

MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN FLÚOR DE LA SERIE AMBLIGONITA-MONTEBRASITA. APLICACIÓN A ALGUNOS YACIMIENTOS DEL CENTRO-OESTE DE ESPAÑA

MURCIEGO, A.^{1,2}
GARCÍA SÁNCHEZ, A.¹
MARTÍN POZAS, J.²
PELLITERO, E.²

SUMMARY

Fluorine has been determined by analysis with selective electrode in Amblygonite-Montebbrasite samples of Western Spain. The F contents are compared with results of others techniques: X-Ray Diffraction, ATD and Infrared Spectroscopy. The best results have been obtained with X-Ray Diffraction.

On the other hand, the F contents indicate a Montebbrasite end-members in the series and low HF fugacities in its formation.

RESUMEN

Se han aplicado diversos métodos de determinación indirecta del Flúor en minerales de la serie Amblygonita-Montebbrasita pertenecientes a distintos yacimientos pegmatítico-filonianos del Centro-Oeste de España: Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja y Análisis Térmico Diferencial. Los resultados se comparan con los contenidos analíticos de F obtenidos mediante electrodo selectivo. Los datos más acordes se obtienen mediante Difracción de Rayos X.

Por otro lado, las concentraciones en F que se han obtenido indican que, en todos los casos, se trata de Montebbrasitas y que la fugacidad del HF en los ambientes de su formación era muy baja.

1 U.E.I. de Mineralogía y Geoquímica. C.S.I.C. Apto. 257. Salamanca.

2 Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Salamanca.
Anu. Cent. Edafol. Biol. Apl. Salamanca. Vol. XIII (1988).

INTRODUCCIÓN

Uno de los minerales de mayor interés económico como fuente de Litio es la serie Ambligonita-Montebbrasita ($\text{LiAlPO}_4 [\text{F}_{1-x}, \text{OH}_x]$), que puede alcanzar hasta el 10.1 % de Li_2O . Debido a ello y a su interés petrogenético, en la década de los años setenta aparecieron algunas publicaciones sobre su caracterización química y la correlación de sus propiedades físicas con la sustitución de F y OH (Winchell, 1951; Moss *et al.*, 1969, etc.). Asimismo, dado que la determinación analítica del contenido en F presenta dificultades, se han ensayado nuevos métodos (Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja y Análisis Térmico Diferencial) que, de un modo rápido e indirecto, permiten una estimación semicuantitativa fiable del contenido en este elemento.

En el W de España hay abundantes yacimientos pegmatíticos, en los que la Ambligonita-Montebbrasita es relativamente abundante. Con el objetivo de determinar el contenido en F en esta serie mineral y comprobar si existe correlación de estos resultados con los modelos de difracción, los espectros infrarrojos y las curvas de análisis térmico diferencial correspondientes, se han seleccionado para este trabajo 14 muestras de este mineral correspondientes a cinco de estos yacimientos (Barquilla, La Fregeneda, El Trasquilón, Golpejas y Valdeflórez). Tal correlación permitirá la utilización de estos tres métodos para la determinación indirecta del contenido en F.

MUESTRAS ESTUDIADAS

La mayor parte de las muestras seleccionadas provienen del área minera de Barquilla, concretamente, de las minas La Inesperada y Fuentes Villanas. La red filoniana presenta direcciones NNE/SSW y NE/SW con buzamientos variables entre 15 y 60° al SE. La potencia oscila entre 5 mm. y un metro. La paragénesis observada es: Albita, Ambligonita, Cuarzo, \pm Apatito, Sericita y Casiterita.

El resto de las muestras corresponde a los yacimientos que se describen, brevemente, a continuación:

Golpejas: Filones de hasta 8 metros de potencia, subhorizontales y subparalelos a la foliación del granito, que presentan la siguiente paragénesis: Cuarzo, Ambligonita, Sulfuros (estannina, calcopirita, pirita, esfalerita) y Casiterita, además de los minerales de alteración de éstos.

La Fregeneda: Filones pegmatíticos N-S discordantes, ya que cortan la esquistosidad, buzando, en general, 75° E. Potencia variable: De escala centimétrica (10-20 cms.) a escala métrica (8 metros el dique central de la mina Feli). Corrida de unos 100 mts. aunque, en ocasiones, alcanzan los 400-500 mts. (López Plaza *et al.*, 1982). Paragénesis: Espodumena, Ambligonita, Mica de Li, Q y algo de Albita en la zona de borde, y Mica de Li, Ambligonita, Q, Bikitaíta y Albita en el centro (García Sánchez *et al.*, 1985).

Valdeflórez: Filones con direcciones más frecuentes N 65° E, buzando 70-80° al E o al W y N 30° W con buzamiento próximo a 40° S. Potencia entre 0.1

y 1.2 mts. Paragénesis típica: Q, Amblygonita, Moscovita, Lepidolita y Casiterita (Santos García y Medina Fernández, 1978).

El Trasquilón: Pegmatitas de dirección N 20° E que presentan, principalmente, Amblygonita y, con carácter accesorio, Casiterita (González Aguado y Gumiel, 1984).

En la Fig. 1 se sitúan estos yacimientos.

METODOLOGÍA EMPLEADA PARA LA DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN F

Análisis Químico

La técnica analítica utilizada para la determinación del F ha sido el electrodo sensible, previa disgregación alcalina, y para el K, Na y Ca la Espectroscopia de Absorción Atómica, atacando la muestra, previamente, con HF.

Los contenidos de estos elementos para el conjunto de las 14 muestras se indican en la tabla I.

Hay que señalar que las concentraciones de F que se han obtenido son inferiores al 3 %, correspondiendo al término Montebrasita de la solución sólida. Esto se traduce en una mayor actividad del H₂O que la del HF en los ambientes pegmatíticos considerados, de acuerdo con los datos experimentales de Loh y Wise (1976).

Entre los elementos minoritarios que reemplazan al Litio se encuentran, principalmente, el K, Na y Ca.

El K₂O presenta valores muy bajos, inferiores a 0.05 % en las muestras de Golpejas, Valdeflórrez, La Fregeneda, El Trasquilón y en una de las muestras de Barquilla a la que corresponde el mayor contenido en F. El resto de las muestras, pertenecientes al área minera de Barquilla, tienen contenidos de K₂O en un rango más amplio, de 0.12 al 1 %.

El Na₂O se encuentra en cantidades muy bajas (inferiores a 0.05 %) en la mayor parte de las muestras, con la excepción de las pertenecientes a Golpejas, Valdeflórrez y una a Barquilla.

Los contenidos en CaO son muy bajos, casi siempre inferiores al límite de detección (0.05 %) y, por consiguiente, poco significativos.

Difracción de Rayos X

Se han utilizado distintos grupos característicos de reflexiones para desarrollar métodos de estimación semicuantitativa del contenido en F a partir de los difractogramas de rayos X (Moss *et al.*, 1969; Dubois *et al.*, 1972; Kallio, 1978; Cerná *et al.*, 1973).

Moss *et al.* (1969) establecieron cinco modelos de difracción, basándose en el conjunto de 6 reflexiones comprendidas entre los ángulos 26 y 29° 20'. La comparación de los resultados de los análisis químicos y de difracción de rayos X mostró la existencia de correlación entre el tipo de modelo de difracción y el contenido en F. Dubois *et al.* (1972) adoptaron también este método, sin embargo, concedieron especial atención a las variaciones experimentadas por la reflexión (131) con el contenido en F, sobre la que Cerná *et al.* (1973) afirmaron que sus valores angulares, calibrados frente al Q, parecían ser los más

seguros, ya que ofrecían mejores coeficientes de correlación que el método de los seis picos, a pesar de ser este último un método más rápido cuando se analizan gran cantidad de muestras.

TABLA II. CONTENIDOS EN F, K, Na Y Ca DE CADA UNA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS, JUNTO A LOS VALORES ANGULARES 2θ DE LA REFLEXION 131

| MUESTRA | % F | % K ₂ O | % Na ₂ O | % CaO | 2θ (131) |
|-----------------------------------|------|--------------------|---------------------|--------|-----------------|
| S3 - 67 | 1.36 | 0.24 | < 0.05 | < 0.05 | 52.25 |
| La Fregeneda | 1.24 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | 52.25 |
| Golpejas | 1.52 | < 0.05 | 0.47 | ● 0.05 | 52.35 |
| El Trasquilón | 1.58 | < 0.05 | < 0.05 | < 0.05 | 52.3 |
| I/G ^a 3 ^a 8 | 2.6 | < 0.05 | 0.39 | < 0.05 | 52.45 |
| I/G ^a 3 ^a 3 | 1.44 | 0.14 | < 0.05 | < 0.05 | 52.3 |
| FV-GC 13 F | 1.28 | 0.145 | < 0.05 | 0.055 | 52.25 |
| FV-GC 31 | 1.04 | 0.91 | 0.07 | < 0.05 | 52.2 |
| FV-GC 2B | 1.5 | 0.68 | < 0.05 | < 0.05 | 52.25 |
| FV-GC 28 | 1.06 | 0.2 | 0.07 | 0.065 | 52.25 |
| I/G ^a 2 ^a 3 | 1.56 | 0.125 | < 0.05 | < 0.05 | 52.2 |
| I/G ^a 3 ^a 4 | 1.52 | 0.66 | < 0.05 | 0.06 | 52.35 |
| FV-GC 15 | 0.86 | 0.88 | < 0.05 | 0.07 | 52.2 |
| Valdeflórez | 1.02 | < 0.05 | 1.84 | < 0.05 | 52.5 |

Kallio (1978) desarrolló un nuevo método para la determinación indirecta del contenido en F. Utilizó el grupo de las reflexiones entre 46 y $54^\circ 2\theta$. El método se basa en la separación angular de las reflexiones (012), (122), (141) y (131), sin necesidad de utilizar un patrón interno. Es un método tan seguro como el que utiliza solamente la reflexión (131) pero, incluso, más rápido.

En este estudio se han comparado los distintos difractogramas utilizando los métodos señalados anteriormente:

— El método de las 6 reflexiones entre 26 y $29^\circ 2\theta$ parece ser que ofrece un buen grado de fiabilidad. En la Fig. 2 se presentan los difractogramas de las dos muestras con valores en F extremos. Se puede constatar que existe una variación aun cuando se trata de contenidos en F muy bajos. Estos modelos de difracción se ajustan a los obtenidos por Cerná *et al.* (1973) y Moss *et al.* (1969) para contenidos en F de este orden.

— El método de los cuatro picos entre 46 y $54^\circ 2\theta$, se basa en la separación angular de las reflexiones (012), (122), (141) y (131), sin utilización de patrón interno. La primera y la última reflexión se mueven hacia valores angulares más altos cuando la composición va de la Montebrosita a la Amblygonita. Este desplazamiento queda patente en las dos muestras más representativas de nuestro trabajo (Fig. 3).

— El método que utiliza, solamente, la reflexión (131) es de los más seguros, pero necesita del empleo de un patrón interno. Por ello, el método anterior, que incluye esta reflexión y no necesita de un patrón interno de calibración, parece ser el más adecuado, como indica Kallio (1978).

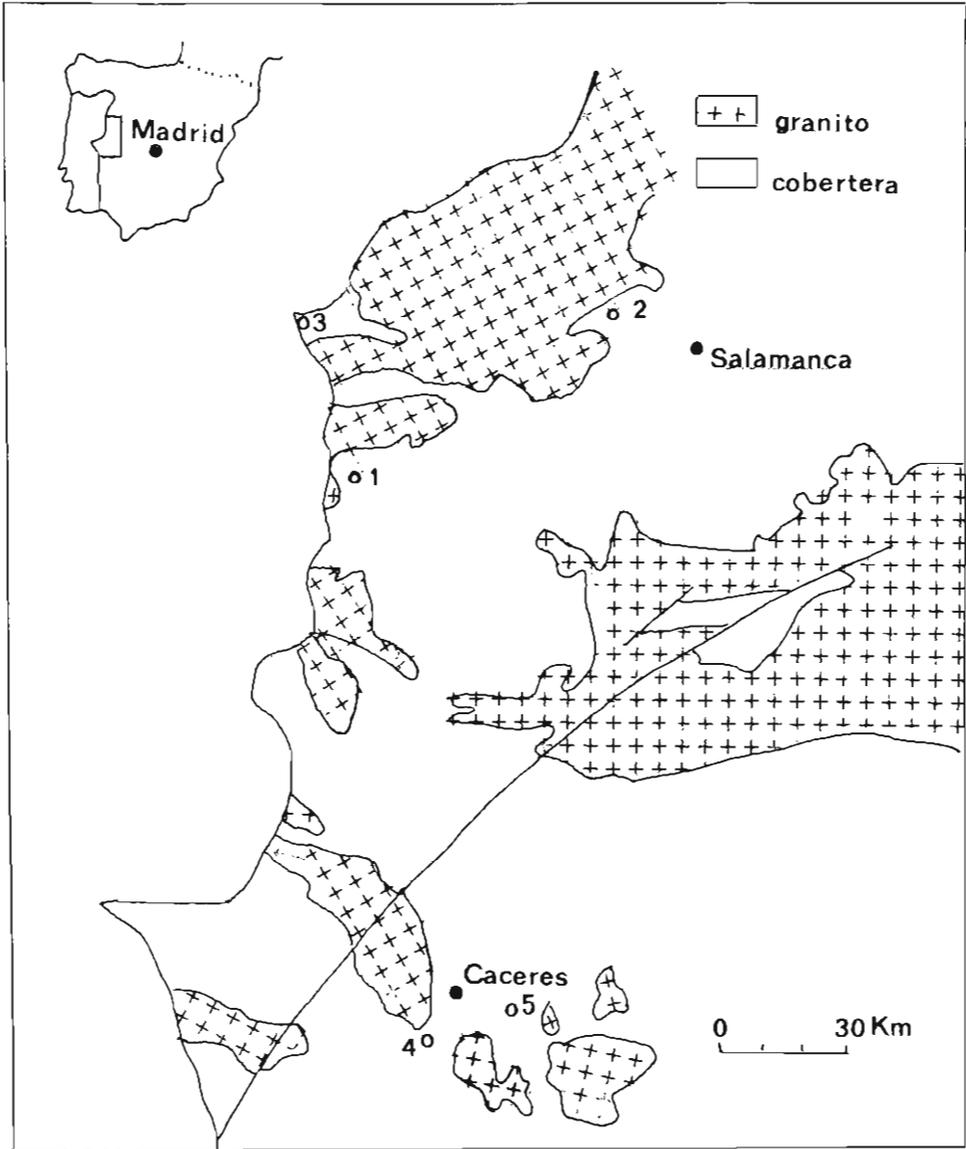


FIG. 1. Situación de los yacimientos pegmatíticos a los que pertenecen las muestras estudiadas:

1. Barquilla
2. Golpejas
3. La Fregeneda
4. El Trasquilón
5. Valdeflórez

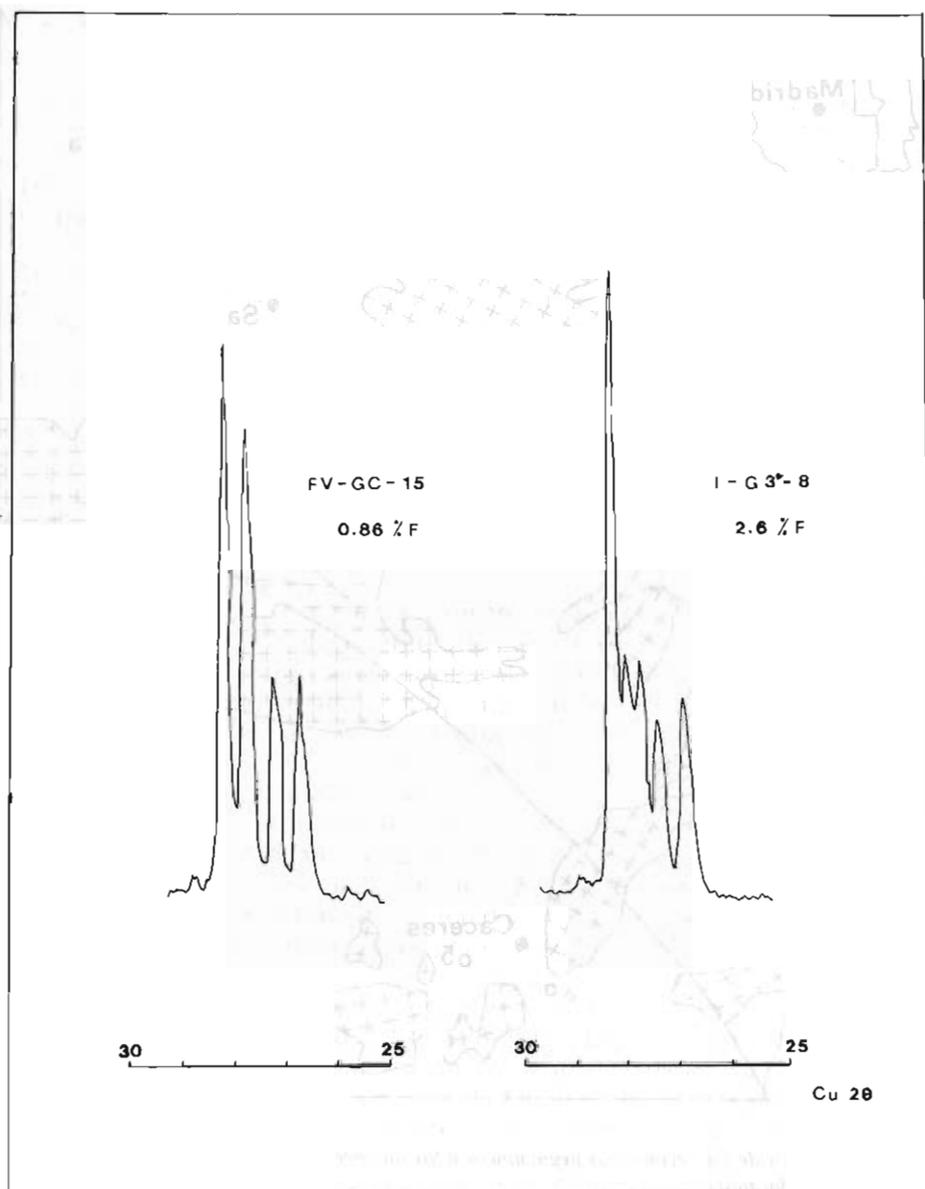


FIG. 2. Modelos de difracción correspondientes a las muestras con valores de F más extremos, utilizando el método de las seis reflexiones entre 26 y $29^\circ 2\theta$.

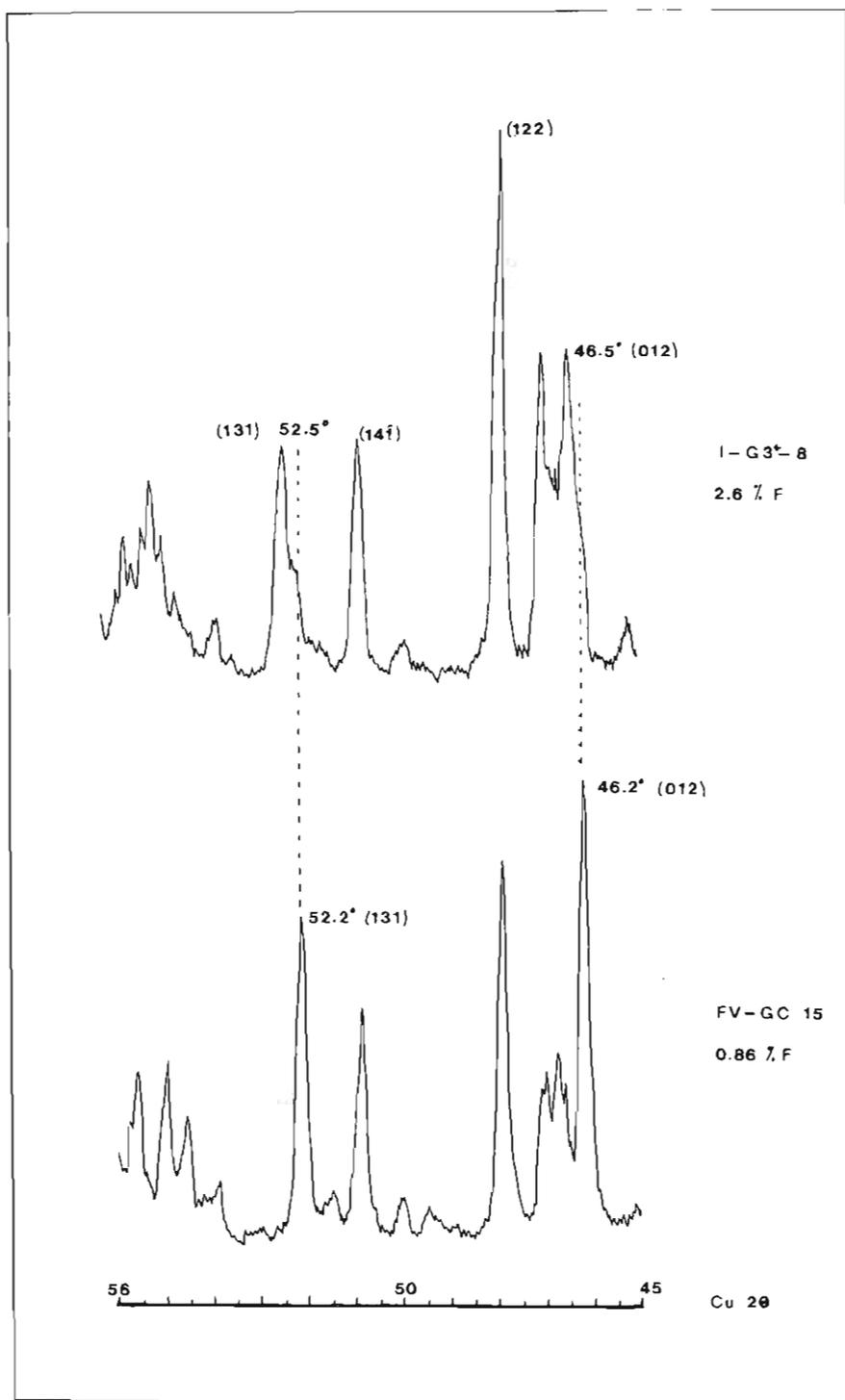


FIG. 3. Método de los cuatro picos empleado para la determinación indirecta del contenido en F. Se puede observar el desplazamiento de las reflexiones (012) y (131) hacia valores angulares más altos con el aumento del contenido en F.

En la Tabla I, junto a los contenidos de F, K, Na y Ca de cada una de las muestras, se indican también los valores angulares de la reflexión (131).

Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja ofrece un método rápido para la determinación semicuantitativa del Flúor.

Fransolet (1977) constató la existencia de un cambio sistemático del espectro con un cambio en el contenido en F. La banda de frecuencias más altas, 3400-3350 cm^{-1} , que se asigna a vibraciones del grupo OH, presenta un comportamiento característico: Su frecuencia y su intensidad decrecen, mientras que su anchura se incrementa cuando aumenta el contenido en F. De igual modo, el grupo de las bandas situadas en la región 1200-1000 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones del PO_4 , se ensanchan al aumentar el contenido en este elemento. La banda 1180 cm^{-1} está bien marcada en las montebrasitas, siendo prácticamente indefinida en las ambligonitas.

La banda 830-800 cm^{-1} se caracteriza por presentar un decrecimiento en su intensidad y un incremento en la anchura a medida que aumenta el contenido en F, mientras que su frecuencia se ve incrementada.

De los espectros obtenidos hemos seleccionado los correspondientes a las muestras que exhiben el rango de contenido en F más extremo para poder constatar más claramente las variaciones que tienen lugar. En la Fig. 4 se muestran estos espectros, en los que las dos bandas próximas a 3400 y a 800 cm^{-1} son de gran utilidad para determinar la relación entre su intensidad y frecuencia con el contenido en F, debido a que no se encuentran solapadas con otras bandas. Las observaciones hechas por Fransolet (1977) pueden aplicarse a los espectros obtenidos en este trabajo.

De un modo concluyente, a medida que se sustituye el OH por el F se produce un ensanchamiento global del espectro, que es más fácil constatar en algunas bandas. La validez de este método está en función de las sustituciones de otros iones (Li por Na, Al por Fe), no debiendo ser superiores a un 1.5 %.

Análisis Térmico Diferencial

Las curvas ATD correspondientes a las muestras con contenidos en F extremos muestran reacciones endotérmicas características:

— Una reacción desde 680 a 740° C, con un mínimo en 690, en la muestra con el mayor contenido en F (I/G.^a 3.^a 8) y desde 660 hasta 720° C con un mínimo en 700-6, en la muestra con menor contenido en F (FV-GC 15). Este pico es mucho más pronunciado en esta última muestra.

— Otra reacción desde 740 a 830° C, con un mínimo en 802.2, asimilable a la que se produce en el rango 755-791, con un mínimo de 773,5, que es más marcada en las muestras más ricas en F.

Este método puede ayudar a la determinación indirecta del contenido en F pero no es muy recomendable en la serie mineral considerada en este trabajo.

En la Fig. 5 se presentan las curvas ATD pertenecientes a las muestras con contenidos en F extremos.

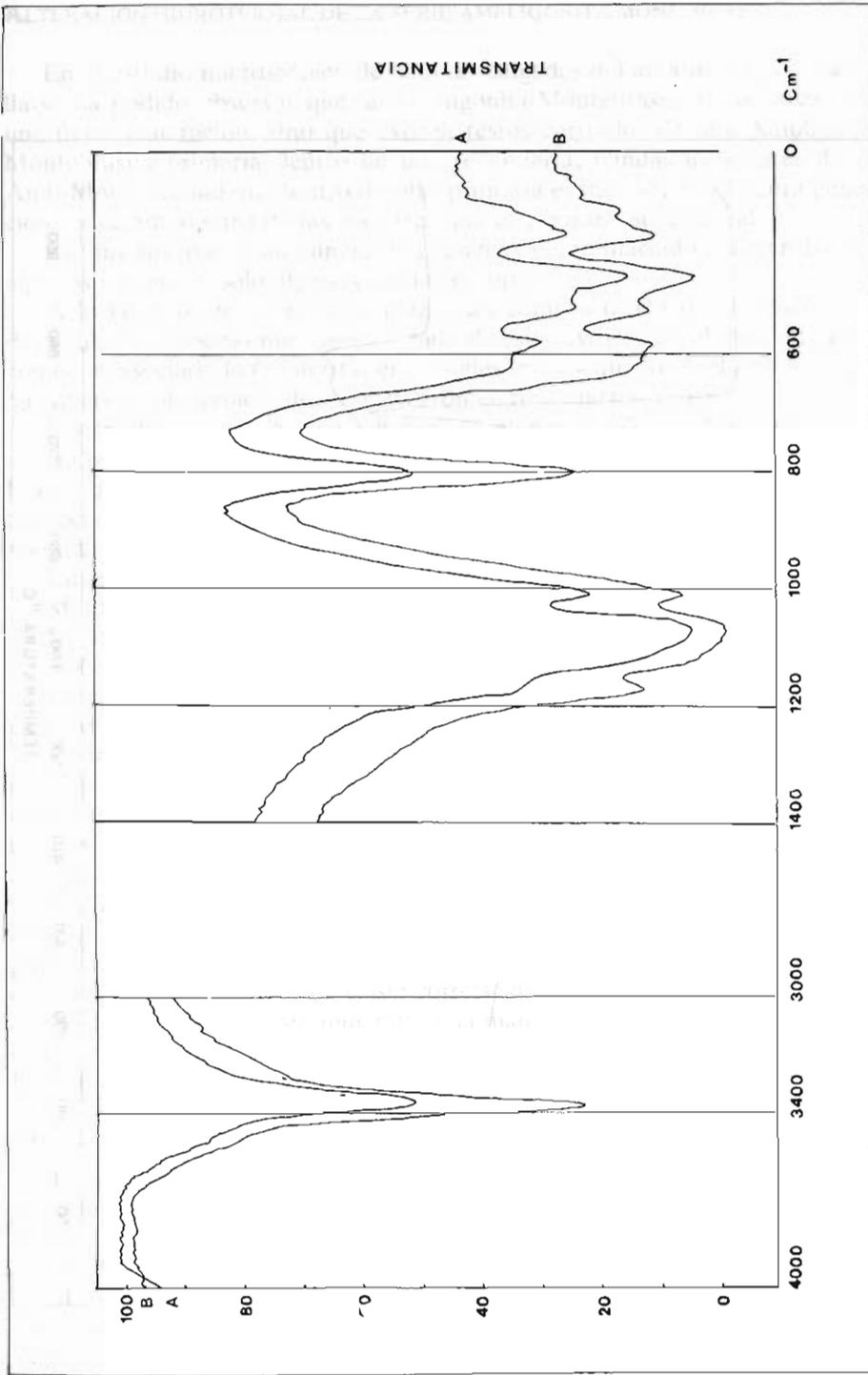


FIG. 4. Espectros infrarrojos de las muestras I/C² 3^a 8 (A) y FV-GC 15 (B) con contenidos en F de 2.6 y 0.86 % en F, respectivamente.

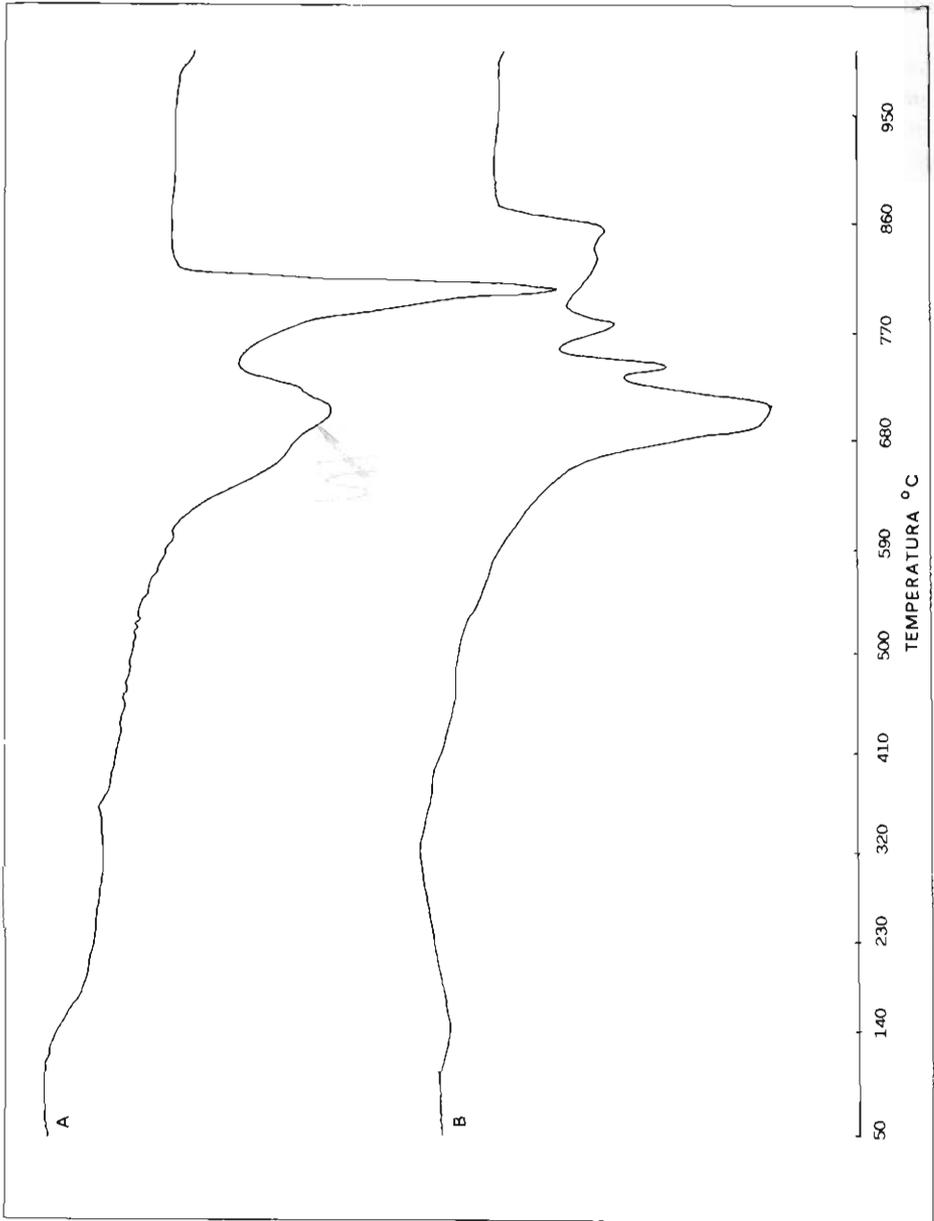


FIG. 5. Curvas de Análisis Térmico Diferencial correspondientes a las muestras I/G^a 3° 8 (A) y FV-GC 15 (B), con contenidos en F de 2.6 y 0.86 %, respectivamente.

En el estudio microscópico de láminas delgadas del área minera de Barquilla se ha podido observar que la Ambligonita-Montebbrasita no corresponde a una única generación, sino que existen restos corroídos de una Ambligonita-Montebbrasita primaria dentro de una secundaria, bandas irregulares de una Amb-Mont. secundaria dentro de otra primaria e, incluso, una tercera generación localizada dentro de las fracturas que atraviesan este mineral.

Es muy típico de este mineral la presencia de un maclado lamelar denso en algunos cristales y sólo algunas maclas en otros.

A lo largo de los bordes de grano, así como a través de las fracturas, se desarrolla un proceso muy generalizado de moscovitización al que, en algunas zonas, va asociada la Casiterita, en cristales muy pequeños (del orden de algunas micras), pleocroica, de color marrón claro a marrón rojizo.

Las fracturas están o bien rellenas solamente de Mica \pm Casiterita, o presentan una zonación en su interior: micas en los bordes y Ambligonita-Montebbrasita de la tercera generación en el centro. A veces, estas fracturas solamente trastocan los planos de macla sin llegar a rellenarse de ningún tipo de mineral secundario.

En resumen, la secuencia de alteración sería:

Montebbrasita primaria \longrightarrow Montebbrasita secundaria \longrightarrow Moscovita + Montebbrasita de la tercera generación o solamente Moscovita o Moscovita + Casiterita.

(Posibilidad de la existencia de algún otro mineral producto de la alteración de la Ambligonita-Montebbrasita que en este trabajo no se ha podido identificar).

En tres muestras del yacimiento de Barquilla se ha llevado a cabo una caracterización química de las distintas generaciones observadas mediante el uso de la platina universal. Se han realizado medidas en la Montebbrasita maclada densamente, asimilable a la primera generación, Montebbrasita con menos maclas, asimilable a la segunda generación y Montebbrasita finamente maclada localizada en las fracturas. En la tabla II se indican las medidas realizadas del ángulo $2V$ y los valores correspondientes de cada uno de los términos de la solución sólida, obtenidos a partir del gráfico de Winchell (1927), corregido por Troger (1951). Los resultados obtenidos demuestran que no existe correlación clara entre la relación F/OH y la evolución temporal de este mineral; exceptuando la muestra FV-GC28, perteneciente al yacimiento de Barquilla, en la que se observa una evolución temporal hacia términos más ricos en OH (Montebbrasitas).

CONCLUSIONES

I. A la vista de los contenidos en F que se han obtenido, es necesario precisar la denominación adecuadamente para estos términos de la serie; se trata de Montebbrasitas, contrariamente a la opinión generalizada de considerarlas globalmente como Ambligonitas.

II. La fugacidad del HF en los ambientes de formación de las pegmatitas estudiadas es muy baja. Es la actividad del H_2O la que juega un papel más importante, como también indica el resto de su paragénesis.

III. De los métodos utilizados para la determinación indirecta del contenido en F, los modelos de difracción parecen ser los más adecuados, concretamente, el de las cuatro reflexiones (Kallio, 1978) que incluye la reflexión (131) invocada como la más segura por diferentes autores.

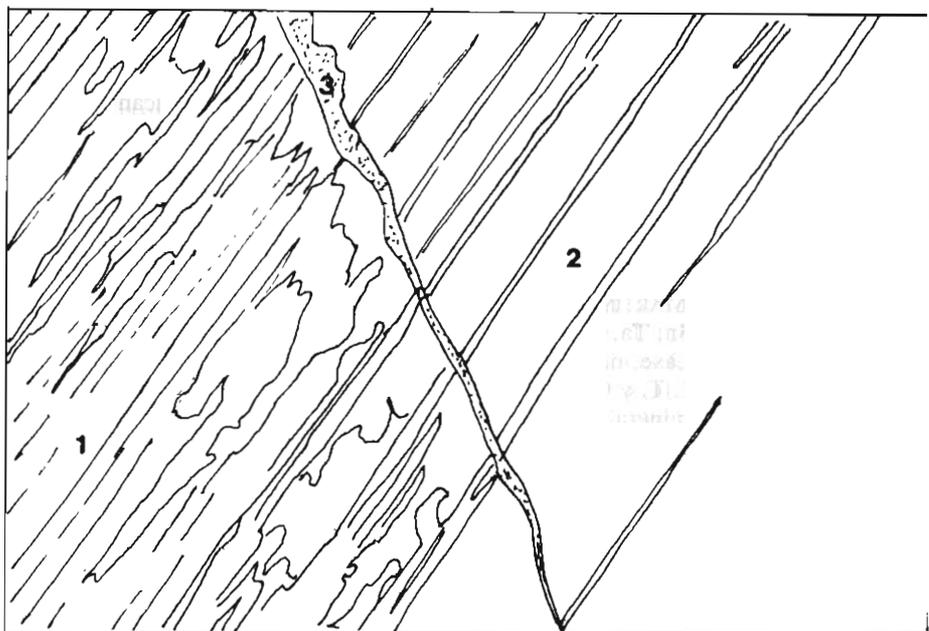
La espectroscopia infrarroja y el análisis térmico diferencial son técnicas que ayudan a la caracterización indirecta de los términos de la serie Ambligonita-Montebrasita, pero su efectividad parece ser menor que la de los métodos de difracción de Rayos X.

TABLA II. MEDIDAS DEL ÁNGULO $2V$, REALIZADAS EN DISTINTAS MUESTRAS DE AMBLIGONITA-MONTEBRASITA, UTILIZANDO LA PLATINA UNIVERSAL Y VALORES DE LOS CONTENIDOS EN ESTOS TÉRMINOS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA SEGÚN EL GRÁFICO DE WINCHELL (1927), CORREGIDO POR TROGER (1951)

| MUESTRA | $2V_x$ | TÉRMINO DE LA SERIE |
|---|--------|---|
| FV-GC 28 Maclada | 52° | Amb _{82.4} -Mont _{17.6} |
| | 106° | Amb _{8.4} -Mont _{91.6} |
| | 108° | Amb ₆ -Mont ₉₄ |
| | 86° | Amb ₃₅ -Mont ₆₅ |
| | 90° | Amb ₃₀ -Mont ₇₀ |
| | 104° | Amb ₁₀ -Mont ₉₀ |
| FV-GC 28 Poco maclada | 102° | Amb ₁₅ -Mont ₈₅ |
| | 117° | Amb ₀ -Mont ₁₀₀ |
| | 110° | Amb ₄ -Mont ₉₆ |
| | 112° | Amb _{2.4} -Mont _{97.6} |
| FV-GC 28 En Fractura | 114° | Amb ₀ -Mont ₁₀₀ |
| | 100° | Amb _{16.5} -Mont _{83.5} |
| | 118° | Amb ₀ -Mont ₁₀₀ |
| | 120° | Amb ₀ -Mont ₁₀₀ |
| I/G. ^a 3. ^a 3 Maclada | 104° | Amb ₁₀ -Mont ₉₀ |
| | 116° | Amb ₀ -Mont ₁₀₀ |
| | 98° | Amb _{18.4} -Mont _{81.6} |
| I/G. ^a 3. ^a 3 Poco maclada | 96° | Amb _{23.6} -Mont _{76.4} |
| | 76° | Amb _{46.4} -Mont _{53.6} |
| | 72° | Amb ₅₅ -Mont ₄₅ |
| I/G. ^a 3. ^a 3 En fractura | 94° | Amb ₂₆ -Mont ₇₄ |
| I/G. ^a 3. ^a 8 Maclada | 102° | Amb ₁₅ -Mont ₈₅ |
| | 70° | Amb ₅₅ -Mont ₄₅ |
| | 92° | Amb ₃₀ -Mont ₇₀ |

BIBLIOGRAFÍA

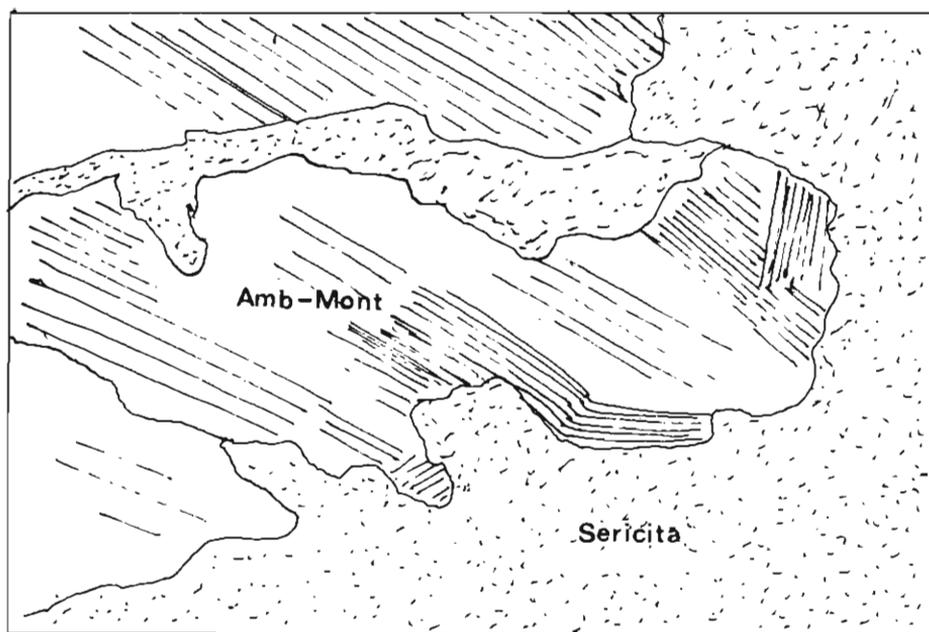
- CERNÁ, I.; CERNÝ, P. and FERGUSON, R. B. (1973): The fluorine content and some physical properties of the Amblygonite-Montebbrasite minerals. *American Mineralogist*, 58, 291-301.
- DUBOIS, J.; MARCHAND, J. and BOURGUIGNON, P. (1972): Données minéralogiques sur la série amblygonite-montébrasite. *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 95, 285-3110.
- FRANSOLET, A. M. (1977): Infrared spectra of analyzed samples of the Amblygonite-montebbrasite series: A new rapid semi-quantitative determination of fluorine. *Am. Mineral.*, vol 62, 559-564.
- GARCÍA SÁNCHEZ, A.; MARTÍN PATINO, M. T. y SAAVEDRA, J. (1985): Pegmatitas mineralizadas con Li (Sn, Ta, etc.) en el Centro-Oeste de España. *Revista del Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, n.º 9, 131-139.
- GONZÁLEZ AGUADO, M. T. y GUMIEL, P. (1984): El yacimiento de estaño del Trasquilón (Cáceres): Una mineralización asociada a una cúpula granítica. *Boletín Geológico y Minero*, tomo XCVIV, 354-373.
- KALLIO, P. (1978): A new X-Ray method for the estimation of fluorine content in montebbrasites. *Am. Mineral.*, 63, 1249-1251.
- LOH, S. E. and WISE, W. S. (1976): Synthesis and fluorine-hydroxyl exchange in the amblygonite series. *Canadian Mineralogist*, 14, 357-363.
- LÓPEZ PLAZA, M.; CARNICERO, A. y GONZALO, J. C. (1982): Estudio geológico del campo filoniano de La Fregeneda. *Studia Geologica Salmanticensia*, XVII, 89-98.
- MOSS, A. A.; FEJER, E. E. and EMBREY, P. G. (1969): On the X-Ray identification of Amblygonite and montebbrasite. *Mineralogical Magazine*, 37, 414-422.
- SANTOS GARCÍA, J. A. y MEDINA FERNÁNDEZ, E. (1978): Emplazamiento geológico y características de los filones mineralizados en amblygonita-casiterita de Valdeflórez (Cáceres). *Tecniterrae, Dic.-En.*, 32-38.
- WINCHELL, A. N. and WINCHELL, H. (1951): *Elements of the optical mineralogy*, 4th ed, part II, New York.



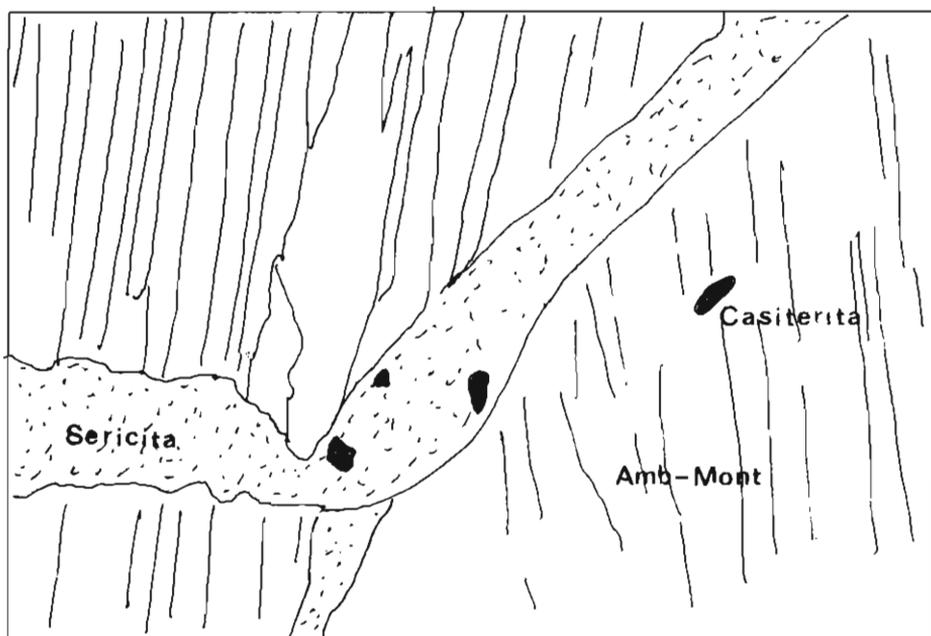
A. Ambligonita-Montebrasita muy maclada (1) que queda englobada en otra con menor densidad de maclas (2) y, ambas, atravesadas por una pequeña fractura rellena de mica blanca (3).



B. Fractura en la que aparece una nueva Ambligonita-Montebrasita (am-mo 3), asignable a una tercera generación.



C. Ilustración del fenómeno de la moscovitización a que está sometida la Amblygonita-Montebrazita. Esta alteración avanza, como se puede observar, a lo largo de los límites de granos y fracturas. En estas últimas, a veces, se encuentra Casiterita asociada a la Mica.



D. Ilustración del fenómeno de la moscovitización a que está sometida la Amblygonita-Montebrazita. Esta alteración avanza, como se puede observar, a lo largo de los límites de granos y fracturas. En estas últimas, a veces, se encuentra Casiterita asociada a la Mica.