

$\delta^{18}O$ AND δD IN OPAL AND KAOLINITE FROM LA COLILLA. AVILA.

J.F. ANTONA¹, A.E. FALLICK², A. GARCIA SANCHEZ¹ and
J. GARCIA TALEGON¹.

- 1.- IRNA-CSIC.Degradation Processes Unit. Apdo. 257. Salamanca, Spain.
- 2.- SURRC, Isotope Geology Unit. East Kilbride, Glasgow G75 0GU Scotland.

Introduction

The isotopic composition of minerals having low atomic elements are variable because their isotopes are fractionated in the course of certain chemical and physical processes occurring in nature.

Oxygen and hydrogen isotopic compositions have been measured in order to obtain preliminary evidences for depositional conditions and fluid origin at the rocks used in construction and ornamentation.

Geology

La Colilla is an important quarry from which the materials were taken for monument construction at Avila, Spain. La Colilla is located about 5 km. W from Avila, and it is part of the North edge of a graben originated by the Alpine Orogeny. Above the fresh granite basement of hercinian age (used for monument constructions), there is a weathered zone (that has been used for monument construction too), which can reach more than 20 m. thickness. From botton to top, 3 levels of weathering can be observed:

1)the lower level is formed by the weathered granite in which grey corestones can be distinguished, while saprolite goes from white to ochre colours.

2)the intermediate level begins at about 4 m. in deep with the disappearance of corestone and occurring the total disgregation of

the granite in his mineral components. The colour of this zone range between red to ochre.

3) the upper level is 1-2 m. thick and it forms a hard silcrete on the granite in which it is possible to distinguish white to red zones, thought to be due to changes in the hydromorphic conditions.

Two mineral separates (kaolinite and opal) have been taken from this level in order to obtain preliminary data for the depositional conditions of these minerals.

Experimental methods and results.

Isotopic oxygen and hydrogen compositions of kaolinite and opal mineral separates have been measured. Kaolinite and opal samples were prepared by density and magnetic methods in order to obtain pure separates. The purity of the mineral separates was better than 98 per cent.

Oxygen isotope data were obtained by fluorination using ClF_3 following the technique of Clayton and Mayeda (1963) as modified by Borthwick and Harmon (1982). Isotopic compositions were determined on a V.G. SIRA 10 triple collecting mass spectrometer with a working standard CO_2 calibrated against water, silicate and carbonate oxygen reference materials. Reproducibility was better than ± 0.1 per mil (1σ). Hydrogen isotopic results were obtained by a method similar to that of Friedman (1953), the ratios having been measured on V.G. Micromass 602D double collecting mass spectrometer with a working standard H_2 calibrated against the Vienna reference waters. Reproducibility was better than ± 2 ‰ (1σ).

All oxygen and hydrogen isotope results are reported in the usual delta per mil (‰) notation relative to SMOW; for kaolinite δD was -59 ‰, and 24.3 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$; for opal, δD was -60 ‰, and $\delta^{18}\text{O} = 23.9$ ‰.

The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values for kaolinite and opal are plotted in a δD against $\delta^{18}\text{O}$ graphic (Fig. 1) showing almost identical compositions.

Discussion and conclusions.

At the figure 1 has been represented too the field of clay minerals formed at Earth-surface temperatures (Taylor, 1974). These relationships result from the isotope equilibration of clay minerals with meteoric water during their formation as products of chemical weathering. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD values of clay minerals and hydroxides from modern soils overlap the isotope relationships of clay minerals and reflect climatic conditions at the time of formation. Clays formed in cooler climates have lower $\delta^{18}\text{O}$ and δD values than those of warmer climates because of differences in the isotopic composition of meteoric water which are climatically controlled. Hypogene clays formed at elevated temperatures in zones of hydrothermal alteration lie closer to the meteoric water line because the isotope fractionation factors approach unity with increasing temperatures.

From the above, the isotopic composition of kaolinite sample from La Colilla is associated with a warm climate at the formation time.

From the opal isotopic $\delta^{18}\text{O}$ (23.9 ‰) it is deduced an autigenous sedimentary origin at Earth-surface temperatures (Taylor and Sheppard, 1986).

Using equation for kaolinite-water oxygen fractionation (Taylor and Sheppard, 1986): $2.5 \times 10^6 T^{-2} - 2.87$, and amorphous silica-water oxygen fractionation equation (Kita et al., 1985): $3.25 \times 10^6 T^{-2} - 4.35$; For hydrogen was used Lamber and Epstein (1980) kaolinite-water isotope fractionation equation and Savin (1980) temperature rate of change of $\sim 1.3 \text{‰} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ for chert-water hydrogen isotope fractionation. It is concluded that opal and kaolinite are not cogenetic minerals because, if they are cogenetic minerals they were formed at the same temperature and from the same original fluid; but calculating the fluid composition for an Earth-surface temperature the obtained $\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and $\delta\text{D}_{\text{water}}$ are very different for opal and kaolinite samples.

At figure 2 are plotted the calculated isotopic compositions

($\delta^{18}\text{O}_{\text{water}}$ and $\delta\text{D}_{\text{water}}$) from kaolinite and opal samples compositions, at Earth-surface temperatures, showing different isotopic compositions for the formation fluids for the two minerals. Original fluid isotopic composition is very close to the meteoric line for kaolinite, reflecting a meteoric origin.

The observed deviation from meteoric line for the calculated original fluid from opal, it could be due to $\delta^{18}\text{O}$ changes during opal A to opal CT transformation.

References

- Borthwick, J. and Harmon, R. S., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **46**, 1665-1668 (1982).
- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **27**, 43-52 (1963).
- Friedman, I. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **4**, 89-103 (1953).
- Kita, I., Taguchi, S. and Maatsubaya, O. *Nature*, **314**, 83-84 (1985)
- Lamber, I. B. and Epstein, S. *J. Volcan Geotherm. Res.* **8**, 111-129 (1980).
- Lawrence, J.R., and Taylor, H.P. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 993-1003 (1971)
- Savin, S.M. in *Handndbook of Environmental Isotope Geochemistry* Vol. 1 (eds Fritz, P & Fontes, J. Ch.) 283-327 (Elsevier, Amsterdam, 1980).
- Savin, S.M. and Epstein, S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**, 25-42 (1970)
- Taylor, H.P. *Econ. Geol.* **69**, 843-883 (1974)
- Taylor, H.P. in *Geochemistry of hydrothermal Ore Deposits* (Ed. H.L. Barnes) (John Wiley, N.Y., 1979)
- Taylor, H.P. and Sheppard, S.M.F. in *Stable Isotope in High Temperature Geological processes, Rewiews in Mineral.* **16**, 227-271 (1986).

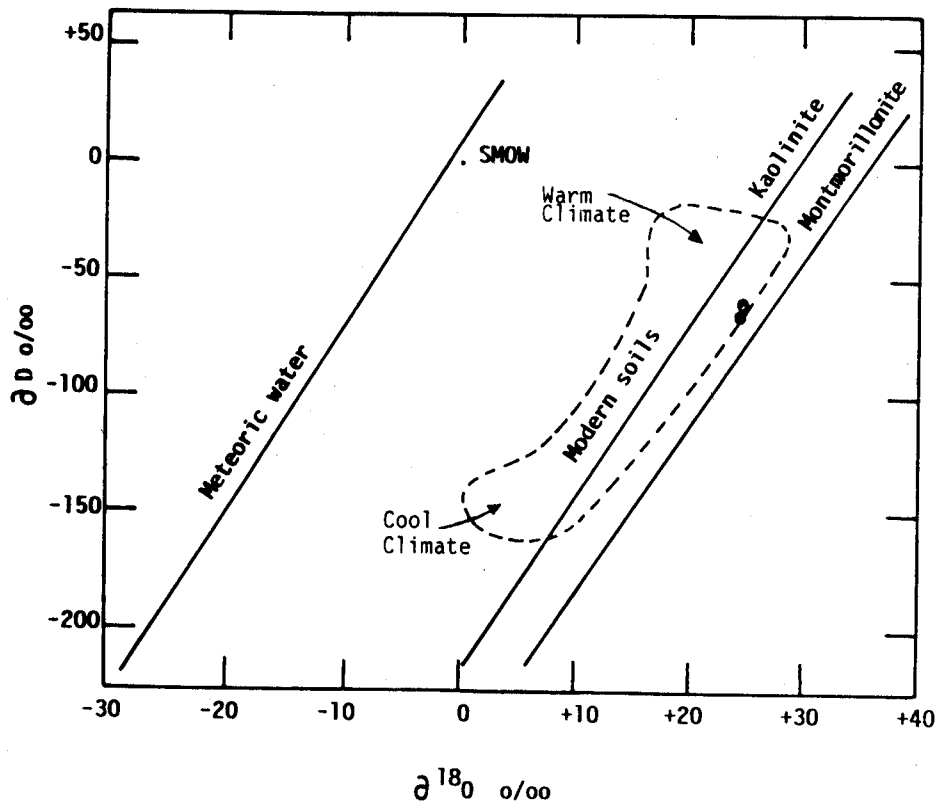


FIGURE 1

Plot of δD and $\delta^{18}O$ values of Opal and Kaolinite samples from La Colilla. Avila. The lines for kaolinite and montmorillonite are from Savin and Epstein, 1970, the data for modern soils are from Lawrence and Taylor, 1971.

- Opal
- ◻ Kaolinite

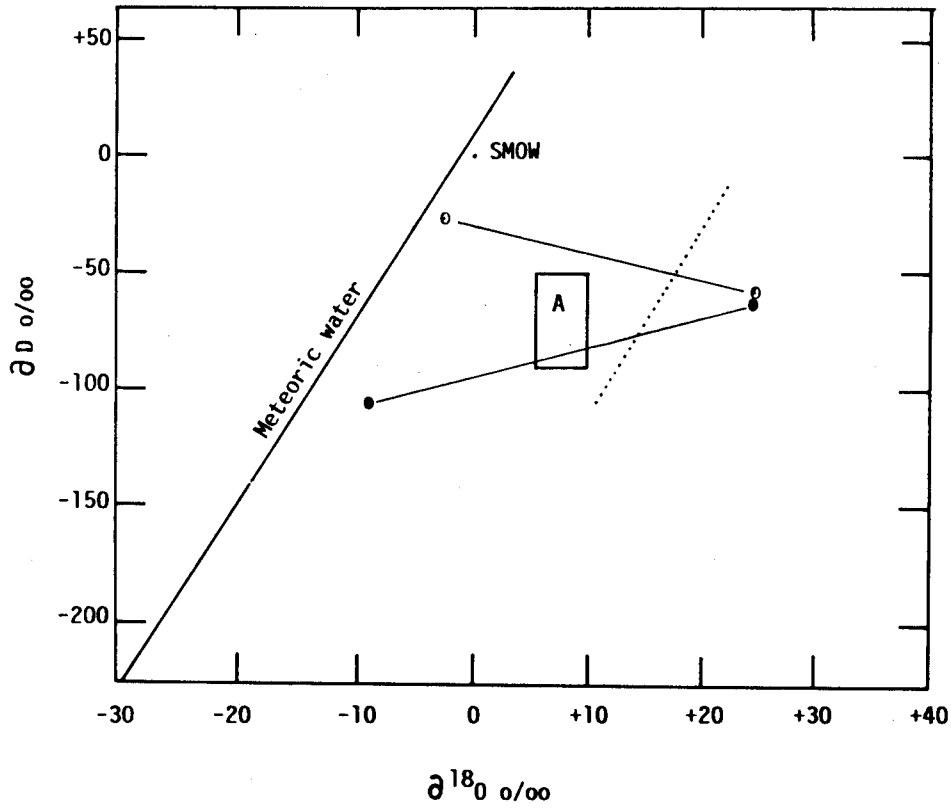


FIGURE 2

Calculated isotopic composition for Opal and Kaolinite original water, at Earth-surface temperature.

A : Magmatic waters isotopic composition

..... Aproximate separation line between hydrothermal and supergenic clays (Taylor, 1979)

● Opal

○ Kaolinite

METODO DE ESTUDIO DE LA METEORIZACION Y ALTERACION EXPERIMENTAL DE ROCAS ORNAMENTALES DE GALICIA.*

T. TABOADA, R. ROMERO, F. MACIAS, C. GARCIA.
Dpto. de Edafología y Q. Agrícola. Facultad de Biología.
Universidad de Santiago. 15706 SANTIAGO. (FAX 34-81-596904).

INTRODUCCION

Se presenta la metodología seguida para estudiar la respuesta de las rocas ante los procesos de alteración natural (meteorización) y ante una serie de ataques térmicos, mecánicos y químicos (alteración experimental). Se incluyen, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos a partir de una roca granítica.

MATERIAL

La roca analizada corresponde a una cantera que actualmente está sometida a explotación industrial. De dicha cantera se extrajo un bloque de aproximadamente 30x30x70 cm señalando en él la superficie paralela al "andar" y el "techo"; este bloque se divide en dos de aproximadamente 30x30x30 cm dejando uno de ellos como testigo. A partir del otro se cortan: 9 bloques de 7 cm de lado y 6 plaquetas de 20x20x3 y 2 plaquetas de 8x15x1,5 cm en las que se pule la superficie paralela al "andar".

En las proximidades de la cantera se recogió un perfil de meteorización del que se seleccionaron las siguientes muestras: roca fresca, saprolita y horizontes edáficos (C, Bw y A).

METODOS Y RESULTADOS

Trás la descripción de cada método se incluyen los resultados correspondientes a la roca estudiada.

ALTERACION ARTIFICIAL

1.1.- Descripción macroscópica: La roca es un granito porfídico de dos micas; el aspecto general corresponde a una pasta de color grisáceo, debido al predominio de cuarzo y biotita, en la que destacan megacristales feldespáticos blancos, idiomorfos, cuyo tamaño más frecuente oscila entre 2 y 3 cm.

1.2.- Descripción microscópica: De cada cubo de 7 cm de lado se realizan 3 láminas delgadas en las 3 direcciones del espacio y se observan al microscopio petrográfico. La roca original es un granito porfídico de dos micas, constituido por microclina peritítica en megacristales de hasta 3cm; plagioclasas, de términos oligoclasa, con frecuencia zonadas y con alguna de sus capas sericitizada; cuarzo en cristales alotriomorfos; biotita con numerosas inclusiones de circón y, excepcionalmente, alterada a clorita; moscovita a veces

* Este estudio forma parte del proyecto "Oxidabilidad de rocas ornamentales de Galicia: Granitos s.s.", financiado por el I.T.G.E.

intercrecida con la biotita y ambas ligadas a sillimanita fibrosa; como minerales accesorios contiene apatito, circón y opacos. En torno a algunos cristales de biotita aparecen zonas teñidas por oxi-hidróxidos de hierro, siendo esto más llamativo en los pequeños cristales de biotita cloritizada asociada a minerales opacos.

1.3.- Difracción de rayos X y A.T.D. (entre 50 y 1100°C): Se realizan análisis de la muestra total y de la fracción fina resultante de la disgregación mecánica y tamizado por una malla de 50 micras. Los componentes identificados por este método son: feldespato (abundante); cuarzo (frecuente); micas, biotita y moscovita (presentes) y trazas de biotita-clorita y de filosilicato 1:1 dioctaédrico en la muestra total; en la fracción inferior a 50 micras se observa un ligero incremento del efecto a 7,2 Å, indicio de que el filosilicato 1:1 que aparece en la roca se concentra en este fracción, aunque en los A.T.D. no se observan sus efectos.

1.4.- Densidad: Determinada en un porosímetro de mercurio (Micromeritics pore-sizer 9305): 2,64 g/cc.

1.5.- Estudio de la permeabilidad:

1.5.1.- Porosidad: Calculada en un porosímetro de mercurio: 1,62%.

1.5.2.- Absorción de agua: Plaquetas de 3x4x2 cm se introducen en desecador hasta peso constante, una vez conseguido esto se sumergen en agua durante 15 días al cabo de los cuales, y tras secar su superficie con papel de filtro, se pesan y se calcula el porcentaje de agua absorbida, repitiendo esta misma operación despues de que la muestra se seca al aire durante 15 minutos. Ambos procedimientos se repiten al cabo de 30 días.

15 días de inmersión: t=0 min (0,35%) y t=15 min (0,25%)

30 días de inmersión: t=0 min (0,36%) y t=15 min (0,28%)

1.5.3.- Absorción de colorantes: Un bloque de 5x3x3 cm se sumerge en una solución acuosa de azul de metileno y otro en solución con anaranjado de metilo, apoyando estos bloques sobre una de las bases de 3x3 cm. En cada una de las disoluciones el bloque permanece durante 50 días, tras los cuales se corta, paralelamente a la base de apoyo, y se determina con lupa la penetración del colorante en la sección cuadrada obtenida (3x3 cm).

50 días en azul de metileno: 0,5 mm

50 días en anaranjado de metilo: 1,3 mm

1.5.4.- Retención de agua a 15 y 0,5 bares de presión de succión: Plaquetas de 3x4x2 cm se sumergen en agua durante una semana, tras lo cual se determina la absorción de agua a ambos pF en un aparato Richards de placa y membrana.

0,5 bar 0,24%

15 bar 0,22%

1.6.- Comportamiento térmico

1.6.1.- Termogravimetría: Se calculan las pérdidas de peso a 100°C, 200°C, ..., 1100°C, expresando los resultados en porcentajes.

100°C -0,127%	500°C -0,046%	900°C -0,023%
200°C -0,006%	600°C -0,007%	1000°C +0,065%
300°C -0,013%	700°C -0,291%	1100°C +0,006%
400°C -0,025%	800°C -0,505%	

1.6.2.- Choque térmico: realizado según la norma U.N.E. 22-197. Pérdida de peso del 0,02%.

En esta muestra sometida a choque térmico se realiza de nuevo la descripción macroscópica, microscópica y la retención de agua a 15 y 0,5 bares de presión de succión:

- El color general de la muestra pasa de blanco-azulado a gris y los feldspatos de menor tamaño, que en la roca original tienen en su interior color pardo-amarillento claro (quizás debido a alteraciones), adquieren un tono pardo rosado.

- Al microscopio se observa que tanto las zonas de plagioclasa seritizada como los términos plagioclásicos de las pertitas sufren un fuerte anubarramiento de tono pardo-gris ceniza; además, algunos cristales de plagioclasas presentan un entramado de oxi-hidróxidos de hierro; las moscovitas adquieren un tono rosado.

- Retención de agua tras choque térmico.- 0,5 bar 0,25% y 15 bar 0,21%

1.7.- Resistencia al desgaste por rozamiento: Norma U.N.E. 22-173. Desgaste: 3,23 mm. (1)

1.8.- Resistencia a las heladas: Norma U.N.E. 22-174. 0,03% de pérdida de peso. (1)

1.9.- Resistencia al choque: Norma U.N.E. 22-179. Altura de la rotura: 55 cm. (1)

1.10.- Resistencia a la compresión perpendicular: Norma U.N.E. 22-175-85: 899.55Kg/cm². (1)

1.11.- Análisis químico total: Se realiza mediante digestión ácida en reactores a presión [1]:

SiO ₂	70,52%	Na ₂ O	3,73%
Al ₂ O ₃	14,74%	K ₂ O	5,43%
Fe ₂ O ₃	1,89%	TiO ₂	0,50%
MnO	0,06%	P ₂ O ₅	0,21%
MgO	0,40%	H ₂ O ⁻	0,10%
CaO	1,69%	H ₂ O ⁺	0,72%

1.12.- pH de abrasión y cationes de la disolución de abrasión: Según el método descrito por Grant [2]. pH de abrasión= 8,6. Cationes: Ca = 4,4 ppm; Mg = 1,2 ppm; Na = 41,8 ppm y K = 45,4 ppm.

1.13.- Test de alteración química: A partir de las plaquetas originales de 20x20x3 cm con superficie pulida se cortan plaquetas de 3x4x0,5 cm conservando la superficie pulida, se pesa cada una de estas plaquetas y se introduce en un recipiente de poliéster de 250 ml de capacidad, boca ancha y cierre hermético. Sobre cada una de las muestras se añaden 150 ml de las soluciones ácidas y oxidantes con distintas concentraciones (entre paréntesis se indica a continuación del tipo de disolución la abreviatura que se usa en la figura 1): NO₃H 10⁻¹ (Nc) y 10⁻⁴ M (Nd), ClH 10⁻¹ (Cc) y 10⁻⁴ M (Cd), SO₄H₂ 10⁻¹ (Sc) y 10⁻⁴ M (Sd) y H₂O₂ 50% pH=5,5 (O) y complejantes: ácido cítrico 10⁻³ M (CR). Una vez cerrados los recipientes se someten a agitación mecánica durante 14 horas, tras las cuales se extraen 50 ml de solución; el resto del

(1) Determinaciones realizadas en los laboratorios del I.T.G.E.

material se conserva durante 7 días sometiéndolo a agitación durante una hora diaria, transcurridos los 7 días se filtra la solución, se pesa la plaqueta y se calcula su pérdida de peso.

En el caso de las muestras tratadas con H_2O_2 sólo se realiza la primera fase del tratamiento (14 horas) ya que la reacción es tan violenta que no sólo destruye la plaqueta sino que, puede llegar a explotar el contenedor.

En todas las disoluciones obtenidas se determina: pH, conductividad eléctrica, concentración de Na y K por espectrofotometría de emisión atómica, concentración de Ca, Mg, Fe y Al por espectrofotometría de absorción atómica, concentración de silicio por colorimetría [3].

Las concentraciones de los distintos elementos se recogen en la figura 1, en donde se representa el tanto por ciento de cada elemento de la muestra que ha pasado a solución durante el proceso de ataque; es decir se ha recalculado la cantidad de cada elemento que pasa a solución respecto al contenido original de la muestra.

Todos los tratamientos químicos, sobre todo el H_2O_2 , provocan en los feldespatos cuyo núcleo estaba alterado una corrosión en el interior de los cristales en forma de microcárcavas. Los ácidos concentrados (NO_3H , ClH y SO_4H_2) originan la apertura de los paquetes micáceos, en el caso del H_2O_2 el tratamiento llega a desprender algunos de esos minerales.

Además hay que señalar, en primer lugar, el incremento de pH de las disoluciones entre el determinado a las 14 horas y a los 7 días de permanencia en inmersión, consecuencia del aporte catónico procedente de la roca. Los ataques ácidos a baja concentración y el ácido cítrico apenas provocan cambios; los ácidos concentrados son, obviamente, los que atacan más intensamente las muestras de granito, siendo el Ca, Mg y Fe los elementos que aparecen en mayor proporción relativa en las disoluciones; tal vez por la mayor facilidad para desprenderse de las estructuras silicatadas que los contienen: biotita, clorita y oxi-hidróxidos de hierro, en el caso del Fe y Mg, y plagioclasas, con núcleos ya alterados, en el caso del calcio.

ALTERACION NATURAL (METEORIZACION)

En las muestras del perfil de alteración natural se realizan las siguientes determinaciones: análisis químico total, pH de abrasión y análisis mineralógico por observación al microscopio petrográfico y por D.R.X y A.T.D. de la muestra total y de las fracciones disgregables.

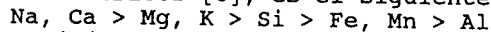
En el curso de la meteorización los cambios mineralógicos más significativos son la transformación de los feldespatos en gibbsita, siendo esta mucho más rápida en el caso de las plagioclasas, y de la biotita en caolinita y oxi-hidróxidos de hierro.

La alteración de los feldespatos también se pone de manifiesto a partir de los análisis, utilizando los diagramas propuestos por Kronberg y Nesbitt [4].

El lavado de bases en el curso de la meteorización queda reflejado tanto en la tendencia a evolucionar hacia el sistema $SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3$ ("sistema residual" [5]) como en el claro

descenso que experimentan índices de alteración tales como los de Parker [6], Rieche [7] o el pH de abrasión.

El orden de movilidad de los elementos, obtenido a partir de cálculos isovolumétricos [8], es el siguiente:



Como era previsible la diferencia más significativa en la movilidad de los iones se produce en el caso del hierro, pues mientras resulta uno de los elementos menos móviles en los procesos de meteorización, es de los que se encuentran en mayor proporción en las disoluciones resultantes del ataque experimental. Ello es debido a que su solubilidad aumenta a medida que disminuye el pH y las disoluciones de ataque utilizadas (sobre todo las concentradas) son más ácidas que las de los medios naturales, por lo que esta alteración artificial sólomente las condiciones de máxima solubilidad de este elemento. El tratamiento con H_2O_2 , pese a ser muy agresivo con los minerales de la roca que contienen hierro (fundamentalmente las biotitas), no facilita su paso a la disolución puesto que lo oxida a Fe^{+3} y éste al pH del medio (5,5) precipita como oxi-hidróxidos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GUITIAN RIVERA, F. (1982).- Tesis doctoral. Facultad de C. Químicas. Universidad de Santiago.
- [2] GRANT, W.H. (1969).- Abrasion pH, an index of chemical weathering. *Clay and Clay Miner.*, 17:151-155.
- [3] COREY, R.B. y JACKSON, M.C. (1953).- Silicate analysis by rapid semicromochemical system. *Anal. Chem.*, 25:1233-1238.
- [4] KRONBERG, B.I. y NESBITT, H.W. (1981).- Cuantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility. *J. Soil Sci.*, 32(3):453-459.
- [5] CHESWORTH, W. (1973).- The residua system of chemical weathering a model for chemical breakdown of silicate rocks at the surface of the Earth. *J. Soil Sci.*, 24:69-81.
- [6] PARKER, A. (1970).- An index of weathering of silicate rocks. *Geol. Mag.*, 501-504.
- [7] REICHE F. (1943).- Graphic representation of chemical weathering. *Jour. Sed. Petrology*, 13:58-68.
- [8] MILLOT, G. y BONIFAS, M. (1955).- Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de lateritisation et bauxitisation. *Bull. Ser. Corte Geol.*, 8:3-10. Strasbourg.