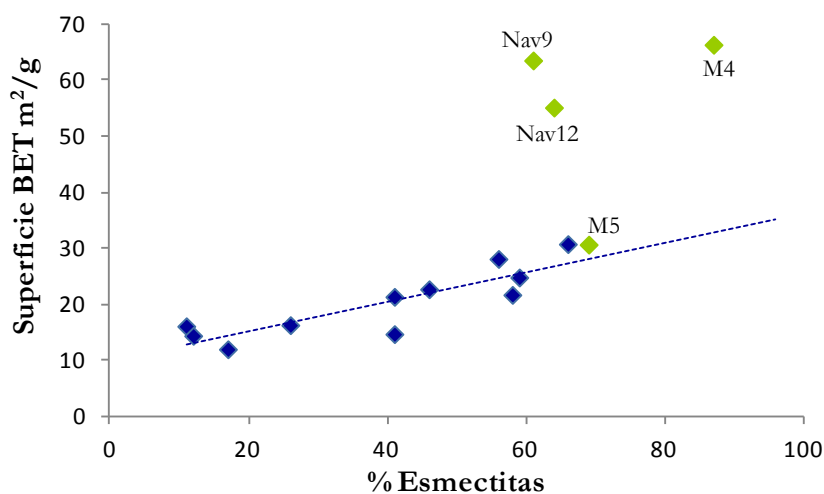


Fig.10.12 Superficie BET frente a contenido en esmectita de las muestras estudiadas. En verde muestras procedentes de filones hidrotermales y proximidades. En azul resto de las muestras estudiadas.

Por tanto, se puede concluir que las esmectitas del yacimiento tienen una moderada capacidad de adsorción-desorción, debido posiblemente a su elevada cristalinidad y que las muestras procedentes de filones hidrotermales tienen comportamientos de adsorción diferente a los de las muestras alteradas, probablemente debido a la microporosidad textural.

El análisis de mesoporosidad se ha realizado siguiendo el método BJH (Barrett et al. 1966). Este análisis debe ser tomado con cierta cautela ya que el método BJH se debe aplicar preferentemente a isotermas de tipo IV que son las que se obtienen a partir de sólidos que

tienen mesoporos. No obstante el estudio comparativo de las muestras permite realizar las siguientes observaciones.

Los mesoporos tienen un tamaño comprendido entre 2 y 50 nm según IUPAC. En las Fig.X.19 y Fig.X.20 se muestran los gráficos de distribución de la mesoporosidad de 4 muestras representativas de caolín (AB25), bentonita (BENPAL), composición intermedia (AR35) y filón de origen hidrotermal (Nav12), respectivamente, en ellos se puede comprobar la distribución de poros en un amplio rango de diámetros equivalentes, siendo especialmente abundantes los microporos de ~ 12 y 28 \AA de diámetro equivalente. La diferencia en la microtextura de estas muestras es responsable de la existencia de una mayor mesoporosidad de pequeño tamaño ya que la muestra Nav12 presenta un volumen mucho más alto de N_2 adsorbido en el intervalo entre ~ 10 y 12 \AA . Además se puede observar como a medida que aumenta el contenido en esmectita aumenta la cantidad de mesoporos. Teniendo en cuenta que las diferencias en mesoporosidad son texturales, el hecho de que la mesoporosidad esté relacionada con el contenido de esmectita se debe a que cuanto mayor es el contenido de este mineral son más abundantes los agregados que aportan mesoporosidad, es decir los agregados de partículas tipo corn-flakes, (como los mostrados en las figuras 7.15b y 7.18b del capítulo de MEB).

Las Fig.10.13 y Fig.10.14 muestran la distribución de poros en un amplio rango de diámetros equivalentes, siendo especialmente abundantes los microporos de ~ 12 y 28 \AA de diámetro equivalente.

Al comparar las imágenes de estas figuras (Fig.10.13 y 10.14) se puede observar que la distribución de la mesoporosidad de los productos comerciales y el filón son muy diferentes, en general, los filones presentan propiedades de superficie diferentes que el resto de las muestras. Esto se debe a que las propiedades de superficie, tanto la superficie internas, como la externa y el volumen de microporos varían al modificar la textura de la muestra como han comprobado recientemente Suárez and García-Romero (2012).

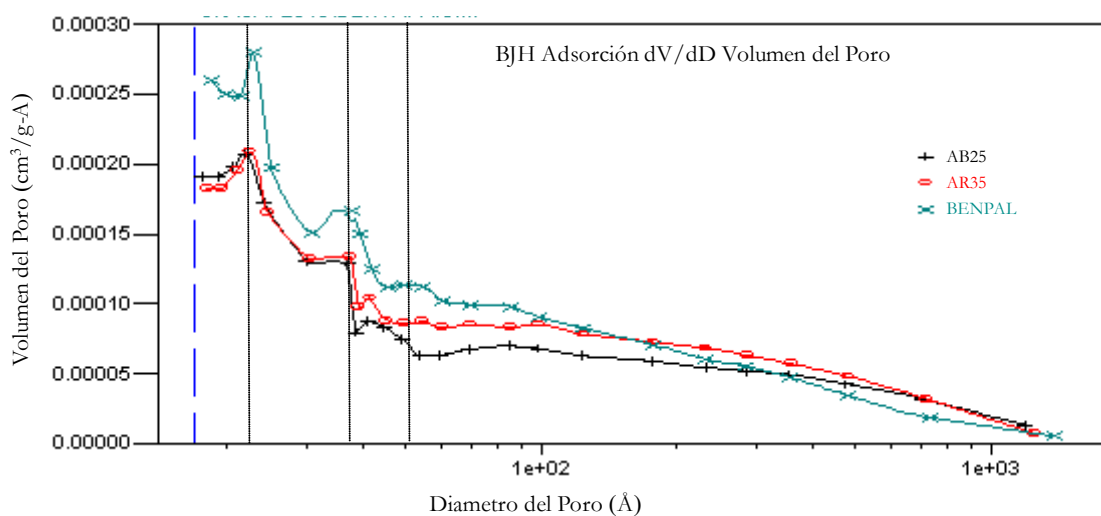


Fig.10.13 Distribución de la mesoporosidad según método BJH de las muestras AB25, AR35 y BENPAL.

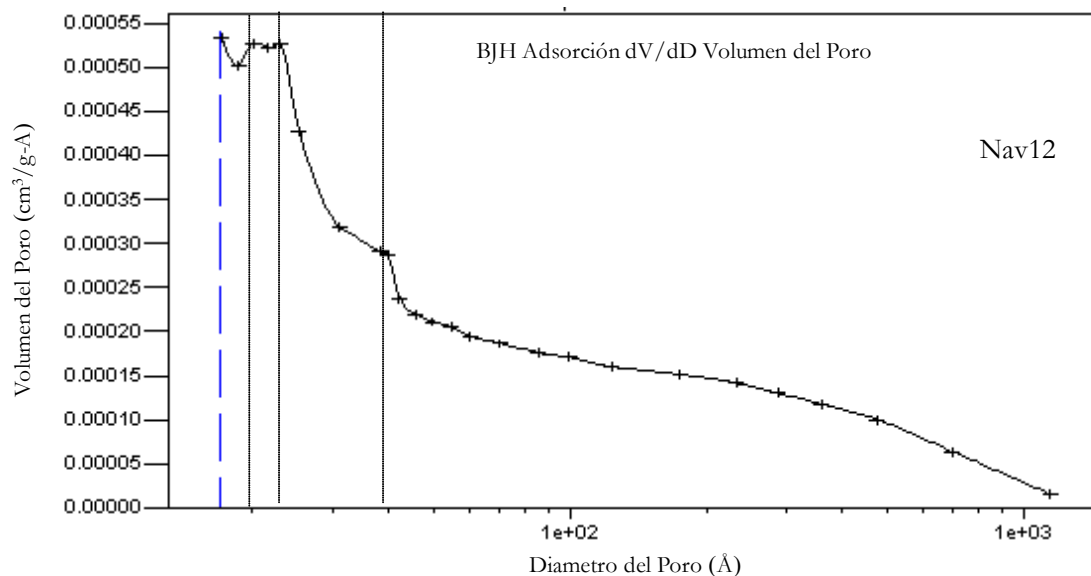


Fig.10.14 Distribución de la mesoporosidad según método BJH de la muestra Nav12 procedente de un filón hidrotermal.

10.1.3 DENSIDAD DE CARGA ELÉCTRICA EN SUPERFICIE.

A partir de los datos de capacidad de cambio catiónico y de superficie específica se puede calcular la cantidad de carga eléctrica correspondiente a una unidad de superficie, lo que se conoce como densidad de carga eléctrica en superficie “ σ ”, mediante la siguiente fórmula: $\sigma = CCC/S_{BET}$, donde CCC es la capacidad de cambio catiónico medida en Coulombios/g (teniendo en cuenta que 1 meq = 96.5 Coulombios) y S_{BET} la superficie específica calculada mediante el método BET en m^2/g .

Los resultados de densidad de carga eléctrica en superficie se recogen en la Tabla.10.6

La densidad de carga eléctrica en superficie es una característica muy variable dentro de las arcillas ya que depende de dos propiedades que también lo son, pero a su vez se puede considerar como un índice de la aplicabilidad de las bentonitas ya que para valores altos significa que las bentonitas sirve preferentemente para aplicaciones como filtros o decolorantes (vinos, aceites, etc...), mientras que si los valores son bajos tienen utilidad en el sector de los absorbentes. Los resultados de este estudio varían entre 0.68 y 2.63 coulombios/ m^2 . Teniendo en cuenta los datos obtenidos por Suárez et al., (1995) para la montmorillonita del yacimiento, se puede calcular la densidad de carga eléctrica en superficie dando un valor de 2.55 C/ m^2 , resultado coherente con los aquí obtenidos.

Algunos valores extremos de este parámetro son el obtenido por De Santiago, (1999) para las arcillas rosas de la cuenca del Tajo con un valor de 0.057 C/ m^2 , o el calculado a partir de los datos de Marques Dias (1998) para la bentonita de Benavila que es de 4 C/ m^2 .

Tabla.10.6 Valores de la capacidad de cambio de cationes expresados en coulombios por gramo de muestra seca: (C.C.C.), superficie específica expresados en m² por gramo de muestra seca : S_{BET} y densidad de carga eléctrica en superficie expresados en Coulombios por m²: σ .

Muestra	C.C.C.	S_{BET}	σ
AB25	11.03	16.2	0.68
AB45	15.52	14.5	1.07
AR35	35.68	21.45	1.66
AR4	38.88	14.8	2.63
AR40	25.92	16.4	1.58
AR60	51.87	30.85	1.68
ATU10	13.20	12.1	1.09
ATU35	44.74	22.8	1.96
BENPAL	47.80	24.9	1.92
BENTER	45.78	28.2	1.62
BTUT	45.75	21.8	2.10

Teniendo en cuenta estos resultados y como ya habían indicado anteriormente Suárez et al., (1995), estos materiales podrían ser utilizados como decoloración y clarificantes (de vinos, aceites, zumos...).

10.1.4 ÍNDICE DE ABSORCIÓN DE AZUL DE METILENO (IAM).

El índice de azul de metileno está relacionado con la CCC y en el caso de la caolinita también con superficie específica. En el caso de la esmectita esta última relación no es tan clara. Tiene mejor correlación con las propiedades cerámicas de moldeo que con la superficie específica (Norma internacional ASTM, C837-09).

Los valores del índice de azul de metileno de las muestras estudiadas se muestran en la Tabla.10.7, la primera columna corresponde a la cantidad de disolución de azul de metileno añadida a los 2 g de muestra expresada en ml según norma, y la segunda corresponde al IAM expresado en miliequivalentes de azul de metileno adsorbido por cada 100 g de arcilla seca. Como la técnica es subjetiva no siempre es fácil dar un valor exacto de adsorción de azul de metileno por eso hay dos valores, el valor real posiblemente esté entre ambos.

Tabla.10.7 Valores de la adsorción de azul de metileno (AAM) e índice de azul de metileno (IAM).

Muestra	AAM ml/2g	IAM meq/100g
AB45	19-20	9.5-10.0
AR40	49-50	24.5-25.0
AR35	73-74	36.5-37.0
AR60	142-143	71.0-71.5

El estudio estadístico de los valores medios del IAM y el resto de las propiedades absorbentes estudiadas permite comprobar cómo este índice está asociado a las esmectitas, concretamente a la interlámina de estos minerales ya que la correlación más elevada corresponde a la superficie de microporo y al volumen del microporo, estrechamente relacionados con la interlámina. En la Fig.10.15 se puede observar una matriz de correlación de las diferentes propiedades de absorción.

En esta matriz (Fig. 10.15) únicamente están resaltadas las correlaciones entre el IMA y el resto de propiedades absorbentes ya que las correlaciones del resto de las propiedades se encuentran con mayor precisión en la Fig. 10.16 ya que se han tenido en cuenta mayor número de muestras. De estas figuras hay que destacar la elevada correlación entre el IMA, la C.C.C. y la microporosidad de las muestras, dato que está justificado ya que la microporosidad de estas muestras está asociada a la interlámina de las esmectitas.

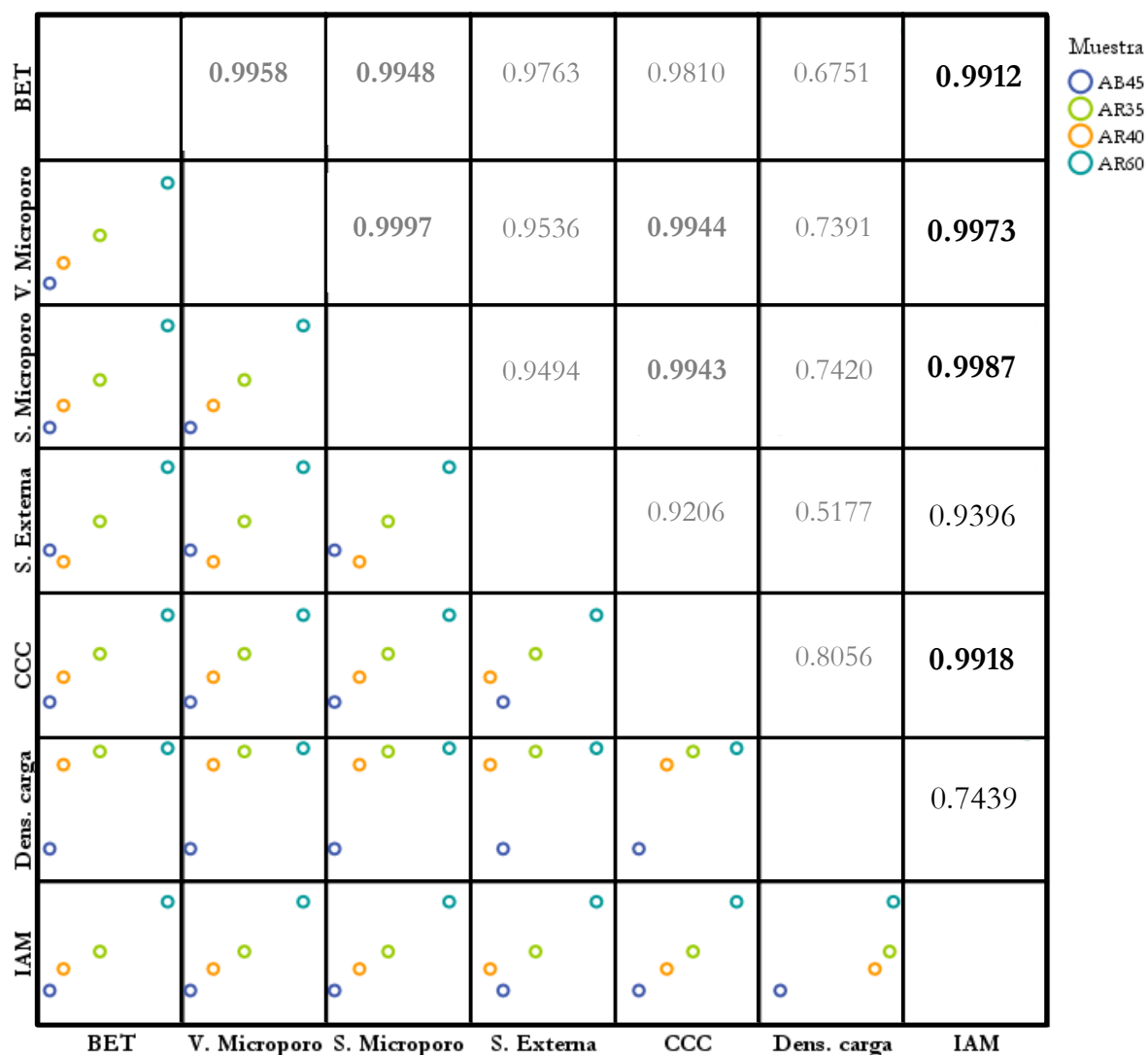


Fig.10.15 Matriz de correlación de las propiedades absorbentes, en la diagonal superior están los coeficientes de correlación y en la diagonal inferior la representación gráfica.

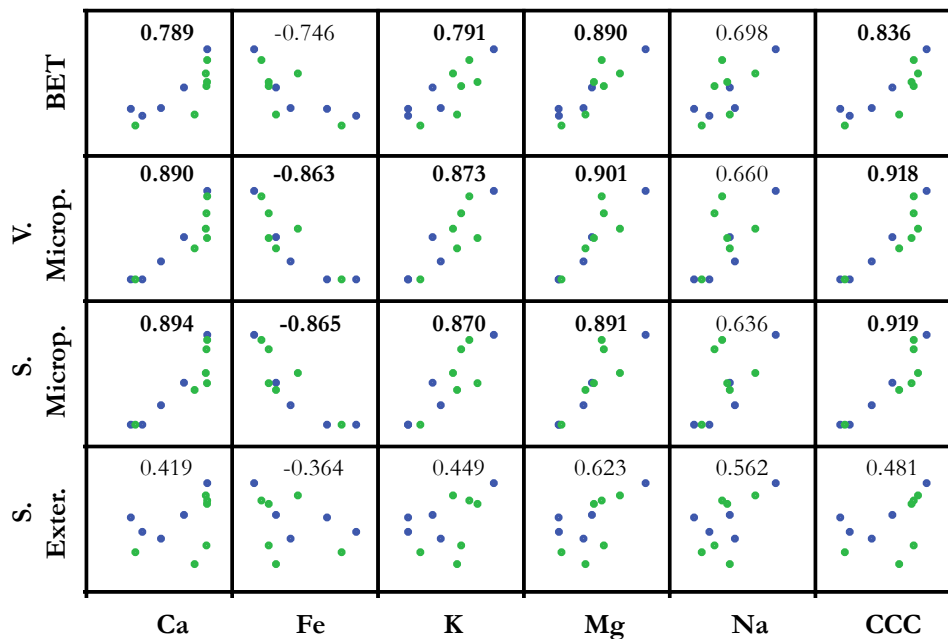


Fig.10.16 Gráficos y coeficientes de correlación de los cationes de cambio, capacidad de cambio catiónico y adsorción-desorción de N₂. Las proyecciones de color verde corresponden a productos que han pasado por planta mientras que las muestras marcadas en azul no han pasado por la planta de tratamiento.

10.2 PROPIEDADES CERÁMICAS

10.2.1 CONTRACCIÓN LINEAL

El estudio de la contracción lineal se ha realizado mediante dos técnicas:

- Elaboración de cilindros de 15 cm de largo y 0.5 cm de diámetro,
- Elaboración de probetas prensadas realizadas en un molde de 4 cm de diámetro ejerciendo una presión de 80 bares durante aproximadamente 4 segundos.

10.2.1.1 Contracción Lineal De Los Cilindros

La contracción lineal de los cilindros se ha medido tanto en seco a 100°C como en cocido a 550° y 1000 °C. Se elaboraron un total de 16 cilindros de las dimensiones anteriormente mencionadas, 4 de cada uno de los productos comerciales estudiados. En todos se midió la contracción lineal en seco y posteriormente la mitad (2 de cada producto) se cocieron a 550 ° y la otra mitad a 1000 °C.

Contracción lineal en seco

Tras pasar 24 horas en la estufa a 100°C se midió de nuevo la longitud de los 16 cilindros para calcular la contracción lineal en seco que había experimentado. Todos los datos y los resultados de los cálculos se muestran en la Tabla.10.8.

Se puede observar cómo el aumento de esmectita en los productos comerciales hace aumentar la contracción lineal, lo que puede suponer un inconveniente para la industria cerámica. La contracción lineal en seco para la caolinita es de aproximadamente entre el 3 y el 10 %, mientras que para las esmectitas es mayor, entre 12 y 23 %. Los resultados de las CLS de los productos comerciales son coherentes con las estimaciones de White (1947).

Tabla.10.8 Longitud inicial (L_{ini}), longitud en seco de los cilindros (L_{seco}), contracción lineal en seco de cada uno de los cilindros (CLS) y media para cada producto comercial.

	AB45				AR40				AR35				AR60			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
L_{INI}	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
L_{SECO}	14.4	14.4	14.4	14.4	13.9	14.0	14.0	14.1	13.7	13.7	13.8	13.6	13.3	13.2	13.4	13.3
CLS	4.2	4.2	4.2	4.2	7.9	7.1	7.1	6.4	9.5	9.5	8.7	10.3	12.8	13.6	11.9	12.8
CLS \bar{x}	4.2%				7.1%				9.5%				12.8%			

Contracción lineal en cocido

La contracción lineal en cocido de los cilindros se ha medido a dos temperaturas diferentes, una a 550°C y otra a 1000°C. Se han cocido dos cilindros de cada producto comercial a cada temperatura y los datos obtenidos se relacionan en la Tabla.10.9 junto con las contracciones lineales y las medias.

Las temperaturas se han seleccionado de acuerdo a los procesos esperables: transformación de caolinita a metacaolinita a temperatura media y deshidroxilación completa de caolinitas y esmectitas a temperatura alta. De estos resultados cabe destacar la ausencia de contracción lineal a 550 °C a excepción de la muestra con mayor contenido en esmectita, AR60, que presenta una contracción de 0.8% relacionada con el mayor contenido en esmectitas de la muestra. Los valores de CLC a 1000°C son aceptables dentro de la industria cerámica ya que están por debajo del 2 % que, Iglesias (2010), supone un límite para su aplicabilidad.

Tabla.10.9 Longitud en seco (L_{SECO}), longitud en cocido a 550°C (L_{COC550°), en cocido a 1000°C ($L_{COC1000^\circ}$) de los cilindros, contracción lineal en cocido a ambas temperaturas (CLC 550° y 1000°) de cada uno de los cilindros y la media para cada producto comercial.

	AB45				AR40				AR35				AR60			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
L_{SECO}	14.4	14.4	14.4	14.4	13.9	14.0	14.0	14.1	13.7	13.7	13.8	13.6	13.3	13.2	13.4	13.3
L_{COC550°	-	-	14.4	14.4	-	14.0	-	14.1	-	-	13.8	13.6	-	-	13.3	13.2
CLC 550°	-	-	0	0	-	0	-	0	-	-	0	0	-	-	0.8	0.8
CLC 550° \bar{X}	0%				0%				0%				0.8%			
$L_{COC1000^\circ}$	14.2	14.2	-	-	13.7	-	13.8	-	13.5	13.5	-	-	12.9	12.9	-	-
CLC 1000°	1.4	1.4	-	-	1.5	-	1.5	-	1.5	1.5	-	-	3.1	2.3	-	-
CLC 1000° \bar{X}	1.4%				1.5%				1.5%				2.7%			

10.2.1.2 Contracción Lineal De Las Probetas

Para el estudio de la contracción lineal de las probetas se tiene en cuenta la variación del diámetro y del eje axial de las probetas medido en dos direcciones perpendiculares. Estas medidas se realizan tanto en seco como en cocido a 1105°C y a 1250°C.

Contracción Lineal a 1105°C

En la Tabla.X.8 se recogen las medidas del diámetro de las probetas en seco (tras 24 h a 100°C) y en cocido a 1105°C. Se toman dos medidas del diámetro en cada caso y se hace la media aritmética. En esta tabla (Tabla.10.10) se encuentra también calculada la contracción lineal experimentada por el diámetro de las probetas a esta temperatura.

Tabla.10.10 Valores del diámetro de las probetas en seco y cocido a 1105°C (expresado en mm) y cálculo de la contracción lineal (diametral) de las mismas a 1105°C.

Muestra	Diámetro en Crudo			Diámetro en Cocido a 1105°C			CL a 1105°C
	Medida 1	Medida 2	Media	Medida 1	Medida 2	Media	
AB45	40.20	40.20	40.20	38.92	38.87	38.90	3,36%
AR40	40.05	40.06	40.06	38.22	38.21	38.22	4,81%
AR35	39.99	40.01	40.00	38.23	38.25	38.24	4,60%
AR60	40.00	40.00	40.00	37.33	37.37	37.35	7,10%

La contracción lineal de la muestra con mayor porcentaje de caolín es la más baja: 3.36 %, mientras que, como era esperable, el valor más alto corresponde al producto comercial con mayor contenido en esmectitas, el AR60. Si en vez de tener en cuenta el diámetro de la probeta, comprobamos la variación del eje axial (altura) se obtienen valores más elevados como puede comprobarse en la Tabla.10.11. Esta diferencia de contracción en la misma probeta se debe a la orientación de las partículas, es decir, al ejercer la presión para hacer la probeta las arcillas se reorientan perpendicularmente a la dirección de la presión, de forma que posicionan su eje c cristalográfico paralelo al eje axial de la probeta.

Tabla.10.11 Valores del eje axial de las probetas en seco y cocido a 1105°C (en mm) y cálculo de la contracción lineal (axial) de las mismas a 1105°C.

Muestra	Altura en Crudo			Altura en Cocido a 1105°C			CL a 1105°C
	Medida 1	Medida 2	Media	Medida 1	Medida 2	Media	
AB45	7.71	7.68	7.70	7.20	7.41	7.31	5.34%
AR40	7.27	7.28	7.28	6.73	6.66	6.70	8.66%
AR35	6.66	6.67	6.67	6.20	6.08	6.14	8.55%
AR60	7.77	7.77	7.77	5.92	5.98	5.95	30.59%

Al perder toda el agua absorbida en la interlámina de las esmectitas, la dirección en que más se contraen es en el eje c, ya que las esmectitas que colapsan el espaciado basal (001) pasa de 14 Å a 10 Å lo que supone una contracción del 38.6 %. Esta deshidratación concluye, como se ha visto en los análisis térmicos a ~200 °C, dependiendo del catión de cambio de las esmectitas. La caolinita entre los 440 y 660° se deshidroxila, mientras que la esmectita lo hace a los 700°C. Murray (2007) estima que entre los 1000° y los 1100 °C se produce la transformación a mullita. Este cambio no se ha producido en la cocción de los cilindros ya que la temperatura máxima a la que se les sometió fue de 1000°C.

Contracción Lineal a 1250°C

En la Tabla.10.12 se muestran las medidas del diámetro de las probetas en seco (tras 24 h a 100°C) y en cocido a 1250°C. Se toman dos medidas del diámetro en cada caso y se

calculó la media aritmética. También se muestra en esta tabla el resultado del cálculo de la contracción lineal de las probetas en esta dirección.

Tabla.10.12 Valores del diámetro (mm) de las probetas en seco y cocido a 1250°C y el cálculo de la contracción lineal (diametral) de las mismas a 1250°C.

Muestra	Diámetro en Crudo			Diámetro en Cocido a 1250°C			CL a 1250°C
	Medida 1	Medida 2	Media	Medida 1	Medida 2	Media	
AB45	40.20	40.22	40.21	36.70	36.72	36.71	9.53%
AR40	40.03	40.02	40.03	36.80	36.82	36.81	8.73%
AR35	40.00	40.00	40.00	38.60	38.59	38.60	3.64%
AR60	39.93	39.95	39.94	41.42	41.29	41.36	-3.42%

Las medidas del eje axial en dos direcciones perpendiculares de las probetas secas y posteriormente cocidas a 1250 °C, la media de los datos anteriormente citados así como los resultados del cálculo de la CL en esta dirección se muestra en la tabla (Tabla.10.13).

Tabla.10.13 Valores del eje axial (mm) de las probetas en seco y cocido a 1250 °C y cálculo de la contracción lineal (axial) de las mismas a 1250 °C. * La probeta se rompió durante el proceso no pudiendo realizarse las medidas.

Muestra	Altura en Crudo			Altura en Cocido a 1250°C			CL a 1250°C
	Medida 1	Medida 2	Media	Medida 1	Medida 2	Media	
AB45	7.40	7.90	7.65	6.99	7.02	7.01	9.21
AR40	7.11	7.15	7.13	*	*	-	-
AR35	6.62	6.59	6.61	6.76	7.10	6.93	-4.69
AR60	7.08	7.09	7.09	*	*	-	-

Las probetas de los productos comerciales AR40 y AR60 se fragmentaron (las fracturas siguen planos alabeados subparalelos a la base de la probeta, es decir perpendiculares a la dirección en la que se ejerció la presión para compactar la probeta). La probeta de la muestra AR35 tiene una contracción lineal negativa, es decir, ha sufrido una dilatación. Tanto la fracturación como la dilatación de las probetas se puede deber a que las probetas contenían algo de humedad cuando se introdujeron en el horno y la rampa de calentamiento del mismo fue demasiado rápida, y, por tanto, la expulsión del agua, lo que originó la rotura en planos de debilidad en unos casos y en otro la formación de burbujas en el interior de la probeta.

De estos datos llama la atención que la contracción lineal a 1250 °C disminuye con el contenido en esmectita, al contrario que ocurría cuando la cocción se producía a 1105 °C. Esto se justifica también por la humedad, es decir, si las muestras se han rehidratado antes de meterlas en el horno es lógico pensar que el agua que han absorbido depende de la cantidad de esmectitas que tengan, ya que es el mineral más absorbente. Así, si han absorbido más agua aunque no se hayan roto (en la dirección axial) es posible que presenten alguna burbuja que enmascare la contracción.

10.2.2 CONTRACCIÓN VOLUMÉTRICA

Se ha estudiado la contracción volumétrica sólo a 1105 °C. No se ha calculado este parámetro a 1250 °C ya que, como se ha visto anteriormente, la rehidratación de las muestras origina problemas con las medidas diametrales y axiales.

En la tabla.10.14 se muestran los datos del volumen de las probetas crudas, cocidas a 1105 °C y los resultados del cálculo de la contracción volumétrica experimentada.

Al igual que ocurría con la contracción lineal de estas probetas, la contracción es mayor en la muestra bentonítica, la menor la presenta la caolinítica y los productos que corresponden a mezclas están muy próximos con contracciones intermedias.

Tabla.10.14 Volumen de las probetas en seco, cocido a 1105°C y contracción volumétrica experimentada. Los volúmenes están expresados en cm³.

Muestra	Vol. Seco	Vol. Cocido	C.V.
AB45	9.77	8.81	10.86%
AR40	9.17	7.68	19.38%
AR35	8.38	7.05	18.77%
AR60	9.76	6.52	49.78%

10.2.3 PÉRDIDA DE PESO POR SECADO Y COCCIÓN

La pérdida de peso por cocción es una propiedad muy importante para la industria cerámica ya que está asociada con el coste energético de la cocción, cuanto más diferencia haya mayor es el coste energético y por tanto económico del proceso.

Las pérdidas de peso por secado y cocción a 550° y 1000 °C de los cilindros se muestran en la Tabla.10.15. Se puede observar cómo la pérdida de peso por secado es bastante elevada. Como se podrá comprobar más adelante, estos porcentajes de peso (de agua) que se han perdido, corresponden en todos los caso a valores entre el límite líquido y el límite plástico, como es lógico, ya que se requiere que los materiales tengan alta plasticidad para conseguir moldear cilindros de las dimensiones especificadas sin que se rompan y se pueden manejar con facilidad para pesar.

También se puede comprobar en esta tabla cómo la pérdida de peso por secado aumenta cuando hay más esmectitas, sin embargo la pérdida de peso por cocción, tanto a 550° como a 1000 °C disminuye cuando aumenta el porcentaje de esmectitas. Esto se justifica porque los materiales con mayor porcentaje de esmectitas absorben mayor cantidad de agua de plasticidad que las materiales más caoliníticos y por eso tiene mayor PPS, mientras que cuando se produce la deshidroxilación de los materiales, la caolinita pierde más cantidad de agua que la esmectita. Según las fórmulas teóricas de estos dos minerales, la caolinita tiene 13.96 % de H₂O, mientras que las esmectitas tienen un 5 %, según Murray (2007).

Tabla.10.15 Peso de los cilindros en verde, en seco (a 100 °C), cocidos a 550° y a 1000 °C, pérdida de peso por secado (PPS 100 °C), pérdida de peso por cocción a 550° y a 1000 °C (PPC 550 °C y PPC 1000 °C) y la media de las pérdidas de peso de cada producto comercial. Los pesos están expresados en gramos y las pérdidas en porcentajes.

Muestra		Peso verde	Peso seco	PPS 100°	\bar{X} PPS	Peso 550°	PPC 550°	\bar{X} PPC	Peso 1000°	PPC 1000°	\bar{X} PPC
AB45	I	6.65	4.85	37.1	37.2	-	-	10.8	4.25	12.4	12.4
	II	6.62	4.81	37.6		-	-		4.21	12.5	
	III	6.72	4.94	36.0		4.41	10.7		-	-	
	IV	7.29	5.29	37.8		4.72	10.8		-	-	
AR40	I	7.06	4.80	47.1	44.0	-	-	8.92	4.29	10.6	10.6
	II	5.40	3.69	36.6		3.36	8.9		-	-	
	III	7.46	5.08	46.9		-	-		4.54	10.6	
	IV	6.71	4.61	45.6		4.20	8.9		-	-	
AR35	I	8.86	5.90	50.2	50.5	-	-	7.17	5.34	9.5	9.5
	II	10.62	7.02	51.3		-	-		6.36	9.4	
	III	7.73	5.15	50.1		4.78	7.18		-	-	
	IV	10.50	6.98	50.4		6.48	7.16		-	-	
AR60	I	8.31	5.07	63.9	63.8	-	-	5.93	4.63	8.7	8.6
	II	7.50	4.46	68.2		-	-		4.08	8.5	
	III	5.79	3.56	62.6		3.35	5.90		-	-	
	IV	5.38	3.35	60.6		3.15	5.97		-	-	

En la Tabla.10.16 se relacionan las PPC de las probetas de productos comerciales a temperaturas de cocción de 1105 °C y 1250 °C.

En la Tabla.10.16 se puede comprobar que no hay gran diferencia entre las pérdidas de peso a 1105° y a 1250 °C, ya que los minerales en ambos casos se encuentran deshidratados. En la AR60 es en la que más diferencia debido probablemente a error experimental ya que la probeta cocida a 1250 °C se rompió.

Tabla.10.16 Peso de las probetas secas y cocidas a 1105 y 1250 °C, y las cálculos de las pérdidas de peso por cocción en ambos casos.

Muestra	Peso seco	Peso 1105°C	PPC 1105°C	Peso seco	Peso 1250°C	PPC a 1250°C
AB45	18.00	15.75	12.55%	18.41	16.10	12.55%
AR40	18.25	16.17	11.41%	17.81	15.78	11.42%
AR35	15.99	14.29	10.61%	15.80	14.14	10.53%
AR60	15.95	14.14	11.36%	16.76	14.82	11.58%

10.2.4 PESO ESPECÍFICO

El peso específico corresponde a la densidad relativa determinada siguiendo la norma UNE 103-302/94, tal como se indica en el capítulo de metodología.

El peso específico de los productos comerciales se muestra en la tabla siguiente (Tabla.10.17). Es un parámetro adimensional ya que es una relación entre la densidad de la muestra exenta de poros a una temperatura, y la masa del mismo volumen de agua destilada exenta de aire a la misma temperatura.

Los resultados obtenidos son coherentes teniendo en cuenta la densidad de los minerales que los componen, ya que, la densidad media de la caolinita es de 2.6 g/cm^3 , y la de la esmectita de 2.35 g/cm^3 . De forma que la muestra más caolinítica, AB45, tiene un valor muy próximo a la densidad de la caolinita, y la muestra más bentonítica, AR60, más bajo.

Tabla.10.17 Peso específico.

Muestra	Peso específico
AB45	2.545
AR35	2.342
AR40	2.438
AR60	2.144

10.2.5 PLASTICIDAD

La plasticidad es una propiedad importante y característica de las arcillas, gracias a la cual son moldeables al mezclarlas con agua, es la propiedad en la que se basa la industria cerámica. La plasticidad depende principalmente de la mineralogía y de la granulometría, aunque en el caso de este estudio, como los productos comerciales estudiados están *cortados* en planta a $45 \mu\text{m}$ este factor afectará en menor medida, dependiendo principalmente de la mineralogía como se verá más adelante.

El método más empleado para medir la plasticidad es la determinación de los límites de Atterberg: límite líquido (humedad relativa en el momento de transición del comportamiento de líquido a plástico), límite plástico (humedad relativa en el momento de transición del comportamiento de plástico a semisólido). A partir de estos dos límites se calcula el índice de plasticidad que no es más que la diferencia entre ambos, cuanto más elevado sea este índice mayor plasticidad tendrá el material estudiado.

En la Tabla.10.18 se recogen los resultados del ensayo de plasticidad realizado por el método de Casagrande siguiendo las normas UNE 103-103/94 y 103-104/94.

Tabla.10.18 Límites de Atterberg e índice de plasticidad.

Muestra	L. Líquido	L. Plástico	I. Plasticidad
AB45	42	33	9
AR40	52	34	18
AR35	56	36	20
AR60	82	36	46

Si comparamos estos valores con los resultados del estudio de muestras con diferentes proporciones de caolinita-esmectita de Schmitz et al., (2004) (Tabla.10.19), podemos comprobar que en el caso del caolín, el límite líquido coincide con los resultados pero que a medida que aumenta el porcentaje de esmectitas, las muestras del yacimiento son menos plásticas que las que están reflejadas en esta tabla.

Tabla.10.19 Límite Líquido para arcillas mixtas según Schmitz et al., (2004)

% Caolinita	% Esmectita	Límite Líquido según Schmitz et al., 2004
100	0	45
95	5	72
90	10	91
80	20	108
60	40	170
40	60	228
20	80	283
0	100	339

Los datos obtenidos en este estudio se han proyectado en el Diagrama de Casagrande (Fig.10.17). En este diagrama la línea vertical distingue entre arcillas de elevada plasticidad, cuando tienen un L.L. mayor de 50 y las arcillas de media a moderada plasticidad, cuando tienen un L.L. menos de 50.

En el caso de los productos comerciales, a excepción del AB45, que es un 80% caolinita, todas los productos tienen elevada plasticidad por tener un LL > 50 y especialmente AR60 que tiene un valor muy elevado, 82.

Las muestras que quedan situadas fuera de los cuadrados propuestos por Casagrande (1932) para extrusionado (Fig.10.17), pueden resultar problemáticas al emplearlas en la industria cerámica. Si quedan proyectadas por encima del recuadro grande (IP > 30) pueden presentar una elevada contracción por su elevado índice de plasticidad, como sería el caso de la AR60. Sin embargo, si se sitúan por debajo de dicho recuadro (IP < 10), presentarán dificultades en su moldeo por falta de plasticidad, la AB45 estaría en el límite.

Las muestras que son idóneas para su uso en la industria cerámica son las dos con composiciones intermedias (AR40 y AR35), ya que ambas quedan proyectadas en el interior del cuadrado propuesto por Casagrande (1932) (Fig.10.17), el resto habría que mezclarlas bien

con desgrasantes para reducir su plasticidad (en la muestra AR60), bien con arcillas más plásticas para aumentarla (en la muestra AB45).

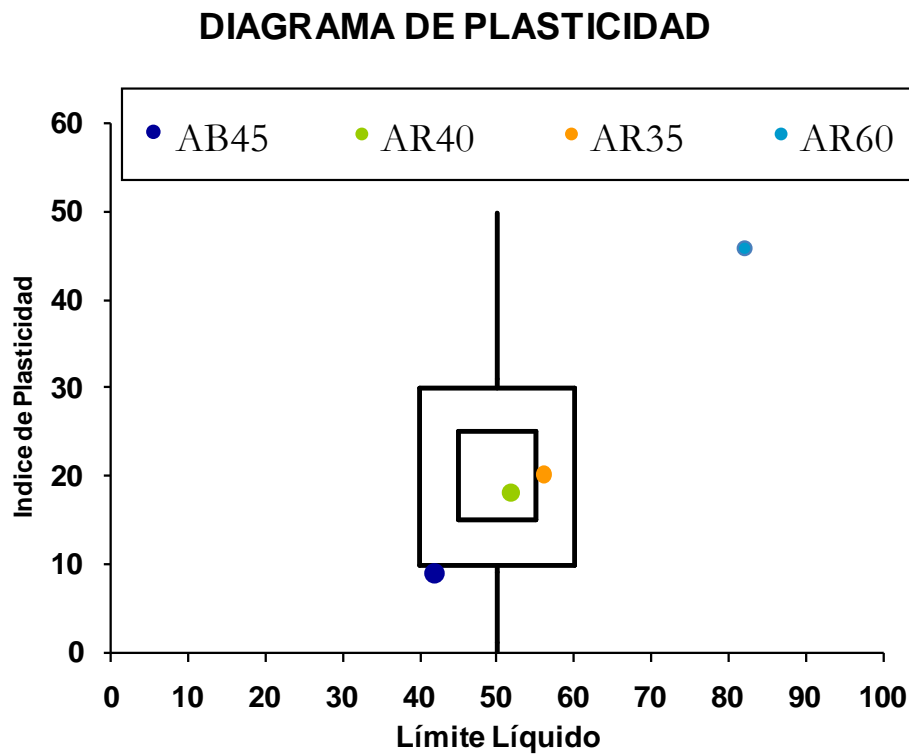


Fig.10.17 Diagrama de Casagrande. Proyección de los límites de Atterberg de las muestras AB45, AR35, AR40 y AR60.

Un resumen del estudio estadístico con las mejores correlaciones gráficas y su coeficiente de Pearson, entre los resultados de las propiedades absorbentes y cerámicas se muestra en la Fig.10.18 de la que conviene resaltar:

- la influencia de la microporosidad en las pérdidas de peso por secado.
- La variación del límite líquido en función de la naturaleza de los cationes de cambio, (como ya apuntó De Santiago, 1999) y en concreto en este estudio principalmente el Mg.
- cómo el K y Na (cationes de cambio) afectan a la contracción lineal diametral cuando se cuecen a 1105°C.
- Las buenas correlaciones obtenidas entre las distintas propiedades está relacionada con la importante diferencia de las mismas entre los dos minerales arcillosos mayoritarios ya que todas las variables seleccionadas tienen una gran relación directa con el contenido en esmectitas.

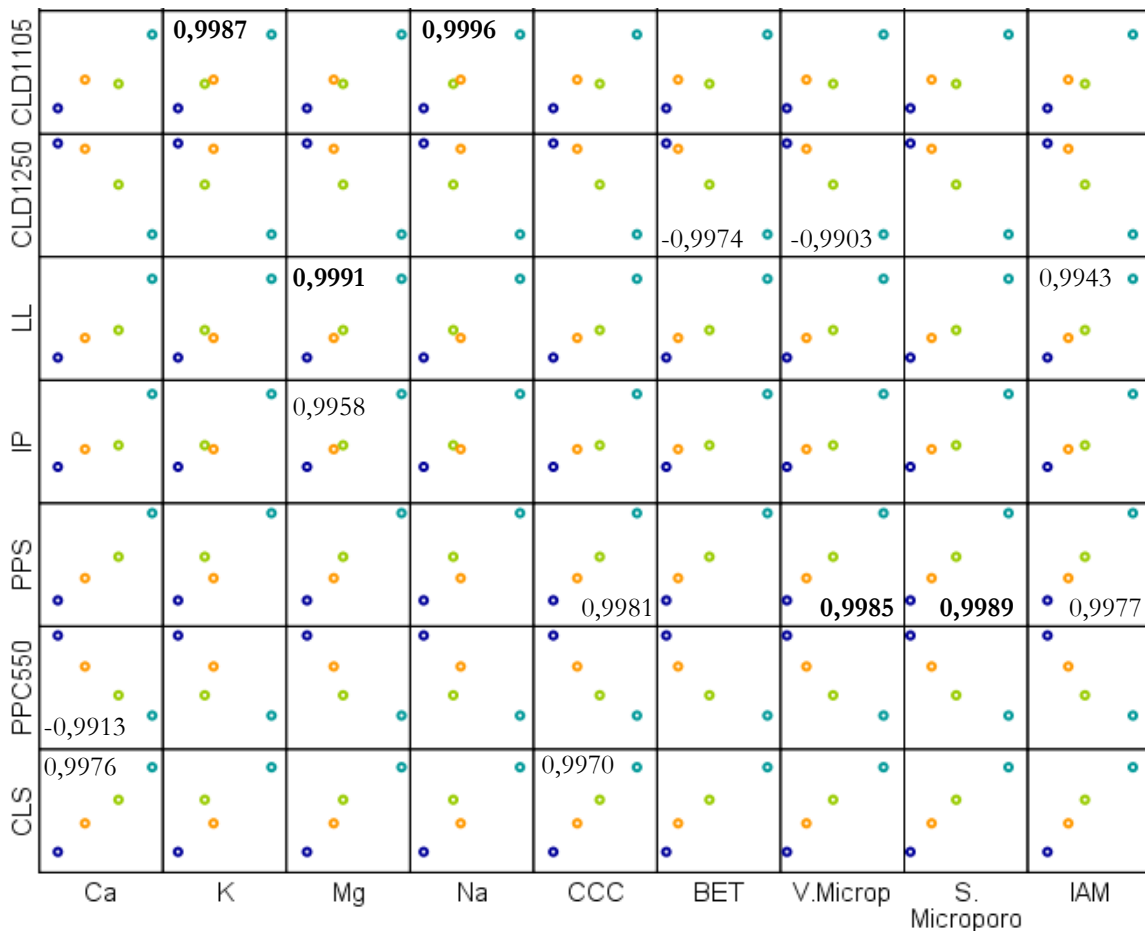


Fig.10.18 Gráficos y coeficientes de correlación >0.99 de propiedades absorbentes y cerámicas. El código de colores corresponde a: ● AB45, ● AR40, ● AR35, ● AR60.

En resumen ,

- Aprovechando la blancura y la inercia química de las caolinitas se pueden utilizar en la agricultura para proteger las frutas y hortalizas de los rayos ultravioletas mientras maduran. Además, son idóneas en jabones y detergentes para diluir el jabón y ayudar en la dispersión de los componente ácidos grasos ya que en estas utilidades se prefieren caolinitas ricas en Fe, como son las de este yacimiento.
- como ya se ha dicho anteriormente, las esmectitas del yacimiento se caracterizan por su elevada capacidad de cambio de cationes, propiedad que se valor mucho si se emplean como clarificantes y decolorantes de vinos, cervezas, zumos, detergentes... En los detergentes también se utilizan como emulsionantes y para ablandar el agua que contiene mucha cal.
- las diferentes mezclas (de caolinita y esmectita) estudiadas en este capítulo son ideales para la industria cerámica ya que aprovechan la alta refracteriedad de caolín, combinada con la plasticidad de las esmectitas y la blancura de los materiales que hacen que estos materiales tengan un mayor valor en el mercado.

10.3 COMPARACIÓN CON MUESTRAS DE PERERUELA

10.3.1 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N₂.

Se han estudiado 5 muestras de la localidad de Pereruela, 4 procedentes del granito alterado de Las Barreras y 1 correspondiente al terciario bentonítico de la localidad.

Las isothermas obtenidas de las muestras de Las Barreras son muy parecidas entre sí y a su vez a las muestras con mayores porcentajes de caolín del yacimiento de Tamame de Sayago, de tipo II con ciclo de histéresis H3, según IUPAC, una de ellas se muestra en la parte izquierda de la Fig.10.19 como representativa del resto. En la parte derecha de esta misma figura se puede observar la isoterma de adsorción-desorción de los materiales terciarios bentoníticos de la zona, es de tipo II también con ciclo de histéresis de tipo H3 (IUPAC), aunque más marcado que en las muestras de granito alterado y menos que las bentonitas de Tamame.

Las rectas BET en todos los casos tienen una correlación superior al 0.999, verificando la adecuación del método.

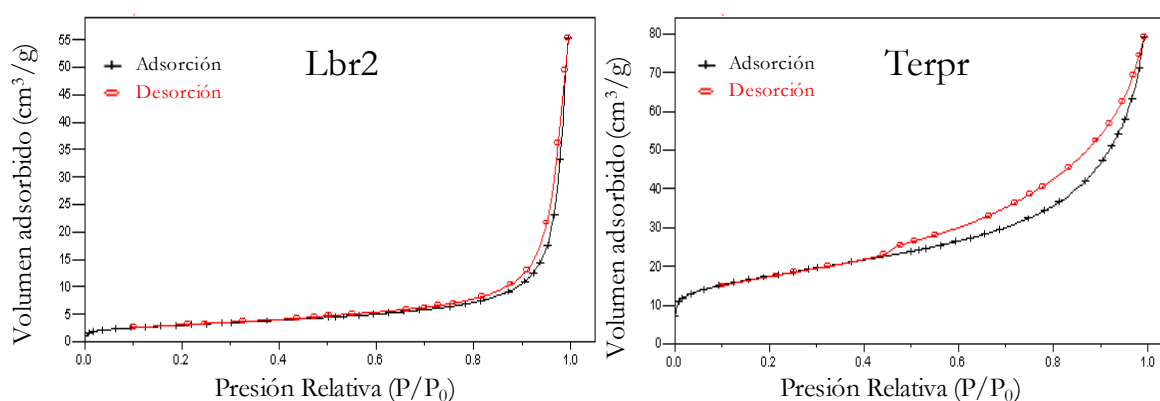


Fig.10.19 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de la localidad vecina de Pereruela: Lbr2 (izquierda) y Terpr (derecha).

Los datos de la superficie específica de todas las muestras de esta localidad analizadas se encuentran en la Tabla.10.20, junto con los resultados de microporosidad y superficie externa, obtenida de forma análoga a los de las muestras del yacimiento de Tamame de Sayago.

Los valores obtenidos de la superficie específica, volumen de microporos, superficie de microporos y superficie externa de las muestras recogida de Las Barreras son muy similares a los obtenidos en las muestras más caolínicas del yacimiento de Tamame de Sayago, en las que la superficie BET no alcanza los 20 m²/g, el volumen de los microporos es próximo a 0, y raramente supera los 0.00100 cm³/g, la superficie de microporos está próxima a 0 y en ningún caso supera el 2.5 m²/g y, por último, la superficie externa es prácticamente el total de la superficie específica. Las muestras LBr1 y 2 se similares a las muestras comerciales de caolín: AB25 y AB45, mientras que las muestras LBr3 y LBr4 tienen mayor similitud con la AR40 que corresponde a un caolín con impurezas de esmectitas (63% caolinita y 26% esmectitas).

Tabla.10.20 Parámetros deducidos por la aplicación del método BET y la curva t de Boer, en las isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Muestra	% Sm	% K	BET (m ² /g)	Vol. Microporos (cm ³ /g)	Sup. Microporos (m ² /g)	Sup. Externa (m ² /g)
LBr1	13	35	14.0	0	0	14
LBr2	10	43	11.2	0	0	11.2
LBr3	13	40	18.3	0.00105	2.2	16.1
LBr4	16	39	14.3	0.00071	1.5	12.8
Terpr	32	32	60.6	0.00480	9.8	50.8

Al comparar los materiales terciarios bentoníticos de Pereruela con las muestras de bentoníticas del yacimiento se puede observar cómo el valor de superficie específica es mucho más alto en la muestra de Pereruela. Por ejemplo BENPAL, BENTER o BTUT no alcanzan los 30 m²/g, además, si comprobamos los porcentajes de esmectitas, las tres muestras del yacimiento mencionadas tienen cerca del 60 % de esmectitas, mientras que Terpr contiene un 32 %. En el parámetro que hay más diferencia es en la superficie externa, cuyo valor más elevado es de 18.8 en el caso de las bentonitas comerciales de Tamame. Es posible que esta diferencia se deba a un menor tamaño de partícula en el caso del Terpr.

10.3.2 PROPIEDADES CERÁMICAS.

Para conseguir unos resultados comparables con los productos comerciales pasados por planta del yacimiento, se pasó por el tamiz de 400 μm una muestra procedente de Las Barreras y otra procedente de los materiales terciarios bentoníticos y se caracterizó la fracción menor de 400 μm de ambas muestras, obteniendo las siguientes propiedades cerámicas: contracción lineal en seco y en cocido a 1000 °C de un cilindro de 15 cm de largo y 0.5 cm de diámetro, así como la pérdida de peso por cocción de estos cilindro y los límites de Atterberg. En la Tabla.10.21 se recogen los resultados de estos ensayos.

Tabla.10.21 Parámetros cerámicos.

Muestra	Contracción lineal		PPC	Límites de Atterberg		
	Seco	Cocido		L.L.	L.P	I.P.
LBr	4.2%	0%	7.2%	49	36	13
Terpr	11.1%	3.8%	8%	57	31	26

La contracción lineal en seco de la muestra de Las Barreras es igual que la del caolín de Tamame, y al igual que ya se había observado al aumentar el contenido en esmectitas tanto la contracción lineal en seco como en cocido aumentan.

Con respecto a la pérdida de peso por calcinación, la muestra LBr tiene menor pérdida de peso que la Terpr porque esta última tiene mayor proporción de filosilicatos.

Propiedades Físico-Químicas y de Aplicación:
Comparación con muestras de Pereruela

Los límites de Atterberg de la muestra LBr tienen valores intermedios entre los obtenidos con AB45 y AR40, como ya sucedía con los datos de adsorción-desorción N_2 . En el caso de la muestra Terp, tiene unos valores similares de los límites de Atterberg a la muestra AR35 que es el producto comercial con proporciones de caolinita y esmectita parecidas.

Ambas muestras se proyectarían dentro del diagrama de Casagrande (Fig.10.17) dentro del cuadrado grande por tanto ambas tienen propiedades plásticas idóneas para la industria cerámica. Atendiendo a la contracción lineal por cocción, está es menor en los materiales de la localidad de Pereruela que en los del yacimiento.

Por tanto, según estos datos, las arcillas del indicio de Pereruela tienen ligeramente mejores propiedades para fines cerámicos que las del yacimiento de Tamame de Sayago, la muestra Terpr también tiene propiedades similares para el mercado de los materiales absorbentes que los materiales bentoníticos del yacimiento de Tamame de Sayago, pero la gran ventaja que tienen estos últimos es que son blancos y eso le otorga un gran valor añadido.

11. CONCLUSIONES GENERALES.

1- El yacimiento de arcillas especiales de Tamame de Sayago se ha originado por la suma de dos procesos diferentes: la caolinitización por alteración meteórica del granito y la posterior bentonitización por alteración hidrotermal del granito previamente caolinitizado. Este último proceso está asociado a un proceso de fracturación ocasionado por una tectónica superficial que afecta a materiales no competentes.

2- El proceso de meteorización del granito provoca la caolinitización dando lugar a un regolito con la textura y color característicos, que en este trabajo se han denominado zonas de alteración homogénea (ZAHO). El proceso de alteración hidrotermal afecta al granito previamente meteorizado. El resultado de ambas alteraciones superpuestas son materiales que no conservan la textura original del granito, que están afectados por una intensa fracturación y en los que se encuentran con frecuencia filones centimétricos, espejos y estrías de falla. Estas zonas corresponden a las denominadas de alteración heterogénea (ZAHE). El contacto entre estas zonas puede ser neto, por planos de falla o gradual.

3- La mineralogía de los dos tipos de materiales es muy similar, la diferencia principal estriba en los porcentajes relativos de caolinita y esmectita, siendo la caolinita el componente principal de las ZAHO y la esmectita en las ZAHE.

4- El estudio de la distribución espacial de estos materiales sitúa los mayores contenidos de esmectitas en una banda con una dirección preferente N40E muy marcada. Esta dirección coincide con la de las fallas que limitan el yacimiento y con la dirección principal del rejuego alpino de las fallas tardivariscas de la región.

5- La caolinita del yacimiento es neoformada, la mayor parte corresponde a la etapa de alteración meteórica y proviene de la hidrólisis de feldespatos. Una pequeña parte se forma por precipitación directa a partir de fluidos hidrotermales en el segundo proceso de alteración del granito. En general, ambas caolinitas se caracterizan por tener un ligero exceso de Si y por ser excepcionalmente ricas en Fe. El exceso de Si se asocia a pequeños porcentajes de láminas 2:1 interestratificadas.

6- Las esmectitas del yacimiento se forman por dos procesos, uno transformación de la caolinita y micas y otro precipitación directa a partir de fluidos hidrotermales. En el yacimiento existe una variación composicional continua entre términos montmorilloníticos y términos beidellíticos, y a su vez, entre estos últimos y las caolinitas. Las composiciones más montmorilloníticas se localizan en los materiales de las zonas de fractura, principalmente en los filones y, a medida que nos alejamos de estas zonas, se encuentran términos más beidellíticos, hasta llegar a composiciones intermedias entre beidellita y caolinita. Estas composiciones intermedias corresponden a interestratificados con $R=0$.

7- De forma minoritaria, y casi exclusivamente, en algunos filones y nódulos de las ZAHE, aparece alunita formando soluciones sólidas con natroalunita y minerales sulfato-fosfato aluminicos (APS). Estos minerales están asociados a los primeros pulsos de la actividad tectónica y precipitan junto con caolinita en algunos filones. Tanto la caolinita filoniana como la alunita presentan frecuentemente signos de disolución.

8- Los fluidos que ocasionan la alteración hidrotermal del yacimiento no aportan nuevos elementos al sistema, sino que removilizan algunos elementos del granito original (principalmente Ca y Mg) concentrándolos en estas zonas. El origen de estos fluidos son aguas meteóricas, de forma que el agua percola a través del granito lixiviando los elementos más móviles que se concentran en profundidad, aumentando ligeramente su temperatura y ascienden a través de las fracturas.

9- La circulación de fluidos hidrotermales se produce en varios pulsos que corresponden a dos etapas diferentes, una distensiva y otra que podría ser compresiva. A lo largo de la primera etapa, la composición química de los fluidos varía considerablemente. Los primeros fluidos tienen naturaleza sulfatada y ácida con un pH entre 3 y 5.3 y temperatura baja y a partir de ellos precipitan alunita (+APS) y caolinita. Posteriormente la composición de los fluidos cambia tornándose más básicos, con un pH posiblemente por encima de 7, ricos en Si, Al, Mg y Ca. Fluidos similares a estos últimos circulan de nuevo en la segunda etapa de actividad tectónica formando delgadas películas de composición esmectítica con estrías de movimiento en el plano de despegue. Esta última etapa de deformación afecta también a materiales de la base del Terciario que recubren el yacimiento.

10- La secuencia cronológica de los procesos geológicos es la siguiente:

- Emplazamiento del granito (300 ± 8 M.a. según García Garzón y Locutura, 1981)
- Meteorización del granito durante el Mesozoico (Martín-Serrano, 1988).
- Durante la fase Larámica de la orogenia Alpina comienzan a circular los fluidos a través de las fracturas dando lugar a la bentonitización que, en mayor o menor, grado afecta a la totalidad de los materiales estudiados en el yacimiento. Esta tectónica origina sistemas de horts y graben, de forma que el granito meteorizado de los bloques levantados se erosiona y en los bloques hundidos se preserva, como es el caso del que constituye el yacimiento.
- Sobre los materiales alterados del yacimiento se depositan los sedimentos de la U.T.S. P1 (Eoceno).
- Por último, se produce una nueva fase de deformación (compresiva) que afecta tanto al granito alterado como a los sedimentos terciarios, y origina planos de despegue rellenos por esmectita.

11- Con respecto a las propiedades de aplicación de las arcillas especiales del yacimiento: los productos comerciales estudiados, al igual que los materiales del yacimiento, son mezclas con diferentes proporciones de caolinita y esmectita.

- Los productos comerciales más ricos en caolinita se caracterizan por tener: baja capacidad de cambio catiónico, superficie específica, contracción lineal y volumétrica en seco y en cocido y moderada plasticidad.
- Los productos comerciales considerados bentoníticos se caracterizan por poseer: elevada capacidad de cambio de cationes, moderada superficie específica, moderada contracción lineal y volumétrica en seco y cocido y elevadísima plasticidad.
- Los productos comerciales de composición intermedia entre caolines y bentonitas se caracterizan por tener una moderada capacidad de cambio catiónico, baja superficie específica, moderada-baja contracción lineal y volumétrica tanto en seco como en cocido y elevada plasticidad.

12. BIBLIOGRAFÍA

11 BIBLIOGRAFÍA

- Adler, H.H. y Kerr, P.F. (1965) Variations in infrared spectra, molecular symmetry, and site symmetry of sulfate minerals. *American Mineralogist*, **50**, 132-147p.
- Alonso Gavilán, G. (1981). Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno en el borden suroccidental de la Cuenca del Duero (Provincia de Salamanca). Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca. 435pp.
- Alonso-Gavilán, G., Armenteros, I. (coord.), Carballeira, J., Corrochano, A., Huerta, P., Rodríguez, J.M., 2004. Cuenca del Duero. In: Geología de España (J.A. Vera, Ed.), SGE-IGME, Madrid. pp.550–556.
- Alpers, C.N., Rye, R.O., Nordstrom, D.K., White, L.D. y King, B.S. (1992) Chemical, crystallographic and stable isotopic properties of alunite and jarosite from acid-hypersaline Australian lakes. *Chem. Geol.*, **96**, 203-226p.
- Amigó, J.M., Bastida, J., García Agramut, M.J., Sanz, M., Galván, J. (1987). Crystallinity of Lower Cretaceous kaolinites of Teruel. En: Galán, E., Pérez-Rodríguez, J.L. y Cornejo, J. editores. Euroclay Conf. Sevilla '87; Sevilla, Spain, 74-75p.
- Antón, L. (2003) Análisis de la fracturación en un área granítica intraplaca: El Domo de Tormes. Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 195p.
- Antón, L. y de Vicente, G. (2006) Tensor actual de esfuerzos y fallas potencialmente activas en el Domo de Tormes (NO de Iberia). *Geogaceta*, **40**, 11-14p.
- Aparicio, P. y Galán E. (1999). Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. *Clays and Clay Minerals*, **47** (1), 12-27p.
- Ares Yáñez, M.; Gutiérrez Alonso, G.; Díez Balda, M. A. y Álvarez, F. (1995) La prolongación del despegue de Salamanca (segunda fase de deformación varisca) en el Horst de Mirueña (Zona Centro Ibérica). *Rev. Soc. Geol. España*, **8** (3): 171-191p.
- Armenteros, I., Corrochano, A., Alonso Gavilán, G., Carballeira Cueto, J., Rodríguez, J. M. (2002). Sedimentary evolution of the Tertiary Duero basin (northern Spain). En: Gibbons, W., Moreno Pérez, T. (Eds). *The Geology of Spain*. Geological Society, London, 309-315p.
- Ashley, R.P. y Silberman, M.L., (1976) Direct dating of mineralization at Goldfield, Nevada, by potassium-argon and fission-track methods. *Econ. Geol.*, **71**, 904-924p.
- Azcarate, J.E. (1988). Descubrimiento de yacimientos de caolin en la comarca de Sayago (Zamora-Salamanca); un nuevo distrito minero con trascendencia regional e internacional. *VIII Congreso Internacional de Minería y Metalurgia*, Oviedo. 652-664p.
- Bailey, S.W. (1963) Polymorphism of the kaolin minerals. *AMER. Mineral.*, **48**, 1196-1209p.
- Bailey, S.W. (1980a). Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, **65**, 1-7p.
- Bailey, S.W. (1980b). Structure of layer silicates. En *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*. (G.W. Brindley y G.Brown eds) Mineralogical Soc. London. 28-39p.

- Bajnóczi, B., Seres-Hartai, E., and Nagy, G. (2004). Phosphate-bearing minerals in the advanced argillic alteration zones of high-sulphidation type ore deposits in the Carpatho-pannonian región. *Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged*, Vol. **45/1**, 81–92p.
- Barrett, E.P., Joyner, L.G. y Halenda, P.P. (1951). The determination of pore volumen and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, **73**, 373-380p.
- Bastida, J., Lago, M., Pocovi, A., Arranz, E., Plana, F., Sanz, A. y Serrano, J. (1994). Cristalinidad de caolinitas y génesis de caolines en la formación Arroyo Ruidero (Macizo de Ateca, Cadena Ibérica, Soria). *Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe Coruña*, **19**, 379-397p.
- Bauer, A. y Berger, G. (1998) Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35°C and 80°C. *Applied Geochemistry*, **13**, 905-916p.
- Bauer, A. y Velde, B. (1999) Smectite transformation in high molar KOH solutions. *Clay Minerals*, **34**, 259-273p.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Yuste, A. y González López, J. M. (2008). Genesis of kaolinite from Albian sedimentary deposits of the iberian Range (NE Spain): analysis by XRD, SEM y TEM. *Clay Minerals*, **43**, 459-475p.
- Bell, V.A., Citro, V.R. y Hodge, G.D. (1991) Effect of pellet pressing on the infrared spectrum of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **39**, 3, 290-292p.
- Belver, C. (2004) Arcillas químicamente modificadas: caracterización y aplicación como catalizadores en la eliminación de óxidos de nitrógeno. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 350p.
- Belver, C., Bañares, M. A. y Vicente, M. A. (2002). Chemical activation of kaolinite under acid and alkaline conditions. *Chemistry of Materials*, **14**, 2033-2043p.
- Belver, C., Bañares, M. A. y Vicente, M. A. (2004). Materiales con propiedades tecnológicas obtenidos por modificación química de un caolín natural. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **43**, (2), 148-154p.
- Belver, C. y Vicente, M. A. (2006). Easy synthesis of K-F zeolite from kaolin and characterization of this zeolite. *Journal of Chemical Education*, **83**, (10), 1541-1542p.
- Belver, C y Vicente, M. A. (2008). Porous silica gel by acid leaching of metakaolin. En: *Materials Synthesis: A Practical Guide*. (Schubert, U., Hüsing, N. y Laine, R. N. Eds). Springer (Alemania) 47-51p.
- Bentabol, M.J. (2003) Transformaciones hidrotermales de la caolinita. *Tesis doctoral*, Universidad de Málaga.395p.
- Bertolino, S.R.A.; Murray, H.H. y Depetris, P.J. (1991) Regular kaolinite/smectite (R1) from the Bermejo river basin, Argentina. *Clays Clay Miner.*, **39**, 658-660p.
- Bird, M.I., Chivas, A.R. y McDougall, I. (1990). An isotope study of surficial alunite in Australia: 2. Potassium–argón geochronolgy. *Chemical Geology*, **80**, 133–145p.
- Biscaye, P.E. (1965) Mineralogy and Sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **76** (7), 803-832p.

- Bishop, J.L. y Murad, E. (2005): The visible and infrared spectral properties of jarosite and alunite. *Am. Mineral.*, **90**, 1100-1107p.
- Bishop, J., Murad, E. y Dyar, M.D. (2002) The influence of octahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectites and serpentines as observed through infrared spectroscopy. *Clay Minerals*, **37**, 617-628p.
- Blanco, J. A. Aportación de los estudios mineralógicos en los criterios de prospección de arcillas blancas en Sayago-Zamora. Resúmenes de la XIX Reunión de la SEA. Salamanca 2005. 47-48p.
- Blanco, J. A., Armenteros, I. y Huerta, P. (2008) Silcrete and alunite genesis in alluvial palaeosols (late Cretaceous to early Palaeocene, Duero basin, Spain). *Sedimentary Geology*, **211**, 1-11p.
- Blanco, J.A.; Corrochano, A.; Montigny, R. y Thuizat, R. (1982) Sur l'age du debut de la sedimentation dans le bassin tertiaire du Duero (Espagne). Attribution au Paléocène par datation isotopique des alunites del'unité inferieure. *Comp. Rend. Acad. Sc. Paris*, **295** (II), 559-562p.
- Bookin, A. S., Drits, V. A., Plançon, A. y Tchoubar, C. (1988) Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. *Clays Clay Miner.*
- Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Boekhoff, J.C.P., van den Heuvel, A. Y Osinga, Th. J. (1966). The t-curve of multimolecular N₂-adsorption. *Journal of Collid and Interface Science*, **21**, 405-414p.
- Braun, J., Pagel, M., Muller, J., Bilong, P., Michard, A., y Guillet B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica. Cosmochimica Acta*, **54**, 781-795p.
- Brindley, G.W. (1980) Order-Disorder in Clay Mineral Structures. En: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Brindley, G.W. y Brown, G. (Eds). 125-196p.
- Brindley, G.W y Robinson, K (1945) Structure of kaolinite. *Nature*, **156**, 661-663p.
- Brindley, G.W y Robinson, K (1946) The structure of kaolinite. *Mineral. Mag.*, **27**, 242-253p.
- Bristow, C.M. (1987). World Kaolins: Genesis, exploitation, and application. *Industrial Minerals*, **7**, 45-59p.
- Bristow, C.M. (1993). The genesis of the China Clays of South- West England. In: *Kaolin, Genesis and Utilization* (H.H. Murray, W. Bundy and C. Harvey, editors). Special Publication no. **1**, The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana. 171-203p.
- Brunauer, S., Emmet, P.H. y Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319p.
- Bundy, W.M., 1993. The diverse industrial applications of kaolin. In: Murray, H., Bundy, W., Harvey, C. (Eds.), *Kaolin Genesis and Utilization*. Special Publ., vol. 1. The Clay Minerals Society, Boulder, CO, 43- 74p.
- Bustillo, M. A. y Martín Serrano, A. (1980): Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginosas del Paleoceno de Zamora. *Tecniterrae*, **36**, 14-29p.

- Burneau, A. y Gallas, J.P. (1998) Vibrational spectroscopies. En: The surface properties of silicas. Editado por A.P. Legrand. *John Wiley & Sons Ltd.* Nueva York.
- Cangrejo, D. y Gustavo, C (2005) Información geotécnica como elemento de análisis en la planeación y diseño de obras civiles en Bogotá. *Ing. Investig.* **5**, n°3
- Cantrell, K.J. and Byrne, R.H., 1987. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, **51**: 597-606p.
- Capote, R., González Casado, J. M. y De Vicente, G. (1987). Análisis poblacional de la fracturación tardihercínica en el sector central, del Sistema Central Ibérico. *Cuad. Lab. Xeol. De Laxe*, **11**, 305-311p.
- Carames, M., Galán, E. y De Aza, S. (1983). Contribución al conocimiento de los depósitos caoliníferos de Pontevedra. *Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, **4**, Publicacións do Seminario de Estudos Galegos Área de Xeoloxía e Minería. 203p.
- Carnicero, A. (1980): Estudio petrológico del metamorfismo y los granitoides entre Cipérez y Aldea del Obispo (W de la provincia de Salamanca). Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca.
- Carrado, K. A. y Komadel P. (2009) Acid Activation of Bentonites and Polymer-Clay Nanocomposites. *Elements*, **5**, n°2, 111-116p.
- Cas, R.A.F. y Wright, J.V. (1988). Volcanic Successions, Modern and Ancient. *Unwin Hyman*, London, 528 p.
- Casagrande, A. (1932). Research in Atterberg's limits of soil. *Public Roads*, Vol **13.1**
- Cases, J.M., Lietard, O., Yvon, J., Delon, J.F., 1982. Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles de la kaolinite désordonnée. *Bull. Min.*, **105**, 439-457p.
- Castellano, M., Turturro, A., Riani, P., Montanari, T., Finocchio, E., Ramis, G. y Busca, G. (2010). Bulk and surface properties of commercial kaolins. *Applied Clay Science*, **48**, 446-454p.
- Civis, J.(editor) (2004) Cuencas cenozoicas. En: *Geología de España* (J.A. Vera Ed.), SGE-IGME, Madrid, 529-586p.
- Chandrasekhar, S. y Pramada, P. N. (1999) Investigation on the synthesis of zeolite Na X from Kerala kaolin. *Journal of Porous Materials*, **6**, (4), 283-297p.
- Chandrasekhar, S. y Ramaswamy, S. (2002) Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science*, **21**, 133-142p.
- Chester, R. y Elderfield, H. (1973) An infrared study of clay minerals, 2. The identification of kaolinite-group clays in deep-sea sediments. *Chemical Geology*, **12**, 281-288p.
- Chin P.-K. F. and Mills G. L. (1991) Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: effects of organic ligands. *Chemical Geology*, **90**, 307-317p.
- Choukroune, P. (1976) Structure et évolution tectonique de la zone nordpyrénéenne (analyse de la déformation dans une portion de chaîne à schistosité subverticale). *Mém. Soc. Géol. Fr.*, **127**, 116p.

- Christidis, G.E. (1998) Comparative study of the mobility of major and trace elements during alteration of an andesite and a rhyolite to bentonite, in the islands of Milos and Kimolos, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 379-399p.
- Christidis, G.E. (2001). Formation and growth of smectites in bentonites: a case study from Kimolos Island, Aegean, Greece. *Clays and Clay Minerals*, **49**, (3), 204–215p.
- Christidis, G.E. (2006). Genesis and compositional heterogeneity of smectites. Part III: Alteration of basic pyroclastic rocks. A case study from the Troodos Ophiolite Complex, Cyprus. *American Mineralogist*, **91**, 685-701p.
- Christidis, G.E. (2008). Do bentonites have contradictory characteristics? An attempt to answer unanswered questions. *Clay Minerals*, **43**, 515-529p.
- Christidis, G.E. y Dunham, A.C. (1993) Compositional variations in smectites: Part I. Alteration of intermediate volcanic rocks. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, **28**, 255-273p.
- Christidis, G.E. and Dunham, A.C (1997). Compositional variations in smectites: Part II. Alteration of acidic precursors. A case study from Milos Island, Greece. *Clay Minerals*, **32**, 253-270p.
- Christidis, G. y Huff, D.H. (2009). Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements*, **5**, nº2, 93-98p.
- Condie, K.C., Dengate, J. y Cullers, R. L. (1995). Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, (2), 279-294p.
- Corrochano, A. (1977) Estratigrafía y sedimentología del Paleógeno de la provincia de Zamora. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 336p
- Cravero, M.F., Domínguez, E.A., (1992). Kaolin deposits in the Lower Cretaceous Baqueró Formation (Santa Cruz Province, Patagonia, Argentina). *J. South Am. Earth Sci.* **6** (4), 223–235p.
- Cravero, F., Domínguez, E. y Iglesias, C. (2001). Genesis and applications of the Cerro Rubio kaolin deposit, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science*, **18**, 157–172p.
- Cravero, F., Marfil, S. A. y Maiza, P. J. (2010). Statistical analysis of geochemical data: a tool for discriminating between kaolin deposits of hypogene and supergene origin, Patagonia, Argentina. *Clay Minerals*, **45**, 183–196p.
- Cuadros, J., Huertas, F., Delgado, A., Linares, J. (1994) Determination of hydration (H_2O) and structural (H_2O^+) water for chemical analysis of smectites. Application to Los Trancos smectites, Spain. *Clay Minerals*, **29**, (2), 297-300p.
- Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., El Wartiti, M., Fontaine, D., Boukili, B. y El Mahi, B. (2005). Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the ourougou volcanic massif (northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, **53**, 250-267p.
- De Santiago, C. (1999). Las arcillas magnésicas de la Cuenca del Tajo. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 273p.

- De Vicente, G., Vegas, R., Muñoz Martín, A., Silva, P. G., Andriessen, P., Cloetingh, S., González Casado, J. M., Van Wees, J. D., Álvarez, J., Carbó, A. y Olaiz, A. (2007) Cenozoic thick-skinned deformation and topography evolution of the Spanish Central System. *Global and Planetary Change*, **58**, 335-381p.
- Dias, M. I., Suárez, M. y Prates, S. (2004). Las bentonitas de Benavila (Portugal). Caracterización mineralógica y propiedades. *Geogaceta*, **35**, 99-102p.
- Díaz, F.R.V. y Souza-Santos, P. (2001) Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Química Nova*, **24**, n°3, doi: 10.1590/S0100-40422001000300011
- Díaz Rodríguez, L.A. y Torrecillas R. (2002). Arcillas cerámicas: una revisión de sus distintos tipos, significados y aplicaciones. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, **41**, (5) 459-470 p.
- Díez Balda, M. A., García Casquero, J. L., Monteserín López, V., Nozal Martín, F., Pardo Alonso, M. V. y Robles Casas, R. (1990) Cizallamientos subverticales posteriores a la segunda fase de deformación Hercínica al Sur de Salamanca (Zona Centro Ibérica). *Rev. Soc. Geol. España*, **3**, (1-2), 117-125p.
- Díez Balda, M. A, Martínez Catalán, J. R., Ayarza Arribas, P. (1995). Syn-collisional extensional collapse parallel to the orogenic trend in a domain of sep tectonics: the Salamanca detachmen zone (Central Iberian Zone, Spain). *Jour. Struct. Geol.*, **17 (2)**: 163-182p.
- Dill, H.G. (2001) The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth-Science Reviews*, **53**, 35-93p.
- Dill , H.G., Bosse, H.- R., Henning, K.- H., Fricke, A. y Ahrendt, H. (1997). Mineralogical and chemical variations in hypogene and supergene kaolin deposits in a mobile fold belt the Central Andes of northwestern Peru. *Mineralium Deposita*, **32**, 149-163p.
- Dill , H.G., Bosse, H.- R., y Kassbohm, J. (2000). Mineralogical and Chemical Studies of Volcanic-Related Argillaceous Industrial Minerals of the Central American Cordillera (Western El Salvador). *Econ. Geol.* **95**, 517–538p.
- Dill, H.G., Fricke, A., Henning, K.-H. (1995). The origin of Ba- and REE-bearing aluminium-phosphate-sulphate minerals from the Lohrheim kaolinic clay deposit (Rheinisches Schiefergebirge, Germany). *Applied Clay Science*, **10**, 231-245p.
- Dill, H.G., Fricke, A., Henning, K.-H. and H. Gebert (1995b). An APS mineralization in the kaolin deposit Desa Toraget from northern Sulawesi, Indonesia. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, **11**, n°4, 289-293p.
- Dill, H.G., Fricke, A., Henning, K.-H. and Theune, H. (1995c). Aluminium Phosphate Mineralization from the Hypogene la Vanguardia Kaolin Deposit (Chile). *Clay Minerals*, **30**, 249-256p.
- Domínguez E., Iglesias C., Dondi M. (2008) The geology and mineralogy of a range of kaolins from the Santa Cruz and Chubut Provinces, Patagonia (Argentina). *Applied Clay Science*, **40**, 124–142p.
- Drits, V.A., Besson, G., y Muller, F. (1995) An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 718-731p.

- Drits, V.A., Lindgreen, H., Salyn, A.L., Ylagan, R., y McCarty, D.K. (1998) Semiquantitative determination of trans-vacant and cis-vacant 2:1 layers in illites and illitesmectites by thermal analysis and X-ray diffraction. *American Mineralogist*, **83**, 1188-1198p.
- Duddy, I.R. (1980) Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile. *Chemical Geology*, **30**, 363-381p.
- Dutrizac, J. E. y Jambor, J.L. (2000): Jarosite and Their application in Hydrometallurgy. In Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Volume 40. Edit: C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom, 453-480p.
- Eisenhour, D.D. y Brown, R.K. (2009) Bentonite and its impact on modern life. *Elements*, **5**, n°2, 83-88p.
- El-Barawy, K.A., Girgis, B.S. and Felix, N.S. (1986) Thermal treatment of some pure smectites. *Thermochimica Acta*, **98**, 181-189p.
- Emmerich, K, Wolters, F., Kahr, G. y Lagaly, G. (2009). Clay profiling: The classification of montmorillonite. *Clays and clay minerals*, **57**, n°1, 104-114p.
- Escuder Viruete, J., Arenas R. y Martínez Catalán, J. R. (1994). Evidencias metamórficas y estructurales de extensión tardiorogénica hercínica: el ejemplo del Domo Gneísico del Tormes (NO Salamanca). *Geogaceta*, **16**, 35-38p.
- Espejo, R., Vicente, M. A., Molina, E. y Barragan, E. (1992). Kaolinite formation from feldspars: Study of a weathering profile in Gnesis from the Iberian Hercynian Massif. *Miner. Petrogr. Acta*, Vol **35-a**, 209-216p.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J. y O'Nions, R.K. (1978) Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1199-1212p.
- Farmer, V.C. (1974) The layer silicates. En: The infrared spectra of minerals. Editado por: V. C. Farmer. *The Mineralogical Society*. Londres. 539p.
- Farmer, V.C. (2000) Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta Part A*, **56**, 927-930p.
- Faure, G. (1977) Principles of isotope geology. John Wiley & Sons, Inc. (Editorial). EEUU. 589p.
- Faust G. T. y Murata K. J. (1953) Stevensite redefined as a member of the montmorillonite group. *Am. Miner.* **38**, 973-987p.
- Fesharaki, O., García-Romero, E., Cuevas-González, J. y López-Martínez, N. (2007). Clay mineral genesis evolution in the Miocene sediments of Somosaguas, Madrid Basin, Spain. *Clay Minerals*, **42**, 187-201p.
- Field, C. y Lombardi, G. (1972) Sulfur isotopic evidence for the supergene origin of alunite deposits, Tolfa District, Italy. *Mineral. Deposita*. **7**, 113-125p.
- Fifarek, R.H. & Gerike, G.N. (1991) Oxidation of hydrothermal sulfides at Round Mountain, Nevada: Origin and relation to gold mineralization. En: Raines, G.L., Lisle, R.E., Schafer,

R.W., Wilkinson, W.H. (eds) *Geology and Ore Deposits of the Great Basin. Symp Proc, Geol Soc Nevada (Reno)* **2**, 1111-1121p.

- Figueras, R. (1988) Pillared clays as catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 457-499p.
- Fisher, R. A. y Yates, F. (1943). *Statistical tables for Biological, Agricultural and Medical Research*. Oliver y Boyd Eds. Ltd., Edinburgh, Second Edition. Tabla VI.
- Fleischer, M. (1970) New mineral names. *The American Mineralogist*, **55**, 317-323p.
- Flores González, L.V., Martín Pozas, J.M, Pérez Bernal, M.E., Ruano Casero, R.J. y Suárez Barrios, M. (1995). Modificación de las propiedades texturales de la montmorillonita de Tamame (Zamora). *XX Reunión Ibérica de Adsorción, Cantabria*. 89-91p.
- Franco, P., Castro, A. y López-Plaza, M. (1983) *Guía de Excursiones por el Basamento de la Meseta Castellana de la VIII Reunión sobre la Geología del Oeste Peninsular*. Salamanca.
- Frost, R.L. y Wain, D.L. (2008) A thermogravimetric and infrared emission spectroscopic study of alunite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**, (1), 267-274p.
- Frost, R.L., Wain, D.L., Wills, R.A., Musemici, A. y Martens, W. (2006) A thermogravimetric study of the alunites of sodium, potassium and ammonium. *Termochimica Acta*, **443**, 56-61p.
- Galán, E. (1972). *Caolines españoles. Geología, mineralogía y génesis. Tesis doctoral*. Fac. de Ciencias Universidad Complutense de Madrid.
- Galán, E., Aparicio P., Miras A., Michailidis K. y Tsirambides A. (1996). Technical properties of compounded kaolin sample from Griva (Macedonia, Greece). *Applied Clay Science*, **10**, 477-490p.
- Galán, E. y Espinosa, J. (1974) *El caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos*. Edita Soc. Esp. Cerám. y Vidrio. Madrid. 230pp.
- Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., Miras, A., Aparicio, P. y Márquez, M.G. (2007). Residence and fractionation of rare earth elements during kaolinization of alkaline peraluminous granites in NW Spain. *Clay Minerals*, **42**, 341-352p.
- Galán, E. y Martín Vivaldi, J.L. (1972): Genetic classification of the Spanish kaolin deposits and their typology. *Proc Inter. Clay Conf. Madrid.*, 737-748p.
- García de Figuerola, L. C., Rodríguez Alonso M. D., Carnicero A., Pellitero E.; Murciego A., Navarrete J., López Plaza H., Franco P. y Gonzalo J.C. (1992) Geología regional y mineralizaciones del dominio Hercínico del centro-oeste español. En: *Guías de las excursiones geológicas*. Soc. Geol. España: 49-62p.
- García Garzón, J. y Locutura, J. (1981) Datación por el método Rb-Sr de los granitos de Ciervos-Puerto Seguro. *Bol. Geol. y Min.* **92**: 68-72p.
- García-López, D., Gobernado-Mitre I., Fernández, J. F., Merino J. C. y Pastor, J. M. (2003). Modificación de bentonitas para la obtención de nanocompuestos poliméricos. *Revista de Plásticos Modernos*, **86**, (567), 219-231p.
- García-López, D., Gobernado-Mitre I., Fernández, J. F., Merino J. C. y Pastor, J. M. (2004). Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer*, **46**, (8), 2758-2765p.

- García Luis, A. I. (1991) Caracterización geoquímica de los leucogranitos de Lumbrales: influencia de la deformación en el modelo magmático. Definición de dos tendencias e implicación en los procesos petrogenéticos. *Estudios Geol.* **47**, 1-2p.
- García-Romero, E., Vegas, J., Baldonado, J.L., Marfil, R. (2005). Clay minerals as alteration products in basaltic volcanoclastic deposits of La Palma (Canary Islands, Spain). *Sedimentary Geology*, **174**, 237–253p.
- Gardolinski, J.E., Martins, H.P. y Wypych, F. (2003). Comportamento térmico da caulinita hidratada. *Química Nova*, **26**, (1), 30-35p.
- Gatehouse, B. M. and Miskin, B. K. (1974). The crystal structure of brazilianite, $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$. *Acta Crystallographica*, **30**, 1311-1317 p.
- Gates, W.P (2005) Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites. En: The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides. Klopogge, J.T. Eds. Clay Minerals Society Workshop Lectures, **13**, 125-168p.
- Gates, W. P., Anderson, J. S., Raven, M. D. y Churchman G. J. (2002) Mineralogy of a bentonite from Miles, Queensland Australia and characterisation of its acid activation products. *Applied Clay Science*, **20**, 189-197p.
- Georgieva, S., Velinova, N. and Lerouge, C. (2011). Chemistry and morphology of the alunite from the advanced argillic alterations in the Chelopech high-sulphidation epithermal deposit, Bulgaria. Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation “GEOSCIENCES 2011”, 19-20p.
- Gil Toja, A., Jiménez-Ontiveros, P. y Seara Valero, J. R. (1985) La cuarta fase de deformación hercínica en la zona Centroibérica del Macizo Hespérico. *Cuad. Lab. Laxe*, **9**, 91-104p.
- Goldbery, R. (1980) Early diagenetic, Na-alunites in Miocene algal mat intertidal facies, Ras Sudar, Sinai. *Sedimentology*, **27**, 189-198p.
- Gomes, C., Velho, J.A. and Delgado, H. (1990). Kaolin deposits of Portugal. *Geociências Rev. Universidade de Aveiro*, **5**, 75-89p.
- González López, J. M., Bauluz, B., Fernández Nieto, C. y Yuste Oliete, A. (2005). Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: the Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain). *Chemical Geology*, **214**, 1 – 19p.
- Gonzalo, J.C., López-Plaza, M., Domínguez-Vadillo, A. y López-Moro, F.J. (1994): Las anatexitas del Domo del Tormes y su significado litoestratigráfico (prov. de Salamanca y Zamora). *Bol. Geol. Min*, 105: 397-411p.
- Goodman, B.A., Russell, J.D., Fraser, A.R. y Woodhams F.W.D. (1976) A Mössbauer and IR spectroscopy study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals*, **24**, 53-59p.
- Greenwood, N.N. y Earnshaw, A. (2002). Chemistry of the Elements. 2ª ed. Butterworth-Heinemann. Oxford.
- Grim, R.E., Bray, R.H. y Bradley, W.F. (1937) The mica in argillaceous sediments. *Am. Miner.* **22**, 813-829p.

- Grim, R.E. y Güven, N. (1978). *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier, Amsterdam, 256p.
- Grim, R. E. y Kulbicki, G. (1961) Montmorillonite: high temperature reactions and classification. *Am. Miner.* **46**, 1329-1369p.
- Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Kogure, T. y Stanjek, H. (2006): Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clay Minerals*, **41**, 863-877p.
- Guggenheim, S., Alietti A., Drits V.A., Formoso, M. L. L., Galán, E., Köster H.M., Paquet H., Watanabe T., Bain D.C. y Hundnall W.H. (1997): Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 1996. *Clay Minerals*, **32**, 493-496p.
- Guggenheim, S. y Koster Van Groos, A.F. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, **49** (5), 433-443p.
- Hak, J., Johan, Z., Kvaček, M. and Liebscher, W. (1969) Kemmlitzite, a new mineral of the woodhouseite group. *Neues Jahrb. Mineral.*, Monatsh.201-212p.
- Harman, C.G. y Fraulini, F. (1940) Properties of kaolinite as a function of its particle size. *J. Am. Ceram. Soc.*,**23**, 252-298p.
- Henderson P. (1996) The rare earth elements: Introduction and review. In *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits* (ed. A. P. Jones), 1–17p. Chapman & Hall.
- Hendricks, S.B. (1937) The crystal structure of alunite and the jarosites. *American Mineralogical*, **22**, 773-784p.
- Hendricks, S.B. (1942) Lattice structure of clay minerals and some properties of clay. *J. Geol.* **50**, 276-290p.
- Hernández, J. y Corvalán, P. (1999-2000) Uso de variogramas para la determinación del tamaño medio de las copas de pino silvestre en imágenes aéreas digitales. *Ciencias Forestales*, **14**, (1-2) 3-18p.
- Hikov, A., Lerouge, C. and Velinova, N. (2010) Geochemistry of alunite group minerals in hydrothermally altered rocks from the Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogorie. Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation “GEOSCIENCES 2010”, 18-19p.
- Hinckley, D. N. (1963) Variability in “Crystallinity” values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals*, **11**, 229-235p
- Hlavay, J., Jonas, K., Elek, S. y Inczedy, J. (1977) Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by infrared spectrophotometry and other instrumental methods. I. Investigations on clays minerals. *Clays and Clay Minerals*, **25**, 451-456p.

- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. y Baro, A.M. (2007) WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, **78**, 013705
- Huertas, F. J., Cuadros, J., Huertas, F. y Linares, J. (2000). Experimental study of the hydrothermal formation of smectite in the beidellite-saponite series. *American Journal of Science*, **300**, 504-527p. doi:10.2475/ajs.300.6.504 .
- Hughes J.C. (1980). Crystallinity of kaolin minerals and their weathering sequence in some soils from Nigeria, Brazil and Colombia. *Geoderma*, **24**, 317—325p.
- Iglesias, I. (2010) Estudio de las arcillas de Santa Cruz de Mudela (Ciudad Real) y de su comportamiento cerámico con adición de escorias de la Central Térmica GICC de Puertollano. Tesis doctoral. Univ. Complutense de Madrid y Univ. de Castilla-La Mancha. 309p.
- Iglesias, M. y Choukroune, P. (1980) Shear zones in the Iberian Arc. *Journal of Structural Geology*, **2**: 63-68p.
- Iglesias, M. y Ribeiro, A. (1981) Zonas de cisaillement ductile dans l'arc ibero-armoricain. *Com. Sev.Geol. Portugal*, **67 67**: 85-87p.
- I.G.M.E. (2000) Mapa Geológico de España a Escala 1:50.000 (MAGNA) Hoja 424 Almeida.
- Imai N., Otsuka, R., Nakamura T. y Tsunashima A. (1970). Stevensite from the Akatani Mine, Niigata Prefecture, Northeastern Japan. *Clay Sci.*, **4**, 11-29p.
- Isaaks, E.H., y Srivastava, R.M. (1989) An Introduction to Applied Geostatistics. Oxford Univ. Press, New York, USA. 561p.
- Jaboyedoff, M., Bussy, F., Kübler, B. y Thelin, Ph. (2001). Illite “Crystallinity” revisited. *Clays and Clay Minerals*, **49** (2), 156-167p.
- Jeong, G.Y. (2000) The dependence of localized crystallization of halloysite and kaolinite on primary minerals in the weathering profile of granite. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 196 – 203p.
- Jiménez, E. (1970) Estratigrafía y Paleontología del borde SO de la Cuenca del Duero. Tesis Doctoral, Univ. Salamanca. 323p
- Jiménez, E. (1974): Iniciación al estudio de la climatología del Paleógeno de la Cuenca del Duero y su posible relación con el resto de la Península Ibérica. *Bol. Geol. Min.*, **85 (5)**: 518-524p.
- Jiménez, E. (1977) Sinopsis sobre los yacimientos fosilíferos paleógenos de la provincia de Zamora. *Bol. Geol. Min.*, **88** (5), 357-364p.
- Jiménez, E. (1982) Quelonios y cocodrilos fósiles de la Cuenca del Duero. Ensayo de biozonación del Paleógeno de la Cuenca del Duero. *Stud. Geol. Salmanticensis*, **17**, 125-127p.
- Jozefaciuk, G. (2002) Effect of acid and alkali treatments of surface-charge properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*, **50**, 647-656p.
- Juliver, M., Fontbote, J. M., Ribeiro. A. y Conde, L. (1972): Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares a escala 1:1.000.000. IGME, Memoria explicativa, 113p.

- Kakali, G., Perraki, T., Tsivilis, S., Badogiannis, E., 2001. Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. *Appl. Clay Sci.* **20**, 73– 80p.
- Kaloumenou, M., Badogiannis, E., Tsivilis, S., Kakali, G., 1999. Effect of the kaolin particle size on the pozzolanic behaviour of the metakaolinite produced. *J. Therm. Anal. Calorim.* **56**, 901– 907p.
- Kato, T. (1971) The crystal structures of goyazite and woodhouseite. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, 241-247 p.
- Kitanidis, P. K. (1995) Recent advances in geostatistical inference on hydrogeological variables. *Reviews of Geophysics*, **33**, (S1), 1103-1110p.
- Khalaf, F.I. (1990) Diagenetic alunite in clastic sequences, Kuwait, Arabian Gulf. *Sedimentology*, **37**, 155-164p.
- Kolitsch, U., Tiekink, E. R. T., Slade, P. G., Taylor, M. R. and Pring, A. (1999) Hinsdalite and plumbogummite, their atomic arrangements. *European Journal of Mineralogy*, **11**, 513-520 p.
- Komadel, P., Madejová, J. y Stucki, J.W. (1995) Reduction and reoxidation of nontronite: Questions of reversibility. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 105 110p.
- Konta, J., Borove, C. Z., Sramek, J y Tolar, V. (1970) Changes of primary biotite and muscovite during kaolinization of granites, Carlsbad area, Czechoslovaquia. *5th Conf. Clay Mineralogy and petrology. Acta Univ. Carolinae Goel.* (1972). Supplementum.
- Köster, H. (1974) Ein Beitrag zur Geochemie und Entstehung der oberpfälzischen Kaolin-Feldspat-Lagerstätten. *Geologische Rundschau*, **63**, 655-689p.
- Kristof, E., Zoltan, A.J., Vassanyj, I., (1993). The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behaviour of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **415**, 608–612p.
- Kübler, B (1968) Evaluation quantitative du métamorphisme par cristallinité de l'illite. *Bulletin Centre de Recherche Pau SNPA*, **2**, 385-397p.
- Küçük, A. y Gülaboğlu, M.S. (2002) Thermal Decomposition of şaphane alunite ore. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6028–6032p.
- Kuzvart, M y Konta, J. (1968). Kaolin and laterite weathering crusts in Europe. *Acta Univ. Carolinae Geolo.*, **1-2**, 1-19p.
- La Iglesia, A. (1973). Contribución a la síntesis de la caolinita. *Tesis doctoral*. F. de Ciencia. Universidad Complutense de Madrid.
- Li, G., Peacor, D.R., Essene, E.J., Brosnahan, D.R. y Beane, R.E. (1992) Walthierite, $Ba_{0.5}□_{0.5}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$, and huangite, $Ca_{0.5}□_{0.5}Al_3(SO_4)_2(OH)_6$, two new minerals of the alunite group from the Coquimbo region, Chile. *Amer. Mineral.*, **77**, 1275–1284p.
- López Manchado, M. A., Arroyo Ramos, V. M., Herrero, B. y Vicente, R. (2004). Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **43**, (2), 514-517p
- López Moro, F. J. y López Plaza, M. (1993): Geología del Basamento en el antiforme de Miranda do Douro (Sector Oeste de Zamora). *Studia Geologica Salmanticensis*, XXVIII, 103-140p.

- López-Plaza, M. (1982): Contribución al Conocimiento de la Dinámica de los Cuerpos Graníticos en la Penillanura Salmantino-Zamorana. Tesis Doctoral, Univ. Salamanca, 333p.
- López Plaza, M. y Gonzalo, J. C. (1993): Caracterización geoquímica de las anatemitas del Domo de Tormes (provincias de Salamanca y Zamora). *Rev. Soc. Geol. España*, **6** (3-4) Pag 113-128p.
- López Plaza, M. y López-Moro, F.J. (2004) El Domo de Tormes. En: Geología de España, J.A. Vera (Eds), SGE-IGME, Madrid, 100-101p.
- López Plaza, M y López-Moro, F.J. (2008) Eurogranites in Wertern Castilla y León, Spain: The Tormes Dome. (M. López-Plaza y F. J. López-Moro Eds.) Salamanca, 192p
- López-Plaza, M., López-Moro, F. J., Vicente-Tavera, S., Vicente-Villardón, J. L. (2008) Los leucogranitos equigranulares del Domo de Tormes (Zona Centro Ibérica): discriminación geoquímica mediante Biplot Canónico y significado petrogenético. *E-Terra*, **5** – nº4.
- Lussier, R. J. (1991) A novel clay-based catalytic material: preparation and properties. *Journal of Catalysis*, **129**, (1), 225-237p.
- Mackenzie, R.C. (1957) The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Section, Mackenzie, R.C. Ed. London
- Mackenzie, R.C. (1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite- and brucite-like sheets. En: Differential thermal analysis. Vol. 1. Fundamental aspects. Editado por R.C. Mackenzie. *Academic Press*. Londres.
- Madejová, J., Budják, J., Gates, W.P. y Komadel, P. (1996) Preparation and infrared spectroscopic characterization of reduced-charged montmorillonite with various Li contents. *Clay Minerals*, **29**, 233-241p.
- Madejová, J., Keckés, J., Pálková, H. y Komadel, P. (2002) Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. *Clay Minerals*, **37**, 377-388p.
- Madejová, J., y Komadel, P. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, **49**, 410-432p.
- Madejová, J., y Komadel, P. (2005) Information available from infrared spectra of the fine fractions of bentonites. En: The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides. Klopogge, J.T. Eds. Clay Minerals Society Workshop Lectures, **13**, 65-98p.
- Madejová J., Kraus I., Tunega D. y Šamajová, E. (1997) Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolin group minerals from the main Slovak deposits. *Geologica Carpathica Series, Clays*, **6**, 3-10p.
- Madejová, J., Pentrák, M., Pálková, H. y Komadel, P. (2009) Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vibrational Spectroscopy*, **49**, 211-218p.
- Majzlan, J., Speziale, S., Duffy, T. S. y Burns, P. C. (2006) Single-crystal elastic properties of alunite, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. *Physics and Chemistry of Minerals*, **33**, 567-573p
- Maksimovic, Z. y Panto, Gy. (1983) Mineralogy of yttrium and lanthanide elements in karstic bauxite deposits. *Trav ICSOBA* , **18**, 191-200p.

- Mandarino, J.A. (1999) Fleischer's glossary of mineral species. Mineralogical Record, Tucson, Arizona.
- Marfil, S. A., Maiza, P. J., Cardellach E. y Corbella, M. (2005). Origin of kaolin deposits in the 'Los Menucos' area, Río Negro Province, Argentina. *Clay Minerals*, **40**, 283-293p.
- Marfil, S. A., Maiza, P. J., y Montecchiari, N. (2010). Alteration zonation in the Loma Blanca kaolin deposit, Los Menucos, Province of Rio Negro, Argentina. *Clay Minerals*, **45**, 157-169p.
- Marques Dias, M. I. (1998) Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Argilas Especiais de Bacias Terciárias Portuguesas. Tesis Doctoral. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. 333p.
- Marsh, J.S. (1991) REE fractionation and Ce anomalies in weathered Karoo dolerite. *Chemical Geology*, **90**, 189-194p.
- Martín-Pozas, J.M. (1975) Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En: Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer. José A. Saja (Ed). I.C.E. Universidad de Valladolid.
- Martín-Serrano, A. (1988): El relieve de la región occidental zamorana. La evolución geomorfológico de un borde del Macizo Hespérico. Inst. Est. Zamoranos Florián de Ocampo, Dip. Zamora. 306p.
- Martínez, F.J. (1974): Petrografía, estructura y geoquímica de los diferentes tipos de granitos del NW de Salamanca (Cordillera Herciniana, España). *Trabajos Geol. Univ. Oviedo*. **7**, 61-141p.
- Martínez, F. J., Julivert, M., Sebastián, A., Arboleda, M. L. y Gil-Ibarguchi, J. I. (1988) Structural and thermal evolution of metamorphism. En: Dallmeyer, R. D. y Martínez García, E. (Eds.). *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag. Berlín. 207-211p.
- Martínez, J. A., Jiménez de Cisneros, C. y Caballero, E. (2007). Natural acid sulphate alteration in bentonites (Cabo de Garta, Almeria, SE Spain). *Clay Minerals*, **42**, 89-107p.
- Masakazu, I., Takashi, I., Hitoshi, N. y Yukiya, H. (1999). The study of genesis and formation condition of bentonite. *Journal of the Clay Science Society of Japan*, **38**, (3), 181-187p.
- Mason, B. (1952). Principles of Geochemistry. John Wiley and Sons, New York, 274p.
- Matusik, J., Wisła-Walsh, E., Gawel, A., Bieta Biela'Ska, E. y Bahrnowski, K. (2001). Surface area and porosity of nanotubes obtained from kaolin minerals of different structural order. *Clays and Clay Minerals*, **59**, 116-135p.
- Matheron, G. (1970) La Théorie del Variables Régionalisées et ses applications. Les cahiers du Centre De Géostatistique Et De Morphologie Mathématique de Fontainebleau, Fascicule 5, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. 212 p.
- Mayayo, M. J., Bauluz, B. y González López, J. M. (2000). Variations in the chemistry of smectites from the Calatayud Basin (NE Spain). *Clay Minerals*, **35**, 365-374p.
- Megías, A. G. (1982) Introducción al análisis tectosedimentario: aplicación al estudio dinámico de cuencas. *Actas V Congr. Latinoamer. Geol*, **1**, 385-402p.

- Mendiroz, S., Pajares, J. A., Benito, I., Pesquera, C., González, F. y Blanco, C. (1987) Texture evolution of montmorillonite under progressive acid treatment: change from H3 to H2 type of hysteresis. *Langmuir*, **3**, 676-681p.
- Meunier, A., Sardini, P., Robinet, J. C. y Prêt, D. (2007). The petrography of weathering processes: facts and outlooks. *Clay Minerals*, **42**, 415–435p.
- Meunier, A., Velde, B., Dudoignon, P., Beaufort, D., (1983). Identification of weathering and hydrothermal alteration in acidic rocks: petrography and mineralogy of clay minerals. *Sci. Géol., Mém.* **72**, 93–99p. (Strasbourg).
- Meyer, R. & Peña dos Reis, R.B. (1985) Paleosols and alunite silcretes in continental Cenozoic of western Portugal. *Journal Sed Petrol*, **55**, 76-85p
- Middleburg, J. J., Van der Weijden, C. H., y Woittiez, J. R. W. (1988). Chemical processes affecting mobility of major, minor and trace elements weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, **68**, 253–273p.
- Millot, G. (1964). *Geologie des argiles*. Masson et Cie. París.
- Miranda-Trevino J. C. y Coles C. A. (2003) Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, **23**, 133– 139p.
- Mizota, Ch. y Faure, K. (1998). Hydrothermal origin of smectite in volcanic ash. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 178–182p.
- Mizota, C. y Longstaffe, F.J. (1996). Detrital origin for smectite in soils and sediments from the coastal plain of Ariake Bay, northern Kyushu, Japan. *Geoderma*, **73**, 125-130p.
- Mongelli, G. (1993). REE and other trace elements in a granitic weathering profile from “Serre”, southern Italy. *Chemical Geology*, **103**, 17-25p.
- Moral, F.J. (2004) Aplicación de la geoestadística en las ciencias ambientales. *Ecosistemas*, **13** (1).
- Morandi, N., Rossi, P.L. and Tranne, C.A. (1992). *Excursion guide-book of Vulcano and Lipari*. Mediterranean Clay Meeting, MCM`92, Lipari (Italy).
- Morey, G. B. y Setterholm, D. R. (1997) Rare earth element in weathering profiles and sediments of Minnesota: Implications for provenance studies. *J. Sed. Res. Sec A* **67**, 105–115p.
- Murat, M., Amokrane, A., Bastide, J.P. y Montanaro, L. (1992). Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite some observations on nucleation and growth. *Clay Minerals*, **27**, (1) 119-130p.
- Murphy, P.J., Smith, A.M.L., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E. y Wright, K. (2009) Raman and IR spectroscopic studies of alunites-supergrupo compounds containing Al, Cr³⁺, Fe³⁺ and V³⁺ at the B site. *The Canadian Mineralogist*, **47**, 663-681p. DOI: 10.3749/canmin.47.3.663
- Murray, H.H., 1999. Applied clay mineralogy today and tomorrow. *Clay Miner.* **34**, 39– 49p.
- Murray, H.H. (2007) Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays, Boston: Elsevier. 180p.

- Murray, H. H. y Janssen, J. (1984). Oxygen isotopes – indicators of kaolin genesis? *Proceeding of the 27th International Geological Congress Moscow*, 287-304p.
- Nagasawa, K. y Ohkochi, N. (1988) X-Ray studies on dehydration and rehydration of expansible clay minerals. *Thermochimica Acta*, **135**, 285-290p.
- Nagy, N. y Kónya, J. (2006) Acid-base properties of bentonite rocks with different origins. *Journal of Colloid and Interface Science*, **295**, 173-180p.
- Nakamoto, K. (1970) Inorganic compounds. En : Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. *John Wiley & Sons*. Nueva York.
- Nesbitt, H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, **279**, 206–210p.
- Nesbitt, H.W. y Young, G.M., (1982). Early Proterozoic climates and past plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, **299**, 715–717p.
- Newham, R. E. y Brindley G. W. (1956) The cristal structure of dickite. *Acta Crystallogr.*, **9**, 759-764p.
- Newman, A. C. D. y Brown, G. (1987). The Chemical Constitution of Clays. En : Chemistry of Clays and Clay Minerals. Newman, A.C.D. (Ed.) 1-128p.
- Nicolas, J. and De Rosen, A. (1963) Phosphates hydrothermaux de basse température et kaolinisation: la gorceixite du massif des Colettes (Allier) et les minéraux associés (hinsdalite). *Bull. Minéral*, **86**, 379-385p.
- Njopwouo, D., (1984). Minéralogie et physico-chimie des argiles de Bomkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. *Tesis Doctoral*, Universidad de Yaoundé, Camerún.
- Njoya, A., Nkoumbou, C., Grosbois, C., Njopwouo, D., Njoya, D., Courtin-Nomade, A., Yvon, J. y Martin, F. (2006) Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon). *Applied Clay Science*, **32**, 125-140p.
- Norrish, K. (1973) Forces between clay particles. *Proc. Int. Clay Conf. 1972*, Madrid, División de Ciencias, Madrid. 375-383 p.
- Okada, K., Hirabayashi, J. and Ossaka, J. (1982). Crystal structure of natroalunite and crystal chemistry of the alunite group. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, 534-540 p.
- Oviedo, L., Fuster N., Tschischow N., Ribba L., Zuccone A., Grez E. and Aguilar A. (1991) General geology of La Coipa precious metal deposit, Atacama Chile. *Econ. Geol.* **86**, 1287-1300p.
- Panahi, A. Young, G.M. y Rainbird, R.H. (2000). Behavior of major and trace elements (including REE) during Paleoproterozoic pedogenesis and diagenetic alteration of an Archean granite near Ville Marie, Québec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, (13), 2199-2220p.
- Pannatier, Y. (1996). VARIOWIN: Software for spatial data analysis in 2D, Springer-Verlag, New York.

- Papike, J.J., Karner, J.M., Spilde, M.N. y Shearer, C.K. (2006) Terrestrial analogs of martian sulphates: major and minor element systematic of alunite-jarosite from Goldfield, Nevada. *American Mineralogist*, **91**, 11197-1200p.
- Papoulis, D. y Tsoilis-Katagas, P. (2008). Formation of alteration zones and kaolin genesis, Limnos Island, northeast Aegean Sea, Greece. *Clay Minerals*, **43**, 631-646p.
- Papoulis, D., Tsoilis-Katagas, P. y Katagas, C. (2004). Different morphologies in the weathering of plagioclase. *Clays and Clay Minerals*, **52**, 3, 275–286p.
- Parga Pondal, I. López de Azcona, J. M. y Martín Cardoso, G. (1953). Memoria de la hoja núme. 43 (Lage) del Mapa Geológico de España a 1:500.000. I.G.M.E Madrid.
- Parker, R.L. (1962) Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *The American Mineralogist*, **47**, 127-136p.
- Patterson, C.H. and Murray, H.H. (1975). Clays. In: *Industrial Minerals and Rocks*, 4th edition (S.J. Lefond, editor). American Institute of Mechanical Engineers, New York. Pp. 519-585p.
- Pérez Del Villar, L., Reyes, E., Delgado, A., Núñez, R., Pelayo, M. y Cózar, J.S. (2003). Argillization processes at the El Berrocal analogue granitic system (Spain): mineralogy, isotopic study and implications for the performance assessment of radwaste geological disposal. *Chemical Geology*, **193**, 273– 293p.
- Pergher, S. B. C., Corma, A. y Fornes, V. (1999). Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades. *Química Nova*, **22**, (5) 693-709p.
- Plançon, A. y Tchoubar, C. (1977) Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray power diffraction. II Nature and proportion of defects in natural kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, **25**, 436-450p.
- Polyak, V.J., McIntosh, W.C., Guven, N. y Provencio, P. (1998) Age and origin of Carlsbad Cavern and related caves from ⁴⁰Ar/³⁹Ar of alunite. *Science*, **279**, 1919-1922p.
- Pons, J.-C., Parra, M., Ferragne, A. y Latouche, C. (1989). Caractéristiques des Argiles Hydrothermales de la Martinique - Petites Antilles Françaises. *Applied Clay Science*, **4**, 307-325p.
- Prasad, M.S., Reid, K.J., Murray, H.H., 1991. Kaolin: processing, properties and applications. *Appl. Clay Sci.* **6**, 87–119p.
- Prudencio, M. I., Braga, M. A. S., y Gouveia, M. A. (1993) REE mobilization, fractionation and precipitation during weathering of basalt. *Chemical Geology*, **107**, 251–254p.
- Radoslovich, E. W. and Slade, P. G. (1980). Pseudo-trigonal symmetry and the structure of gorceixite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 157-170 p.
- Ramírez Dávila, J. F. y Porcayo, E. Estudio comparativo de la distribución espacial del muérdago enano (*Arceuthobium sp.*) en la ladera norte del Parque Nacional Nevado de Toluca, México. *Bosque (Valdivia)*, **31**, (1), 28-38p.
- Rex, R.W. (1966). Authigenic kaolinite and mica as evidence for phase equilibria at low temperatures. *Clays and Clay Minerals*, **13**, 95-105p.
- Ribero, A. (1974): Contribution à l'étude tectonique de Trás-os-Montes oriental. Thèse Etat, Univ. Lisboa, 168p. Publ. En: Mem. Serv. Geol. Portugal, 24 (Nova ser.).

- Ripp, G., Kanakin, S. and Shcherbakova, M. (1998). Phosphate mineralization in metamorphosed high-alumina rocks of Ichetuyskoe ore occurrence (south-west Transbaikali). *Proc. of the Russian Mineral. Soc.*, **127**, 6, 98–108p (in Russian with an English abstract).
- Robertson, R.H.S., (1986) Fuller's Earth. A history of calcium montmorillonites. Mineralogical Society (occasional publication), 421p, Volturna Press, Hythe, Kent, UK.
- Robertson, I. D. M. y Eggleton, R. A. (1991). Weathering of granitic muscovite to kaolinite and halloysite and of plagioclase-derived kaolinite to halloysite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **39**, No. 2, 113-126p.
- Román, F. y Royo Gómez, J. (1922) Sur l'existence de mammifères lutéciens dans le bassin du Douro (Espagne). *Comp. Rend. Acad. Sc. Paris*, **175**, 1221-1223p.
- Ross, C. S. y Kerr, P.F. (1931): The kaolin minerals U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 165E, 151-176p.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous solids. Academic Press.
- Ruiz Cruz, M.D. y Reyes, E. (1998) Kaolinite and dickite formation during shale diagenesis: isotopic data. *Appl. Geochem.*, **13**, 95-104p.
- Russell, J.D., (1987). Infrared method. En: A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. M.J. Wilson (Editor). Chapman and Hall, New York, 133-173 p.
- Russell, J.D. y Fraser, A.R. (1994) Infrared methods. En: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall, London. 11-67p.
- Ryan, P.C. y Huertas, F.J. (2009). The temporal evolution of pedogenic Fe–smectite to Fe–kaolin via interstratified kaolin–smectite in a moist tropical soil chronosequence. *Geoderma*, **151**, 1–15p.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., Wasserman, M.D. (1992) The stable isotope geochemistry of acid-sulfate alteration. *Econ. Geology*, **87**, 240-262p.
- Sánchez del Río, M. y Dejus, R.J. (2004) "Status of XOP: an x-ray optics software toolkit" *SPIE Proc*, **5536**, 171-174p.
- Sánchez del Río, M. (2009) Synchrotron Data Analysis Using XOP In: Synchrotron Radiation in Mineralogy. Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía. Editado por: M. Suárez, E. Ayuso, E. Manchado. 109-141p. Sociedad Española de Mineralogía.
- Santisteban Navarro J. I. (1998) El drenaje del SO de la Cuenca del Duero durante el Paleógeno superior y Neógeno. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. Inédita.
- Santisteban, J. I., Mediavilla, R. y Martín-Serrano, A. (1991). El Paleógeno del sector suroccidental de la Cuenca del Duero: nueva división estratigráfica y controles sobre su sedimentación. *Acta Geológica Hispánica*, Vol. **26**
- Savin, S.M. y Epstein, S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**, 25-42p.

- Senkayi, A.L., Dixon, J.B., Hossner, L.R., Abder-Ruhman, M. y Fanning, D.S. (1984). Mineralogy and genetic relationships of tonstein, bentonite, and lignite strata in the Eocene Yegua Formation of eastcentral Texas. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 259-271p.
- Serna, C. J., Parada Cortina, C. y García Ramos, J.V. (1986) Infrared and Raman study of alunite-jarosite compounds. *Spectrochimica Acta*, **42A**, (6), 729-734p.
- Siemcalsa, (1997): Mapa Geológico y Minero de Castilla y León. Escala 1:400.000. Macrolibro, S.A. Siemcalsa (Ed), Valladolid, 460p.
- Schmitz, R., Schroeder, C., Charlier, R. (2004) Chemo-mechanical interactions in clay: a correlation between clay mineralogy and Atterberg limits. *Applied Clay Science*.. 26, 351-358p.
- Schultz, L. G. (1969). Lithium and potassium absorption dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays and clay Minerals*, **17**, 115-148p.
- Slansky, E. (1977) Plumbogummite from Ivanhoe mine, Northern Territory, Australia, *Neues Jahrb. Mineral.*, Monatsh, 45-53p.
- Somogyi, A., Drakopoulos, M., Vincze, L., Vekemans, B., Camerani, C., Janssens, K., Snigirev, A., y Adams, F., (2001). ID18F: a new micro-X-ray fluorescence end-station at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF): preliminary results, *X-ray Spectrometry*, **30**, 242–252p.
- Souza Santos, P. (1987) Tecnología de argilas aplicada ás argilas brasileiras. V.2. Aplicações. E. Blüchen Ed. 801p.
- Steinwede, R. (1990) Schwermineralogische Untersuchungen im Granit, Gneis, Amphibolit und deren Verwitterungsprodukt im Kristallengebiet der Oberpfalz (Raum Erbendorf/Vohenstrauß). Tesis Doctoral, Universidad de Hannover, Alemania.
- Stoffregen, R.E. & Alpers, C.N. (1987) Woodhouseite and svanbergite in hydrothermal ore deposits: products of apatite destruction during advanced argillic alteration. *Can. Mineral.*, **25**, 201–211p.
- Stoffregen, R.E. & Alpers, C.N. (1992) Observations on the unit cell parameters, water contents and δD of natural and synthetic alunites. *American Mineralogist*, **77**, 1092-1098p.
- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N., y Jambor, J.L. (2000) Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology. En: C.N. Alpers, J.L. Jambor, and D.K. Nordstrom, Eds., Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **40**, 453-479p. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Suárez, M. and García-Romero, E. (2012) *Applied Clay Science*, (in press).
- Suárez, M., Martín Pozas, J. M., Flores, L.V., Pérez-Bernal, M.E. y Ruano, R.J. (1995). Caracterización de la Montmorillonita de Tamame (Zamora). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **18-2**, 49-50p.
- Suraj, G., Lyer, C. S. P., Rugmini S. y Lalithambika, M. (1997). The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour. *Applied Clay Science*, **12**, 111-130p.

- Tamura y Jackson (1953): Structural and energy relationships in the formation of iron and aluminium oxides, hydroxides and silicates. *Sciences*, **117**, 381-383p.
- Temuujin, J., Bruma, G., Amgalan, J., Okada, K., Jadambaa, T. y Mackenzie, K. J. D. (2001). Preparation of porous silica from mechanically activated kaolinite. *Journal of Porous Materials*, **8**, 233-238p.
- Terekado, Y. y Fujitani, T. (1998). Behavior of the rare earth trace elements during interactions between acidic hydrothermal solutions and silicic volcanic rocks, southwestern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62** (11), 1903-1917p.
- Tessier, D. (1984) Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rehumectation. Tesis Doctoral. Universidad de Paris VII, I.N.R.A. Versailles pub., 361p
- Torres, R.M., Basaldella, E.I., Marco, J.F., 1999. The effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterization by XPS and IEP measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **215**, 339– 344p.
- Triki, R.; Thiry, M., Trauth, N. y Eberhart, J.P. (1973) Mise en évidence d'interstratifiés de type kaolinite-montmorillonite dans une argile du bassin de Paris. *C.R. Acad. Sci. Paris D*, **276**, 881-884p.
- Turekian, K. K. (1978). Nickel -- Behaviour during weathering. In: K.H. Wedepohl (Editor), *Handbook of Geochemistry*, Springer, Berlin, Vol. II, Sect. 28-G-1.
- Velde, B. (1992) Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance, Londres, Chapman & Hall.
- Vera, J.A. (2004) Geología de España (J.A. Vera, Ed.). SGE-IGME, Madrid, 890p.
- Vicente, M. A. Estudio comparativo de los procesos de activación ácida de sepiolita, saponita y montmorillonita, y de los productos resultantes. (1994) Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Vicente, M. A., Belver, C., Trujillano, R., Suárez, M., Bañares, M. A. y Rives, V. (2003) Improvement of the properties of natural clays by acid activation. En: Applied study of cultural heritage and clays. Editado por Pérez Rodríguez, J. L.. *Biblioteca de Ciencias, Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid*.
- Vicente, M. A., Suárez, M., López, J. C. y Bañares, M. A. (1996). Characterization, surface area and porosity analyses of the solids obtained by acid leaching of a saponite. *Langmuir*, **12**, 566-572p.
- Vrolijk, P. y van der Pluijm, B.A. (1999) Clay Gouge. *Journal of Structural Geology*, **21**, 1039-1048p.
- Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L. y Butall, R.L, (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *Journal Physical and Chemical Reference Data*, **11**: 2±392p.

- Walenta, K. and. Dunn, P.J (1984) Arsenogoyazit, ein neues Mineral der Crandallitgruppe aus dem Schwarzwald. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.*, **64**, 11–19 p.
- Walenta, K. and. Dunn, P.J (1993) Arsenogorceixite from the Clara mine, central Schwarzwald. *Aufschluss*, **44**, 250–254p .
- Walenta, K., M. Zwiener, and P.J. Dunn (1982) Philipsbornit, ein neues Mineral der Crandallitreihe von Dundas auf Tasmanien. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1–5 p.
- Wan, T. Wang, X., Yuan Y. y He, W. (2006) Preparation of Kaolinite-Poly(acrylic acid acrylamide) Water Superabsorbent by Photopolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 2875-2881p.
- Watanabe, T., Funakawa, S. And Kosaki, T. (2010). Distribution and formation conditions of gibbsite in the upland soils of humid Asia: Japan, Thailand and Indonesia. *Proceedings of 19th World Congress of Soil Science 2010*, (Gilkes, R. and Prakongkep, N. Eds), 229-232p.
- Weaver, C.E. y Pollard, L.D. (1973) The chemistry of clay minerals. *Dev. In Sed.* **15**, Elsevier, New York, 213p
- White, W.A. (1947). The properties of clays. Tesis Doctoral. Universidad de Illinois.
- Wilson, I. R. (1998). Kaolin deposits of western Iberia. *Geoscience in south-west England*, **9**, 214-217p.
- Wilson, M.J. y Cradwick, P.D. (1972) Occurrence of interstratified kaolinite/montmorillonite in some Scottish soils. *Clay Miner.*, **9**, 425-437p.
- Wolters, F. and Emmerich, K. (2007) Thermal reactions of smectites-relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta*, **462**, 80-88p.
- Wolters, F., Lagaly, G., Kahr, G., Nueesch, R. y Emmerich, K. (2009). A comprehensive characterization of dioctahedral smectites. *Clays and clay minerals*, **57**, n°1, 115-133p.
- Wouatong, G.A., Kitagawa, R., Takenos, Tchoua, F.M., Njopwouo, D., (1996). Morphological transformation of Kaolin minerals from granite saprolite in the Western part of Cameroun. *Clay Science*, **10**, (1), 67–81p.
- Yildiz A, y Kuşcu M (2007) Mineralogy, chemistry and physical properties of bentonites from Ba, sören, Kütahya, W. Anatolia, Turkey. *Clay Minerals*, **42**, 399-414p.
- Zhou, Z. y Fyfe, W.S. (1989). Palagonitization of basaltic glass from DSPD Site 335, Leg 37: Textures, chemical composition, and mechanism of formation. *American Mineralogist*, **74**, 1045-1053p.

13. ANEXOS

LISTADO DE ANEXOS

Anexo 1: Registro simplificado de los 55 sismos que tuvieron lugar en latitudes comprendidas entre 40 y 42°N y longitudes comprendidas entre 4.5 y 7°O entre 2005 y el 25 Abril de 2012 ambos incluidos.

Anexo 2: Breve descripción y localización en los mapas de las muestras. Técnicas con las que se ha estudiado cada muestra.

Anexo 3: Composición mineralógica semicuantitativa de todas las muestras estudiadas.

Anexo 4: Índices de cristalinidad de las esmectitas (Índice de Biscaye “I.B.”), de las illitas (Índice de Kubler “I.K.”, y este mismo parámetro medido en el agregado orientado solvatada con etilén glicol “F.W.H.M. E.G.”) y de las caolinitas (anchura a mitad de altura de la reflexión 001 y de la 002 en el agregado orientado “F.W.H.M. 001” y “F.W.H.M. 002” respectivamente e Índice de Hinckley “I.H.”).

Anexo 5: Datos considerados de cada sondeo, coordenadas X e Y, promedio del contenido en caolinita (Prom. K), promedio del contenido en esmectitas (Prom. Sm), cota de la base del terciario y cota a la que se encuentra el techo del granito fresco, de todos los sondeos facilitados por la empresa. Los sondeos marcados con un * son los considerados para el estudio de la zona norte.

Anexo 6: Resultados de los análisis químicos de elementos mayores de las muestras analizadas, expresados en porcentaje en óxidos.

Anexo 7: Resultados de los elementos mayores recalculados para muestra deshidratada.

Anexo 8: Resultados de los elementos traza expresados en ppm de las muestras analizadas.

Anexo 9: Resultados de los análisis puntuales de partículas mediante microscopía electrónica de transmisión.

Anexo 10: Fórmulas estructurales calculadas a partir de los análisis puntuales de partículas mediante microscopía electrónica de transmisión.

Anexo 11: Resultados de los análisis puntuales realizados mediante microsonda electrónica.

Año	Mes	Día	Hora	Latitud °N	Longitud °W	Prof. Km	Mag.
2005	04	13	23:25:14	41.2627	6.8168	11	1.4
	04	16	20:50:02	41.2721	6.8461		1.5
	09	22	15:32:34	40.8149	4.5866	5	1.9
	10	16	19:59:26	41.2202	6.1219	20	2.7
	10	20	14:27:54	41.5871	6.5671	1	1.7
	10	21	14:46:19	40.4771	5.7186	1	1.9
	12	12	09:51:19	41.6148	6.0018		2.1
2006	03	30	18:18:51	40.0813	6.0279		1.6
	06	02	17:26:36	40.4337	5.6364		1.8
	06	03	18:08:50	41.5439	6.0399		2.0
	06	03	19:10:21	41.5399	6.0021		1.7
	06	05	20:28:38	41.2294	6.6818	11	1.8
	06	08	19:06:28	40.4471	5.6388	11	2.0
	07	15	12:20:12	41.2957	6.5499	15	1.4
	07	16	21:52:41	41.5748	5.9353		1.0
12	30	20:55:21	41.0179	5.2575		2.0	
2007	01	20	06:30:39	41.7979	6.8950		1.6
	01	25	17:32:23	40.0504	6.0444		2.1
	02	12	20:09:41	41.2660	6.2817		1.8
	02	14	16:28:42	40.0470	6.0915	3	1.7
	03	30	21:35:39	41.5352	6.0245		1.8
	04	03	19:43:06	41.5439	5.9946		2.2
	04	19	16:29:18	40.0154	6.1063		2.0
	06	02	23:00:53	41.0232	5.2597		1.8
	10	01	02:44:20	41.1487	4.9119	11	1.4
11	22	09:47:42	41.6321	5.9505	5	1.7	
2008	05	26	18:15:56	40.5419	5.5938		1.4
	05	26	18:40:42	40.4722	5.6382		1.9
	07	19	22:50:46	41.2291	6.9677		1.0
	12	14	07:36:00	40.2275	6.7946	11	2.3
	12	22	12:37:14	41.0061	6.9924		1.8
2009	01	07	08:06:23	41.5816	5.9389		1.7
	02	05	03:33:18	41.0704	6.7729		1.3
	03	18	17:55:18	40.4573	5.6403	12	2.2
	03	27	17:44:31	40.4616	5.6300	3	2.1
	04	18	03:40:25	41.9997	5.7072		1.7
	09	25	00:49:06	41.3774	6.3051		1.5
	11	01	16:58:45	41.0091	5.2585	11	1.6
	11	03	11:49:14	40.5607	4.7065		1.4
11	07	00:34:44	40.9755	5.6994		1.4	
2010	05	28	00:05:24	41.8257	6.9522		1.3
	07	26	01:53:55	41.1767	6.9304	9	0.9
	07	30	20:32:13	40.9564	5.3817		1.6
	08	04	14:29:20	41.2268	6.7941		1.4
	10	16	19:00:08	41.0774	5.0475	10	1.3
2011	01	09	01:00:12	41.4703	6.7693		1.9
	03	29	08:32:51	41.5066	5.9643		1.6
	04	14	07:30:08	41.5480	6.0320	13	2.6
	06	19	17:39:26	40.8969	6.3521	15	1.5
	08	10	07:21:26	41.2273	6.5101	11	2.6
	08	26	23:30:49	41.2064	6.9207	3	1.7
	10	08	23:44:02	41.5941	6.4920	11	2.5
	10	27	10:50:41	40.6238	6.7523		1.3
2012	01	07	00:22:51	41.9774	6.7159		1.7
	02	11	01:50:15	41.2294	6.2301		1.6

D.R.X. (R.T.) Difracción de Rayos X de Roca Total

LEYENDA DE LAS TÉCNICAS DEL ANEXO 2.

- D.R.X. (A.O.) Difracción de Rayos X del Agregado Orientado
D.R.X. (E.G.) Difracción de Rayos X del Agregado Orientado solvatado con Etilén Glicol
D.R.X. (C.C.) Difracción de Rayos X del Agregado Orientado calcinado a 550°C
D.R.X.A.R. Difracción de Rayos X de Alta Resolución con Radiación Sincrotrón
M.D.R.X. Microdifracción de Rayos X con Radiación Sincrotrón
A.T.G. Análisis Termogravimétricos
A.T.D. Análisis Térmicos diferenciales
I.R.M. Infrarrojos Medios
A.Q.R.T. Análisis Químico de Roca Total
A.S. Análisis de Azufre
I.E.S. Isótopos Estables de Azufre
I.E.O. Isótopos Estables de Oxígenos
DAT. Dataciones
M.E. Microsonda Electrónica
M.E.B. Microscopia electrónica de Barrido
F.E.G. File Emission Gum
M.E.T. Microscopía Electrónica de Transmisión
A.D.N. Adsorción-Desorción de Nitrógeno
C.C.C. Capacidad de Cambio Catiónico
I.A.M. Índice de Azul de Metileno
L.A. Límites de Atterberg
P.E. Peso Específico
C.L. Contracción Lineal
C.V. Contracción Volumétrica
P.P.S. Pérdida de Peso por Secado
P.P.C. Pérdida de Peso por Cocción

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Nav1	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), F.E.G., A.Q.R.T.
Nav2	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), D.R.X.A.R., F.E.G., M.E.B., A.Q.R.T.
Nav3	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T
Nav4	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T
Nav4bis	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Relleno de un plano.	D.R.X. (R.T.)
Nav5	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T, M.E.T.
Nav5bis1	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón del banco superior para comprobar continuidad	D.R.X. (R.T.)
Nav5bis2	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón del banco superior para comprobar continuidad	D.R.X. (R.T.)
Nav5bis3	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón del banco superior para comprobar continuidad	D.R.X. (R.T.)
Nav5nd	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T.), A.S.
Nav6	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., I.E.O.
Nav7	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., I.E.O.
Nav8	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., M.E.B., F.E.G.
Nav9	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón con una dirección de N42°E 85°N	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), D.R.X.A.R., M.D.R.X., A.Q.R.T., A.S., I.E.S., DAT., I.R.M., A.T.D, A.T.G. M.E.B., M.E.T., M.E., A.D.N.
Nav9bla	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Zona blanca separada del filón Nav9	D.R.X. (R.T.), M.D.R.X.
Nav9ama	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Zona amarilla-anaranjada separada de la Nav9. Zona más interna del filón.	D.R.X. (R.T.), M.D.R.X.

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Nav9bis	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón que corta al Nav9, tiene una dirección N95E subvertical, con textura fibrosa perpendicular a las paredes.	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), D.R.X.A.R., M.D.R.X., A.Q.R.T., A.S., I.E.S., DAT., M.E.B., F.E.G., M.E., C.C.C.
Nav11	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., I.E.O., M.E.B.,
Nav12	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón subhorizontal	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., A.S., I.E.S., M.E.B., M.E.T., M.E., A.D.N.
Nav13	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T
Nav14a	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Zona amarilla de un filón de escasa continuidad de dirección N-S	D.R.X. (R.T.)
Nav14b	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Material de aproximadamente 0.5cm de espesor que recubre la muestra Nav14a, es un relleno posterior de color blanco.	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T
Nav15	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Filón de dirección N-S subvertical	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., A.S., DAT.
Nav16	Navalacruz	Fig.2.2	B-2;	Representativa de una zona heterogénea, situada entre filones.	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., I.E.O.
Nav17	Navalacruz	Fig.2.2	B-2;	Representativa de una zona heterogénea, situada entre filones.	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T
Nav18	Navalacruz	Fig.2.2	B-2; C-2	Filón horizontal con estructura en peine.	D.R.X. (R.T.)
Nav19a	Navalacruz	Fig.2.2	B-2; C-2	Zona amarilla de una roca representativa situada encima de la Nav18. Parte superior.	D.R.X. (R.T.), M.E.
Nav19b	Navalacruz	Fig.2.2	B-2; C-2	Zona inferior de color blanco de la muestra situada encima de la Nav18.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., M.E.
Nav19c	Navalacruz	Fig.2.2	B-2; C-2	Zona central de la muestra representativa, Nav19, de color rojizo.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., M.E.
Nav20	Navalacruz	Fig.2.2	B-2; C-2	Representativa de una zona heterogénea.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Nav21	Navalacruz	Fig.2.2	B-2; C-2	Filón de dirección N40E de escasa continuidad, con 3cm de potencia	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Nav22	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Filón de dirección N70E y 5cm de potencia	D.R.X. (R.T.), F.E.G.
Nav23	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Salbanda del filón Nav22	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Nav24	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Relleno de un plano convexo de ~5m de diámetro	D.R.X. (R.T.)
Nav25	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Representativa del interior del plano convexo	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
Nav26	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Filón vertical con dirección E-W en el centro del plano convexo	D.R.X. (R.T.)
Nav27	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Representativa del interior del plano convexo	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Nav28	Navalacruz	Fig.2.2	C-2; C-3	Relleno de otro plano convexo	D.R.X.(R.T.)
Nav29	Navalacruz	Fig.2.2	C-2; C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Nav29fi	Navalacruz	Fig.2.2	C-2; C-3	Pequeña vena separada de la muestra Nav29	D.R.X. (R.T.)
Nav30	Navalacruz	Fig.2.2	C-2; C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., I.E.O.
Nav31	Navalacruz	Fig.2.2	C-2; C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Nav32	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.)
Nav33	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., F.E.G., M.E.T.
Nav33fi	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Pequeñas venas separadas de la Nav33	D.R.X. (R.T.)
Nav34	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Pequeños filones	D.R.X. (R.T.)
Nav35	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., I.E.O., F.E.G.
Nav36	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Nódulo alargado de textura similar a los filones.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., A.S., I.E.S., M.E.
Nac37	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
Nav38	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Relleno de una pequeña vena	D.R.X. (R.T.), F.E.G.
Nav45	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Nódulo de óxidos	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Nav46	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Nódulo de color verde incluido en el granito alterado	D.R.X. (R.T.),
Nav46bis	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Material blanco que recubre a la Nav46	D.R.X.(R.T.), F.E.G., I.R.M., M.E.
Nav47	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Plano de despegue en el terciario.	D.R.X. (R.T.)
Nav48	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Relleno terciario	D.R.X. (R.T.)
Nav49b	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Zona blanca de la Nav49, parece un terciario silicificado.	D.R.X. (R.T.)
Nav49v	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Zona verde de la Nav49, parece silicificado.	D.R.X. (R.T.)
Nav50	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa, marcada por la empresa como arcilla 4.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
Nav50bis	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Fina película sobreun plano en el granito alterado	D.R.X. (R.T.)
Nav51	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa, marcada por la empresa como arcilla 5	D.R.X. (R.T.)
Nav52	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Representativa, marcada por la empresa como arcilla 2.	D.R.X. (R.T.)
Nav52bis	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Arcillas que envuelven un filón de cuarzo fracturado.	D.R.X. (R.T.)
Nav53	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Representativa, con textura original con un grano más grueso que la Nav52	D.R.X. (R.T.)
Nav53bisb	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Arcillas blancas que envuelven el mismo filón de cuarzo fracturado que la Nav52bis, pero dentro del granito de grano más grueso.	D.R.X. (R.T.)
Nav53bisv	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Arcillas verdes separadas manualmente de la muestra Nav56bisb.	D.R.X. (R.T.)
Nav80	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Matriz que envuelve una brecha de cuarzo	D.R.X. (R.T.)
Nav81	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Filón de dirección N-S subvertical	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Nav82	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Filón de dirección N120E 60E	D.R.X. (R.T.)
Nav83	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Filón de dirección N155E 30W.	D.R.X. (R.T.)
Nav84	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Relleno de un plano de dirección N150E75W	D.R.X. (R.T.)
Nav85	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Relleno de un plano convexo	D.R.X. (R.T.), A.S.
Nav86	Navalacruz	Fig.2.2	C-3	Nódulo dentro del granito alterado.	D.R.X. (R.T.), A.S., F.E.G.
Nav90	Navalacruz	Fig.2.3	B-2	Representativa de grano grueso	D.R.X. (R.T.)
Nav91	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Rellenos discontinuos y removilizados	D.R.X. (R.T.)
Nav92	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Feldespatos duros	D.R.X. (R.T.), F.E.G.
Nav93	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Pegmatita alterada con un plano de circulación N50E 60SE.	D.R.X. (R.T.)
Nav94	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Granito de dos micas.	D.R.X. (R.T.)
Nav95	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Granito con evidencias de circulación en la horizontal de fluidos. "Interdigitación"	D.R.X. (R.T.)
Nav96	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Relleno de un plano subhorizontal, N70E	D.R.X. (R.T.)
Nav97	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Planos rellenos de cuarzo N-S 60W	D.R.X. (R.T.)
Nav98	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Relleno de un plano N70E	D.R.X. (R.T.)
Nav99	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Relleno de una vena de dimensiones 10x1cm	D.R.X. (R.T.), M.D.R.X.
Nav100	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Relleno de una pequeña grieta.	D.R.X. (R.T.), F.E.G.
Nav101	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Representativa de una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.)
Nav101nd	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Nódulo separado de la muestra Nav101	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), I.R.M., M.E.B.
Ju407	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Relleno de venas en una zona homogénea.	D.R.X. (R.T.)
Ju507(1)	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Filón subhorizontal	D.R.X. (R.T.)
Ju507(2)	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Filón subvertical que corta a Ju507(1)	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Ju607	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Filón de ~4cm de potencia.	D.R.X. (R.T.), F.E.G., I.R.M., M.E.
NavS1	Navalacruz	Fig.2.3	B-1	Representativa zona homogénea.	D.R.X. (R.T.)
NavS2	Navalacruz	Fig.2.3	B-1; B-2	Representativa con esquistosidad marcada.	D.R.X. (R.T.)
NavS3	Navalacruz	Fig.2.3	B-2	Relleno de un espejo de falla	D.R.X. (R.T.)
NavS4	Navalacruz	Fig.2.3	B-2	Filón subhorizontal	D.R.X. (R.T.)
NavS5	Navalacruz	Fig.2.3	B-2	Pequeñas fisuras rellenas.	D.R.X. (R.T.)
NavS6	Navalacruz	Fig.2.3	B-2	Representativa con óxidos.	D.R.X. (R.T.)
NavS7	Navalacruz	Fig.2.3	A-1; B-1	Relleno de pequeñas fisuras.	D.R.X. (R.T.)
Alu	Navalacruz	Fig.2.3	B-2; C-2	Nódulo incluido en granito alterado	D.R.X. (R.T.), I.R.M.
FilK	Navalacruz	Fig.2.3	C-3	Filón de una zona homogénea	D.R.X. (R.T.)
Navsil	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Terciario con cementación importante	D.R.X. (R.T.)
NdSmter	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Nódulo con textura similar a los filones, incluido en materiales terciarios.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Vrd	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Relleno de un plano de color verde y foliado.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., I.E.O., I.R.M.
PgTa	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Pegmatita alterada	D.R.X. (R.T.)
A1	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
A2	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
E1	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
E2	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
H1	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
H2	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
H3	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
H4	Navalacruz	Fig.2.2	B-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
K1	Navalacruz	Fig.2.2	C-2	Terciario	D.R.X. (R.T.)
RD1	Roderica	Fig.2.4	C-6	Representativa de una zona heterogénea	D.R.X. (R.T.), F.E.G.
RD2	Roderica	Fig.2.4	C-6	Lamina que recubre la RD1	D.R.X. (R.T.)
Rd3	Roderica	Fig.2.4	C-6	Relleno de un plano	D.R.X. (R.T.)
Rd40	Roderica	Fig.2.4	C-5	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
Rd41	Roderica	Fig.2.4	C-5	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Rd41fi1	Roderica	Fig.2.4	C-5	Pequeña vena rellena del la muestra Rd41	D.R.X. (R.T.)
Rd41fi2	Roderica	Fig.2.4	C-5	Pequeña vena rellena del la muestra Rd41	D.R.X. (R.T.)
Rd42	Roderica	Fig.2.4	C-5	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
Rd43	Roderica	Fig.2.4	C-5	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., I.E.O.
Rd43aa	Roderica	Fig.2.4	C-5	Nódulo de color morado incluido en Rd43	D.R.X. (R.T.)
Rd43ab	Roderica	Fig.2.4	C-5	Material blanco que recubre la Rd43aa	D.R.X. (R.T.)
Rd44	Roderica	Fig.2.4	C-4	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T., A.O, E.G., C.C.), A.Q.R.T., M.E.B.
Rd45	Roderica	Fig.2.4	B-4	Filón	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., M.E.T.
Rd46	Roderica	Fig.2.4	B-4; C-4	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T.)
Rd47	Roderica	Fig.2.4	B-3	Representativa en una zona homogénea	D.R.X. (R.T.)
Ju207	Roderica	Fig.2.5	B-4	Representativa en una zona heterogénea	D.R.X. (R.T.)
Ju307	Roderica	Fig.2.5	B-4	Relleno de una grieta.	D.R.X. (R.T.)
RdF12	Roderica	-	-	Filón de dirección N120E 50N	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
RdF13	Roderica	-	-	Filón de dirección E-W, con textura fibrosa.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., I.E.O.
RdF14	Roderica	-	-	Filón de dirección N30E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
RdF15	Roderica	-	-	Nódulo en el granito alterado.	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
RdF16	Roderica	-	-	Filón subhorizontal	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., A.S.
RdF17	Roderica	-	-	Filón subhorizontal	D.R.X. (R.T. A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., I.R.M. F.E.G, M.E.T.
RdF18	Roderica	-	-	Filón de dirección N20E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
RdFac	Roderica	Fig.2.4	E-6	Material que rodea el sierro de cuarzo que limita el yacimiento por el W.	D.R.X. (R.T.)
FdRd	Roderica	Fig.2.4	C-6	Feldespatos de una pegmatita	D.R.X. (R.T.)
RdPeg	Roderica	Fig.2.4	C-6;D-6	Pegmatita de Roderica	D.R.X. (R.T.)
NdSmRd	Roderica	Fig.2.4	C-6	Nódulos separados de un granito alterado	D.R.X. (R.T.)
Enndsm	Roderica	Fig.2.4	C-6	Material que envuelve a la muestra NdSmRd	D.R.X. (R.T.)
Esf	Roderica	Fig.2.4	C-6	Material que rellena un filón	D.R.X. (R.T.)
M3a	Roderica	Fig.2.4	C-5	Material arcilloso que envuelve al nódulo M3b	D.R.X. (R.T.)
M3b	Roderica	Fig.2.4	C-5	Nódulo incluido en materiales terciarios.	D.R.X. (R.T.)
M3c	Roderica	Fig.2.4	C-5	Material arenoso que envuelve al nódulo M3b.	D.R.X. (R.T.)
M4	Roderica	Fig.2.4	C-6; D-6	Granito alterado próximo a una fractura	D.R.X. (R.T.)
M5	Roderica	Fig.2.4	C-6; D-6	Granito más alejado de la fractura que la M4.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
M6	Roderica	Fig.2.4	C-4	Nódulo en el terciario próximo a un canal.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
M9	Roderica	Fig.2.4	C-5	Nódulo próximo a un filón de cuarzo.	D.R.X. (R.T.)
M9r	Roderica	Fig.2.4	C-5	Material que recubre el nódulo M9.	D.R.X. (R.T.)
M10	Roderica	Fig.2.4	C-4	Nódulo en el terciario con diámetro <1cm.	D.R.X. (R.T.)
RdN1	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Filón	D.R.X. (R.T.)
RdN2	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Filón lenticular por movimientos tectónicos.	D.R.X. (R.T.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
RdN3	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Representativa	D.R.X. (R.T.)
RdN4	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Filón	D.R.X. (R.T.)
RdN5	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Filón	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
RdN6	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Nódulo de 70cm de diámetro, de color verde.	D.R.X. (R.T.)
RdN7	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Plano relleno en los materiales terciarios.	D.R.X. (R.T.)
RdN8	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Relleno de plano en el terciario	D.R.X. (R.T.)
RdN9	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Relleno de plano en el terciario	D.R.X. (R.T.)
RdN10	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Representativa de una zona homogénea	D.R.X. (R.T.)
RdN11	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Relleno de un plano convexo	D.R.X. (R.T.)
RdN12	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Relleno de un plano convexo que es cortado por el plano de la RdN11	D.R.X. (R.T.)
RdN13	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Nódulo de material muy plástico	D.R.X. (R.T.)
RdN50en	Roderica N	Fig.2.6	D-6	Terciario que recubre la muestra RdN50f	D.R.X. (R.T.)
RdN50f	Roderica N	Fig.2.6	D-6	Relleno de un plano sigmoidal	D.R.X. (R.T.)
RdN51	Roderica N	Fig.2.6	D-5; D-6	Base de un plano alabeado en el terciario	D.R.X. (R.T.)
RdN52	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Relleno de un espejo de falla, en el terciario	D.R.X. (R.T.)
RdN53	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Terciario representativo	D.R.X. (R.T.)
RdN55a	Roderica N	Fig.2.6	D-6	Gran nódulo de material blanco (~3m) fracturado de forma que parece una rejilla.	D.R.X. (R.T.)
RdN55s	Roderica N	Fig.2.6	D-6	Material gris verdoso que precipitan en las fracturas de la RdN55s y da el aspecto de enrejado al nódulo.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
RdN56	Roderica N	Fig.2.6	D-6; E-6	Representativa de los materiales de edad Terciaria en esta cantera.	D.R.X. (R.T.)
RdN58	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Filón	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
RdN60	Roderica N	Fig.2.6	D-5; D-6	Pequeños nódulos en granito alterado	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
RdN61	Roderica N	Fig.2.6	D-6	Interior de un sigmoide tectónico	D.R.X. (R.T.)
RdN62	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Representativa de una zona heterogénea	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
RdN80	Roderica N	Fig.2.6	D-4	Pequeños nódulos de material blanco localizados en la RdN81	D.R.X. (R.T.)
RdN81	Roderica N	Fig.2.6	D-4	Gran nódulo de material muy plástico verde.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.)
RdN82	Roderica N	Fig.2.6	D-4	Bentonita próxima al contacto de la RdN84	D.R.X. (R.T.)
RdN84	Roderica N	Fig.2.6	D-4	Contacto entre bentonita y caolinita	D.R.X. (R.T.)
RdNKpa	Roderica N	Fig.2.6	D-4	Representativa zona homogénea	D.R.X. (R.T.)
RdNSil	Roderica N	Fig.2.6	E-5	Granito alterado próximo a la RdN55	D.R.X. (R.T.)
RdNtea	Roderica N	Fig.2.6	D-5	Representativa zona homogénea	D.R.X. (R.T.)
Crb1b	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Zona blanca del filón Crb1	D.R.X. (R.T.)
Crb1o	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Zona ocre del filón Crb1	D.R.X. (R.T.)
Crb1r	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Zona rosa del filón Crb1	D.R.X. (R.T.)
Crb1v	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Zona verde del filón Crb1	D.R.X. (R.T.)
Crb2	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Representativa zona homogénea	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
Crb3b	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Parte externa (de color blanco) de un nódulo.	D.R.X. (R.T.)
Crb3r	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Parte interna (de color rosa) del nódulo Crb3	D.R.X. (R.T.)
Crb3bis	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Arcillas que recubre el nódulo Crb3	D.R.X. (R.T.)
Crb4	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Nódulo en el terciario	D.R.X. (R.T.)
Crb5	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Relleno de una grieta.	D.R.X. (R.T.)
Crb6	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Representativa de zona homogénea.	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T., I.E.O.
CrbF1	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N130E 50°S	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
CrbF2	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N120E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF3	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N120E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF4	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N100E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF5	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección E-W	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF6	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N70E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF7	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N60E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF8	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N30E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF9	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N30E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF10	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón de dirección N10E	D.R.X. (R.T.), A.Q.R.T.
CrbF11	Carboneras	Fig.2.7	A-2	Filón subhorizontal	D.R.X. (R.T., AO., E.G., C.C.), A.Q.R.T., I.E.O, M.E.T.
TrB1	-	Fig.2.8	-	Terciario del Balneario de Almeida	D.R.X. (R.T.)
Cur	-	Fig.2.8	-	Granito alterado de Peñausende	D.R.X. (R.T.), D.R.X.A.R., A.Q.R.T., M.O.L.P.
LBr1	-	Fig.2.8	-	Granito alterado del depósito Las Barreras (Pereruella).	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
LBr2	-	Fig.2.8	-	Granito alterado de Las Barreras (Pereruella).	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
LBr2f	-	Fig.2.8	-	Pequeña vena separada de la muestra LBr2.	D.R.X. (R.T)
LBr3	-	Fig.2.8	-	Granito alterado de Las Barreras (Pereruella).	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
LBr4	-	Fig.2.8	-	Granito alterado de Las Barreras (Pereruella).	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., L.A., C.L.
LBr5	-	Fig.2.8	-	Granito alterado de Las Barreras (Pereruella).	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
LBr6	-	Fig.2.8	-	Granito alterado de Las Barreras (Pereruella).	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.
LBr7	-	Fig.2.8	-	Filón de Las Barreras (Pereruella)	D.R.X. (R.T. , A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T.

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
Terpr	-	Fig.2.8	-	Terciario de Pereruela	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.Q.R.T., L.A., C.L.
AB25	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T.), I.R.M., A.D.N., C.C.C.
AB45	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), I.R.M., I.R.C., A.D.N., C.C.C., I.A.M., L.A., P.E., C.L., C.V., P.P.S., P.P.C.
AR35	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.D.N., C.C.C., I.A.M., L.A., P.E., C.L., C.V., P.P.S., P.P.C.
AR4	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T.), A.D.N., C.C.C.
AR40	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.D.N., C.C.C., I.A.M., L.A., P.E., C.L., C.V., P.P.S., P.P.C.
AR60	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), I.R.C., A.D.N., C.C.C., I.A.M., L.A., P.E., C.L., C.V., P.P.S., P.P.C.
ATU10	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.D.N., C.C.C.,
ATU35	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.D.N., C.C.C.,
BENPAL	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), A.D.N., C.C.C.,
BENTER	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), M.E.T., A.D.N., C.C.C.
BTUT	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T.), A.D.N., C.C.C.
ChuK	-	-	-	Producto comercial	D.R.X. (R.T.), A.D.N., C.C.C.
GrP1				Granito fresco rojizo que aflora a la entrada del recinto del Yacimiento	F.E.G.
AB735	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 3.5m.	D.R.X. (R.T)
AB775	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 7.5m.	D.R.X. (R.T)
AB78	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 8m.	D.R.X. (R.T)

Muestra	Localización			Observaciones	Técnicas
	Cantera	Mapa	Cuadrante		
AB79	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 9m.	D.R.X. (R.T)
AB795	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 9.5m.	D.R.X. (R.T)
AB7115	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 11.5m.	D.R.X. (R.T)
AB7135	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 13.5m.	D.R.X. (R.T., A.O., E.G., C.C.), M.E.T.
AB715	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 15m.	D.R.X. (R.T)
AB716	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 16m.	D.R.X. (R.T), M.E.
AB7165	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 16.5m.	D.R.X. (R.T)
AB717	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 17m.	D.R.X. (R.T)
AB7185	-	-	-	Sondeo AB7, a una profundidad de 18.5m.	D.R.X. (R.T)
AB108	-	-	-	Sondeo AB10, a una profundidad de 8m.	D.R.X. (R.T)
AB1023	-	-	-	Sondeo AB10, a una profundidad de 23m.	D.R.X. (R.T)
AB405	-	-	-	Sondeo AB40, a una profundidad de 5m.	D.R.X. (R.T)
AB4313	-	-	-	Sondeo AB43 a una profundidad de 13m.	D.R.X. (R.T)
AB564	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 4m.	D.R.X. (R.T)
AB565	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 5m.	D.R.X. (R.T)
AB568	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 8m.	D.R.X. (R.T)
AB5610	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 10m.	D.R.X. (R.T)
AB5613	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 13.5m.	D.R.X. (R.T)
AB5616	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 16m.	D.R.X. (R.T)
AB562020	-	-	-	Sondeo AB56 a una profundidad de 20.20m.	D.R.X. (R.T)
AB562020L	-	-	-	Plano relleno con óxidos separado de la muestra AB562020	D.R.X. (R.T)

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
Nav1	24	2	0	47	6	22	
Nav2	24	1	0	16	7	51	
Nav3	26	2	4	17	8	43	
Nav4	18	1	0	10	8	63	
Nav4bis	17	1	0	16	4	61	
Nav5	15	3	9	44	4	26	
Nav5bis	4	0	31	61	0	4	
Nav5bis1	0	0	12	63	2	23	
Nav5bis2	2	0	4	46	2	46	
Nav5nd	0	0	51	49	0	0	
Nav6	19	0	0	77	4	0	
Nav7	16	2	0	71	6	6	
Nav8	16	3	0	65	5	12	
Nav9	2	0	31	61	0	6	
Nav9bis	1	1	64	34	0	0	
Nav9lav	2	0	42	53	0	2	
Nav9ama	2	0	36	53	0	10	
Nav11	21	2	0	61	7	9	
Nav12	1	0	32	64	0	3	
Nav13	29	3	0	51	6	11	
Nav14a	19	3	0	61	9	8	
Nav14b	15	1	8	56	3	17	
Nav15	8	0	25	57	0	9	
Nav16	23	2	0	64	6	5	
Nav17	16	2	0	64	7	12	
Nav18	0	0	31	69	0	0	
Nav19a	23	1	0	53	8	14	
Nav19b	8	0	12	71	4	5	
Nav19c	17	3	0	54	9	17	Trazas de apatito
Nav20	20	2	0	56	8	13	
Nav21	3	0	20	70	0	8	
Nav22	6	0	0	37	0	58	
Nav23	22	2	0	55	8	13	
Nav24	12	0	7	44	3	34	
Nav25	24	0	0	55	7	14	
Nav26	22	0	5	41	3	29	
Nav27	27	1	0	43	6	24	
Nav28	14	3	0	47	6	30	
Nav29	23	1	0	27	7	42	
Nav29fi	4	0	0	37	4	55	
Nav30	22	1	1	6	14	55	
Nav31	28	1	3	10	9	50	

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
Nav32	25	2	2	9	11	52	
Nav33	25	2	2	7	11	52	
Nav33fi	13	0	0	14	10	63	
Nav34	25	1	3	14	5	53	
Nav35	25	1	0	5	9	60	
Nav36	1	0	61	34	0	4	
Nac37	29	2	3	6	35	26	
Nav38	10	0	0	12	0	78	
Nav45	trazas	-	-	<10	-	-	90% Hematites
Nav46	1	0	30	69	0	0	
Nav46bis	0	0	86	14	0	0	
Nav47	6	3	0	80	10	0	
Nav48	48	0	0	51	2	0	
Nav49b	100	0	0	0	0	0	
Nav49v	100	0	0	0	0	0	
Nav50	27	7	0	34	8	24	
Nav50bis	6	0	0	80	4	11	
Nav51	23	9	0	53	6	8	
Nav52	27	1	0	19	11	42	
Nav52bis	33	0	5	14	3	45	
Nav53	31	3	0	54	6	7	
Nav53bisb	5	0	0	87	0	8	
Nav53bisv	12	0	4	58	2	25	
Nav80	22	1	1	9	18	50	
Nav81	17	1	0	59	4	19	
Nav82	21	1	0	38	8	32	
Nav83	20	3	0	42	6	29	
Nav84	8	2	2	20	6	61	
Nav85	6	0	28	15	3	49	
Nav86	2	0	67	18	2	11	
Nav90	28	5	4	30	11	22	
Nav91	24	5	0	31	12	28	
Nav92	9	74	0	10	0	6	
Nav93fd	17	37	0	32	0	14	
Nav94	20	11	6	31	12	20	
Nav95	34	0	0	16	10	39	
Nav96	2	0	5	45	2	45	
Nav97	100	0	0	0	0	0	
Nav98	12	2	0	47	3	37	
Nav99	9	0	64	9	3	14	
Nav100	3	0	0	37	2	58	
Nav101	28	1	0	18	10	43	

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
Nav101nd	2	0	4	15	0	79	
Ju407	2	0	2	40	4	52	
Ju507(1)	0	0	23	72	0	5	
Ju507(2)	27	0	9	45	4	16	
Ju607	0	0	78	22	0	0	
NavS1	42	1	0	27	8	22	
NavS2	18	2	3	9	34	33	Hay cristobalita y tridimita
NavS3	14	3	0	69	4	10	
NavS4	9	0	0	34	14	44	Hay cristobalita y tridimita
NavS5	17	2	0	56	6	18	
NavS6	27	3	0	29	13	29	
NavS7	14	1	0	26	4	55	
Alu	2	0	64	35	0	0	
FilK	2	0	6	22	3	67	
Navsil	2	0	0	30	0	0	68% Calcita
NdSmter	2	0	51	39	3	5	
Vrd	5	3	0	89	3	0	
PgTa	18	0	0	54	8	19	
A1	70	0	0	30	0	0	
A2	46	0	11	43	0	0	
E1	40	0	6	54	0	0	
E2	45	0	0	50	0	0	5% Calcita
H1	38	0	7	37	0	18	
H2	47	0	4	41	0	8	
H3	57	0	8	35	0	0	
H4	14	0	0	86	0	0	
K1	52	0	22	26	0	0	
RD1	6	2	0	39	12	41	
RD2	5	0	0	80	5	11	
Rd3	3	0	0	93	4	0	
Rd40	23	2	0	33	14	28	
Rd41	27	2	0	10	10	51	
Rd41fi1	20	1	0	13	11	55	
Rd41fi2	4	0	5	13	3	75	
Rd42	25	1	2	7	15	50	
Rd43	24	0	0	10	7	60	
Rd43aa	17	3	0	12	4	65	
Rd43ab	32	2	0	9	6	51	
Rd44	44	2	0	7	13	34	
Rd45	8	0	5	27	6	54	
Rd46	22	0	0	10	8	60	
Rd47	25	0	0	12	8	55	

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
Ju207	11	0	0	78	4	6	
Ju307	8	1	6	48	4	24	8% Calcita
RdF12	19	20	0	53	8	0	
RdF13	7	0	0	80	0	14	
RdF14	6	0	0	67	0	27	
RdF15	5	0	30	61	5	0	
RdF16	2	1	14	64	0	19	
RdF17	0	0	0	98	0	2	Indicios de interestratificados
RdF18	5	3	0	68	9	14	
RdFac	50	1	0	9	4	35	
FdRd	6	65	0	28	0	0	
RdPeg	20	0	0	73	7	0	
Esfrd	11	0	0	89	0	0	
NdSmRd	8	0	0	80	0	12	
Enndsm	13	0	0	34	5	48	
Esf	0	0	31	65	0	4	
M3a	23	8	0	69	0	0	
M3b	0	0	0	0	0	0	100% Barita
M3c	72	0	0	28	0	0	
M4	13	0	0	87	0	0	
M5	3	0	0	69	0	28	Indicios de interestratificados
M6	4	0	0	18	8	0	70% Calcita
M9r	2	0	0	32	7	47	12% Turmalina Hay cristobalita y tridimita
M9	3	3	0	48	7	18	21% Turmalina
M10	2	0	0	11	0	0	87% Calcita
RdN1	12	3	0	85	0	0	
RdN2	12	2	0	86	0	0	
RdN3	15	0	0	85	0	0	
RdN4	25	0	0	75	0	0	
RdN5	39	4	0	57	0	0	
RdN6	17	0	0	83	0	0	
RdN7	21	0	0	57	0	0	22% Calcita
RdN8	53	0	0	38	0	0	9% Calcita
RdN9	15	0	0	74	0	10	
RdN10	23	0	0	3	4	70	
RdN11	30	0	0	67	0	0	3% Calcita
RdN12	21	2	4	67	3	0	3% Calcita
RdN13	13	0	6	67	5	10	
RdN50en	35	0	0	54	0	11	
RdN50f	8	0	0	81	0	11	

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
RdN51	12	0	0	78	0	10	Hay cristobalita y tridimita
RdN52	28	2	0	67	2	0	
RdN53	54	0	4	36	0	6	
RdN55a	17	0	8	33	5	37	Hay cristobalita y tridimita
RdN55s	2	0	0	92	0	6	Indicios de interestratificados
RdN56	12	2	0	66	6	13	
RdN58	14	0	0	55	6	25	Indicios de interestratificados
RdN60	6	0	0	91	3	0	Indicios de interestratificados
RdN61	19	0	0	81	0	0	
RdN62	6	0	0	59	6	29	Indicios de interestratificados
RdN80	8	0	0	43	10	5	36% Calcita
RdN81	15	0	0	80	5	0	Indicios de interestratificados
RdN82	17	0	0	62	4	17	
RdN84	14	0	0	70	4	12	
RdNKpa	15	1	3	11	10	60	
RdNSil	19	0	0	81	0	0	
RdNtea	17	0	0	14	5	64	
Crb1b	24	1	4	33	5	32	
Crb1o	11	0	0	89	0	0	
Crb1r	28	7	0	65	0	0	
Crb1v	8	0	0	92	0	0	
Crb2	20	0	0	28	4	48	
Crb3b	17	0	0	34	5	39	5% Calcita
Crb3r	9	0	0	13	5	11	62% Calcita
Crb3bis	21	0	4	33	4	38	
Crb4	4	0	0	22	7	0	67% Calcita
Crb5	6	0	0	23	0	0	71% Calcita
Crb6	9	0	4	21	4	62	
CrbF1	20	0	0	76	4	0	
CrbF2	22	0	0	56	4	18	
CrbF3	26	1	0	20	8	44	
CrbF4	17	0	0	55	0	28	
CrbF5	25	2	0	47	4	22	
CrbF6	18	0	0	57	5	20	
CrbF7	12	2	0	21	7	58	
CrbF8	16	5	5	48	4	22	Trazas de apatito
CrbF9	25	3	0	36	6	21	9% Calcita
CrbF10	27	0	0	32	4	37	

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
CrbF11	13	5	0	78	4	0	Indicios de interestratificados
TrB1	94	1	0	4	1	0	
Cur	35	1	0	0	9	56	
LBr1	32	7	3	13	10	35	
LBr2	27	4	4	10	11	43	
LBr2f	24	2	3	9	8	54	
LBr3	26	2	0	13	10	40	10% Calcita
Lbr4	34	2	0	16	9	39	
Lbr5	42	9	0	15	12	21	
Lbr6	25	11	0	6	14	43	
Lbr7	27	9	0	26	10	28	
Terpr	19	7	0	32	10	32	
AB25	3	1	0	11	4	81	
AB45	4	0	0	12	5	80	
AR35	6	3	6	41	5	39	
AR4	22	2	4	41	5	25	
AR40	4	1	0	26	6	63	
AR60	4	2	5	66	4	18	
ATU10	26	0	0	17	10	47	
ATU35	26	0	0	46	5	23	
BENPAL	19	5	0	59	6	11	
BENTER	21	0	0	56	5	13	
BTUT	24	0	0	58	3	14	
ChuK	6	3	0	33	7	52	
AB735	70	4	0	25	0	0	
AB775	19	0	0	43	0	39	
AB78	17	0	0	19	3	60	
AB79	25	1	0	14	4	56	
AB795	20	4	0	11	5	59	
AB7115	25	5	0	10	6	54	
AB7135	5	16	0	32	2	45	Indicios de interestratificados
AB715	16	18	21	25	4	17	
AB716	17	10	9	31	7	26	
AB7165	30	19	0	30	7	14	
AB717	28	19	0	35	9	9	
AB7185	28	35	0	20	8	9	
AB108	5	0	0	90	0	6	
AB1023	54	0	0	12	26	8	
AB405	13	0	0	22	3	62	
AB4313	27	34	0	24	3	12	

Muestra	%Q	%Fd	%AL	%Sm	%Mi	%K	Observaciones
AB564	39	0	3	19	0	39	
AB565	31	0	1	12	9	47	
AB568	34	2	0	12	7	44	
AB5610	39	2	0	0	10	49	
AB5613	32	15	0	7	9	36	
AB5616	35	15	0	26	9	15	
AB562020	38	36	0	9	11	6	
AB562020L	17	10	0	66	7	0	
Grpl	44	41	0	0	15	0	

Muestra	Esmectita	Illita		Caolinita		
	I.B.	I.K. (F.W.H.M. A.O.)	F.W.H.M. E.G.	F.W.H.M. 001	F.W.H.M. 002	I.H.
Nav1	0.98	0.278	0.260	0.297	0.277	0.29
Nav2	0.87	n.d.	n.d.	0.296	0.290	0.57
Nav3	0.96	0.308	0.309	0.348	0.321	0.47
Nav4	0.84	0.275	0.264	0.322	0.300	0.65
Nav5	0.96	0.252	0.237	0.288	0.278	0.25
Nav6	0.95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nav7	0.97	0.252	0.288	0.292	0.301	n.d.
Nav8	0.98	0.296	0.308	0.326	0.312	n.d.
Nav9	0.86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nav9bis	0.96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nav11	0.98	0.287	0.285	0.345	0.264	n.d.
Nav12	0.97	n.d.	n.d.	0.400	0.364	n.d.
Nav13	0.98	0.260	0.249	0.317	0.297	n.d.
Nav14b	0.97	n.d.	n.d.	0.332	0.292	n.d.
Nav16	0.97	0.273	0.315	0.353	0.311	0.32
Nav17	0.97	0.237	0.271	0.347	0.315	n.d.
Nav25	0.97	n.d.	n.d.	0.357	0.304	0.43
Nav33	0.76	0.231	0.233	0.341	0.330	0.51
Nav36	0.95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Nav37	0.52	n.d.	n.d.	0.331	0.309	0.63
Nav50	0.94	n.d.	n.d.	0.310	0.274	n.d.
Nav101	0.92	0.299	0.292	0.325	0.302	0.32
Rd40	0.93	n.d.	n.d.	0.270	0.246	n.d.
Rd44	0.80	n.d.	n.d.	0.283	0.270	1.04
Rd45	0.88	0.309	0.299	0.400	0.403	0.29
RdF17	0.94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
M5	0.97	n.d.	n.d.	0.307	0.301	0.26
RdN5	0.77	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RdN55s	0.95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RdN58	0.95	0.289	0.323	0.348	0.322	n.d.
RdN60	0.96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
RdN62	0.97	0.256	0.260	0.336	0.310	n.d.
RdN81	0.99	0.308	0.281	n.d.	n.d.	n.d.
Crb2	0.92	0.281	0.280	0.345	0.338	0.48
CrbF11	0.91	n.d.	0.340	n.d.	n.d.	n.d.
LBr1	0.95	0.270	0.273	0.294	0.279	1.04
LBr2	0.91	0.311	0.306	0.270	0.260	1.02
LBr3	0.75	0.459	0.335	0.330	0.311	0.44
Lbr4	0.95	0.302	0.301	0.311	0.290	0.51
Lbr5	0.94	0.263	0.263	0.283	0.282	0.42

Muestra	Esmeclita	Illita		Caolinita		
	I.B.	I.K. (F.W.H.M. A.O.)	F.W.H.M. E.G.	F.W.H.M. 001	F.W.H.M. 002	I.H.
Lbr6	0.71	0.289	0.262	0.318	0.314	0.84
Lbr7	0.83	0.266	0.323	0.376	0.346	0.35
Terpr	0.95	0.499	0.292	0.440	0.378	0.45
AB45	0.80	0.248	0.245	0.304	0.286	0.79
AR35	0.94	0.263	0.277	0.329	0.316	0.38
AR40	0.94	0.222	0.268	0.283	0.290	0.58
AR60	0.96	0.250	0.239	0.290	0.289	0.25
ATU10	0.92	0.261	0.244	0.307	0.301	0.73
ATU35	0.97	0.253	0.244	0.306	0.299	0.78
BENPAL	0.97	n.d.	n.d.	0.281	0.281	n.d.
BENTER	0.96	n.d.	n.d.	0.304	0.272	n.d.
AB7135	0.94	n.d.	n.d.	0.314	0.306	0.79

Sondeo	X	Y	Prom. K	Prom. Sm	Base Terciario	Prof. Grto. fresco
AB-1*	257105.089	4578832.834	34.77	9.14	805.228	792.228
AB-2	255698.177	4577403.560	53.54	0.50	805.423	794.923
AB-3	255547.518	4577228.588	23.18	18.90	807.601	799.701
AB-4	255414.279	4577342.142	26.59	9.49	808.768	799.668
AB-5	255515.371	4577451.339	10.81	22.51	807.916	797.716
AB-6	255355.299	4577407.456	53.40	32.90	809.301	808.251
AB-7	255310.341	4577124.740	63.80	19.42	808.369	799.769
AB-8	255232.972	4576876.111	n.d.	n.d.	809.429	808.529
AB-9*	256268.044	4578068.328	9.15	56.57	803.785	796.785
AB-10*	256747.728	4578408.419	4.05	64.24	803.408	782.558
AB-11*	256375.197	4578135.496	47.83	25.82	803.035	797.735
AB-14*	256962.724	4578784.700	10.00	43.40	806.600	803.600
AB-15*	257034.188	4578780.646	13.65	57.730	798.602	793.502
AB-16*	256444.769	4578322.627	16.04	40.840	802.640	794.890
AB-17*	256609.479	4578311.279	14.00	45.30	801.350	795.300
AB-18*	256692.945	4578294.761	26.87	10.75	798.860	791.460
AB-22	255805.691	4577401.256	41.80	0.00	799.031	789.031
AB-23*	256859.527	4578774.528	19.56	11.63	795.238	787.738
AB-24*	256794.437	4578839.789	30.32	10.30	798.643	790.243
AB-25*	256905.666	4578684.096	n.d.	n.d.	793.253	792.353
AB-26*	256577.370	4578705.023	n.d.	n.d.	800.640	794.740
AB-27*	256379.021	4578438.676	38.79	4.69	799.830	795.730
AB-28*	256365.461	4578056.466	13.69	31.17	798.459	789.859
AB-29*	256826.974	4578463.836	46.64	9.74	798.519	796.269
AB-30*	256803.109	4578644.953	1.72	57.88	801.730	791.730
AB-31*	256779.716	4578759.543	34.22	0.00	797.864	793.764
AB-32*	256597.318	4578421.395	27.74	2.69	799.525	788.375
AB-33*	256685.303	4578499.880	39.35	0.00	799.356	794.356
AB-35*	256962.502	4579267.601	n.d.	n.d.	794.676	789.776
AB-37	255487.791	4576762.063	n.d.	n.d.	808.762	793.962
AB-38	256747.728	4578408.419	38.90	2.30	802.308	793.308
AB-39	256485.806	4578621.756	47.60	2.40	806.631	795.331
AB-40	256675.189	4578337.453	15.70	34.50	805.842	792.142
AB-41	256537.535	4576904.287	42.70	3.10	808.142	800.742
AB-42	255710.172	4577283.267	28.50	16.40	811.584	803.984
AB-43	255591.991	4577039.775	22.20	40.40	812.752	800.752
AB-44	255846.279	4577251.580	36.48	16.26	809.986	802.986

Sondeo	X	Y	Prom. K	Prom. Sm	Base Terciario	Prof. Grto. fresco
AB-45	255640.946	4577165.471	32.00	33.84	812.468	804.168
AB-49*	256810.000	4580125.000	23.02	18.38	806.100	797.900
AB-52*	256397.931	4578442.731	38.55	6.11	804.762	796.962
AB-53*	256507.723	4578335.048	15.20	33.07	807.488	798.188
AB-54*	256482.025	4578542.925	35.61	3.80	805.071	799.671
AB-55*	256560.370	4578611.162	36.39	1.04	805.305	801.505
AB-56*	256748.862	4578332.024	34.62	4.63	805.568	796.568
AB-58*	257158.803	4580045.824	23.90	14.60	807.694	796.794
AB-59	255956.965	4577346.152	30.85	15.06	809.622	803.072
AB-60*	256657.713	4578877.691	22.91	12.44	806.582	804.682
AB-61*	256677.735	4578828.616	28.10	16.43	806.489	794.389
AB-62*	256621.699	4578769.368	35.39	3.39	805.206	800.606
AB-63*	256624.468	4578268.851	27.60	12.49	806.669	798.269
AB-64*	256530.046	4578279.327	22.82	38.46	807.978	803.678
AB-65*	256504.849	4578231.122	45.97	7.24	806.391	803.591
AB-66*	256536.627	4578192.194	42.30	22.41	807.889	801.089
AB-67*	256488.996	4578379.092	31.32	18.44	807.046	801.146
AB-68*	256439.224	4578414.616	35.95	14.49	807.154	800.754
AB-69*	256441.062	4578496.937	21.67	31.12	808.220	803.920
AB-70*	256926.189	4578640.023	33.32	4.43	799.257	791.857
AB-71*	256881.810	4578561.241	26.14	7.11	807.980	792.480
AB-72*	256209.855	4578021.271	16.35	42.61	809.911	804.911
AB-73	255711.408	4577551.019	36.23	6.27	811.233	804.833
AB-74*	256739.142	4578541.384	34.54	6.08	805.595	799.195
AB-75*	256845.000	4578503.000	16.75	24.22	804.500	793.500
AB-76	255629.000	4577531.000	30.30	7.00	812.850	811.450
AB-77	255683.000	4577453.000	33.75	1.49	808.100	804.900

Óxido	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ (T) %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	LOI %	Total %
Límite Detección	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01
Nav1	65.83	17.73	0.88	0.004	1.71	1.23	0.09	1.05	0.069	0.09	11.26	99.93
Nav2	65.46	22.25	1.47	0.004	0.49	0.4	0.09	1.16	0.194	0.11	8.57	100.2
Nav3	65.29	21.4	1.47	0.006	0.69	0.75	0.1	1.48	0.175	0.28	8.44	100.1
Nav4	58.98	26.06	2.04	0.006	0.35	0.33	0.11	1.12	0.232	0.17	9.93	99.32
Nav5	57.79	19.88	1.53	0.004	2.03	1.52	0.18	0.93	0.209	0.37	15.2	99.66
Nav6	60.58	16.21	1.77	0.004	3.02	1.96	0.13	0.79	0.294	0.16	14.63	99.55
Nav7	62.84	15.85	1.52	0.004	2.93	1.75	0.14	0.86	0.221	0.05	14.44	100.6
Nav8	60.64	16.64	1.38	0.006	2.86	1.64	0.14	0.81	0.161	0.03	14.72	99.03
Nav9	42.56	23.22	2.10	0.002	2.68	1.87	0.44	1.65	0.012	1.24	23.29	99.05
Nav9bis	22.36	29.85	0.96	0.004	1.94	1.12	0.94	5.04	0.001	0.73	36.74	99.69
Nav11	63.60	14.09	4.59	0.007	2.59	1.73	0.13	1.05	0.1	0.18	12.29	100.4
Nav12	47.03	20.5	2.08	0.002	2.55	1.72	0.36	1.56	0.01	0.52	23.65	99.99
Nav13	66.87	15.71	1.46	0.006	2.19	1.21	0.1	1.35	0.13	0.04	11.3	100.4
Nav14b	61.97	17.43	1.72	0.002	2.23	1.35	0.13	0.63	0.52	0.19	13.59	99.76
Nav15	42.65	23.18	1.37	0.004	2.96	1.67	0.53	2.41	0.14	0.38	23.8	99.09
Nav16	62.90	15.52	3.13	0.006	2.52	1.53	0.12	1.13	0.16	0.2	12.78	100
Nav17	62.04	17.5	1.61	0.004	2.39	1.58	0.12	0.78	0.16	0.13	13.7	100
Nav19b	53.44	19.17	1.17	0.002	3.47	2.23	0.22	0.92	0.06	0.3	18.54	99.53
Nav19c	58.10	15.76	2.03	0.009	2.17	5.82	0.17	0.98	0.15	3.13	11.57	99.9
Nav20	63.74	16.2	4.00	0.006	2.18	1.29	0.13	1.2	0.15	0.07	11.59	100.6
Nav23	65.85	16.47	1.16	0.004	2.2	1.29	0.13	1.08	0.09	0.03	12.17	100.5
Nav25	65.63	15.37	3.49	0.004	2.13	1.37	0.13	0.66	0.06	0.07	12	100.9
Nav27	66.34	16.51	1.60	0.004	1.84	1.36	0.15	0.66	0.12	0.22	11.38	100.2
Nav29	64.39	20.8	1.52	0.004	0.97	0.58	0.16	1.06	0.23	0.04	9.58	99.33
Nav30	60.00	23.57	2.06	0.002	0.27	0.18	0.17	1.05	0.23	0.04	11.89	99.45
Nav31	69.78	19.87	1.50	0.004	0.28	0.17	0.12	1.22	0.21	0.03	6.68	99.85
Nav33	65.93	21.34	1.75	0.004	0.29	0.19	0.11	1.35	0.18	0.05	7.94	99.13
Nav35	66.19	22.2	1.67	0.002	0.2	0.15	0.08	0.76	0.14	0.05	8.31	99.74
Nav36	21.91	29.67	1.20	0.002	1.86	1	0.91	5.32	0.01	0.44	37.06	99.38
Nav37	65.69	22.77	1.91	0.002	0.21	0.13	0.11	1.12	0.32	0.06	8.17	100.5
NdSmter	28.87	27.02	1.02	0.005	2.18	1.24	0.85	4.48	0.02	0.25	33.21	99.15
Vrd	54.88	17.13	1.87	0.004	3.61	1.99	0.12	0.81	0.19	0.2	18.71	99.52
Rd40	72.99	15.87	0.75	0.002	1.03	0.46	0.12	1.23	0.2	0.04	8.02	100.7
Rd41	68.84	20.48	1.51	0.002	0.33	0.2	0.09	1.03	0.25	0.07	7.33	100.1
Rd42	69.72	21.56	1.12	0.002	0.18	0.11	0.08	1.11	0.1	0.04	6.97	101
Rd43	64.01	24.54	1.44	0.002	0.27	0.18	0.1	0.56	0.15	0.11	8.85	100.2
Rd44	65.80	19.68	3.08	0.006	0.38	0.17	0.2	1.91	0.3	0.12	7.06	98.71
Rd45	51.73	29.77	2.62	0.006	0.9	0.61	0.06	0.58	0.37	0.34	13.76	100.7
RdF12	65.13	16.24	0.56	0.008	2.07	0.85	0.22	5.67	0.05	0.12	9.99	100.9
RdF13	56.81	17.86	1.03	0.008	3.79	1.56	0.09	0.64	0.02	0.16	18.17	100.1
RdF14	54.39	22.22	0.87	0.004	3.01	1.2	0.08	0.48	0.02	0.05	17.75	100.1
RdF16	49.41	22.65	2.44	0.006	2.73	1.37	0.1	0.31	0.13	0.26	19.09	98.5
RdF17	52.37	19.51	2.10	0.004	3.87	1.88	0.11	0.49	0.09	0.18	20.17	100.8

Óxido	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ (T) %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	LOI %	Total %
Límite Detección	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01
RdF18	51.05	23.02	2.06	0.014	3.38	1.38	0.12	2.33	0.32	0.02	16.5	100.2
Crb2	63.25	22.53	1.79	0.006	0.89	0.5	0.05	1.35	0.43	0.18	9.59	100.6
Crb6	52.45	28.39	1.96	0.004	0.9	0.66	0.08	0.81	0.77	0.39	12.72	99.13
CrbF1	60.80	15.77	2.02	0.012	2.78	1.85	0.12	1.39	0.38	0.27	14.75	100.1
CrbF2	57.08	14.75	10.18	0.094	2.23	1.33	0.11	0.95	0.25	0.27	13.63	100.9
CrbF3	63.68	21.4	1.39	0.012	1	0.87	0.14	1.78	0.42	0.23	9.76	100.7
CrbF4	60.82	17.73	2.31	0.007	1.97	1.17	0.11	0.72	0.61	0.22	12.95	98.63
CrbF5	58.9	16.21	5.17	0.011	2.05	2.03	0.12	0.86	0.4	0.66	13.79	100.2
CrbF6	57.72	17.88	3.85	0.016	2.19	1.46	0.12	1.16	0.45	0.23	14.26	99.33
CrbF7	56.14	25.97	1.59	0.021	0.96	0.82	0.09	1.3	0.76	0.36	11.83	99.84
CrbF8	50.87	17.01	2.59	0.015	1.93	7.29	0.22	0.82	0.24	4.04	13.86	98.9
CrbF9	52.65	13.88	1.44	0.094	1.51	11.72	0.14	1.53	0.47	0.21	15.94	99.58
CrbF10	69.16	18.11	0.85	0.005	1.11	0.48	0.1	1.22	0.3	0.26	8.71	100.3
CrbF11	57.49	17.01	2.49	0.008	3.1	1.61	0.11	1.29	0.4	0.1	17.38	101
Cur	75.65	16.02	1.24	n.d.	0.06	0.06	0.27	0.75	0.3	0.08	5.36	99.78
LBr1	68.43	17.58	0.74	0.007	0.52	0.32	0.19	3.46	0.13	0.08	5.83	97.28
LBr2	70.10	18.74	0.87	0.006	0.32	0.36	0.14	2.97	0.14	0.11	6.26	100

Óxido	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ (T) %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Total %
Límite Detección	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01
Nav1	74.24	20.00	0.99	0.005	1.93	1.39	0.10	1.18	0.078	0.10	100.01
Nav2	71.44	24.28	1.60	0.004	0.53	0.44	0.10	1.27	0.212	0.12	100.00
Nav3	71.23	23.35	1.60	0.007	0.75	0.82	0.11	1.61	0.191	0.31	99.98
Nav4	65.98	29.15	2.28	0.007	0.39	0.37	0.12	1.25	0.260	0.19	100.01
Nav5	68.42	23.54	1.81	0.005	2.40	1.80	0.21	1.10	0.247	0.44	99.98
Nav6	71.34	19.09	2.08	0.005	3.56	2.31	0.15	0.93	0.346	0.19	100.00
Nav7	72.93	18.40	1.76	0.005	3.40	2.03	0.16	1.00	0.256	0.06	100.01
Nav8	71.93	19.74	1.64	0.007	3.39	1.95	0.17	0.96	0.191	0.04	100.00
Nav9	56.18	30.65	2.77	0.003	3.54	2.47	0.58	2.18	0.016	1.64	100.02
Nav9bis	35.52	47.42	1.53	0.006	3.08	1.78	1.49	8.01	0.002	1.16	99.99
Nav11	72.18	15.99	5.21	0.008	2.94	1.96	0.15	1.19	0.115	0.20	99.95
Nav12	61.61	26.85	2.72	0.003	3.34	2.25	0.47	2.04	0.016	0.68	99.99
Nav13	75.05	17.63	1.64	0.007	2.46	1.36	0.11	1.52	0.140	0.04	99.96
Nav14b	71.92	20.23	2.00	0.002	2.59	1.57	0.15	0.73	0.607	0.22	100.01
Nav15	56.65	30.79	1.82	0.005	3.93	2.22	0.70	3.20	0.190	0.50	100.01
Nav16	72.12	17.79	3.59	0.007	2.89	1.75	0.14	1.30	0.178	0.23	99.99
Nav17	71.89	20.28	1.87	0.005	2.77	1.83	0.14	0.90	0.181	0.15	100.01
Nav19b	65.98	23.67	1.44	0.002	4.28	2.75	0.27	1.14	0.073	0.37	99.99
Nav19c	65.78	17.84	2.30	0.010	2.46	6.59	0.19	1.11	0.172	3.54	99.99
Nav20	71.61	18.20	4.49	0.007	2.45	1.45	0.15	1.35	0.166	0.08	99.95
Nav23	74.55	18.65	1.31	0.005	2.49	1.46	0.15	1.22	0.106	0.03	99.98
Nav25	73.82	17.29	3.93	0.004	2.40	1.54	0.15	0.74	0.070	0.08	100.02
Nav27	74.69	18.59	1.80	0.005	2.07	1.53	0.17	0.74	0.132	0.25	99.98
Nav29	71.74	23.18	1.69	0.004	1.08	0.65	0.18	1.18	0.251	0.04	100.00
Nav30	68.52	26.92	2.35	0.002	0.31	0.21	0.19	1.20	0.258	0.05	100.01
Nav31	74.90	21.33	1.61	0.004	0.30	0.18	0.13	1.31	0.224	0.03	100.01
Nav33	72.30	23.40	1.92	0.004	0.32	0.21	0.12	1.48	0.200	0.05	100.01
Nav35	72.39	24.28	1.83	0.002	0.22	0.16	0.09	0.83	0.153	0.05	100.01
Nav36	35.16	47.61	1.93	0.003	2.98	1.60	1.46	8.54	0.010	0.71	100.00
Nav37	71.15	24.66	2.07	0.002	0.23	0.14	0.12	1.21	0.349	0.06	99.99
NdSmter	43.78	40.98	1.55	0.008	3.31	1.88	1.29	6.79	0.027	0.38	99.99
Vrd	67.91	21.20	2.31	0.005	4.47	2.46	0.15	1.00	0.231	0.25	99.99
Rd40	78.75	17.12	0.81	0.002	1.11	0.50	0.13	1.33	0.213	0.04	100.01
Rd41	74.21	22.08	1.63	0.002	0.36	0.22	0.10	1.11	0.271	0.08	100.04
Rd42	74.15	22.93	1.19	0.002	0.19	0.12	0.09	1.18	0.107	0.04	99.99
Rd43	70.07	26.86	1.58	0.002	0.30	0.20	0.11	0.61	0.164	0.12	100.01
Rd44	71.79	21.47	3.36	0.007	0.41	0.19	0.22	2.08	0.328	0.13	100.00
Rd45	59.50	34.24	3.01	0.007	1.04	0.70	0.07	0.67	0.423	0.39	100.05
RdF12	71.64	17.86	0.62	0.009	2.28	0.93	0.24	6.24	0.054	0.13	100.01
RdF13	69.34	21.80	1.26	0.010	4.63	1.90	0.11	0.78	0.018	0.20	100.04
RdF14	66.05	26.98	1.06	0.005	3.66	1.46	0.10	0.58	0.018	0.06	99.96
RdF16	62.22	28.52	3.07	0.008	3.44	1.73	0.13	0.39	0.160	0.33	99.99
RdF17	64.95	24.20	2.60	0.005	4.80	2.33	0.14	0.61	0.107	0.22	99.96

Óxido	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ (T) %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Total %
Límite Detección	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01
RdF18	60.99	27.50	2.46	0.017	4.04	1.65	0.14	2.78	0.386	0.02	100.00
Crb2	69.50	24.76	1.97	0.007	0.98	0.55	0.05	1.48	0.477	0.20	99.97
Crb6	60.70	32.85	2.27	0.005	1.04	0.76	0.09	0.94	0.885	0.45	100.00
CrbF1	71.24	18.48	2.37	0.014	3.26	2.17	0.14	1.63	0.448	0.32	100.05
CrbF2	65.41	16.90	11.66	0.108	2.56	1.52	0.13	1.09	0.285	0.31	99.97
CrbF3	70.02	23.53	1.53	0.013	1.10	0.96	0.15	1.96	0.457	0.25	99.98
CrbF4	70.99	20.69	2.70	0.008	2.30	1.37	0.13	0.84	0.717	0.26	99.99
CrbF5	68.16	18.76	5.98	0.013	2.37	2.35	0.14	1.00	0.459	0.76	100.00
CrbF6	67.85	21.02	4.53	0.019	2.57	1.72	0.14	1.36	0.528	0.27	100.01
CrbF7	63.79	29.51	1.81	0.024	1.09	0.93	0.10	1.48	0.860	0.41	100.00
CrbF8	59.82	20.00	3.05	0.018	2.27	8.57	0.26	0.96	0.287	4.75	99.99
CrbF9	62.95	16.59	1.72	0.112	1.81	14.01	0.17	1.83	0.561	0.25	100.00
CrbF10	75.51	19.77	0.93	0.005	1.21	0.52	0.11	1.33	0.330	0.28	100.01
CrbF11	68.75	20.34	2.98	0.010	3.71	1.93	0.13	1.54	0.475	0.12	99.98
Cur	80.12	16.97	1.31	0.000	0.06	0.06	0.29	0.79	0.317	0.08	100.01
LBr1	74.83	19.22	0.81	0.008	0.57	0.35	0.21	3.78	0.139	0.09	100.00
LBr2	74.78	19.99	0.93	0.006	0.34	0.38	0.15	3.17	0.147	0.12	100.01

Elemento	Sc ppm	Be ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	In ppm	Sn ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm
Límite Detección	1	1	5	20	1	20	10	30	1	0.5	5	1	2	0.5	4	0.2	2	0.5	0.1	1	0.2	0.1	3
Nav1	3	3	12	<20	<1	<20	<10	< 30	21	0.9	<5	73	134	4.4	37	6.2	<2	0.9	<0.1	15	0.8	2.7	197
Nav2	4	3	11	<20	<1	<20	<10	< 30	31	1.3	<5	81	142	8	75	12.4	<2	<0.5	<0.1	19	1.5	3	226
Nav3	4	3	9	<20	<1	<20	<10	< 30	33	1.3	<5	102	127	6.1	49	12.4	<2	<0.5	<0.1	20	1.7	3.3	184
Nav4	6	4	14	20	<1	<20	<10	< 30	36	1.6	8	82	406	7.2	70	14.2	<2	<0.5	<0.1	21	1.3	3.2	627
Nav5	10	3	16	20	<1	<20	<10	< 30	24	1.1	17	34	588	8.3	57	11.2	<2	<0.5	0.1	10	1.4	1.5	789
Nav6	3	2	26	30	1	<20	<10	< 30	32	1.2	16	54	296	7.5	65	11.9	<2	<0.5	<0.1	13	1.4	3.6	287
Nav7	2	2	20	<20	<1	<20	<10	< 30	27	1.1	8	65	154	5.5	53	12.2	<2	<0.5	<0.1	15	1.7	3.1	138
Nav8	3	2	8	<20	<1	<20	<10	< 30	23	1.1	<5	65	137	3	40	10.1	<2	<0.5	<0.1	13	1.9	3.2	101
Nav9	28	12	20	<20	1	<20	<10	< 30	13	2.4	118	3	3726	13.8	12	0.7	<2	<0.5	0.3	1	2.2	0.2	6650
Nav9bis	61	7	18	30	2	<20	<10	< 30	21	1.2	104	2	3244	7.9	5	0.3	<2	<0.5	0.5	<1	1.9	0.1	3393
Nav11	4	3	61	<20	<1	<20	<10	< 30	24	1.1	32	80	122	5.3	44	8.6	<2	<0.5	<0.1	15	1.3	3.5	153
Nav12	28	5	11	<20	1	<20	<10	< 30	8	2.3	41	1	1986	5	6	0.4	<2	<0.5	0.3	<1	1	0.1	2450
Nav13	3	3	17	<20	<1	<20	<10	< 30	26	1.1	<5	112	104	3.3	45	9.5	<2	<0.5	<0.1	16	2.3	3.8	175
Nav14b	13	3	25	30	1	<20	<10	< 30	25	1.7	15	56	668	9.7	122	15.6	<2	<0.5	0.1	12	2	6.8	692
Nav15	38	5	31	20	2	<20	<10	< 30	18	1.2	51	13	1580	4.8	36	3.9	<2	<0.5	0.3	3	3.1	1.7	1970
Nav16	4	4	47	<20	<1	<20	<10	< 30	25	1.2	44	92	562	5.4	39	9.3	<2	<0.5	<0.1	13	2.5	4.2	819
Nav17	3	3	14	<20	<1	<20	<10	< 30	22	1.1	<5	59	311	4.4	44	8.1	<2	<0.5	<0.1	11	2.1	3.4	496
Nav19b	19	4	23	<20	1	<20	<10	< 30	18	1.2	21	27	857	5.8	22	3.4	<2	<0.5	0.2	5	1.5	1.1	1160
Nav19c	9	4	18	<20	<1	<20	<10	< 30	19	1.4	15	77	307	26.5	78	10.2	<2	<0.5	<0.1	13	1.2	2.6	290
Nav20	4	3	35	<20	<1	<20	<10	< 30	26	1.1	30	96	134	2.9	42	10.5	<2	<0.5	<0.1	15	2	3.2	155
Nav23	2	3	15	<20	<1	<20	<10	< 30	23	1	<5	85	82	2.3	35	12.2	<2	<0.5	<0.1	16	2.9	3.9	110
Nav25	3	2	49	<20	<1	<20	<10	< 30	20	1	22	55	85	1.9	27	6.5	<2	<0.5	<0.1	11	2	2.6	72
Nav27	3	3	14	<20	<1	<20	<10	< 30	19	0.9	<5	51	102	2.9	34	7.2	<2	<0.5	<0.1	12	1.3	2.4	78
Nav29	4	3	14	30	<1	<20	30	< 30	31	1.1	<5	73	74	3.9	57	11.9	<2	<0.5	<0.1	17	1.8	2.5	91
Nav30	5	3	14	30	<1	<20	<10	< 30	34	1.3	<5	74	74	6.2	74	12.8	<2	<0.5	0.1	19	1.9	2.4	104
Nav31	4	3	11	<20	<1	<20	<10	< 30	30	1.1	<5	83	47	5.3	72	13.6	<2	<0.5	<0.1	18	1.2	2.7	89
Nav33	4	3	12	<20	<1	<20	<10	< 30	29	1.2	<5	91	83	4.3	58	10.8	<2	<0.5	<0.1	17	0.6	3	114
Nav35	3	3	12	<20	<1	<20	<10	< 30	27	1.6	<5	62	80	3.9	47	10.1	<2	<0.5	<0.1	15	1.2	2.7	93

Elemento	Sc ppm	Be ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	In ppm	Sn ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm
Límite Detección	1	1	5	20	1	20	10	30	1	0.5	5	1	2	0.5	4	0.2	2	0.5	0.1	1	0.2	0.1	3
Nav36	40	4	16	30	1	<20	<10	< 30	18	0.8	77	1	2010	4.9	10	0.3	<2	<0.5	0.3	<1	2.4	<0.1	2231
Nav37	5	3	16	20	<1	<20	10	< 30	36	1.2	<5	84	121	6.4	115	16.7	<2	<0.5	<0.1	10	1.8	2.7	176
NdSmter	58	5	24	30	3	<20	40	< 30	11	<0.5	60	18	1620	1.9	12	1.7	3	<0.5	0.5	2	<0.2	0.6	1273
Vrd	4	6	19	20	2	<20	<10	< 30	39	1.1	14	57	636	13.7	45	11	<2	<0.5	<0.1	11	<0.2	4.7	352
Rd40	4	4	15	<20	<1	<20	<10	< 30	29	0.7	<5	83	79	10	64	14.1	<2	<0.5	<0.1	7	0.6	2.8	88
Rd41	4	3	14	<20	<1	<20	<10	< 30	34	1.2	<5	58	157	10.3	66	14.9	<2	<0.5	<0.1	12	2.9	1.9	223
Rd42	3	2	12	<20	<1	<20	<10	< 30	30	1.1	<5	61	53	9.9	45	8.5	<2	<0.5	<0.1	11	2.1	2.2	90
Rd43	3	3	14	20	<1	<20	<10	< 30	34	1.6	6	34	295	4.1	32	11.2	<2	<0.5	<0.1	12	<0.2	1.9	311
Rd44	6	5	57	20	1	<20	<10	< 30	40	1.2	11	138	287	9.2	93	22.5	3	<0.5	0.1	14	1.3	4.1	222
Rd45	7	8	21	40	2	<20	<10	30	40	1.7	12	49	1156	12.4	106	19.1	<2	<0.5	<0.1	17	1.5	4.7	769
RdF12	4	4	12	<20	<1	<20	<10	< 30	24	1.5	<5	235	98	9.1	29	6.6	<2	<0.5	<0.1	12	0.6	8.2	360
RdF13	2	9	8	<20	<1	<20	<10	< 30	16	0.8	5	40	402	27.9	7	1.9	<2	<0.5	<0.1	3	0.8	2.4	636
RdF14	3	7	15	<20	1	<20	<10	< 30	16	0.7	<5	21	158	7.2	14	1.3	<2	<0.5	<0.1	2	1.9	1.6	87
RdF16	5	8	44	20	2	<20	<10	< 30	41	1.2	8	35	714	72.3	76	6.3	<2	<0.5	<0.1	8	2.6	4.6	475
RdF17	3	7	29	<20	2	<20	<10	< 30	42	1.1	7	41	556	19.4	33	5	<2	<0.5	<0.1	6	<0.2	5.4	359
RdF18	6	5	36	<20	<1	<20	<10	40	42	0.9	<5	220	97	0.8	10	6.1	<2	<0.5	<0.1	12	2.6	13.3	55
Crb2	8	5	74	40	2	<20	<10	< 30	33	1	<5	149	415	13.2	192	15.4	<2	<0.5	<0.1	11	5.6	8	451
Crb6	12	7	50	40	1	<20	<10	< 30	46	1.1	<5	73	888	24.1	297	30.2	<2	<0.5	0.1	13	2	3.6	1263
CrbF1	7	4	64	60	3	<20	<10	40	24	1	<5	121	324	48.3	141	14.6	<2	<0.5	<0.1	10	0.2	8.2	314
CrbF2	6	8	218	70	14	<20	10	30	27	1.3	72	79	478	18.9	135	14.1	<2	<0.5	<0.1	11	1.5	5.6	586
CrbF3	8	7	46	50	1	<20	<10	< 30	35	0.8	<5	177	510	30.6	217	20.6	<2	<0.5	<0.1	20	<0.2	9.9	569
CrbF4	6	6	50	50	3	<20	20	80	30	1.5	28	85	606	13.4	239	18.2	<2	<0.5	<0.1	10	<0.2	6	384
CrbF5	8	6	105	60	10	<20	<10	50	30	1.2	82	84	435	56.7	220	15.2	<2	<0.5	<0.1	11	<0.2	6.4	302
CrbF6	11	6	68	50	9	<20	<10	40	36	1.2	13	109	810	25.4	177	19.8	<2	<0.5	<0.1	12	1.9	9	646
CrbF7	12	6	63	50	2	<20	<10	30	43	1.4	<5	112	402	33.5	334	37.7	<2	<0.5	0.1	15	4.2	5.3	504
CrbF8	7	8	39	40	2	<20	10	< 30	27	3.9	13	66	822	135	141	14.2	3	<0.5	<0.1	10	1.2	5.8	368
CrbF9	8	5	38	40	3	<20	10	< 30	27	1	9	162	571	76.4	194	21.8	<2	<0.5	<0.1	11	<0.2	11.8	946
CrbF10	6	4	46	30	1	<20	10	< 30	27	0.8	7	151	681	54.3	112	13.7	2	<0.5	<0.1	7	<0.2	8.7	899

Elemento	Sc ppm	Be ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Ga ppm	Ge ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Nb ppm	Mo ppm	Ag ppm	In ppm	Sn ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm
Límite Detección	1	1	5	20	1	20	10	30	1	0.5	5	1	2	0.5	4	0.2	2	0.5	0.1	1	0.2	0.1	3
CrbF11	9	15	89	40	10	<20	<10	50	28	1.2	7	135	342	14.9	142	15.7	<2	<0.5	<0.1	10	2.5	12.5	373
Cur	4	5	17	<20	2	<20	<10	< 30	25	<0.5	<5	33	150	6.3	93	12.6	<2	<0.5	<0.1	8	3.6	1.2	300
LBr1	5	4	11	<20	3	<20	30	< 30	24	0.8	<5	165	153	17.8	52	10.8	<2	<0.5	<0.1	15	<0.2	9.4	292
LBr2	7	5	11	<20	<1	<20	<10	< 30	26	1.1	<5	161	223	31.6	54	13.1	<2	<0.5	<0.1	28	2.9	13.3	382

Elemento	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Tl ppm	Pb ppm	Bi ppm	Th ppm	U ppm
Límite Detección	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01
Nav1	17.5	36.8	3.77	17.2	4.82	0.972	3.28	0.36	1	0.15	0.42	0.065	0.42	0.065	1.2	1.2	2.2	0.3	11	2.7	2.36	1.68
Nav2	42	84.4	8.44	32.2	7.78	1.53	5.27	0.56	1.82	0.3	0.93	0.158	1.09	0.158	2.3	1.88	3.4	0.38	39	4.3	7.89	1.84
Nav3	43.2	87.5	8.55	28.9	5.14	0.885	3.02	0.38	1.42	0.23	0.68	0.11	0.75	0.112	1.7	1.86	4.7	0.47	45	5.5	7.45	2.58
Nav4	79.3	173	19.9	81.6	18.9	3.32	10.7	0.97	2.31	0.36	0.94	0.136	0.87	0.122	2.5	2.42	4.3	0.4	52	3.9	9.56	4.51
Nav5	63.5	142	16.4	72.4	17.6	3.07	10.1	0.97	2.42	0.36	0.95	0.142	0.9	0.113	1.6	1.6	4.4	0.17	29	1.8	8.36	5.19
Nav6	48.4	103	11	41.2	7.42	1.19	4.01	0.47	1.65	0.29	0.84	0.123	0.81	0.12	2.3	1.6	5	0.29	28	2.5	9.94	2.49
Nav7	21.7	46.7	4.82	17	2.9	0.48	1.7	0.24	1.03	0.2	0.61	0.103	0.69	0.101	2.3	1.68	3.3	0.3	16	1.9	5.31	1.15
Nav8	14.4	30.6	3.12	11.2	2	0.328	1.09	0.15	0.57	0.11	0.35	0.056	0.38	0.058	1.7	1.99	2.3	0.35	13	2.5	4.29	0.87
Nav9	195	472	66.5	352	108	20.7	68.7	6.31	11.4	0.68	1.2	<0.005	0.65	0.05	0.5	0.03	3.1	<0.05	129	1	4.26	23.2
Nav9bis	158	380	50.7	234	61.5	11.2	38.7	3.52	6.47	0.45	0.71	<0.005	0.55	<0.002	0.3	0.07	0.6	<0.05	120	0.7	7.94	9.14
Nav11	15	31.7	3.29	12.4	2.74	0.534	2.14	0.3	1.11	0.18	0.5	0.07	0.45	0.068	1.6	1.56	4.1	0.38	18	3.3	4.4	2.16
Nav12	118	265	36.4	158	41.1	6.75	22.9	2.18	4.74	0.31	0.54	<0.005	0.33	0.027	0.4	0.05	3.1	<0.05	27	0.3	2.39	22.6
Nav13	12	23.6	2.59	9.12	2.01	0.35	1.19	0.18	0.74	0.12	0.35	0.059	0.41	0.059	1.6	1.59	3	0.48	13	5.4	4.05	1.3
Nav14b	64.7	135	16.8	65.1	15	2.54	8.13	0.81	2.7	0.42	1.17	0.177	1.15	0.17	3.7	2.1	6.4	0.61	48	3.5	11	6.87
Nav15	72.1	164	22.8	101	26.3	4.47	13.6	1.24	2.74	0.23	0.46	<0.005	0.47	0.048	1.1	0.58	2.5	0.16	60	1.2	7.25	12.1
Nav16	57.4	128	16.3	70.2	18.3	3.27	10.7	1.06	2.48	0.26	0.65	0.094	0.57	0.07	1.8	1.46	6.4	0.48	41	3.9	5.1	7.15
Nav17	37.8	80.3	9.72	38.5	8.67	1.48	4.89	0.51	1.51	0.2	0.5	0.077	0.49	0.066	1.7	1.42	2.6	0.4	27	2.6	5.33	3.92
Nav19b	74.1	172	23.9	104	26.5	4.51	14	1.29	3.08	0.22	0.44	<0.005	0.5	0.057	0.9	0.54	1.6	0.15	75	3.4	8.93	12.3
Nav19c	31.3	68.1	8.91	39.8	10.8	2.21	8.63	1.21	4.81	0.8	2.11	0.273	1.65	0.249	2.1	1.71	4.8	0.32	28	4.1	19.3	19.2
Nav20	21.8	44.9	5.29	19.7	4.14	0.674	2.08	0.24	0.86	0.13	0.35	0.054	0.36	0.055	1.6	1.8	4.7	0.43	24	3.7	5.06	1.65
Nav23	9.36	19.7	2.33	8.32	1.5	0.243	0.91	0.12	0.56	0.09	0.28	0.047	0.33	0.051	1.7	3.83	2.2	0.4	16	2.7	3.25	0.96
Nav25	9.79	20.8	2.5	9.35	1.94	0.321	1.08	0.13	0.55	0.09	0.23	0.034	0.23	0.035	1	1.61	4.4	0.25	13	3.4	3.46	1.3
Nav27	16.9	33.4	3.86	13.6	2.42	0.422	1.33	0.18	0.74	0.12	0.31	0.045	0.3	0.046	1.3	1.54	2.7	0.21	17	2	4.12	2.25
Nav29	17.7	35.4	4.04	14.1	2.43	0.405	1.39	0.2	0.94	0.17	0.5	0.081	0.59	0.09	1.9	2.16	4	0.31	22	2.7	6.37	1.26
Nav30	28	54.5	5.95	19.9	3.56	0.574	1.95	0.29	1.38	0.27	0.82	0.146	0.99	0.151	2.4	2	3.9	0.31	27	2.8	8.89	1.64
Nav31	17.4	35.9	4.15	14.2	2.5	0.398	1.5	0.24	1.21	0.22	0.65	0.109	0.75	0.118	2.6	2.18	3.4	0.37	22	1.9	4.8	1.62

Elemento	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Tl ppm	Pb ppm	Bi ppm	Th ppm	U ppm
Límite Detección	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01
Nav33	30.5	58.2	6.09	20.4	3.5	0.567	1.8	0.23	1.11	0.19	0.57	0.092	0.64	0.098	1.9	1.85	3.9	0.38	24	2.2	6.36	1.2
Nav35	35.6	66.5	6.57	19.7	3.29	0.512	1.5	0.21	0.93	0.17	0.51	0.09	0.65	0.101	1.8	3.02	2.8	0.27	25	2.5	5.65	1.74
Nav36	123	263	34.5	138	34.4	6.13	20.9	1.79	3.88	0.25	0.46	<0.005	0.3	<0.002	0.3	0.05	1.4	<0.05	69	1.1	6.3	2.8
Nav37	45.9	89	9.42	30.4	5.12	0.824	2.81	0.39	1.76	0.29	0.86	0.143	0.96	0.14	3.8	6.49	2.2	0.37	39	4.3	11.6	2.19
NdSmter	41.9	99.1	11.5	50.6	13.3	1.8	5.84	0.41	0.92	0.1	0.17	<0.005	0.11	0.01	0.3	0.2	1.8	0.06	85	0.7	8.91	4.4
Vrd	84.5	219	31.6	140	33.4	4.53	18.9	1.74	5.42	0.65	1.37	0.174	1.01	0.118	2.3	1.46	7.7	0.42	147	15.8	11.9	5.27
Rd40	13.2	30.3	3.23	12.6	3.22	0.338	2.65	0.41	2	0.32	0.8	0.109	0.66	0.092	2.2	1.21	2.6	0.41	19	2.8	5.92	2.38
Rd41	39.4	87.6	8.94	31.9	6.35	0.936	3.67	0.43	1.89	0.34	0.98	0.148	0.96	0.14	2.1	1.48	4.8	0.29	72	3.8	11	2.16
Rd42	15.1	34.5	3.54	12.5	2.74	0.461	2.09	0.31	1.66	0.31	0.85	0.13	0.84	0.117	1.8	0.88	2.6	0.3	59	3.7	5.37	3.08
Rd43	41.7	102	11.7	48.5	11.9	1.75	7.04	0.65	1.69	0.19	0.44	0.065	0.39	0.049	1	1.32	4.9	0.17	90	3.6	10.6	3.51
Rd44	23.3	60	7.71	35.3	9.64	1.38	7.2	0.78	2.73	0.36	0.91	0.14	0.89	0.113	3.1	2.11	8.5	0.75	73	4.7	9.57	3.36
Rd45	147	319	37.1	150	35.3	4.72	18.3	1.51	4.51	0.57	1.39	0.214	1.33	0.171	3	1.92	10.2	0.4	268	16.3	24.7	4.47
RdF12	6.49	14.3	1.51	5.91	1.69	0.284	1.83	0.31	1.64	0.27	0.65	0.079	0.44	0.064	0.9	0.85	2.2	1.7	27	1.4	2.04	0.86
RdF13	22.7	68.9	10.5	56	18	2.83	11.4	1.38	5.65	0.88	2.18	0.288	1.66	0.213	0.4	0.24	0.5	0.27	110	10.8	4.84	4.9
RdF14	17.8	36.5	4.08	16.6	4.18	0.611	2.99	0.38	1.62	0.22	0.51	0.064	0.36	0.048	0.6	0.09	<0.5	0.16	75	7.8	2.04	1.62
RdF16	135	291	34.2	134	32.4	4.22	24.9	3.59	15.4	2.21	5.35	0.683	3.45	0.438	1.9	0.53	3	0.41	368	30.6	27	7.26
RdF17	93.6	209	24.5	98.1	21.8	2.61	12.6	1.37	4.93	0.66	1.48	0.178	0.98	0.118	2.5	0.45	2.1	0.41	244	17.3	16	3.41
RdF18	5.94	12.7	1.28	4.62	1.16	0.137	0.75	0.09	0.29	0.04	0.07	0.009	0.05	0.008	1	0.42	7.3	1.17	23	1	2.17	0.57
Crb2	73.2	149	14.8	51.6	9.85	1.43	6.36	0.76	3.2	0.51	1.36	0.206	1.27	0.186	5.3	1.66	1.9	0.98	46	0.6	35.9	5.4
Crb6	170	375	43.1	160	30.4	4.38	19.4	2.1	7.81	1.11	2.56	0.349	2.02	0.273	8	2.16	3	0.46	114	0.8	51	9.9
CrbF1	46.3	94.4	9.83	38.7	9.74	2.53	14.2	2.12	10.1	1.46	3.35	0.391	1.98	0.263	5.4	1.38	3.4	0.94	55	0.8	15.8	42.5
CrbF2	52.5	114	12.3	46	9.12	1.79	7.96	1.04	4.26	0.65	1.58	0.209	1.24	0.177	4.1	1.65	14.8	0.53	61	1.2	15.2	12.5
CrbF3	92.4	188	19.9	65.1	11.5	2.26	9.07	1.3	6	1.01	2.73	0.402	2.54	0.357	6.2	2.15	4.5	1.1	80	1.2	20	12.6
CrbF4	85.6	157	15.3	50.7	8.36	1.53	6.35	0.76	3.21	0.5	1.32	0.186	1.2	0.175	6.1	1.84	8.3	0.66	228	0.8	21.7	19.3
CrbF5	55.8	107	10.6	43.6	11.4	3.4	17.9	2.51	11.8	1.76	4.02	0.468	2.53	0.329	5.7	1.31	3.2	0.57	43	0.8	12.2	44.5
CrbF6	93.2	194	21.3	80.3	16.9	2.53	10.9	1.33	5.6	0.89	2.32	0.315	1.89	0.264	5.9	1.79	4.8	0.94	73	1.9	20.5	5.24

Elemento	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Tm ppm	Yb ppm	Lu ppm	Hf ppm	Ta ppm	W ppm	Tl ppm	Pb ppm	Bi ppm	Th ppm	U ppm
Límite Detección	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01
CrbF7	79.2	159	16.6	63.2	13.4	2.3	11.6	1.62	7.27	1.08	2.59	0.333	1.86	0.251	8.7	2.9	4.6	0.65	49	0.9	29.4	41.1
CrbF8	36.4	85.6	10	47.3	14.4	3.98	29.1	4.48	21.2	3.24	7.24	0.836	4.36	0.587	2.7	1.29	4	0.53	71	1.6	8.02	507
CrbF9	88.7	179	18.5	68.6	14.1	2.25	12.1	2.06	11.3	2.05	5.64	0.806	4.79	0.654	5.3	2.34	9.1	1.1	141	2.8	34	12
CrbF10	108	242	27.3	104	21.9	3.22	15.7	2.3	10.5	1.72	4.5	0.638	3.71	0.488	3.2	1.15	6	0.84	140	1.5	32.5	9.14
CrbF11	42.9	91.9	9.49	35.9	7.28	1.07	4.69	0.63	2.9	0.49	1.35	0.202	1.23	0.172	4.2	1.36	3.6	1.17	31	0.8	12.4	4.83
Cur	45.3	97.2	9.56	32.1	6.15	0.885	3.37	0.4	1.59	0.23	0.56	0.077	0.5	0.071	2.7	1.16	3.3	0.89	58	1.2	9.15	2.12
LBr1	28.6	74	8.34	33	8	1.4	5.19	0.74	3.46	0.52	1.34	0.203	1.21	0.166	1.6	1.69	5.8	1.14	54	1.3	3.19	1.96
LBr2	54.5	137	15.2	58.8	13.3	2.24	9.55	1.54	6.75	0.96	2.38	0.336	1.9	0.244	1.8	2.66	5	1.05	71	2.3	4.65	4.03

	Anal	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros
Nav 4	1	55.95	42.98	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	52.90	42.88	3.51	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	53.69	43.05	2.74	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	54.22	42.25	2.74	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	54.80	42.47	1.97	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	54.23	44.75	0.79	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	53.62	41.51	4.28	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	55.86	41.62	1.96	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	54.76	43.19	1.18	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	55.74	43.51	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	54.67	43.88	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	53.57	42.71	2.74	0.79	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	54.23	42.00	2.74	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	53.83	44.17	1.18	0.40	0.00	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	52.74	42.50	3.89	0.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nav 33	1	54.32	41.94	2.92	0.30	0.24	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	54.88	41.95	2.11	0.64	0.30	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	62.14	28.31	2.36	3.67	1.46	0.00	2.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	53.55	41.49	4.50	0.00	0.23	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	55.12	41.79	2.66	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	52.98	43.14	1.63	0.55	0.46	0.33	0.44	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	48.18	37.66	1.87	0.67	0.00	0.29	11.13	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	54.94	42.78	1.95	0.00	0.21	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	49.61	37.33	1.87	0.42	0.00	0.28	10.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	57.32	37.51	3.12	0.00	1.08	0.00	0.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	55.36	39.64	4.01	0.00	0.52	0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	55.96	40.42	3.26	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	56.18	40.07	2.68	0.00	0.52	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	56.05	40.73	2.71	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	54.69	39.92	4.23	0.42	0.36	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	55.43	41.17	2.29	0.52	0.39	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	49.79	36.02	1.89	0.91	0.31	0.69	9.86	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nav 5	1	62.36	29.46	2.64	3.45	1.53	0.00	0.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	65.79	24.06	2.59	4.74	2.20	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	65.78	23.09	2.87	5.06	1.69	0.00	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46%Cl
	4	55.16	38.19	2.01	1.33	1.09	0.00	2.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	54.89	41.48	2.68	0.57	0.29	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	35.29	35.71	1.76	2.31	1.52	0.00	0.41	0.00	14.48	0.00	1.21	0.00	5.4%Ba
	7	64.41	26.23	2.55	4.25	1.88	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	57.07	29.71	8.81	2.45	1.45	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	58.20	35.19	2.16	2.35	1.32	0.00	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	61.78	30.25	2.17	3.14	1.41	0.00	1.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	54.93	39.14	2.07	1.09	0.71	0.00	2.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	26.16	13.36	58.06	0.83	0.33	0.00	0.17	1.08	0.00	0.00	0.00	0.00	

	Anál	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros
	13	62.33	30.20	2.63	2.95	1.00	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nav 5	14	57.39	39.75	2.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	61.25	30.79	2.63	2.74	0.92	0.00	1.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	60.25	33.33	2.41	2.34	0.91	0.00	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	55.10	42.07	2.55	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	1	64.24	27.25	1.57	4.15	2.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nav 6	2	64.36	27.55	0.78	4.55	2.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	65.96	25.85	0.79	5.16	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	66.88	24.61	0.79	5.16	2.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	63.20	26.43	1.56	5.52	3.02	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	63.53	26.45	1.17	5.33	3.29	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	62.70	27.22	1.17	5.53	3.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	63.59	24.73	0.78	7.11	3.30	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	65.82	24.68	2.34	4.73	2.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	64.04	25.54	1.57	5.94	2.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	65.10	24.63	1.95	4.92	3.28	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	68.19	25.66	0.00	4.38	1.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	65.58	24.95	1.56	4.54	3.02	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	68.06	22.90	1.56	3.54	3.29	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	71.36	25.84	0.00	2.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	63.73	28.90	1.56	2.96	2.19	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	64.19	32.93	0.00	2.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	18	63.63	26.87	1.95	4.13	2.74	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	19	65.94	27.22	0.00	5.18	1.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	20	62.58	26.67	1.56	5.32	3.29	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	21	66.68	27.53	0.00	4.99	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	22	63.96	26.14	1.95	4.13	3.01	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	23	63.28	27.47	1.56	4.94	2.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	24	63.94	25.63	2.34	5.12	3.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	25	65.71	26.37	0.39	4.96	2.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	26	65.78	25.03	1.18	4.95	3.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	27	65.36	26.09	0.39	5.36	2.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	28	65.14	26.00	1.17	4.35	3.03	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	29	66.88	26.11	0.79	4.37	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	M4	1	59.01	30.83	2.32	3.51	2.17	0.00	2.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2		57.67	33.53	1.17	4.32	1.37	0.00	2.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3		64.43	24.13	4.24	3.70	2.44	0.00	1.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
4		64.29	25.78	3.11	3.72	2.18	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5		64.99	23.73	3.87	4.50	2.72	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6		65.43	24.04	2.72	4.51	3.27	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
7		64.28	24.68	4.64	3.32	2.17	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8		63.58	24.27	4.99	2.91	2.97	0.00	1.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
9		66.41	24.18	1.95	4.53	2.47	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
10		68.78	22.29	1.18	5.54	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
11		64.81	25.13	3.12	4.72	1.92	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

	Anál	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros
	12	66.27	25.85	1.18	4.96	1.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	67.68	22.87	2.73	3.93	2.19	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
M4	14	67.82	23.17	2.34	4.33	1.92	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	67.04	24.34	4.67	2.95	0.55	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	64.95	25.32	3.11	3.53	1.91	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	63.83	25.83	3.11	4.32	1.91	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	18	64.01	24.44	4.25	4.49	1.90	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	19	63.45	27.41	3.12	4.73	0.82	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	20	65.25	24.47	4.26	3.13	1.90	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	21	65.76	24.55	3.88	3.14	1.91	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	22	65.32	26.46	1.56	3.55	3.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	23	73.79	22.47	0.00	2.40	1.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	24	66.39	23.18	2.34	5.12	2.19	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	25	64.70	25.45	1.95	4.93	1.92	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	26	65.87	24.20	1.95	5.33	2.20	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
27	64.16	25.22	2.35	6.32	1.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
28	63.25	26.09	2.33	4.91	2.19	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
29	63.45	25.92	1.95	5.72	1.92	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
M5	1	65.46	22.19	1.57	6.28	2.76	1.35	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	65.43	22.76	0.78	7.51	2.75	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	69.36	22.04	1.18	5.35	1.65	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	67.59	23.54	1.57	5.54	1.38	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	67.83	21.77	1.57	6.33	1.93	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	67.48	22.35	0.79	6.95	1.66	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	63.78	23.33	1.94	7.07	2.73	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	68.79	21.89	0.00	6.96	1.66	0.00	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	68.01	23.33	0.79	5.36	2.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	66.78	24.32	1.18	6.14	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	67.96	22.56	0.79	5.95	1.93	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	66.10	24.03	1.96	6.93	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	70.18	23.37	1.57	3.38	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	67.17	24.25	1.96	5.14	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	70.87	22.23	0.40	4.99	1.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	68.13	23.27	1.18	5.74	1.65	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	63.95	30.40	1.18	3.38	0.83	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
18	61.97	32.71	0.39	3.58	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
19	67.87	22.78	1.57	5.54	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
20	65.36	24.73	1.56	5.73	2.20	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
Nav 4 bis	1	54.88	41.55	2.74	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	55.90	43.14	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	54.76	45.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	53.69	43.05	2.35	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	54.73	43.42	1.57	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	53.10	43.80	2.35	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	55.35	44.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	52.86	40.66	6.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

	Anál	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros
	9	54.91	42.58	1.96	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	54.45	40.45	2.74	1.97	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nav 4 bis	11	55.43	44.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	54.00	43.56	2.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	55.33	39.98	1.62	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	54.18	43.45	1.18	1.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	52.79	43.53	2.35	0.99	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Nav 38	1	54.82	44.00	1.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	53.39	44.30	2.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	55.43	43.74	0.00	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	53.69	42.06	3.90	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	52.65	42.68	4.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	54.43	42.44	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	51.62	41.09	6.94	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	51.63	42.32	5.43	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	53.98	44.79	1.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	51.32	41.81	5.81	0.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	53.25	40.24	5.80	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	54.38	43.38	1.57	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	52.78	44.03	2.35	0.59	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	53.83	40.95	4.67	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	53.84	43.17	2.36	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Rd41f2	2	52.96	43.68	2.74	0.20	0.25	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	52.32	44.14	3.12	0.20	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	52.86	42.61	3.51	0.59	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	54.04	43.34	1.96	0.40	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	6	52.50	43.54	2.35	0.99	0.28	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	52.81	43.06	3.90	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	55.13	43.25	1.18	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	55.04	43.43	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	54.21	42.49	2.74	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	53.58	42.71	2.74	0.79	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	54.30	42.56	2.35	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	54.53	42.76	2.35	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	53.63	43.50	2.35	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	54.30	43.31	2.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	Rd45	1	53.49	41.56	4.09	0.45	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2		53.83	41.33	3.89	0.52	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3		55.05	41.23	3.09	0.22	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
4		54.90	40.87	3.57	0.46	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5		53.19	43.50	2.76	0.30	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6		54.31	42.60	2.40	0.46	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
7		43.52	55.26	0.00	1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
8		55.76	39.01	2.45	1.26	0.76	0.00	0.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
9		55.32	41.50	1.84	0.74	0.43	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
11		54.18	41.29	3.62	0.53	0.21	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	

	Anál	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros
	12	55.08	40.82	2.51	0.67	0.39	0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	55.24	41.41	2.82	0.35	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	54.34	43.04	1.76	0.29	0.25	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	54.62	42.55	2.29	0.32	0.14	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
NAV9	1	68.29	23.97	1.56	3.95	1.92	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	2	65.93	25.22	2.35	4.54	1.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	3	69.44	24.32	1.57	2.97	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	4	67.92	25.06	1.57	3.17	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	68.13	23.52	1.57	3.96	2.48	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	6	65.80	25.42	1.95	3.94	2.74	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	7	66.54	29.49	0.39	2.39	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	8	70.05	24.83	1.96	1.98	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	9	66.50	27.22	2.74	2.17	1.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	10	67.13	26.23	1.96	2.57	1.65	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	11	64.57	30.27	1.96	2.18	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	12	62.34	28.56	2.72	3.53	2.73	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	13	61.61	28.49	2.72	3.72	3.00	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	14	63.04	26.87	1.95	4.72	3.01	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	15	61.76	27.07	2.33	4.71	3.28	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	16	66.32	25.26	1.57	4.15	2.48	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	14	64.34	25.56	2.33	4.51	2.73	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	18	65.89	26.46	1.95	3.55	1.92	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	19	64.49	26.86	2.34	3.74	2.19	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	21	64.93	26.32	1.85	3.88	2.47	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	22	64.31	26.91	1.41	4.24	2.36	0.51	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	23	62.41	27.00	1.59	4.49	2.51	1.43	0.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	24	65.54	24.88	1.33	4.88	2.46	0.73	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	25	60.40	29.40	2.18	3.19	2.22	1.92	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	26	64.58	25.89	1.51	4.51	2.57	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	27	66.14	24.80	2.10	4.08	2.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	28	64.29	23.82	2.05	4.41	2.85	1.66	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	29	63.76	26.97	1.76	3.92	2.18	1.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	30	61.63	29.65	1.54	3.25	2.94	0.43	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	31	59.36	34.94	1.70	1.57	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	32	60.52	34.85	0.00	2.56	2.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	33	9.01	48.93	0.54	0.00	0.88	0.65	1.97	0.00	1.33	37.22	0.00	0.00	0.00
	34	21.51	41.18	0.91	1.44	1.56	0.91	1.15	0.00	16.09	14.44	0.81	0.00	0.00
	35	64.84	24.70	1.25	4.73	2.66	0.91	0.92	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
	36	62.34	26.51	1.83	3.45	3.29	1.50	1.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	37	8.46	47.12	0.77	0.51	0.92	0.76	2.07	0.00	10.63	10.63	1.43	0.00	0.00
	NAV12	1	68.66	23.86	1.18	4.37	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2		68.66	23.86	1.18	4.37	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
3		68.68	23.61	0.00	4.77	2.49	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
4		67.91	23.80	1.57	4.56	1.93	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
5		66.64	24.77	1.18	4.75	2.48	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
6		68.87	22.72	1.96	4.15	2.20	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

	Anál	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros
	7	65.71	24.89	2.34	4.13	2.74	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	67.39	22.22	1.56	5.92	2.75	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
NAV12	9	66.19	22.81	0.00	7.73	3.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	67.95	21.28	5.43	3.91	1.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	66.37	21.98	5.03	4.10	2.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	67.98	23.72	1.96	3.95	2.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	66.69	23.93	1.95	4.53	2.74	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	69.57	22.51	1.57	4.15	2.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	66.74	23.95	1.95	4.93	2.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	65.99	26.50	1.96	3.75	1.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	64.48	27.23	1.96	4.15	1.92	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	18	69.35	22.88	0.79	4.57	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	19	68.94	22.59	0.79	5.56	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	21	23.09	63.95	1.21	1.53	1.30	0.33	0.93	0.00	2.62	0.00	5.04	0.00	
	22	63.71	22.22	1.37	4.26	2.94	0.77	3.35	0.00	0.73	0.69	0.00	0.00	
	23	0.96	70.84	0.56	0.12	0.29	0.03	0.26	0.00	0.77	26.04	0.14	0.00	
	24	25.10	47.11	1.48	1.59	1.26	0.12	0.64	0.00	0.95	21.31	0.43	0.00	
	25	34.87	36.24	0.85	2.35	1.37	0.00	0.23	0.00	8.39	15.40	0.30	0.00	
	26	29.47	45.61	1.49	2.00	1.56	0.38	1.27	0.35	4.43	13.67	0.00	0.00	
	27	66.48	24.18	1.19	4.40	3.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	28	68.10	22.61	1.21	5.14	2.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	29	59.65	27.94	1.03	4.69	3.08	0.21	0.57	0.00	0.60	2.24	0.00	0.00	
30	67.99	22.34	1.28	5.01	2.69	0.00	0.00	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00		
33	14.58	59.79	0.00	0.91	1.75	0.00	0.00	0.00	2.78	20.19	0.00	0.00		
34	68.66	23.19	1.35	4.21	2.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
35	68.51	23.80	1.23	3.91	2.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
36	64.79	24.80	2.74	4.07	3.03	0.00	0.12	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00		
37	65.31	24.69	1.76	4.17	3.17	0.29	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.00		
RdFI7	1	59.57	16.84	4.63	5.16	8.73	0.00	1.38	0.00	2.14	0.00	1.17	0.39	
	2	63.54	23.70	3.21	5.56	2.28	0.00	0.89	0.00	0.00	0.00	0.43	0.41	
	3	64.63	21.73	3.32	5.19	2.71	0.00	0.73	0.00	0.00	0.00	0.83	0.86	
	4	99.36	0.53	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	5	1.18	96.89	0.34	0.38	0.50	0.00	0.00	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	
	6	65.78	23.00	3.11	5.16	2.27	0.00	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	63.49	21.70	4.40	4.41	3.06	0.00	2.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	50.90	30.98	2.56	2.87	1.13	0.00	1.40	0.00	8.57	0.00	0.00	0.00	
	9	62.26	29.50	3.23	3.12	0.77	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	65.23	23.04	3.04	5.07	2.30	0.00	0.66	0.00	0.13	0.00	0.23	0.00	
	11	66.67	21.07	0.00	7.44	2.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.34	
	13	57.49	21.52	4.98	6.35	3.02	0.00	2.22	0.00	0.00	0.00	0.61	2.13	
	14	67.01	23.63	1.63	5.16	2.27	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	66.64	23.09	2.10	5.06	2.23	0.00	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	66.14	23.87	2.31	4.84	2.38	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	67.06	24.28	0.63	5.40	2.25	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

	Anál	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% MgO	% CaO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% TiO ₂	% P ₂ O ₅	% S ₂ O ₄	% PbO	% Cr ₂ O ₃	Otros	
CrbF11	1	70.26	21.18	2.39	3.74	1.92	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	2	68.28	22.72	2.39	4.14	2.20	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	3	66.99	20.66	5.37	3.90	1.89	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	4	64.34	22.80	5.77	4.09	1.64	0.00	1.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	5	67.83	19.98	5.06	4.32	2.21	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	6	65.57	20.76	3.13	6.03	3.84	0.00	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	65.64	19.71	4.63	6.04	3.52	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	68.35	20.41	1.95	6.30	2.19	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	68.23	19.63	3.11	5.89	2.19	0.00	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	63.52	24.48	3.48	4.89	2.72	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	61.65	24.31	3.85	5.44	3.24	0.00	1.59	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	64.52	22.69	4.63	5.07	2.44	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	65.27	22.15	4.63	4.67	2.98	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	62.41	18.86	8.33	6.12	2.39	0.00	2.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	62.02	18.10	8.70	6.30	2.66	0.00	2.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	66.46	22.01	3.87	4.69	1.90	0.00	1.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	65.20	24.06	4.27	4.90	1.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	18	69.08	20.20	2.73	5.52	2.19	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	19	66.90	20.08	3.88	6.47	2.18	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
BENTER	1	64.92	20.90	4.24	5.25	4.06	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	2	64.43	23.00	2.32	5.48	4.35	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	3	62.75	24.77	2.33	5.87	2.45	0.00	1.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	4	61.96	26.04	2.72	6.08	1.64	0.00	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	5	63.67	23.19	3.48	5.27	3.80	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
	6	63.37	23.43	3.86	5.66	3.53	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	7	57.23	31.14	6.15	3.10	2.16	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	8	55.50	31.64	6.15	4.07	2.16	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	9	62.72	26.49	2.33	4.50	1.91	0.00	2.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	10	60.83	27.17	2.32	4.69	2.44	0.00	2.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	11	69.83	22.09	0.79	5.16	2.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	12	67.14	23.13	0.78	7.08	2.19	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	13	67.12	21.05	3.49	4.89	3.00	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	14	65.08	22.19	3.86	5.07	2.71	0.00	1.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	15	64.57	26.40	1.95	3.94	1.92	0.00	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	16	65.14	25.64	1.56	4.13	2.19	0.00	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	17	65.31	27.46	1.95	3.55	1.65	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	18	63.17	30.45	0.79	4.18	1.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	19	67.57	22.93	1.95	4.93	2.47	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
	20	68.08	24.36	0.00	4.57	3.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
Nav 4	1	4.13	0.00	4.13	3.74	0.00	0.11	0.00	3.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	-0.57	0.00	K
	2	3.96	0.04	4.00	3.75	0.20	0.07	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	-0.03	0.00	K
	3	4.01	0.00	4.01	3.79	0.15	0.04	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.09	0.00	K
	4	4.05	0.00	4.05	3.72	0.15	0.09	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.20	0.00	K
	5	4.07	0.00	4.07	3.72	0.11	0.07	0.00	3.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	-0.38	0.00	K
	6	4.03	0.00	4.03	3.92	0.04	0.04	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	-0.03	0.00	K
	7	4.03	0.00	4.03	3.68	0.24	0.07	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	-0.11	0.00	K
	8	4.15	0.00	4.15	3.65	0.11	0.07	0.00	3.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.62	-0.59	0.00	K
	9	4.07	0.00	4.07	3.79	0.07	0.11	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	-0.22	0.00	K
	10	4.13	0.00	4.13	3.80	0.04	0.00	0.00	3.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	-0.48	0.00	K
	11	4.07	0.00	4.07	3.85	0.09	0.00	0.00	3.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	-0.20	0.00	K
	12	4.01	0.00	4.01	3.77	0.15	0.09	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	-0.05	0.02	K
	13	4.05	0.00	4.05	3.70	0.15	0.11	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.22	0.00	K
	14	4.01	0.00	4.01	3.88	0.07	0.04	0.00	3.99	0.00	0.00	0.00	0.04	0.05	-0.07	0.04	K
	15	3.97	0.03	4.00	3.74	0.22	0.11	0.00	4.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.10	0.00	K
Nav 33	1	4.07	0.00	4.07	3.70	0.17	0.03	0.00	3.90	0.00	0.02	0.00	0.03	0.27	-0.33	0.07	K
	2	4.09	0.00	4.09	3.69	0.12	0.07	0.00	3.88	0.00	0.02	0.00	0.01	0.37	-0.44	0.06	K
	3	7.38	0.62	8.00	3.33	0.21	0.65	0.00	4.20	0.00	0.19	0.00	0.31	-0.62	-0.06	0.69	Bei
	4	4.03	0.00	4.03	3.68	0.26	0.00	0.00	3.94	0.00	0.02	0.00	0.02	0.13	-0.19	0.06	K
	5	4.12	0.00	4.12	3.68	0.15	0.00	0.00	3.83	0.00	0.00	0.00	0.04	0.47	-0.52	0.04	K
	6	3.97	0.03	4.00	3.79	0.09	0.06	0.03	3.97	0.00	0.04	0.04	0.05	-0.03	-0.14	0.17	K
	7	6.10	1.90	8.00	3.72	0.18	0.13	0.02	4.05	0.00	0.00	0.07	1.80	-1.90	0.03	1.87	M
	8	4.09	0.00	4.09	3.75	0.11	0.00	0.00	3.86	0.00	0.02	0.02	0.00	0.36	-0.41	0.05	C
	9	6.24	1.76	8.00	3.77	0.18	0.08	0.00	4.03	0.00	0.00	0.07	1.69	-1.76	0.00	1.75	M
	10	6.77	1.23	8.00	3.99	0.28	0.00	0.00	4.27	0.00	0.13	0.00	0.15	-1.23	0.81	0.41	Bei
	11	6.54	1.46	8.00	4.06	0.36	0.00	0.00	4.42	0.00	0.07	0.00	0.07	-1.46	1.26	-0.21	Bei
	12	4.18	0.00	4.18	3.56	0.18	0.00	0.00	3.74	0.00	0.03	0.00	0.00	0.72	-0.78	0.06	K
	13	6.60	1.40	8.00	4.14	0.24	0.00	0.00	4.38	0.00	0.07	0.00	0.08	-1.40	1.13	0.21	Bei
	14	4.18	0.00	4.18	3.58	0.15	0.00	0.00	3.73	0.00	0.04	0.00	0.00	0.72	-0.80	0.08	K
	15	4.12	0.00	4.12	3.54	0.24	0.05	0.00	3.83	0.00	0.03	0.00	0.04	0.46	-0.56	0.09	K
	16	4.14	0.00	4.14	3.62	0.13	0.06	0.00	3.81	0.00	0.03	0.00	0.02	0.55	-0.64	0.08	K
	17	6.27	1.73	8.00	3.61	0.18	0.17	0.05	4.01	0.00	0.04	0.17	1.58	-1.73	-0.10	1.84	M

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS	
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I		
Nav 5	1	7.34	0.66	8.00	3.43	0.23	0.51	0.00	4.17	0.10	0.19	0.00	0.09	-0.66	0.00	0.67	Bei	
	2	7.75	0.25	8.00	3.08	0.23	0.83	0.00	4.14	0.00	0.28	0.00	0.09	-0.25	-0.40	0.65	Mon	
	4	6.57	1.43	8.00	3.94	0.18	0.00	0.00	4.12	0.24	0.14	0.00	0.34	-1.43	0.35	1.09	Bei	
	5	4.10	0.00	4.10	3.65	0.15	0.06	0.00	3.87	0.00	0.02	0.00	0.01	0.40	-0.46	0.06	K	
	7	7.58	0.42	8.00	3.22	0.22	0.75	0.00	4.19	0.00	0.24	0.00	0.10	-0.42	-0.16	0.58	Bei	
	8	6.89	1.11	8.00	3.12	0.80	0.12	0.00	4.04	0.32	0.19	0.00	0.08	-1.11	0.00	1.10	Bei	
	9	6.87	1.13	8.00	3.76	0.19	0.07	0.00	4.02	0.34	0.17	0.00	0.12	-1.13	0.00	1.13	Bei	
	10	7.29	0.71	8.00	3.49	0.19	0.47	0.00	4.16	0.08	0.18	0.00	0.19	-0.71	0.00	0.71	Bei	
	11	6.53	1.47	8.00	4.01	0.18	0.00	0.00	4.20	0.19	0.09	0.00	0.31	-1.47	0.60	0.88	Bei	
	13	7.33	0.67	8.00	3.51	0.23	0.38	0.00	4.13	0.14	0.12	0.00	0.13	-0.67	0.00	0.66	Bei	
	14	4.27	0.00	4.27	3.48	0.25	0.00	0.00	3.73	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07	-0.80	0.00	K	
	15	7.24	0.76	8.00	3.53	0.24	0.34	0.00	4.11	0.14	0.12	0.00	0.25	-0.76	0.00	0.77	Bei	
	16	7.08	0.92	8.00	3.70	0.21	0.12	0.00	4.04	0.29	0.11	0.00	0.12	-0.92	0.00	0.93	Bei	
	17	4.11	0.00	4.11	3.70	0.14	0.00	0.00	3.84	0.00	0.02	0.00	0.00	0.43	-0.48	0.04	K	
	Nav 6	1	7.53	0.47	8.00	3.29	0.14	0.73	0.00	4.16	0.00	0.35	0.00	0.00	-0.47	-0.25	0.69	Bei
		2	7.53	0.47	8.00	3.33	0.07	0.79	0.00	4.19	0.00	0.35	0.00	0.00	-0.47	-0.22	0.69	Bei
		3	7.69	0.31	8.00	3.24	0.07	0.90	0.00	4.21	0.00	0.28	0.00	0.00	-0.31	-0.28	0.55	Bei
4		7.79	0.21	8.00	3.17	0.07	0.90	0.00	4.14	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.21	-0.48	0.62	Mon	
5		7.45	0.55	8.00	3.12	0.14	0.97	0.00	4.23	0.00	0.38	0.00	0.03	-0.55	-0.28	0.80	Bei	
6		7.48	0.52	8.00	3.16	0.10	0.94	0.00	4.20	0.00	0.42	0.00	0.03	-0.52	-0.35	0.87	Bei	
7		7.38	0.62	8.00	3.16	0.10	0.97	0.00	4.23	0.00	0.42	0.00	0.00	-0.62	-0.28	0.83	Bei	
8		7.51	0.49	8.00	2.95	0.07	1.25	0.00	4.27	0.00	0.42	0.00	0.07	-0.49	-0.45	0.90	Bei	
9		7.72	0.28	8.00	3.14	0.21	0.83	0.00	4.17	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.28	-0.31	0.62	Mon	
10		7.52	0.48	8.00	3.05	0.14	1.04	0.00	4.23	0.00	0.35	0.00	0.00	-0.48	-0.35	0.69	Bei	
11		7.68	0.32	8.00	3.10	0.17	0.86	0.00	4.14	0.00	0.42	0.00	0.03	-0.32	-0.44	0.86	Mon	
12		7.91	0.09	8.00	3.41	0.00	0.76	0.00	4.17	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.09	-0.25	0.48	Mon	
13		7.69	0.31	8.00	3.14	0.14	0.79	0.00	4.07	0.00	0.38	0.00	0.03	-0.31	-0.59	0.79	Mon	
14		7.99	0.01	8.00	3.15	0.14	0.62	0.00	3.91	0.00	0.41	0.00	0.10	-0.01	-0.88	0.93	Mon	
15		8.15	0.00	8.15	3.48	0.00	0.48	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	-0.61	0.00	Mon	
16		7.48	0.52	8.00	3.48	0.14	0.52	0.00	4.14	0.00	0.28	0.00	0.10	-0.52	-0.10	0.66	Bei	
17		7.39	0.61	8.00	3.86	0.00	0.21	0.00	4.07	0.27	0.00	0.00	0.00	-0.61	0.00	0.54	Bei	
18		7.51	0.49	8.00	3.24	0.17	0.73	0.00	4.14	0.00	0.35	0.00	0.10	-0.49	-0.30	0.80	Bei	
19		7.66	0.34	8.00	3.38	0.00	0.90	0.00	4.28	0.00	0.21	0.00	0.00	-0.34	-0.07	0.41	Bei	
20		7.39	0.61	8.00	3.10	0.14	0.94	0.00	4.18	0.00	0.42	0.00	0.07	-0.61	-0.40	0.90	Bei	
21		7.71	0.29	8.00	3.46	0.00	0.80	0.00	4.27	0.06	0.10	0.00	0.00	-0.29	0.00	0.32	Bei	
22		7.54	0.46	8.00	3.17	0.17	0.73	0.00	4.07	0.00	0.38	0.00	0.10	-0.46	-0.51	0.86	Mon	
23		7.44	0.56	8.00	3.24	0.14	0.86	0.00	4.25	0.00	0.35	0.00	0.00	-0.56	-0.13	0.69	Bei	
24		7.54	0.46	8.00	3.10	0.21	0.90	0.00	4.21	0.00	0.38	0.00	0.00	-0.46	-0.27	0.76	Bei	
25		7.66	0.34	8.00	3.28	0.03	0.86	0.00	4.17	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.34	-0.34	0.62	Mon	
26		7.70	0.30	8.00	3.16	0.10	0.86	0.00	4.12	0.00	0.38	0.00	0.00	-0.30	-0.50	0.76	Mon	
27		7.63	0.37	8.00	3.22	0.03	0.93	0.00	4.19	0.00	0.35	0.00	0.00	-0.37	-0.36	0.69	Bei	
28		7.63	0.37	8.00	3.22	0.10	0.76	0.00	4.09	0.00	0.38	0.00	0.03	-0.37	-0.50	0.79	Mon	
29		7.78	0.22	8.00	3.36	0.07	0.76	0.00	4.19	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.22	-0.19	0.48	Bei	

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
M4	1	7.07	0.93	8.00	3.42	0.21	0.56	0.00	4.19	0.07	0.28	0.00	0.35	-0.93	0.00	1.04	Bei
	2	6.87	1.13	8.00	3.58	0.10	0.48	0.00	4.16	0.29	0.17	0.00	0.31	-1.13	0.00	1.24	Bei
	3	7.67	0.33	8.00	3.05	0.38	0.66	0.00	4.09	0.00	0.31	0.00	0.17	-0.33	-0.39	0.79	Mon
	4	7.60	0.40	8.00	3.19	0.28	0.66	0.00	4.12	0.00	0.28	0.00	0.14	-0.40	-0.29	0.69	Bei
	5	7.69	0.31	8.00	3.00	0.34	0.79	0.00	4.14	0.00	0.34	0.00	0.03	-0.31	-0.38	0.72	Mon
	6	7.74	0.26	8.00	3.09	0.24	0.79	0.00	4.12	0.00	0.41	0.00	0.03	-0.26	-0.43	0.86	Mon
	7	7.63	0.37	8.00	3.09	0.41	0.59	0.00	4.09	0.00	0.28	0.00	0.14	-0.37	-0.32	0.69	Bei
	8	7.61	0.39	8.00	3.03	0.45	0.52	0.00	4.00	0.00	0.38	0.00	0.21	-0.39	-0.51	0.97	Mon
	9	7.79	0.21	8.00	3.14	0.17	0.79	0.00	4.10	0.00	0.31	0.00	0.07	-0.21	-0.48	0.69	Mon
	10	8.01	0.00	8.01	3.06	0.10	0.96	0.00	4.13	0.00	0.28	0.00	0.00	0.04	-0.59	0.55	Mon
	11	7.62	0.38	8.00	3.10	0.28	0.83	0.00	4.21	0.00	0.24	0.00	0.03	-0.38	-0.21	0.52	Bei
	12	7.71	0.29	8.00	3.26	0.10	0.86	0.00	4.22	0.00	0.21	0.00	0.00	-0.29	-0.19	0.41	Bei
	13	7.95	0.05	8.00	3.12	0.24	0.69	0.00	4.05	0.00	0.28	0.00	0.10	-0.05	-0.54	0.65	Mon
	14	7.94	0.06	8.00	3.14	0.21	0.76	0.00	4.10	0.00	0.24	0.00	0.07	-0.06	-0.46	0.55	Mon
	15	7.86	0.14	8.00	3.22	0.41	0.51	0.00	4.15	0.00	0.07	0.00	0.07	-0.14	-0.07	0.21	Bei
	16	7.67	0.33	8.00	3.19	0.28	0.62	0.00	4.09	0.00	0.24	0.00	0.17	-0.33	-0.36	0.66	Mon
	17	7.54	0.46	8.00	3.14	0.28	0.76	0.00	4.18	0.00	0.24	0.00	0.14	-0.46	-0.23	0.62	Bei
	18	7.60	0.40	8.00	3.02	0.38	0.79	0.00	4.19	0.00	0.24	0.00	0.14	-0.40	-0.22	0.62	Bei
	19	7.46	0.54	8.00	3.26	0.28	0.70	0.00	4.23	0.13	0.10	0.00	0.07	-0.54	0.00	0.54	Bei
	20	7.71	0.29	8.00	3.12	0.38	0.55	0.00	4.05	0.00	0.24	0.00	0.14	-0.29	-0.40	0.62	Mon
	21	7.75	0.25	8.00	3.15	0.34	0.55	0.00	4.05	0.00	0.24	0.00	0.10	-0.25	-0.40	0.59	Mon
	22	7.64	0.36	8.00	3.29	0.14	0.62	0.00	4.05	0.00	0.38	0.00	0.00	-0.36	-0.47	0.76	Mon
	23	8.45	0.00	8.45	3.03	0.00	0.41	0.00	3.44	0.00	0.17	0.00	0.00	1.78	-2.09	0.34	Mon
	24	7.81	0.19	8.00	3.02	0.21	0.90	0.00	4.12	0.00	0.28	0.00	0.10	-0.19	-0.53	0.66	Mon
	25	7.61	0.39	8.00	3.14	0.17	0.86	0.00	4.18	0.00	0.24	0.00	0.14	-0.39	-0.34	0.62	Bei
	26	7.74	0.26	8.00	3.09	0.17	0.93	0.00	4.19	0.00	0.28	0.00	0.07	-0.26	-0.36	0.62	Mon
	27	7.54	0.46	8.00	3.03	0.21	1.11	0.00	4.35	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.46	-0.06	0.48	Bei
	28	7.48	0.52	8.00	3.12	0.21	0.87	0.00	4.20	0.00	0.28	0.00	0.17	-0.52	-0.28	0.73	Bei
	29	7.48	0.52	8.00	3.09	0.17	1.00	0.00	4.26	0.00	0.24	0.00	0.14	-0.52	-0.21	0.62	Bei
M5	1	7.76	0.24	8.00	2.86	0.14	1.11	0.00	4.11	0.00	0.35	0.31	0.07	-0.24	-0.77	1.08	Mon
	2	7.70	0.30	8.00	2.86	0.07	1.32	0.00	4.25	0.00	0.35	0.00	0.10	-0.30	-0.57	0.80	Mon
	3	8.08	0.00	8.08	3.03	0.10	0.93	0.00	4.06	0.00	0.21	0.00	0.07	0.31	-0.76	0.49	Mon
	4	7.90	0.10	8.00	3.14	0.14	0.97	0.00	4.24	0.00	0.17	0.00	0.07	-0.10	-0.24	0.41	Mon
	5	7.93	0.07	8.00	2.93	0.14	1.10	0.00	4.17	0.00	0.24	0.00	0.07	-0.07	-0.59	0.55	Mon
	6	7.89	0.11	8.00	2.97	0.07	1.21	0.00	4.25	0.00	0.21	0.00	0.10	-0.11	-0.47	0.52	Mon
	7	7.58	0.42	8.00	2.84	0.17	1.25	0.00	4.27	0.00	0.35	0.00	0.17	-0.42	-0.45	0.87	Mon
	8	8.01	0.00	8.01	3.00	0.00	1.21	0.00	4.21	0.00	0.21	0.00	0.10	0.05	-0.57	0.52	Mon
	9	7.92	0.08	8.00	3.12	0.07	0.93	0.00	4.12	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.08	-0.57	0.62	Mon
	10	7.79	0.21	8.00	3.14	0.10	1.07	0.00	4.31	0.00	0.21	0.00	0.00	-0.21	-0.14	0.42	Bei
	11	7.93	0.07	8.00	3.03	0.07	1.03	0.00	4.14	0.00	0.24	0.00	0.10	-0.07	-0.62	0.58	Mon
	12	7.74	0.26	8.00	3.05	0.17	1.17	0.00	4.39	0.04	0.14	0.00	0.00	-0.26	0.00	0.36	Bei
	13	8.11	0.00	8.11	3.18	0.14	0.58	0.00	3.90	0.00	0.17	0.00	0.00	0.44	-0.88	0.34	Mon
	14	7.85	0.15	8.00	3.19	0.17	0.90	0.00	4.26	0.00	0.21	0.00	0.00	-0.15	-0.13	0.42	Bei
	15	8.17	0.00	8.17	3.02	0.03	0.86	0.00	3.91	0.00	0.17	0.00	0.00	0.67	-1.12	0.34	Mon

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
M5	16	7.95	0.05	8.00	3.15	0.10	1.00	0.00	4.26	0.00	0.21	0.00	0.03	-0.05	-0.23	0.45	Mon
	17	7.44	0.56	8.00	3.60	0.10	0.45	0.00	4.15	0.14	0.10	0.00	0.03	-0.56	0.00	0.51	Bei
	18	7.22	0.78	8.00	3.71	0.03	0.39	0.00	4.13	0.23	0.17	0.00	0.00	-0.78	0.00	0.80	Bei
	19	7.92	0.08	8.00	3.05	0.14	0.96	0.00	4.15	0.00	0.28	0.00	0.00	-0.08	-0.50	0.56	Mon
	20	7.68	0.32	8.00	3.10	0.14	1.00	0.00	4.25	0.00	0.28	0.00	0.07	-0.32	-0.27	0.63	Bei

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
Nav 4 bis	1	4.09	0.00	4.09	3.65	0.15	0.09	0.00	3.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	-0.40	0.00	K
	2	4.13	0.00	4.13	3.76	0.00	0.11	0.00	3.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	-0.51	0.00	K
	3	4.04	0.00	4.04	3.93	0.00	0.00	0.00	3.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	-0.20	0.00	K
	4	4.01	0.00	4.01	3.79	0.13	0.11	0.00	4.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	-0.01	0.00	K
	5	4.07	0.00	4.07	3.81	0.09	0.04	0.00	3.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	-0.22	0.00	K
	6	3.97	0.03	4.00	3.83	0.13	0.09	0.00	4.05	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.05	0.00	K
	7	4.09	0.00	4.09	3.89	0.00	0.00	0.00	3.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.33	0.00	K
	8	4.01	0.00	4.01	3.63	0.37	0.00	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	K
	9	4.09	0.00	4.09	3.74	0.11	0.07	0.00	3.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.33	0.00	K
	10	4.09	0.00	4.09	3.58	0.15	0.22	0.00	3.95	0.00	0.04	0.00	0.00	0.34	-0.36	0.09	K
	11	4.09	0.00	4.09	3.87	0.00	0.00	0.00	3.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.40	0.00	K
	12	4.02	0.00	4.02	3.82	0.13	0.00	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	-0.13	0.00	K
	13	4.01	0.00	4.01	3.41	0.09	0.07	0.00	3.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	-1.37	0.00	K
	14	4.03	0.00	4.03	3.81	0.07	0.13	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	-0.11	0.00	K
	15	3.95	0.05	4.00	3.78	0.13	0.11	0.00	4.03	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.05	-0.03	0.04	K
Nav 38	1	4.07	0.00	4.07	3.85	0.07	0.00	0.00	3.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	-0.26	0.00	K
	2	3.98	0.02	4.00	3.88	0.13	0.00	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.04	0.00	K
	3	4.09	0.00	4.09	3.81	0.00	0.09	0.00	3.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	-0.40	0.00	K
	4	4.03	0.00	4.03	3.72	0.22	0.04	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	-0.09	0.00	K
	5	3.96	0.04	4.00	3.79	0.26	0.00	0.00	4.05	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.15	0.00	K
	6	4.07	0.00	4.07	3.74	0.18	0.00	0.00	3.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	-0.26	0.00	K
	7	3.92	0.08	4.00	3.61	0.40	0.04	0.00	4.05	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.10	0.00	K
	8	3.90	0.10	4.00	3.67	0.31	0.07	0.00	4.05	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.08	0.00	K
	9	4.01	0.00	4.01	3.92	0.07	0.00	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.05	0.00	K
	10	3.89	0.11	4.00	3.62	0.33	0.11	0.00	4.06	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.11	0.07	0.00	K
	11	4.03	0.00	4.03	3.59	0.33	0.09	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	-0.07	0.00	K
	12	4.05	0.00	4.05	3.81	0.09	0.09	0.00	3.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.14	0.00	K
	13	3.95	0.05	4.00	3.83	0.13	0.07	0.00	4.03	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.05	0.01	0.02	K
	14	4.05	0.00	4.05	3.63	0.26	0.07	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.18	0.00	K
	15	4.01	0.00	4.01	3.79	0.13	0.04	0.00	3.96	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	-0.16	0.04	K
Rd45	1	4.02	0.00	4.02	3.68	0.23	0.05	0.00	3.97	0.00	0.03	0.00	0.00	0.09	-0.15	0.07	K
	2	4.04	0.00	4.04	3.66	0.22	0.06	0.00	3.94	0.00	0.04	0.00	0.00	0.18	-0.25	0.07	K
	3	4.12	0.00	4.12	3.64	0.17	0.02	0.00	3.84	0.00	0.03	0.00	0.00	0.49	-0.51	0.07	K
	4	4.11	0.00	4.11	3.61	0.20	0.05	0.00	3.86	0.00	0.02	0.00	0.00	0.44	-0.48	0.03	K
	5	3.98	0.02	4.00	3.82	0.15	0.03	0.00	4.00	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.02	-0.02	0.04	K
	6	4.05	0.00	4.05	3.75	0.13	0.05	0.00	3.93	0.00	0.02	0.00	0.00	0.21	-0.25	0.04	K
	7	3.27	0.73	4.00	4.15	0.00	0.14	0.00	4.29	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.73	0.73	0.00	K
	8	6.58	1.42	8.00	4.01	0.22	0.00	0.00	4.23	0.22	0.10	0.00	0.11	-1.42	0.68	0.75	Bei
	9	4.12	0.00	4.12	3.65	0.10	0.08	0.00	3.83	0.00	0.04	0.00	0.02	0.50	-0.59	0.09	K
	11	4.06	0.00	4.06	3.65	0.20	0.06	0.01	3.92	0.00	0.02	0.00	0.00	0.25	-0.29	0.04	K
	12	4.13	0.00	4.13	3.60	0.14	0.07	0.00	3.82	0.00	0.03	0.00	0.05	0.50	-0.62	0.11	K
	13	4.12	0.00	4.12	3.64	0.16	0.04	0.00	3.84	0.00	0.02	0.00	0.00	0.49	-0.52	0.03	K
	14	4.05	0.00	4.05	3.78	0.10	0.03	0.00	3.91	0.00	0.02	0.00	0.03	0.22	-0.29	0.07	K
	15	4.07	0.00	4.07	3.74	0.13	0.04	0.00	3.90	0.00	0.01	0.00	0.01	0.29	-0.33	0.03	K

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
Rd41f2	2	3.97	0.03	4.00	3.83	0.15	0.02	0.00	4.00	0.00	0.02	0.00	0.02	-0.03	-0.01	0.07	K
	3	3.92	0.08	4.00	3.83	0.18	0.02	0.00	4.03	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.08	0.05	0.02	K
	4	3.97	0.03	4.00	3.75	0.20	0.07	0.00	4.02	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.03	-0.02	0.04	K
	5	4.03	0.00	4.03	3.81	0.11	0.04	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.02	0.11	-0.16	0.02	K
	6	3.93	0.07	4.00	3.77	0.13	0.11	0.00	4.02	0.00	0.02	0.00	0.02	-0.07	-0.06	0.07	K
	7	3.96	0.04	4.00	3.77	0.22	0.02	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.02	0.00	K
	8	4.09	0.00	4.09	3.78	0.07	0.04	0.00	3.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.37	0.00	K
	9	4.09	0.00	4.09	3.80	0.09	0.00	0.00	3.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.33	0.00	K
	10	4.05	0.00	4.05	3.74	0.15	0.07	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.18	0.00	K
	11	4.01	0.00	4.01	3.77	0.15	0.09	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	-0.05	0.02	K
	12	4.05	0.00	4.05	3.74	0.13	0.09	0.00	3.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	-0.20	0.00	K
	13	4.07	0.00	4.07	3.76	0.13	0.04	0.00	3.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	-0.24	0.00	K
	14	4.01	0.00	4.01	3.83	0.13	0.07	0.00	4.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	K
	15	4.04	0.00	4.04	3.80	0.13	0.00	0.00	3.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	-0.20	0.00	K

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS	
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I		
NAV9	1	7.98	0.03	8.00	3.28	0.14	0.69	0.00	4.10	0.00	0.24	0.00	0.07	-0.03	-0.39	0.55	Mon	
	2	7.71	0.29	8.00	3.19	0.21	0.79	0.00	4.19	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.29	-0.23	0.48	Bei	
	3	8.04	0.00	8.04	3.32	0.14	0.51	0.00	3.97	0.00	0.21	0.00	0.00	0.16	-0.61	0.42	Mon	
	4	7.89	0.11	8.00	3.33	0.14	0.55	0.00	4.01	0.00	0.27	0.00	0.00	-0.11	-0.51	0.54	Mon	
	5	7.94	0.06	8.00	3.17	0.14	0.69	0.00	4.00	0.00	0.31	0.00	0.03	-0.06	-0.70	0.65	Mon	
	6	7.72	0.28	8.00	3.24	0.17	0.69	0.00	4.10	0.00	0.34	0.00	0.03	-0.28	-0.38	0.71	Mon	
	7	7.68	0.32	8.00	3.69	0.03	0.41	0.00	4.13	0.00	0.14	0.00	0.00	-0.32	-0.02	0.28	Bei	
	8	8.08	0.00	8.08	3.38	0.17	0.34	0.00	3.89	0.00	0.14	0.00	0.00	0.33	-0.68	0.28	Mon	
	9	7.74	0.26	8.00	3.48	0.24	0.38	0.00	4.10	0.00	0.17	0.00	0.00	-0.26	-0.09	0.34	Bei	
	10	7.83	0.17	8.00	3.43	0.17	0.45	0.00	4.05	0.00	0.21	0.00	0.07	-0.17	-0.31	0.49	Mon	
	11	7.52	0.48	8.00	3.67	0.17	0.24	0.00	4.08	0.14	0.14	0.00	0.00	-0.48	0.00	0.56	Bei	
	12	7.37	0.63	8.00	3.35	0.24	0.61	0.00	4.20	0.01	0.35	0.00	0.03	-0.63	-0.01	0.75	Bei	
	13	7.30	0.70	8.00	3.28	0.24	0.66	0.00	4.18	0.00	0.38	0.00	0.07	-0.70	-0.13	0.83	Bei	
	14	7.45	0.55	8.00	3.19	0.17	0.83	0.00	4.20	0.00	0.38	0.00	0.07	-0.55	-0.25	0.83	Bei	
	15	7.32	0.68	8.00	3.10	0.21	0.83	0.00	4.15	0.00	0.42	0.00	0.10	-0.68	-0.40	0.94	Bei	
	16	7.76	0.24	8.00	3.24	0.14	0.72	0.00	4.10	0.00	0.31	0.00	0.03	-0.24	-0.41	0.65	Mon	
	14	7.61	0.39	8.00	3.17	0.21	0.80	0.00	4.18	0.00	0.35	0.00	0.10	-0.39	-0.27	0.80	Bei	
	18	7.70	0.30	8.00	3.34	0.17	0.62	0.00	4.13	0.00	0.24	0.00	0.03	-0.30	-0.22	0.51	Bei	
	19	7.59	0.41	8.00	3.31	0.21	0.66	0.00	4.17	0.00	0.28	0.00	0.07	-0.41	-0.14	0.63	Bei	
	21	7.63	0.37	8.00	3.28	0.14	0.68	0.00	4.10	0.00	0.31	0.00	0.12	-0.37	-0.38	0.74	Mon	
	22	7.55	0.45	8.00	3.28	0.12	0.74	0.00	4.14	0.00	0.30	0.03	0.12	-0.45	-0.32	0.75	Bei	
	23	7.40	0.60	8.00	3.17	0.14	0.79	0.00	4.10	0.00	0.32	0.09	0.33	-0.60	-0.49	1.06	Bei	
	24	7.70	0.30	8.00	3.14	0.12	0.85	0.00	4.11	0.00	0.31	0.03	0.17	-0.30	-0.52	0.82	Mon	
	25	7.20	0.80	8.00	3.32	0.20	0.57	0.00	4.08	0.00	0.28	0.44	0.10	-0.80	-0.31	1.11	Bei	
	26	7.59	0.41	8.00	3.19	0.13	0.79	0.00	4.11	0.00	0.32	0.00	0.20	-0.41	-0.46	0.84	Mon	
	27	7.75	0.25	8.00	3.18	0.19	0.71	0.00	4.08	0.00	0.36	0.00	0.00	-0.25	-0.48	0.72	Mon	
	28	7.65	0.35	8.00	2.99	0.18	0.78	0.00	3.96	0.00	0.36	0.38	0.14	-0.35	-0.91	1.25	Mon	
	29	7.51	0.49	8.00	3.26	0.16	0.69	0.00	4.10	0.00	0.27	0.32	0.00	-0.49	-0.39	0.87	Bei	
	30	7.28	0.72	8.00	3.41	0.14	0.57	0.00	4.12	0.00	0.37	0.10	0.09	-0.72	-0.20	0.93	Bei	
	31	6.97	1.03	8.00	3.80	0.15	0.07	0.00	4.02	0.21	0.31	0.00	0.00	-1.03	0.00	1.03	Bei	
	32	7.06	0.94	8.00	3.85	0.00	0.23	0.00	4.08	0.22	0.26	0.00	0.00	-0.94	0.00	0.96	Bei	
	35	7.67	0.33	8.00	3.11	0.11	0.83	0.00	4.05	0.00	0.34	0.21	0.14	-0.33	-0.68	1.02	Mon	
	36	7.43	0.57	8.00	3.16	0.16	0.61	0.00	3.94	0.00	0.42	0.35	0.16	-0.57	-0.79	1.35	Mon	
	NAV12	1	7.98	0.03	8.00	3.24	0.10	0.76	0.00	4.10	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.03	-0.46	0.48	Mon
		2	7.98	0.03	8.00	3.24	0.10	0.76	0.00	4.10	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.03	-0.46	0.48	Mon
		3	7.99	0.01	8.00	3.22	0.00	0.83	0.00	4.05	0.00	0.31	0.00	0.07	-0.01	-0.68	0.69	Mon
4		7.92	0.08	8.00	3.19	0.14	0.79	0.00	4.12	0.00	0.24	0.00	0.03	-0.08	-0.44	0.51	Mon	
5		7.79	0.21	8.00	3.21	0.10	0.83	0.00	4.14	0.00	0.31	0.00	0.03	-0.21	-0.41	0.65	Mon	
6		8.04	0.00	8.04	3.13	0.17	0.72	0.00	4.02	0.00	0.28	0.00	0.03	0.17	-0.66	0.59	Mon	
7		7.72	0.28	8.00	3.17	0.21	0.72	0.00	4.10	0.00	0.34	0.00	0.03	-0.28	-0.41	0.71	Mon	
8		7.91	0.09	8.00	2.98	0.14	1.04	0.00	4.16	0.00	0.35	0.00	0.03	-0.09	-0.57	0.73	Mon	
9		7.76	0.24	8.00	2.91	0.00	1.35	0.00	4.26	0.00	0.42	0.00	0.00	-0.24	-0.56	0.84	Mon	
10		7.98	0.02	8.00	2.93	0.48	0.69	0.00	4.10	0.00	0.17	0.00	0.00	-0.02	-0.40	0.34	Mon	

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
NAV12	11	7.84	0.16	8.00	2.90	0.45	0.72	0.00	4.07	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.16	-0.53	0.62	Mon
	12	7.94	0.06	8.00	3.21	0.17	0.69	0.00	4.07	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.06	-0.49	0.62	Mon
	13	7.83	0.17	8.00	3.14	0.17	0.79	0.00	4.10	0.00	0.34	0.00	0.03	-0.17	-0.48	0.71	Mon
	14	8.09	0.00	8.09	3.08	0.14	0.72	0.00	3.94	0.00	0.27	0.00	0.00	0.35	-0.90	0.55	Mon
	15	7.82	0.18	8.00	3.12	0.17	0.86	0.00	4.15	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.18	-0.40	0.62	Mon
	16	7.71	0.29	8.00	3.36	0.17	0.65	0.00	4.19	0.00	0.24	0.00	0.00	-0.29	-0.09	0.48	Mon
	17	7.55	0.45	8.00	3.31	0.17	0.72	0.00	4.21	0.00	0.24	0.00	0.03	-0.45	-0.10	0.52	Bei
	18	8.03	0.00	8.03	3.12	0.07	0.79	0.00	3.98	0.00	0.27	0.00	0.00	0.12	-0.85	0.55	Mon
	19	8.02	0.00	8.02	3.10	0.07	0.96	0.00	4.13	0.00	0.07	0.00	0.00	0.09	-0.57	0.14	Mon
	27	7.80	0.20	8.00	3.14	0.11	0.77	0.00	4.01	0.00	0.47	0.00	0.00	-0.20	-0.73	0.94	Mon
	28	7.95	0.05	8.00	3.07	0.11	0.90	0.00	4.07	0.00	0.37	0.00	0.00	-0.05	-0.69	0.74	Mon
	34	8.00	0.00	8.00	3.18	0.12	0.73	0.00	4.03	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	-0.64	0.65	Mon
	35	7.97	0.03	8.00	3.24	0.07	0.68	0.00	3.99	0.00	0.32	0.00	0.00	-0.03	-0.70	0.64	Mon
RdF17	2	7.58	0.42	8.00	2.91	0.29	0.99	0.00	4.18	0.01	0.29	0.00	0.14	-0.42	-0.32	0.74	Bei
	3	7.74	0.26	8.00	2.80	0.30	0.93	0.00	4.03	0.03	0.35	0.00	0.11	-0.26	-0.61	0.86	Mon
	6	7.77	0.23	8.00	2.97	0.28	0.91	0.00	4.16	0.00	0.29	0.00	0.10	-0.23	-0.44	0.68	Mon
	7	7.67	0.33	8.00	2.76	0.40	0.79	0.00	3.96	0.00	0.40	0.00	0.45	-0.33	-0.92	1.25	Mon
	9	7.34	0.66	8.00	3.45	0.29	0.40	0.00	4.13	0.15	0.10	0.00	0.17	-0.66	0.00	0.66	Bei
	11	7.84	0.16	8.00	2.76	0.00	1.30	0.00	4.06	0.00	0.31	0.00	0.00	-0.16	-0.46	0.62	Mon
	15	7.84	0.16	8.00	3.04	0.19	0.89	0.00	4.12	0.00	0.28	0.00	0.13	-0.16	-0.54	0.70	Mon
	16	7.78	0.22	8.00	3.08	0.20	0.85	0.00	4.14	0.00	0.30	0.00	0.07	-0.22	-0.44	0.67	Mon
17	7.83	0.17	8.00	3.17	0.06	0.94	0.00	4.17	0.00	0.28	0.00	0.06	-0.17	-0.44	0.62	Mon	
CrbF11	1	8.19	0.00	8.19	2.91	0.21	0.65	0.00	3.77	0.00	0.24	0.00	0.07	0.76	-1.34	0.55	Mon
	2	7.98	0.03	8.00	3.10	0.21	0.72	0.00	4.03	0.00	0.28	0.00	0.03	-0.03	-0.63	0.58	Mon
	3	7.95	0.05	8.00	2.85	0.48	0.69	0.00	4.02	0.00	0.24	0.00	0.17	-0.05	-0.64	0.65	Mon
	4	7.71	0.29	8.00	2.93	0.52	0.73	0.00	4.18	0.00	0.21	0.00	0.24	-0.29	-0.20	0.66	Bei
	5	8.01	0.00	8.01	2.78	0.45	0.76	0.00	3.98	0.00	0.28	0.00	0.07	0.04	-0.81	0.63	Mon
	6	7.80	0.20	8.00	2.71	0.28	1.07	0.00	4.06	0.00	0.49	0.00	0.10	-0.20	-0.90	1.08	Mon
	7	7.83	0.17	8.00	2.60	0.42	1.07	0.00	4.09	0.00	0.45	0.00	0.07	-0.17	-0.80	0.97	Mon
	8	8.05	0.00	8.05	2.83	0.17	1.11	0.00	4.11	0.00	0.28	0.00	0.14	0.20	-0.78	0.70	Mon
	9	8.05	0.00	8.05	2.73	0.28	1.04	0.00	4.05	0.00	0.28	0.00	0.14	0.20	-0.89	0.70	Mon
	10	7.55	0.45	8.00	2.98	0.31	0.87	0.00	4.16	0.00	0.35	0.00	0.14	-0.45	-0.38	0.84	Bei
	11	7.41	0.59	8.00	2.86	0.35	0.97	0.00	4.18	0.00	0.42	0.00	0.24	-0.59	-0.42	1.08	Bei
	12	7.68	0.32	8.00	2.86	0.42	0.90	0.00	4.18	0.00	0.31	0.00	0.10	-0.32	-0.37	0.72	Mon
	13	7.77	0.23	8.00	2.88	0.41	0.83	0.00	4.12	0.00	0.38	0.00	0.07	-0.23	-0.46	0.83	Mon
	14	7.62	0.38	8.00	2.34	0.77	1.11	0.00	4.22	0.00	0.31	0.00	0.31	-0.38	-0.46	0.93	Mon
	15	7.60	0.40	8.00	2.22	0.80	1.15	0.00	4.17	0.00	0.35	0.00	0.35	-0.40	-0.65	1.05	Mon
	16	7.87	0.13	8.00	2.95	0.35	0.83	0.00	4.12	0.00	0.24	0.00	0.17	-0.13	-0.46	0.65	Mon
	17	7.69	0.31	8.00	3.03	0.38	0.86	0.00	4.28	0.00	0.21	0.00	0.00	-0.31	-0.03	0.42	Bei
	18	8.09	0.00	8.09	2.79	0.24	0.96	0.00	3.99	0.00	0.28	0.00	0.03	0.36	-0.99	0.59	Mon
	19	7.91	0.09	8.00	2.71	0.35	1.14	0.00	4.19	0.00	0.28	0.00	0.07	-0.09	-0.57	0.63	Mon

Muestra	Análisis	Cationes tetraédricos			Cationes octaédricos					Cationes interlaminares				Cargas			CLAS
		Si	Al _{IV}	S.te	Al _{VI}	Fe ³⁺	Mg	Ti	S.oc	Mg	Ca	Na	K	C.T	C.O	C.I	
BENTER	1	7.76	0.24	8.00	2.71	0.38	0.94	0.00	4.02	0.00	0.52	0.00	0.10	-0.24	-0.87	1.14	Mon
	2	7.66	0.34	8.00	2.88	0.21	0.97	0.00	4.06	0.00	0.55	0.00	0.07	-0.34	-0.80	1.17	Mon
	3	7.48	0.52	8.00	2.97	0.21	1.04	0.00	4.22	0.00	0.31	0.00	0.28	-0.52	-0.39	0.90	Bei
	4	7.38	0.62	8.00	3.03	0.24	1.08	0.00	4.36	0.00	0.21	0.00	0.24	-0.62	-0.01	0.66	Bei
	5	7.60	0.40	8.00	2.86	0.31	0.94	0.00	4.11	0.00	0.49	0.00	0.10	-0.40	-0.61	1.08	Mon
	6	7.55	0.45	8.00	2.84	0.35	1.00	0.00	4.20	0.00	0.45	0.00	0.03	-0.45	-0.42	0.93	Bei
	7	6.86	1.14	8.00	3.26	0.55	0.28	0.00	4.09	0.28	0.28	0.00	0.03	-1.14	0.00	1.14	Bei
	8	6.68	1.32	8.00	3.17	0.56	0.41	0.00	4.14	0.33	0.28	0.00	0.07	-1.32	0.00	1.28	Bei
	9	7.46	0.54	8.00	3.17	0.21	0.80	0.00	4.18	0.00	0.24	0.00	0.31	-0.54	-0.26	0.79	Bei
	10	7.29	0.71	8.00	3.12	0.21	0.84	0.00	4.17	0.00	0.31	0.00	0.38	-0.71	-0.33	1.00	Bei
	11	8.11	0.00	8.11	3.03	0.07	0.89	0.00	3.99	0.00	0.28	0.00	0.00	0.44	-0.92	0.56	Mon
	12	7.91	0.09	8.00	3.10	0.07	1.04	0.00	4.21	0.00	0.28	0.00	0.03	-0.09	-0.41	0.50	Mon
	13	7.93	0.07	8.00	2.86	0.31	0.86	0.00	4.03	0.00	0.38	0.00	0.07	-0.07	-0.76	0.83	Mon
	14	7.75	0.25	8.00	2.86	0.35	0.90	0.00	4.11	0.00	0.35	0.00	0.17	-0.25	-0.58	0.87	Mon
	15	7.60	0.40	8.00	3.26	0.17	0.69	0.00	4.12	0.00	0.24	0.00	0.17	-0.40	-0.32	0.65	Bei
	16	7.68	0.32	8.00	3.24	0.14	0.73	0.00	4.11	0.00	0.28	0.00	0.21	-0.32	-0.41	0.77	Mon
	17	7.64	0.36	8.00	3.43	0.17	0.60	0.00	4.20	0.02	0.21	0.00	0.03	-0.36	0.00	0.49	Bei
	18	7.36	0.64	8.00	3.54	0.07	0.59	0.00	4.20	0.15	0.17	0.00	0.00	-0.64	0.00	0.63	Bei
	19	7.92	0.08	8.00	3.09	0.17	0.86	0.00	4.12	0.00	0.31	0.00	0.03	-0.08	-0.50	0.65	Mon
	20	7.92	0.08	8.00	3.26	0.00	0.79	0.00	4.05	0.00	0.38	0.00	0.00	-0.08	-0.64	0.76	Mon

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Nav 9	12-03-08	1	97.633	0.026	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.022	n.m.	n.m.	97.713
		2	10.35	25.717	1.043	0.000	0.164	0.928	0.252	0.689	0.51	18.608	5.688	0.649	n.m.	n.m.	65.637
		3	18.512	15.034	1.181	0.000	0.78	0.826	0.286	3.212	30.634	0.024	1.696	0.000	n.m.	n.m.	72.547
		4	7.763	3.148	75.197	0.007	0.204	0.537	0.023	0.033	0.313	0.136	0.075	0.100	n.m.	n.m.	87.567
		5	1.272	29.62	1.424	0.000	0.062	1.016	0.156	0.741	0.495	19.722	6.287	0.785	n.m.	n.m.	62.842
		6	38.923	14.21	1.048	0.000	1.648	0.605	0.037	0.176	0.099	0.344	0.46	0.000	n.m.	n.m.	57.986
		7	11.681	27.711	1.058	0.042	0.662	0.802	0.295	0.83	0.422	14.037	7.563	0.675	n.m.	n.m.	66.536
		8	98.331	0.213	0.000	0.000	0.002	0.018	0.004	0.002	0.003	0.000	0.017	0.000	n.m.	n.m.	98.605
		9	52.023	30.539	1.45	0.000	1.935	0.719	0.27	5.283	0.204	0.000	0.011	0.005	n.m.	n.m.	92.507
		10	42.698	26.559	1.269	0.019	2.542	3.408	0.504	2.256	0.05	0.37	10.342	0.031	n.m.	n.m.	90.313
		11	34.465	25.692	0.852	0.012	2.37	0.754	0.442	2.327	0.003	0.156	11.494	0.045	n.m.	n.m.	78.966
		12	56.745	15.012	0.37	0.000	1.345	8.233	0.379	1.561	0.008	0.119	6.797	0.003	n.m.	n.m.	90.79
		13	76.872	0.708	0.131	0.043	4.448	9.627	6.337	0.386	0.062	0.001	0.235	0.014	n.m.	n.m.	98.928
		14	0.599	1.093	0.016	0.000	0.009	0.056	0.000	0.005	0.01	0.022	0.036	0.017	n.m.	n.m.	3.057
		15	72.09	1.369	0.074	0.043	4.739	9.114	7.152	0.393	0.019	0.000	0.341	0.088	n.m.	n.m.	95.472
		16	0.385	0.223	0.016	0.000	0.097	0.679	0.081	0.000	0.000	0.000	0.106	0.031	n.m.	n.m.	2.42
		17	75.861	0.757	0.094	0.000	4.423	9.521	10.483	0.416	0.029	0.036	0.278	0.000	n.m.	n.m.	101.938
	02-12-08	1	42.480	29.981	0.867	0.000	3.074	0.715	0.480	2.444	0.094	0.272	11.313	0.045	0.039	0.043	91.847
		2	43.681	29.663	1.003	0.024	3.445	1.621	0.397	2.043	0.000	0.166	11.747	0.114	0.058	0.091	94.053
		3	41.697	31.235	0.994	0.021	3.119	1.198	0.487	2.282	0.000	0.202	12.529	0.135	0.002	0.007	93.908
		4	41.718	30.104	0.885	0.055	3.233	1.126	0.446	2.270	0.041	0.167	12.160	0.018	0.018	0.043	92.284
		5	44.582	28.387	0.957	0.000	3.427	0.841	0.373	2.302	0.041	0.236	10.447	0.114	0.061	0.12	91.888
		6	35.575	23.091	0.885	0.017	2.593	0.650	0.517	2.733	0.028	0.220	9.896	0.000	0.008	0.000	76.213
		7	78.941	0.874	0.112	0.000	4.518	9.507	9.869	0.374	0.071	0.010	0.224	0.000	0.033	0.018	104.551
		8	38.012	31.608	0.796	0.059	2.651	1.112	0.427	2.904	0.038	0.349	14.200	0.000	0.049	0.06	92.265
		9	36.002	31.309	0.959	0.024	2.258	0.851	0.397	2.553	0.008	0.339	15.460	0.155	0.006	0.094	90.415
		10	39.907	31.716	0.909	0.000	2.756	0.918	0.431	3.031	0.000	0.200	14.343	0.024	0.000	0.217	94.452
		11	41.114	30.679	0.990	0.003	2.845	0.997	0.478	2.515	0.038	0.158	12.225	0.039	0.041	0.013	92.135
12	45.849	27.844	0.898	0.069	3.391	2.097	0.291	1.540	0.028	0.244	9.345	0.000	0.000	0.191	91.787		
13	37.645	26.186	0.843	0.000	2.466	0.472	0.261	1.677	0.000	0.111	10.602	0.000	0.016	0.053	80.332		
14	41.607	30.844	0.950	0.000	2.867	1.971	0.422	2.397	0.018	0.242	13.086	0.081	0.000	0.236	94.721		

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total	
Nav 9	02-12-08	15	46.663	25.768	0.853	0.003	3.330	1.755	0.290	1.308	0.047	0.171	7.353	0.158	0.006	0.000	87.705	
		16	54.110	21.625	1.678	0.000	3.752	1.527	0.009	0.138	0.051	0.069	0.177	0.000	0.035	0.000	83.171	
		17	37.923	33.545	0.884	0.035	2.651	1.976	0.483	2.403	0.022	0.212	15.440	0.012	0.045	0.000	0.000	95.631
		18	38.530	32.404	0.927	0.007	2.925	1.462	0.453	2.653	0.000	0.201	14.766	0.107	0.01	0.197	0.000	94.642
		19	37.592	33.493	0.987	0.003	2.677	1.631	0.512	3.030	0.000	0.237	15.083	0.116	0.014	0.277	0.000	95.652
		20	36.407	32.265	0.651	0.055	2.300	1.160	0.433	3.390	0.000	0.201	17.092	0.074	0.037	0.000	0.000	94.065
		21	36.868	27.174	0.823	0.007	2.365	1.068	0.388	2.544	0.030	0.312	13.171	0.072	0.035	0.088	0.000	84.945
		22	35.098	33.693	0.928	0.003	2.224	0.847	0.530	3.415	0.021	0.200	16.013	0.033	0.000	0.000	0.000	93.005
		23	38.968	32.057	0.808	0.035	2.700	0.988	0.438	2.746	0.033	0.286	14.009	0.089	0.035	0.051	0.000	93.243
		24	31.417	15.078	1.689	0.035	1.521	3.101	0.315	1.443	0.070	0.200	4.605	0.042	0.000	0.000	0.000	59.516
		25	30.199	26.453	0.834	0.000	2.051	1.003	0.482	3.187	0.035	0.296	14.437	0.030	0.000	0.169	0.000	79.176
		26	100.884	0.032	0.006	0.000	0.000	0.003	0.001	0.000	0.017	0.000	0.018	0.000	0.016	0.155	0.000	101.132
		27	38.807	31.200	0.893	0.000	2.964	2.018	0.446	2.864	0.014	0.213	15.441	0.018	0.053	0.000	0.000	94.931
		28	26.270	15.328	0.672	0.000	1.507	1.382	0.322	1.590	0.028	0.188	6.127	0.066	0.000	0.189	0.000	53.669
	29	74.205	1.851	0.073	0.021	2.576	8.628	5.405	0.459	0.027	0.061	0.286	0.000	0.03	0.000	0.000	93.622	
	18-02-2009	37	15,701	12,727	0,805	0,000	1,153	0,251	0,153	0,605	0,012	0,413	0,367	0,097	0,008	0,009	0,000	32,301
		38	96,317	0,047	0,015	0,010	0,000	0,000	0,000	0,029	0,000	0,040	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	96,458
		39	44.586	30.392	1.368	0.003	2.556	1.745	0.271	1.130	0.065	2.343	0.600	0.133	0.006	1.001	0.000	86.199
		40	14.118	8.620	1.533	0.000	0.837	0.376	0.117	0.444	0.029	0.335	0.146	0.109	0.000	0.066	0.000	26.730
		41	43.429	25.148	3.400	0.042	2.122	1.167	0.282	1.633	0.037	1.436	0.550	0.264	0.012	0.355	0.000	79.877
		42	48.141	30.431	1.526	0.013	2.767	1.780	0.254	1.069	0.035	1.095	0.532	0.055	0.028	0.300	0.000	88.026
		43	41.118	29.324	1.677	0.042	2.511	1.127	0.318	1.510	0.008	1.058	0.657	0.000	0.055	0.416	0.000	79.821
		44	46.105	30.831	1.920	0.036	2.727	2.118	0.257	0.973	0.039	1.122	0.510	0.176	0.022	0.331	0.000	87.167
		45	45.913	30.830	1.562	0.000	2.621	1.725	0.260	1.195	0.015	0.563	0.656	0.261	0.000	0.063	0.000	85.664
		46	44.118	32.540	1.334	0.000	2.512	1.640	0.306	1.269	0.029	1.131	0.864	0.076	0.030	0.196	0.000	86.045
		47	45.944	33.082	1.642	0.000	2.920	2.048	0.325	1.280	0.030	0.564	0.793	0.224	0.000	0.217	0.000	89.069
		48	43.563	32.486	2.514	0.000	2.750	1.697	0.286	1.230	0.045	1.046	0.640	0.148	0.035	0.330	0.000	86.770
		49	39.792	31.215	1.098	0.023	2.412	1.152	0.411	1.751	0.053	1.076	1.022	0.260	0.000	0.253	0.000	80.518
50		36.935	27.162	1.263	0.065	2.287	0.347	0.333	1.680	0.054	0.803	0.691	0.170	0.028	0.232	0.000	72.050	
51	39.527	29.877	1.118	0.003	2.299	1.102	0.397	2.136	0.001	0.949	1.067	0.218	0.042	0.073	0.000	78.809		
52	46.231	30.342	1.403	0.000	2.858	2.623	0.264	0.903	0.039	1.038	0.508	0.203	0.034	0.277	0.000	86.723		

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Nav 9	18-02-2009	52	39.776	29.188	1.255	0.000	2.334	1.078	0.349	1.627	0.015	1.009	0.651	0.073	0.000	0.215	77.570
		53	42.415	34.781	1.330	0.013	2.976	1.824	0.312	1.156	0.062	0.734	0.386	0.254	0.000	0.271	86.514
		54	45.560	29.624	1.181	0.000	2.549	1.927	0.217	1.135	0.034	0.956	0.482	0.100	0.028	0.341	84.134
		55	45.679	31.617	1.230	0.000	2.854	1.830	0.242	0.905	0.043	0.690	0.470	0.000	0.010	0.256	85.826
		56	40.484	31.665	3.663	0.048	2.766	1.435	0.283	1.257	0.065	1.219	0.417	0.236	0.031	0.495	84.064
		57	42.603	31.698	2.334	0.019	2.746	1.759	0.268	1.094	0.018	0.982	0.572	0.070	0.043	0.271	84.477
		58	37.568	32.023	1.428	0.071	2.280	2.297	0.323	1.217	0.062	2.578	0.395	0.160	0.000	0.527	80.929
		59	41.199	32.283	1.075	0.006	2.720	1.919	0.285	1.180	0.034	1.211	0.300	0.275	0.000	0.259	82.746
		60	88.796	0.145	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.118	0.008	0.048	89.149
		61	42.437	31.371	1.125	0.048	0.904	0.523	0.091	0.208	0.135	1.644	0.000	0.055	0.060	0.179	78.780
		62	42.827	31.162	0.608	0.000	1.091	0.622	0.110	0.214	0.094	1.683	0.000	0.058	0.000	0.380	78.849
		63	42.567	31.259	0.587	0.036	1.412	1.046	0.187	0.395	0.074	1.895	0.000	0.196	0.000	0.160	79.814
		64	37.295	33.309	0.611	0.000	1.243	0.452	0.207	0.492	0.127	1.392	0.000	0.003	0.000	0.112	75.243
		65	9.265	31.661	0.468	0.000	0.729	0.405	0.077	0.132	0.144	1.338	0.000	0.079	0.041	0.000	44.339
		66	38.821	30.548	3.482	0.000	0.871	0.562	0.091	0.176	0.113	1.212	0.000	0.164	0.031	0.301	76.372
		67	39.072	30.479	0.691	0.013	0.881	0.536	0.086	0.236	0.087	1.385	0.000	0.165	0.010	0.249	73.890
		68	39.430	2.199	0.972	0.000	0.337	0.387	0.019	0.142	0.133	1.418	0.000	0.003	0.000	0.119	45.159
		69	80.283	0.036	0.015	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.003	0.005	0.000	0.000	0.002	0.014	80.366
		70	38.286	31.133	1.299	0.035	2.901	2.012	0.248	0.839	0.082	0.893	0.357	0.178	0.000	0.199	78.462
		71	35.702	28.515	2.267	0.013	2.457	1.221	0.219	0.943	0.057	2.055	0.256	0.179	0.022	0.067	73.973
		72	28.725	27.448	2.293	0.000	2.786	0.984	0.233	0.790	0.094	2.262	0.127	0.148	0.000	0.566	66.456
		73	34.124	30.767	2.522	0.000	2.794	1.995	0.308	0.969	0.063	1.831	0.277	0.009	0.000	0.382	76.041
		74	32.639	4.092	1.791	0.000	0.321	0.875	0.033	0.494	0.142	2.410	0.000	0.028	0.000	0.287	43.112
		75	33.351	28.100	0.987	0.016	2.463	1.689	0.172	0.638	0.164	3.679	0.182	0.122	0.000	0.822	72.385
	76	35.558	29.738	1.014	0.032	3.011	0.989	0.185	0.656	0.088	2.008	0.146	0.107	0.000	0.374	73.906	
	77	31.752	11.362	1.074	0.000	1.290	1.024	0.085	0.797	0.116	1.979	0.122	0.006	0.016	0.342	49.965	
	78	34.732	22.887	4.774	0.010	2.317	0.878	0.201	1.185	0.089	1.711	0.312	0.229	0.021	0.355	69.701	
	27-10-2009	26	42.004	31.058	1.763	0.005	2.931	1.536	0.379	1.359	0.054	1.159	9.512	0.065	0.053	1.092	92.970
		27	37.412	31.779	1.299	0.010	2.980	1.426	0.337	1.027	0.048	0.814	7.466	0.016	0.015	0.903	85.532
28		35.667	35.321	1.268	0.008	3.145	1.998	0.396	1.135	0.040	0.625	8.349	0.034	0.000	0.582	88.568	
29		35.752	34.036	1.044	0.008	3.244	0.504	0.494	1.545	0.037	0.543	7.990	0.022	0.022	0.488	85.729	

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total	
Nav 9	27-10-2009	30	43.743	30.055	2.232	0.021	2.856	1.731	0.327	1.212	0.046	1.154	8.092	0.040	0.054	1.055	92.618	
		31	91.279	0.011	0.031	0.003	0.000	0.000	0.007	0.007	0.001	0.002	0.003	0.003	0.000	0.000	0.000	91.347
		32	44.821	30.490	1.209	0.003	2.829	2.318	0.303	0.999	0.025	0.510	7.148	0.040	0.007	0.424	0.894	91.126
		33	43.121	29.881	1.129	0.008	2.568	2.045	0.285	1.177	0.037	1.000	7.896	0.023	0.014	0.894	0.894	90.078
		34	44.298	30.879	1.532	0.006	2.761	1.877	0.261	1.113	0.027	0.533	7.332	0.039	0.022	0.435	0.435	91.115
		35	37.883	33.152	2.640	0.019	3.025	1.876	0.372	1.004	0.061	1.393	6.271	0.021	0.038	1.420	1.420	89.175
		72	44.958	7.020	1.167	0.014	0.465	2.038	0.066	1.122	0.036	0.708	7.962	0.038	0.031	0.698	0.698	66.323
		73	42.060	30.055	0.866	0.018	2.981	1.578	0.298	1.378	0.000	0.232	9.146	0.003	0.019	0.203	0.203	88.837
		74	40.671	32.558	1.235	0.003	2.938	1.603	0.354	1.550	0.003	0.430	11.104	0.024	0.000	0.357	0.357	92.830
		75	41.684	31.092	1.078	0.018	2.736	0.942	0.364	2.101	0.000	0.327	8.419	0.026	0.042	0.248	0.248	89.077
		76	40.307	34.513	0.987	0.000	2.991	2.045	0.431	1.539	0.000	0.414	10.850	0.028	0.019	0.365	0.365	94.489
		77	39.506	33.328	0.848	0.000	2.843	1.955	0.335	1.387	0.000	0.253	10.288	0.025	0.023	0.198	0.198	90.989
		78	41.792	30.019	1.179	0.014	2.822	0.946	0.250	1.147	0.004	0.223	7.994	0.000	0.015	0.215	0.215	86.620
		79	43.144	33.642	0.917	0.014	3.100	1.523	0.423	1.560	0.000	0.333	9.890	0.015	0.011	0.230	0.230	94.802
		80	42.684	31.080	0.838	0.023	2.828	1.707	0.360	1.502	0.000	0.283	8.888	0.000	0.011	0.195	0.195	90.399
81	42.920	30.534	2.023	0.010	3.009	1.660	0.328	1.241	0.012	0.594	6.573	0.018	0.027	0.503	0.503	89.452		
Nav 9bis	18-02-2009	1	32.898	35.398	0.970	0.000	2.167	1.317	0.468	2.949	0.035	0.460	1.812	0.299	0.050	0.064	0.064	78.887
		2	32.947	35.597	0.986	0.000	2.156	0.991	0.554	2.763	0.045	0.613	2.098	0.428	0.030	0.215	0.215	79.423
		3	36.035	32.153	1.048	0.006	2.531	0.463	0.531	3.767	0.020	0.289	1.449	0.383	0.026	0.000	0.000	78.701
		4	36.754	32.680	1.120	0.000	2.575	0.620	0.541	3.476	0.000	0.305	1.486	0.350	0.014	0.119	0.119	80.040
		5	36.363	32.541	1.313	0.000	2.479	1.451	0.487	3.107	0.000	0.502	1.718	0.239	0.002	0.073	0.073	80.275
		6	37.876	31.516	0.998	0.000	2.494	1.301	0.413	2.562	0.004	0.311	1.375	0.189	0.040	0.193	0.193	79.272
		7	37.910	32.327	1.153	0.000	2.582	0.813	0.467	3.102	0.013	0.281	1.352	0.132	0.044	0.024	0.024	80.200
		8	25.572	25.577	1.012	0.000	2.340	0.664	0.426	2.363	0.000	0.318	0.873	0.144	0.014	0.174	0.174	59.477
		9	37.504	28.866	1.103	0.000	2.453	1.100	0.419	1.991	0.009	0.389	1.302	0.220	0.002	0.140	0.140	75.498
		10	37.367	33.020	1.082	0.013	2.614	1.293	0.454	2.615	0.000	0.310	1.574	0.171	0.022	0.000	0.000	80.535
		11	39.991	31.801	1.201	0.042	2.707	0.966	0.415	2.476	0.013	0.366	1.146	0.289	0.022	0.095	0.095	81.530
		12	37.525	33.378	1.053	0.000	2.602	1.093	0.468	2.707	0.047	0.277	1.626	0.342	0.084	0.125	0.125	81.327
		13	35.070	31.263	0.988	0.000	2.510	0.879	0.495	3.377	0.000	0.351	1.740	0.251	0.030	0.189	0.189	77.143
		14	35.567	32.926	1.042	0.048	2.573	0.974	0.517	3.073	0.029	0.686	1.677	0.189	0.050	0.274	0.274	79.625
		15	25.622	26.445	0.921	0.022	1.708	0.514	0.476	3.683	0.004	0.294	1.806	0.300	0.012	0.000	0.000	61.807

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Nav 9bis	18-02-2009	16	36.025	31.805	1.068	0.019	2.543	0.352	0.453	3.004	0.031	0.365	1.736	0.189	0.000	0.179	77.769
		17	36.867	30.938	1.055	0.003	2.620	0.362	0.484	3.387	0.016	0.344	1.386	0.261	0.018	0.137	77.878
		18	28.750	21.832	0.880	0.000	1.816	0.351	0.435	2.194	0.027	0.188	1.410	0.153	0.000	0.064	58.100
		19	34.183	35.422	1.067	0.000	2.404	0.582	0.518	3.765	0.000	0.371	1.634	0.210	0.008	0.000	80.164
		20	36.608	34.285	1.173	0.019	2.395	0.936	0.443	2.727	0.000	0.410	1.617	0.264	0.058	0.000	80.935
		21	37.833	30.666	1.129	0.019	2.386	1.352	0.349	2.121	0.000	0.431	1.484	0.360	0.038	0.101	78.269
		22	33.667	26.875	1.027	0.000	2.176	0.803	0.488	3.352	0.055	0.186	1.259	0.194	0.042	0.000	70.124
		23	35.287	33.058	1.102	0.000	2.530	0.910	0.424	2.795	0.030	0.268	1.824	0.228	0.000	0.000	78.456
		24	35.124	33.623	1.097	0.016	2.517	0.600	0.573	4.189	0.017	0.290	1.827	0.167	0.000	0.033	80.073
		25	30.186	19.228	0.752	0.013	1.673	1.853	0.565	2.033	0.018	0.293	0.920	0.156	0.034	0.102	57.826
		26	34.907	35.312	0.995	0.000	2.453	0.817	0.477	2.970	0.033	0.341	1.281	0.333	0.082	0.069	80.070
		27	34.606	34.514	1.083	0.000	2.467	1.159	0.467	3.489	0.026	0.277	1.697	0.317	0.046	0.000	80.148
		28	34.626	34.468	1.024	0.000	2.391	1.177	0.494	3.002	0.020	0.417	1.895	0.177	0.048	0.160	79.899
		29	32.009	36.553	1.183	0.000	2.273	0.675	0.604	3.529	0.020	0.468	2.075	0.314	0.020	0.279	80.002
		30	32.281	36.593	1.078	0.000	2.256	0.758	0.488	3.182	0.040	0.461	1.891	0.362	0.048	0.178	79.616
		31	32.598	34.937	1.106	0.000	2.171	1.197	0.552	3.188	0.009	0.484	2.053	0.245	0.004	0.051	78.595
	32	27.421	21.243	1.258	0.000	1.684	1.290	0.507	1.970	0.055	0.400	1.375	0.162	0.006	0.052	57.423	
	33	9.769	7.774	0.388	0.016	0.508	0.644	0.373	1.087	0.060	0.119	0.469	0.006	0.000	0.090	21.303	
	34	10.908	9.411	0.379	0.013	0.741	0.467	0.243	0.964	0.000	0.165	0.447	0.000	0.020	0.000	23.758	
	35	32.895	35.423	0.903	0.035	2.283	0.926	0.554	3.620	0.033	0.341	1.935	0.311	0.020	0.196	79.475	
	36	32.569	36.956	0.912	0.000	2.163	0.935	0.583	3.468	0.000	0.457	1.579	0.458	0.024	0.182	80.286	
	37	33.608	34.492	0.815	0.016	2.499	0.676	0.500	2.969	0.007	0.345	14.548	0.029	0.020	0.274	90.798	
	38	31.531	27.257	0.922	0.013	2.254	1.169	0.515	2.912	0.004	0.282	10.371	0.008	0.020	0.224	77.482	
	39	33.700	34.699	0.841	0.029	2.549	0.730	0.601	3.223	0.000	0.380	15.438	0.018	0.027	0.323	92.558	
	40	31.878	32.303	0.857	0.026	2.558	0.937	0.617	3.362	0.005	0.422	13.767	0.040	0.022	0.268	87.062	
	41	27.082	25.022	0.704	0.000	2.082	0.520	0.497	2.400	0.013	0.297	9.465	0.038	0.014	0.196	68.330	
	42	34.032	31.252	0.778	0.010	2.523	0.987	0.509	2.790	0.000	0.301	11.666	0.039	0.024	0.251	85.162	
	43	19.858	16.774	0.619	0.004	1.230	0.613	0.359	1.512	0.007	0.301	6.398	0.013	0.024	0.155	47.867	
46	40.292	24.808	0.888	0.018	1.909	1.231	0.327	2.168	0.000	0.322	14.444	0.031	0.023	0.272	86.733		
47	29.159	24.544	0.687	0.012	1.812	0.588	0.432	2.628	0.000	0.302	10.018	0.037	0.018	0.211	70.448		
48	27.241	22.945	0.674	0.005	2.091	2.053	0.606	1.574	0.009	0.259	8.573	0.019	0.022	0.180	66.251		
49	27.241	22.945	0.674	0.005	2.091	2.053	0.606	1.574	0.009	0.259	8.573	0.019	0.022	0.180	66.251		

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Nav 9bis	27-10-2009	49	22.535	18.969	0.685	0.018	1.414	1.973	1.238	2.170	0.024	0.283	8.678	0.008	0.000	0.154	58.149
		65	35.041	32.787	0.842	0.015	2.767	0.723	0.507	2.706	0.008	0.288	11.293	0.025	0.000	0.189	87.191
		66	35.406	33.006	0.834	0.014	2.543	1.227	0.505	3.084	0.000	0.485	13.530	0.062	0.025	0.383	91.104
		67	22.031	18.291	0.528	0.001	1.658	0.366	0.341	1.479	0.015	0.154	6.913	0.011	0.023	0.089	51.900
		68	28.474	23.224	0.712	0.018	2.416	0.666	0.394	1.622	0.000	0.254	7.531	0.012	0.052	0.150	65.525
		69	36.554	31.819	0.868	0.000	2.817	0.821	0.514	2.820	0.011	0.264	11.132	0.028	0.000	0.246	87.894
		70	37.943	29.950	0.857	0.011	2.599	0.455	0.326	1.875	0.014	0.241	12.204	0.027	0.023	0.224	86.749
71	38.579	29.373	0.874	0.016	2.713	0.950	0.500	2.740	0.004	0.269	10.723	0.009	0.028	0.199	86.977		
Nav 12	02-12-2008	76	41.744	27.214	1.193	0.000	2.951	0.715	0.315	2.145	0.056	0.440	9.299	0.057	0.010	0.033	86.172
		77	46.536	27.237	1.703	0.014	3.329	0.495	0.271	1.863	0.047	0.535	7.848	0.043	0.016	0.193	90.130
		78	46.876	27.829	1.244	0.007	3.396	0.602	0.304	1.879	0.000	0.495	8.413	0.036	0.000	0.051	91.132
		79	36.655	23.601	0.987	0.000	2.541	1.122	0.282	1.827	0.000	0.497	7.435	0.030	0.031	0.197	75.205
		80	44.037	29.144	1.574	0.010	3.021	1.430	0.312	2.109	0.002	0.615	9.990	0.127	0.072	0.170	92.613
		81	43.660	28.987	1.492	0.000	3.165	0.822	0.313	1.936	0.037	0.575	9.972	0.106	0.000	0.175	91.240
		82	43.276	28.462	2.492	0.031	3.277	0.747	0.311	2.109	0.009	0.510	8.782	0.118	0.071	0.289	90.484
		83	38.011	20.309	1.009	0.000	2.661	0.884	0.166	0.887	0.008	0.332	4.880	0.043	0.031	0.000	69.221
		84	40.233	27.394	1.369	0.000	2.911	0.742	0.391	1.951	0.042	0.682	10.350	0.006	0.006	0.102	86.179
		85	42.847	27.305	4.124	0.041	2.977	0.789	0.328	1.735	0.049	0.696	8.528	0.000	0.072	0.293	89.784
		86	41.804	25.699	2.084	0.028	2.779	1.069	0.283	1.748	0.002	0.557	8.258	0.024	0.017	0.129	84.481
87	43.230	28.285	1.245	0.010	3.263	1.037	0.379	1.861	0.003	0.603	9.673	0.100	0.047	0.312	90.048		
88	41.675	28.451	1.245	0.000	3.110	0.556	0.354	2.319	0.021	0.629	10.826	0.000	0.010	0.139	89.335		
Nav 19	12-03-2008	18	46.460	29.897	2.019	0.128	2.177	0.529	0.162	6.778	0.291	0.060	0.183	0.003	n.m.	n.m.	88.755
		19	41.887	16.222	1.716	0.016	2.734	11.323	0.131	0.286	0.077	3.556	0.139	0.035	n.m.	n.m.	78.465
		20	48.834	23.033	1.943	0.000	2.740	1.146	0.209	3.125	0.186	0.043	0.176	0.000	n.m.	n.m.	81.586
		21	48.744	23.577	1.428	0.000	2.779	0.749	0.160	3.337	0.297	0.039	0.036	0.019	n.m.	n.m.	81.287
		22	51.998	23.084	0.994	0.039	3.051	1.131	0.098	2.465	0.021	0.014	0.025	0.000	n.m.	n.m.	83.008
		23	54.514	19.327	1.756	0.004	3.918	1.113	0.029	0.114	0.132	0.070	0.038	0.000	n.m.	n.m.	81.102
		24	18.726	6.474	0.707	0.000	1.488	34.874	0.665	0.063	0.049	21.371	0.620	0.000	n.m.	n.m.	85.517
		25	24.127	8.630	0.831	0.066	1.830	30.189	0.463	0.052	0.171	18.682	0.450	0.060	n.m.	n.m.	86.059
		26	37.137	21.735	1.311	0.062	1.727	0.395	0.152	4.037	0.007	0.020	0.018	0.000	n.m.	n.m.	66.849
27	52.890	22.530	1.342	0.023	3.341	0.892	0.079	1.541	0.261	0.031	0.090	0.000	n.m.	n.m.	83.110		

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Nav 19	12-03-2008	28	21.115	9.096	1.156	0.000	1.456	23.294	0.451	0.344	0.091	13.313	0.481	0.028	n.m.	n.m.	71.417
		29	47.541	22.198	1.564	0.019	3.632	0.972	0.076	1.823	0.097	0.106	0.124	0.000	n.m.	n.m.	78.262
		30	44.641	30.385	1.645	0.082	1.323	0.246	0.350	7.316	0.320	0.015	0.040	0.000	n.m.	n.m.	86.505
		31	43.428	15.578	1.656	0.039	3.085	0.730	0.113	0.161	0.000	0.033	0.035	0.002	n.m.	n.m.	65.130
		32	55.645	19.939	2.728	0.000	3.955	1.623	0.043	0.248	0.011	0.040	0.062	0.000	n.m.	n.m.	84.372
		33	52.312	27.557	1.621	0.000	2.672	1.027	0.104	2.401	0.017	0.022	0.022	0.041	n.m.	n.m.	87.828
		34	45.554	34.281	1.520	0.043	0.822	0.162	0.413	8.913	0.644	0.000	0.021	0.000	n.m.	n.m.	92.392
		35	46.740	22.639	0.999	0.004	3.680	1.598	0.023	0.930	0.052	0.052	0.036	0.000	n.m.	n.m.	76.792
		36	44.944	16.837	1.704	0.008	3.223	1.240	0.037	0.212	0.085	0.035	0.150	0.036	n.m.	n.m.	68.626
		37	43.676	35.794	1.408	0.058	0.524	0.039	0.641	9.998	0.575	0.000	0.016	0.057	n.m.	n.m.	92.841
		38	32.465	14.166	19.488	0.023	2.196	1.017	0.057	0.279	0.336	0.477	0.489	0.034	n.m.	n.m.	71.256
		39	38.411	14.658	0.767	0.023	2.790	0.765	0.014	0.123	0.015	0.042	0.075	0.020	n.m.	n.m.	58.198
40	62.291	18.940	0.043	0.000	0.009	0.016	0.176	16.625	0.000	0.000	0.000	0.022	n.m.	n.m.	98.130		
Nav 36	02-12-2008	53	25.053	33.951	1.302	0.000	2.000	0.662	0.447	3.740	0.000	0.333	19.970	0.158	0.021	0.095	87.732
		54	27.253	31.615	1.053	0.000	2.275	0.297	0.468	3.755	0.034	0.399	17.948	0.053	0.027	0.058	85.235
		55	21.412	38.706	1.016	0.017	1.722	0.351	0.697	5.110	0.023	0.296	24.383	0.157	0.010	0.000	93.900
		56	19.400	38.634	1.277	0.045	1.541	0.485	0.696	5.048	0.000	0.267	23.429	0.238	0.033	0.000	91.093
		57	28.890	32.845	1.094	0.031	2.308	0.565	0.464	4.459	0.051	0.207	17.735	0.062	0.000	0.068	88.779
		58	28.555	33.401	1.236	0.038	2.515	0.634	0.474	3.634	0.035	0.363	18.248	0.050	0.019	0.240	89.442
		59	24.741	35.034	0.988	0.000	2.201	0.384	0.485	4.121	0.036	0.314	20.767	0.099	0.000	0.008	89.178
		60	18.494	35.783	1.651	0.000	1.538	0.247	0.548	3.880	0.053	0.345	22.824	0.136	0.019	0.025	85.543
		61	21.416	37.823	1.156	0.000	1.840	0.258	0.662	4.664	0.040	0.429	23.207	0.087	0.000	0.203	91.785
		62	22.777	36.298	1.075	0.038	1.776	0.281	0.615	5.064	0.010	0.280	22.705	0.131	0.000	0.083	91.133
		63	22.550	36.045	0.962	0.031	1.827	0.376	0.467	3.727	0.035	0.316	21.923	0.317	0.000	0.000	88.576
		64	20.155	37.710	0.985	0.014	1.620	0.239	0.469	4.321	0.038	0.277	23.323	0.084	0.039	0.091	89.365
		65	19.481	41.084	1.129	0.010	1.541	0.272	0.598	5.739	0.000	0.243	26.482	0.127	0.012	0.018	96.736
		66	22.499	36.562	0.997	0.003	1.878	0.247	0.485	4.027	0.048	0.248	22.976	0.206	0.045	0.094	90.315
		67	24.775	35.536	1.103	0.000	1.994	0.442	0.471	3.883	0.033	0.251	20.611	0.038	0.014	0.043	89.194
		68	16.863	42.798	1.147	0.000	1.473	0.294	0.705	6.182	0.009	0.364	26.510	0.129	0.046	0.000	96.520
		69	16.825	38.735	0.882	0.000	1.480	0.181	0.680	5.065	0.023	0.297	25.640	0.210	0.012	0.235	90.265
		70	21.352	37.497	1.057	0.000	1.781	0.303	0.642	5.105	0.000	0.349	22.960	0.169	0.015	0.151	91.381

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Nav 36	02-12-2008	71	19.642	40.305	0.992	0.000	1.651	0.308	0.605	3.666	0.028	0.307	26.036	0.261	0.000	0.031	93.832
		72	24.581	37.912	0.917	0.000	2.094	0.456	0.457	2.923	0.042	0.188	22.966	0.126	0.025	0.002	92.689
		73	14.909	41.880	1.074	0.000	1.360	0.204	0.712	5.898	0.033	0.281	25.452	0.259	0.056	0.035	92.153
		74	24.122	35.928	1.063	0.000	2.337	0.281	0.493	4.062	0.046	0.344	23.226	0.175	0.010	0.000	92.087
		75	26.541	25.937	1.045	0.000	1.885	1.074	0.523	2.943	0.000	0.246	17.103	0.000	0.004	0.308	77.609
Nav 46bis	02-12-2008	30	6.581	35.248	0.377	0.000	0.788	0.064	0.244	1.089	0.041	0.584	16.907	0.168	0.055	0.000	62.146
		31	6.129	39.353	0.321	0.003	0.707	0.068	0.148	0.956	0.058	0.151	20.945	0.213	0.010	0.071	69.133
		32	77.635	1.546	0.130	0.038	4.605	9.820	9.672	0.260	0.106	0.020	0.201	0.000	0.042	0.000	104.075
		33	16.661	33.098	1.156	0.003	0.754	0.162	0.568	5.039	0.000	0.192	25.276	0.132	0.002	0.184	83.227
		34	16.546	41.199	1.235	0.031	1.426	0.184	0.757	5.844	0.012	0.421	27.040	0.181	0.021	0.099	94.996
		35	78.688	0.651	0.070	0.021	4.773	9.780	9.324	0.310	0.106	0.061	0.174	0.000	0.000	0.027	103.985
		36	78.834	0.701	0.137	0.014	4.692	9.693	10.547	0.321	0.077	0.013	0.145	0.000	0.036	0.000	105.210
		37	26.867	31.664	0.949	0.000	2.237	0.266	0.499	3.202	0.006	0.459	17.851	0.223	0.027	0.354	84.604
		38	19.557	37.805	1.000	0.052	1.782	0.273	0.544	3.732	0.000	0.278	24.089	0.119	0.010	0.063	89.304
		39	19.052	40.791	1.108	0.000	1.570	0.149	0.628	4.894	0.020	0.300	25.114	0.092	0.000	0.294	94.012
		40	22.894	33.035	0.955	0.014	1.924	0.516	0.617	4.765	0.070	0.195	19.662	0.233	0.000	0.045	84.925
		41	18.504	39.349	1.010	0.000	1.620	0.451	0.540	5.029	0.007	0.224	24.656	0.193	0.017	0.050	91.650
		42	21.744	37.011	1.236	0.010	1.735	0.216	0.604	3.635	0.036	0.307	22.691	0.108	0.012	0.000	89.345
		43	17.983	36.039	1.105	0.000	1.495	0.897	0.886	3.931	0.028	0.268	24.066	0.213	0.000	0.000	86.911
		44	18.703	32.391	1.333	0.028	1.528	0.610	0.513	4.775	0.002	0.315	20.228	0.052	0.004	0.154	80.636
		45	17.764	40.464	1.117	0.017	1.598	0.201	0.536	4.687	0.060	0.308	25.454	0.187	0.000	0.098	92.491
		46	24.251	34.455	1.039	0.000	1.912	0.250	0.571	4.626	0.016	0.184	19.759	0.158	0.014	0.000	87.235
		47	18.614	42.830	1.099	0.000	1.680	0.375	0.594	3.974	0.045	0.173	27.330	0.110	0.025	0.192	97.041
		48	13.893	39.749	1.110	0.000	1.142	0.490	0.559	5.136	0.001	0.233	26.614	0.172	0.000	0.091	89.190
		49	16.465	34.557	1.009	0.003	1.369	0.702	0.643	3.499	0.032	0.259	22.884	0.205	0.008	0.180	81.815
50	17.911	37.894	1.164	0.000	1.551	0.172	0.677	4.688	0.041	0.252	25.240	0.227	0.000	0.322	90.139		
51	21.060	35.929	1.135	0.000	1.668	0.129	0.502	3.440	0.033	0.262	21.940	0.201	0.012	0.083	86.394		
52	17.053	42.607	1.177	0.000	1.441	0.195	0.739	4.285	0.000	0.305	27.024	0.208	0.033	0.088	95.155		

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Ju607	18-02-2009	80	10.625	44.497	0.865	0.000	1.044	0.354	1.015	3.759	0.038	0.338	2.531	0.251	0.016	0.000	64.821
		81	12.530	42.211	0.852	0.000	1.476	1.003	0.716	2.863	0.034	0.519	1.412	0.434	0.008	0.027	55.852
		82	19.695	33.253	1.005	0.016	1.761	1.005	0.421	1.403	0.093	0.308	1.626	0.360	0.000	0.031	55.985
		83	33.757	1.990	0.015	0.003	3.332	7.281	5.371	0.244	0.046	0.420	1.627	0.312	0.000	0.055	51.906
		84	9.754	48.006	0.961	0.000	1.024	0.532	0.819	4.058	0.048	0.397	1.818	0.524	0.018	0.055	62.846
		85	29.026	22.463	0.778	0.029	3.116	0.697	0.013	0.085	0.000	0.602	1.791	0.202	0.010	0.060	65.276
		86	13.331	42.586	1.101	0.010	1.218	0.658	0.577	3.130	0.000	0.540	0.897	0.225	0.000	0.061	48.123
		87	8.417	43.445	1.147	0.055	1.024	0.410	0.722	2.998	0.037	0.039	0.028	0.000	0.000	0.071	52.177
		88	10.193	43.455	0.981	0.000	1.193	0.916	0.591	2.644	0.061	0.014	0.000	0.000	0.008	0.071	0.183
		89	13.168	39.217	0.966	0.042	1.789	1.238	0.503	1.895	0.028	0.526	1.356	0.389	0.000	0.082	59.904
		90	12.216	38.389	0.893	0.000	1.631	0.689	0.663	2.977	0.093	0.254	1.710	0.519	0.000	0.092	59.525
		91	6.673	48.665	0.870	0.000	0.928	0.317	0.951	3.996	0.083	0.479	2.709	0.562	0.000	0.110	69.389
		92	8.691	44.163	1.070	0.000	1.245	0.382	0.641	3.261	0.030	0.312	1.502	0.223	0.004	0.129	45.467
		93	5.181	54.888	1.054	0.000	0.856	0.333	0.657	2.459	0.000	0.587	1.314	0.315	0.000	0.140	56.529
		94	7.758	47.570	1.058	0.000	1.250	0.773	0.531	2.421	0.077	0.016	0.011	0.067	0.000	0.144	56.447
		95	10.249	43.135	1.030	0.000	1.851	0.800	0.541	1.644	0.010	0.425	2.093	0.647	0.004	0.153	63.909
		96	10.891	36.179	1.067	0.006	1.592	0.818	0.555	1.783	0.012	0.472	0.889	0.452	0.000	0.156	54.872
		97	16.184	29.267	0.959	0.000	2.391	0.710	0.100	0.373	0.002	0.312	1.216	0.301	0.010	0.173	60.858
		98	7.514	43.879	0.954	0.022	1.482	0.694	0.491	1.883	0.031	0.458	2.387	0.454	0.000	0.200	66.068
		99	5.754	48.541	1.104	0.010	1.337	0.657	0.603	2.519	0.062	0.520	1.936	0.448	0.000	0.223	65.324
		100	9.610	34.043	0.988	0.048	1.987	0.823	0.477	1.636	0.030	0.061	0.000	0.015	0.000	0.000	56.283
		101	4.395	51.100	0.938	0.000	0.984	0.547	0.701	3.319	0.040	0.093	0.279	0.021	0.000	0.000	50.379
		102	8.083	39.600	0.945	0.032	1.696	0.716	0.581	1.939	0.013	0.000	0.005	0.063	0.000	0.000	34.342
		103	5.962	42.716	0.971	0.016	1.668	0.853	0.602	2.494	0.015	0.412	0.761	0.236	0.000	0.000	60.061
		104	7.182	39.280	1.009	0.026	2.007	0.844	0.747	2.311	0.046	0.353	1.960	0.295	0.000	0.000	57.905
		105	5.743	41.759	0.854	0.029	1.703	0.814	0.622	2.118	0.018	0.359	0.936	0.315	0.000	0.000	51.252
		106	6.613	33.839	1.133	0.022	1.473	0.458	0.558	2.235	0.069	0.222	1.677	0.331	0.000	0.000	51.354
		107	7.141	35.430	0.938	0.000	2.095	0.634	0.625	2.257	0.004	0.227	1.045	0.398	0.000	0.000	55.275
		108	5.855	29.987	1.065	0.000	1.593	1.072	0.809	2.875	0.041	0.301	1.416	0.420	0.000	0.000	61.397
		109	2.227	9.696	0.350	0.010	0.412	0.247	0.211	0.626	0.012	0.410	2.079	0.450	0.000	0.000	64.377
110	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.014	0.621	2.252	0.513	0.000	0.000	65.505

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Ju607	18-02-09	111	4.592	37.834	0.920	0.019	1.471	0.846	0.858	2.890	0.062	0.415	2.001	0.615	0.000	0.000	62.514
		112	7.043	36.717	1.102	0.000	0.649	0.069	0.634	9.419	0.576	0.593	2.202	0.626	0.000	0.000	61.676
		113	3.287	44.364	0.958	0.000	1.298	0.663	0.684	2.892	0.027	0.249	0.176	0.127	0.002	0.000	14.345
		114	11.411	1.243	0.129	0.068	5.112	9.428	6.465	0.299	0.119	0.338	2.304	0.471	0.012	0.000	68.327
	27-10-2009	1	18.519	46.634	0.628	0.000	1.306	0.256	1.098	4.085	0.043	0.308	26.738	0.079	0.009	0.193	99.896
		2	20.956	43.109	0.671	0.000	1.416	0.894	0.848	2.918	0.044	0.383	23.397	0.081	0.000	0.214	94.931
		3	13.221	52.896	0.560	0.000	0.977	0.471	0.650	3.128	0.027	0.410	29.650	0.098	0.000	0.284	102.372
		4	20.784	44.939	0.664	0.000	1.354	0.605	1.004	3.075	0.060	0.405	24.218	0.078	0.000	0.276	97.462
		5	21.198	41.627	0.600	0.021	1.780	0.183	0.709	3.084	0.057	0.461	23.428	0.072	0.010	0.245	93.475
		6	15.752	51.248	0.596	0.000	1.079	0.438	0.799	3.621	0.037	0.354	28.376	0.098	0.000	0.230	102.628
		7	20.812	44.521	0.673	0.000	1.551	1.288	0.929	2.938	0.035	0.385	24.576	0.067	0.000	0.184	97.959
		8	28.937	37.892	0.730	0.006	2.141	1.072	0.767	2.481	0.042	0.349	15.879	0.043	0.000	0.175	90.514
		9	20.242	47.379	0.703	0.000	1.284	0.513	0.625	2.601	0.042	0.415	24.337	0.064	0.000	0.218	98.423
		10	18.506	49.818	0.682	0.000	1.270	0.532	0.706	2.597	0.040	0.426	25.022	0.051	0.000	0.240	99.890
		11	15.046	50.741	0.630	0.000	1.145	0.474	0.649	3.782	0.031	0.346	27.227	0.054	0.002	0.262	100.389
		12	13.479	53.524	0.630	0.000	0.922	0.867	0.808	3.138	0.028	0.491	28.462	0.085	0.000	0.304	102.738
		13	19.807	46.477	0.640	0.000	1.427	1.453	0.710	2.585	0.045	0.526	23.791	0.033	0.000	0.228	97.722
		14	27.526	37.424	0.765	0.001	1.975	1.538	0.823	2.643	0.038	0.424	17.226	0.039	0.000	0.201	90.623
		15	23.509	42.115	0.670	0.000	1.518	0.962	0.617	2.154	0.059	0.353	21.174	0.046	0.006	0.206	93.389
		16	17.486	47.923	0.612	0.001	1.244	0.923	0.686	2.544	0.038	0.326	25.219	0.085	0.000	0.232	97.319
		17	15.381	50.699	0.625	0.000	1.012	0.603	0.806	3.687	0.074	0.416	27.455	0.072	0.009	0.238	101.077
		18	21.078	44.950	0.674	0.000	1.457	0.852	0.559	2.020	0.054	0.432	23.747	0.035	0.000	0.243	96.101
		19	22.369	42.968	0.700	0.000	1.480	0.664	0.803	2.486	0.070	0.482	21.805	0.060	0.000	0.239	94.126
		20	27.618	40.339	0.707	0.003	1.869	1.340	0.479	2.035	0.055	0.304	19.658	0.049	0.000	0.167	94.623
		21	17.411	47.858	0.636	0.000	1.164	0.703	0.702	2.915	0.054	0.423	25.001	0.039	0.000	0.253	97.159
		22	18.896	43.706	0.713	0.001	1.360	0.764	0.795	3.154	0.044	0.382	22.383	0.066	0.000	0.225	92.489
		23	20.288	43.016	0.687	0.000	1.277	1.835	0.887	2.648	0.041	0.888	21.411	0.062	0.001	0.235	93.276
		24	18.226	51.031	0.647	0.027	1.200	0.783	0.666	2.846	0.035	0.305	27.641	0.073	0.000	0.222	103.702
		25	27.069	36.190	0.770	0.019	1.797	1.373	0.679	2.243	0.051	0.440	16.715	0.017	0.000	0.201	87.564
		50	17.198	49.046	0.634	0.012	1.313	0.688	0.636	2.868	0.007	0.293	26.328	0.068	0.000	0.197	99.288
		51	17.813	45.132	0.630	0.000	1.430	0.580	0.737	2.678	0.000	0.400	22.858	0.030	0.000	0.228	92.516

Muestra	Fecha	Anál.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	PbO	As ₂ O ₅	BaO	Total
Ju607	27-10-2009	52	15.977	50.313	0.617	0.000	1.059	0.687	0.889	3.269	0.027	0.354	25.845	0.058	0.000	0.217	99.312
		53	23.279	40.169	0.692	0.010	1.776	0.971	0.776	2.357	0.089	0.389	20.643	0.037	0.000	0.221	91.409
		54	15.013	50.275	0.606	0.014	1.082	0.564	1.076	3.259	0.045	0.441	23.755	0.055	0.000	0.226	96.411
		55	14.310	50.603	0.636	0.012	0.995	0.411	0.699	2.993	0.008	0.349	27.876	0.069	0.002	0.257	99.220
		56	15.574	50.883	0.598	0.000	1.190	0.317	0.722	3.137	0.045	0.410	26.849	0.044	0.000	0.259	100.028
		57	21.883	42.871	0.711	0.000	1.646	0.537	0.728	2.636	0.015	0.423	22.283	0.056	0.000	0.230	94.019
		58	18.265	45.511	0.663	0.003	1.370	0.886	1.005	3.239	0.024	0.298	22.855	0.061	0.000	0.195	94.375
		59	21.352	40.920	0.662	0.000	1.519	1.018	0.694	2.713	0.006	0.298	22.146	0.040	0.006	0.216	91.590
		60	18.608	47.847	0.680	0.016	1.443	0.954	0.697	2.472	0.013	0.343	24.760	0.050	0.000	0.193	98.076
		61	16.705	49.589	0.620	0.000	1.109	0.513	0.756	2.895	0.031	0.405	25.394	0.054	0.000	0.243	98.314
		62	18.551	45.600	0.642	0.024	1.321	1.074	0.738	2.839	0.011	0.274	25.978	0.053	0.000	0.167	97.272
		63	21.102	40.233	0.663	0.000	1.432	1.292	0.805	2.910	0.034	0.569	19.980	0.058	0.000	0.311	89.389
		64	23.552	41.156	0.683	0.010	1.658	1.053	0.594	2.307	0.000	0.379	20.545	0.062	0.002	0.229	92.230
		83	22.216	41.007	0.701	0.001	1.675	0.442	0.867	3.181	0.037	0.375	20.920	0.057	0.013	0.227	91.719
		84	18.973	45.246	0.656	0.000	1.408	0.255	0.852	3.514	0.020	0.383	24.045	0.070	0.008	0.226	95.656
		85	18.694	42.719	0.677	0.003	1.176	0.500	0.866	3.273	0.041	0.493	22.772	0.060	0.002	0.166	91.442
86	18.703	43.219	0.684	0.004	1.423	0.429	1.046	4.176	0.036	0.332	21.574	0.051	0.000	0.156	91.833		
87	17.453	45.861	0.642	0.008	1.247	0.343	0.804	2.921	0.031	0.374	26.790	0.053	0.000	0.169	96.696		
88	16.401	51.259	0.587	0.000	1.378	0.625	0.576	2.714	0.016	0.325	27.732	0.068	0.000	0.230	101.911		
AB716	12-03-2008	41	44.453	36.405	1.178	0.000	0.630	0.013	0.661	10.162	0.790	0.010	0.029	0.000	n.m.	n.m.	94.420
		42	29.843	20.327	1.219	0.000	0.987	0.432	0.019	0.118	0.055	1.313	0.179	0.009	n.m.	n.m.	55.154
		43	44.565	34.950	1.270	0.043	0.595	0.055	0.477	9.964	0.818	0.082	0.000	0.012	n.m.	n.m.	92.860
		44	60.668	19.262	0.020	0.035	0.000	0.023	0.353	16.314	0.000	0.030	0.001	0.022	n.m.	n.m.	96.728
		45	95.254	0.045	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	n.m.	n.m.	95.379
		46	37.539	25.156	1.330	0.000	1.290	0.795	0.152	1.421	0.069	0.930	0.158	0.011	n.m.	n.m.	69.217
		47	36.718	21.676	0.812	0.016	1.881	0.710	0.012	0.562	0.023	0.000	0.000	0.000	n.m.	n.m.	62.686
		48	15.435	23.654	0.897	0.000	0.667	0.977	0.052	0.211	0.206	12.544	1.271	0.115	n.m.	n.m.	56.428
		49	17.884	23.427	1.035	0.081	0.749	0.966	0.030	0.264	0.194	11.639	1.156	0.122	n.m.	n.m.	57.902
		50	60.266	18.136	0.070	0.000	0.027	0.035	0.444	15.890	0.010	0.020	0.007	0.016	n.m.	n.m.	94.976
		51	27.058	24.006	1.208	0.000	1.090	0.960	0.036	0.242	0.113	8.380	0.851	0.078	n.m.	n.m.	64.257
		52	50.820	19.847	0.876	0.000	3.840	1.477	0.021	0.433	0.009	0.032	0.018	0.000	n.m.	n.m.	77.532
		53	59.988	18.825	0.050	0.000	0.007	0.037	0.183	16.706	0.000	0.032	0.000	0.014	n.m.	n.m.	95.862

