

MANUEL FONT-ALTABA Y JOAQUÍN MONTORIOL-POUS (*)

CONTRIBUCION AL CONOCIMIENTO DE LA PARAGENESIS
DE LOS YACIMIENTOS DE LA CUENCA POTASICA CATALANA
(BARCELONA, ESPAÑA) (**)

Introducción.

Como es bien sabido, los yacimientos de la cuenca potásica catalana figuran entre los más importantes del mundo. La historia de su descubrimiento y explotación es sobradamente conocida (1) para que insistamos en ella. No obstante, a pesar de la numerosa bibliografía existente, no se había llevado a cabo ningún estudio mineralógico en la misma, aplicando sistemáticamente técnicas físicas tan importantes como son la roentgenografía, la espectrografía y la decrepimetría.

Con el fin de poder realizar una investigación sistemática aplicando las citadas técnicas, procedimos a efectuar un desmuestre representativo en los yacimientos de Suria, Cardona y Balsareny, recogiendo personalmente 135 muestras. Para establecer los criterios a seguir durante la recolección, se llevó a cabo un estudio previo sobre la estructura de los citados yacimientos (2).

En esta comunicación se incluyen parte de los resultados obtenidos mediante los análisis roentgenográfico y espectrográfico, prescindiéndose de los obtenidos por decrepimetría, ya que no aportan datos concernientes a los problemas aquí planteados.

Antes de finalizar esta breve introducción queremos dejar constancia de nuestro agradecimiento al Dr. A. Travería-Cros, por su colaboración en la obtención de los difractogramas, y al Dr. R. Coy-Yll, por su colaboración en la obtención de los espectrogramas.

(*) Becario de la Fundación « Juan March ».

(**) Este trabajo se ha realizado en parte con una beca de la Fundación « Juan March » y en parte con la Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

1. Técnica utilizada.

a. Roentgenografía.

La investigación se realizó con un difractómetro Philips (3) PW 1010, equipado con un tubo PW 1016 con ánodo de Cu, goniómetro vertical PW 1050 y panel electrónico registrador PW 1057.

Se utilizaron las siguientes condiciones de trabajo.

1. Sales: contador proporcional (4) PW 1065/10; filtro, Ni; ventanas; $1^\circ - 0.1 \text{ mm} - 1^\circ$; KV, 40; mA, 20; RM, $32 \cdot 1$; TC, 4; barrido, a partir de $2\theta = 18^\circ$.

2. Minerales de la arcilla: contador, filtro y condiciones de trabajo del tubo y del panel electrónico, iguales a las del caso anterior; ventanas para barrido de $2\theta = 4^\circ$ a $2\theta = 9^\circ$, $1/4^\circ - 0.1 \text{ mm} - 1/4^\circ$; ventanas para barrido de $2\theta = 9^\circ$ a $2\theta = 18^\circ$, $1/2^\circ - 0.1 \text{ mm} - 1/2^\circ$.

b. Espectrografía.

Se ha utilizado un espectrógrafo Hilger E 498 de prisma de cuarzo. La excitación se realizó mediante el método de chispa (5) (6) (7) (8) (9) (10), operándose bajo las siguientes condiciones: KV, 15; mH, 0.25 (condición de sensibilidad; el voltaje y la inductancia indicadas corresponden a una intensidad de 3.1 A); seg., 10; apertura, 0.20 mm; distancia electrodos-rendija, 380 mm. Entre los electrodos y la rendija se intercaló una lente F 458, al objeto de focalizar la chispa.

Como electrodos fueron empleadas barras de grafito Johnson Matthey JW 2106, de 3.6 mm de diámetro, que se cortaron en trozos de 30 mm de longitud. Los conos y cráteres terminales se obtuvieron mediante un torno Hilger Jaco F 1520. Sus características fueron: ángulo del cono, 45° ; diámetro máximo del cráter, $17/32$ pulgadas.

Las muestras problema se mezclaron con polvo de grafito procedente de la confección de los electrodos; las cantidades, en peso, de tales sustancias, en las 135 muestras preparadas, fueron: sal, $0.1803 \pm 0.0003 \text{ g}$; grafito, $0.6004 \pm 0.0004 \text{ g}$.

El espectro fue recogido sobre Ilford Plate Orto 50. La observación se realizó mediante el proyector Hilger L 89, llevándose a cabo las determinaciones mediante un atlas construido con los datos proporcionados por el *Massachusetts Institute of Technology* (11).

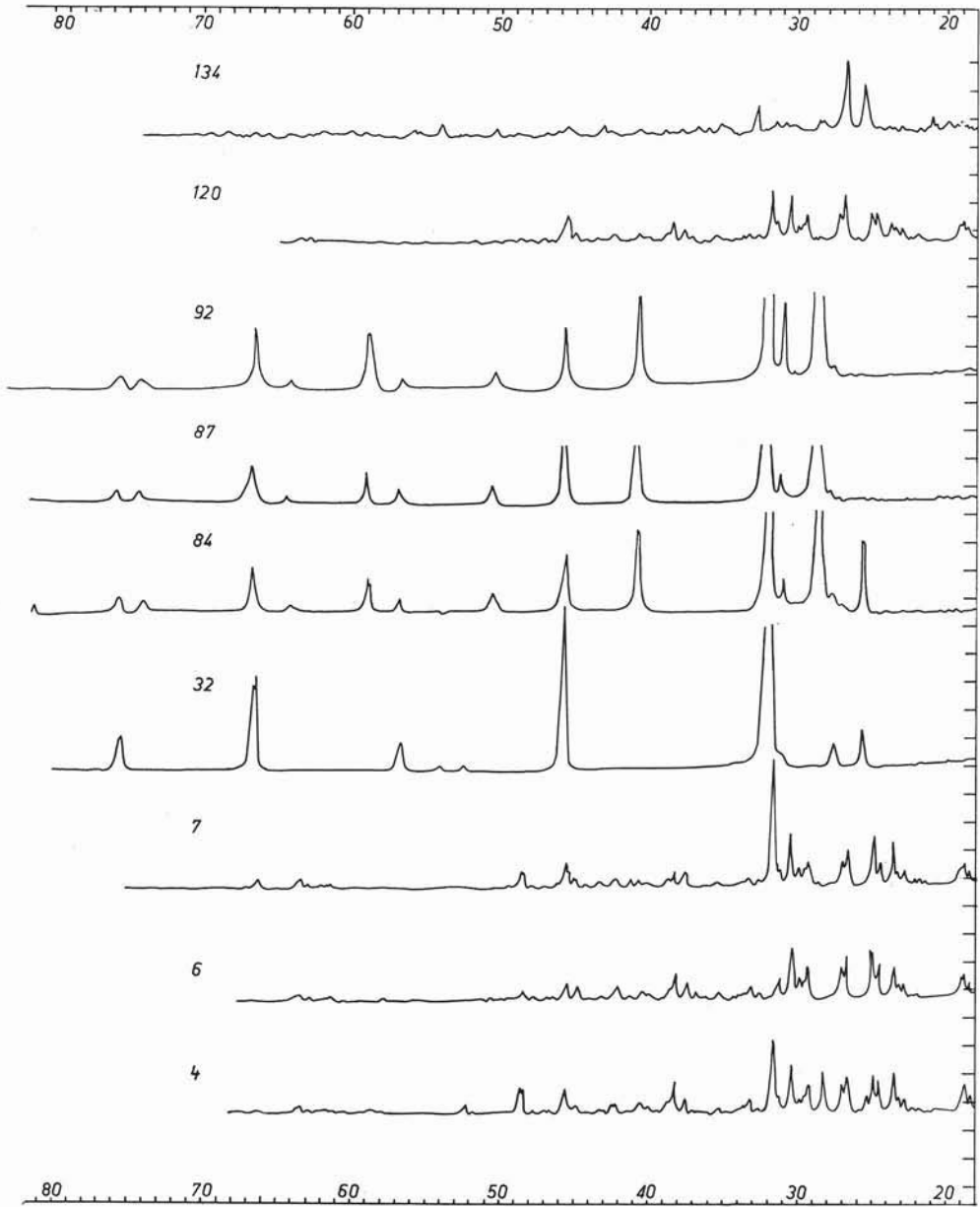


Fig. 1.

2. Resultados obtenidos.

a. Roentgenografía.

La identificación de las especies minerales se ha basado en la interpretación de los roentgenogramas mediante fichas ASTM (12). En vista de la elevada cantidad de roentgenogramas obtenidos se ha operado en el sentido de lograr una labor en serie, sin menoscabo de la precisión de las determinaciones. Para ello procedimos a interpretar por cálculo una serie de diagramas tipo especialmente seleccionados, interpretándose los demás por procedimiento gráfico (Fig. 1).

Aquí vamos a incluir únicamente seis tablas (tablas I a VI), que resultan imprescindibles para los razonamientos que van a seguir en la última parte de la comunicación.

TABLA I.

Diagrama 32			ASTM 5-0628 halita	
L	d(Å)	I	d(Å)	I
1	3.477	6		
2	3.241	4	3.258	13
3	2.873	3		
4	2.820	98	2.821	100
5	1.988	29	1.994	55
6	1.745	1		
7	1.697	1	1.701	2
8	1.625	5	1.628	15
9	1.409	16	1.410	6
			1.294	1
10	1.261	6	1.261	1

TABLA II.

Diagrama 84			ASTM 5-0628 halita		ASTM 4-0587 silvina	
L	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	3.751	1				
2	3.490	12				
3	3.252	1	3.258	13		
4	3.140	98			3.146	100
5	2.919	2				
6	2.812	90	2.821	100		
7	2.225	15			2.224	59
8	1.992	7	1.994	55		
9	1.816	3			1.816	23
10	1.745	3				
			1.710	2		
11	1.625	2	1.628	15		
12	1.571	6			1.573	8
13	1.407	8	1.410	6	1.407	20
14	1.284	2	1.294	1	1.284	13
15	1.260	3	1.261	11		

TABLA III.

Diagrama 87			ASTM 5-0628 halita		ASTM 4-0587 silvina	
L	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	3.252	2	3.258	13		
2	3.129	95			3.146	100
3	2.919	5				
4	2.812	91	2.821	100		
5	2.225	12			2.224	59
6	1.992	13	1.994	55		
			1.710	2		
7	1.812	3			1.816	23
8	1.627	2	1.628	15		
9	1.572	5			1.573	8
10	1.458	1				
11	1.407	7	1.410	6	1.407	20
12	1.286	1	1.294	1	1.284	13
13	1.260	2	1.261	11		

TABLA IV.

Diagrama 92			ASTM 5-0628 halita		ASTM 4-0587 silvina	
L	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	3.477	1				
2	3.252	2	3.258	13		
3	3.140	98			3.146	100
4	2.957	1				
5	2.910	12				
6	2.820	98	2.821	100		
7	2.215	15			2.224	59
8	1.992	10	1.994	55		
9	1.812	2			1.816	23
			1.710	2		
10	1.625	1	1.628	15		
11	1.572	9			1.573	8
12	1.456	2				
13	1.407	10	1.410	6	1.407	20
14	1.284	1	1.294	1	1.284	13
15	1.261	2	1.261	11		

TABLA V.

Diagrama 7			Diagrama 6		Diagrama 4		Diagrama 120		ASTM 5-0628 halita		ASTM 5-0585 silvina		ASTM 8-75 carnalita	
L	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1							6.702	1						
2							5.569	2						
3	4.805	4	4.818	4	4.792	5	4.792	2						
4	4.691	6	4.729	8	4.729	5	4.716	6						
5	4.667	6			4.667	7							4.65	50
6	4.046	1	4.073	1	4.055	1	4.073	2						
7	3.897	4	3.914	5	3.880	5	3.864	4						
8	3.798	4	3.814	3	3.806	3	3.798	4						
9	3.751	13	3.751	16	3.759	13	3.751	12					3.77	50
10	3.616	8	3.623	9	3.616	8	3.616	8						
11	3.573	11	3.559	11	3.566	11	3.559	10					3.56	50
12					3.504	4								
13	3.424	1	3.424	1										
14	3.330	14	3.330	18	3.330	13	3.336	16					3.30	100
15	3.299	10	3.288	11	3.288	10	3.229	8	3.258	13				
16	3.151	9	3.156	1	3.151	13	3.140	1			3.146	100		

(continuación Tabla V)

Diagrama 7			Diagrama 6		Diagrama 4		Diagrama 120		ASTM 5-0628 hálita		ASTM 5-0585 silvina		ASTM 8-75 carnalita	
L	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
17			3.118	1										
18	3.049	9	3.046	10	3.035	9	3.046	8						
19	3.015	5	3.015	3	3.015	5	3.015	6					3.01	30
20	2.986	5	2.978	6	2.986	4	2.976	4						
21	2.938	16	2.928	19	2.938	16	2.928	16					2.92	70
22	2.860	6	2.856	7	2.855	6	2.846	6						
23	2.825	61	2.824	5	2.825	24	2.816	18	2.821	100			2.83	33
24	2.744	2	2.732	2	2.744	1	2.744	1						
25	2.692	4	2.696	5	2.688	5	2.692	2						
26	2.665	2			2.665	2	2.665	1						
27	2.635	1	2.635	1										
28	2.576	1	2.579	1	2.576	1								
29	2.537	1	2.540	2			2.533	2						
30	2.421	1	2.428	2	2.428	1	2.459	1						
31							2.428	1						
32	2.396	6	2.395	5	2.393	5	2.396	4					2.37	23
33	2.348	5	2.322	9	2.345	11	2.342	6						
34	2.331	3	2.331	4	2.328	3	2.331	4					2.33	31

TABLA VI.

Diagrama 134			ASTM 5-0628 halita		ASTM 4-0587 silvina		ASTM 0-490 α -cuarzo	
L	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
1	9.817	1						
2	7.019	2						
3	5.941	1						
4	4.979	1						
5	4.667	1						
6	4.436	1						
7	4.247	2					4.26	36
8	3.847	1						
9	3.767	1						
10	3.735	1						
11	3.490	8						
12	3.324	12					3.343	100
			3.258	13				
13	3.173	2						
14	3.129	2			3.146	100		
15	2.966	1						
16	2.910	1						
17	2.838	1	2.821	100				
18	2.736	5						
19	2.551	2						
20	2.493	1						
21	2.443	1					2.458	12
22	2.372	1						
23	2.308	1					2.282	12
24	2.220	1			2.224	59	2.237	6
25	2.115	1					2.128	6
26	1.992	1	1.994	50			1.980	6
27	1.932	1						
28	1.865	1						
29	1.809	1			1.816	25	1.817	17

b. *Espectrografía.*

Se obtuvieron espectrogramas de las 135 muestras recolectadas. En lo que se refiere a la problemática planteada en el presente trabajo, interesan unicamente los resultados siguientes:

- a. - En las 135 muestras se ha detectado Ca.
- b. - En 31 muestras se ha detectado Si.
- c. - En 20 de las muestras conteniendo Si, se ha detectado Al. Este catión no se ha detectado en ninguna muestra carente de Si.
- d. - En 9 muestras se ha detectado Fe. Todas ellas contienen, además, Si y Al.

3. Interpretación de los resultados obtenidos.

Si de los resultados obtenidos por cálculo y expuestos en las tablas I a V, pasamos a la comparación gráfica con los diagramas correspondientes a las 135 muestras recolectadas, vemos que prácticamente la totalidad de la masa salina aparece constituida unicamente por tres especies minerales: halita, silvina y carnalita.

Sin embargo, en todos los roentgenogramas quedan rayas sin interpretar, algunas de las cuales aparecen practicamente en todas las muestras recolectadas.

En la tabla VII aparecen dispuestas de tal manera que pueden verse las correspondencias entre las equivalentes pertenecientes a diferentes roentgenogramas. Si se observan las variaciones de intensidad, se aprecia la correlación existente entre las líneas 2 y 5 por un lado, y las líneas 4 y 6 por otro, lo cual indica la existencia de dos compuestos cristalinos diferentes.

Pasemos a la identificación del primero de ellos (líneas 2 y 5). Según se indicó en 2.b., la totalidad de las muestras investigadas contiene el catión Ca, lo cual hace sospechar la presencia de anhídrita u otro sulfato que contenga calcio. La ficha ASTM 6-0226, pone de manifiesto que las rayas 2 y 5 corresponden a las de la anhídrita $d = 3.498 \text{ \AA}$ ($I = 100$) y $d = 1.749 \text{ \AA}$ ($I = 11$) y $d = 1.748 \text{ \AA}$ ($I = 10$) que aparecen superpuestas en los difractogramas.

Ahora bien, ello implica que tengan que registrarse todas las rayas de intensidad superior a la de las últimas citadas. Pero como la intensidad de dos rayas superpuestas es superior a la suma de las inten-

TABLA VII.

L	Diagrama 32		Diagrama 87			Diagrama 92			Diagrama 84			
	L	d(Å)	I	L	d(Å)	I	L	d(Å)	I	L	d(Å)	I
1									1	3.751	1	
2	1	3.477	6			1	3.477	1	2	3.490	12	
3						4	2.957	1				
4	3	2.873	3	3	2.919	5	5	2.910	12	5	2.919	2
5	6	1.745	1						10	1.745	3	
6				10	1.458	1	12	1.456	2			

sidades de las mismas, el valor mínimo será de $I = 22$. Aparte de la $I = 100$, sólo una raya del diagrama de la anhidrita supera tal intensidad; la $d = 2.849 \text{ \AA}$ ($I = 33$) que queda practicamente enmascarada por la $d = 2.281 \text{ \AA}$ ($I = 100$) de la halita. En la tabla VIII pueden compararse todos los datos utilizados en el razonamiento anterior.

El otro par de líneas en correlación, las 4 y 6, no admite razonamiento análogo con el ASTM de ningún mineral cálcico que pudiera estar presente en el yacimiento. No obstante, la presencia de Ca en todas las muestras y el hecho que los diagramas que presentan las rayas 2 y 5 más intensas presentan las 4 y 6 más débiles, y viceversa, apoya nuestro criterio que las rayas 4 y 6 pertenecen a una fase hidratada de la anhidrita que no ha llegado aún a yeso.

Un fenómeno inverso debe ocurrir con la carnalita. En la tabla V se han agrupado los resultados correspondientes a los diagramas 7, 6, 4 y 120 que presentan características semejantes. Se identifican en ellos las siguientes especies minerales: halita, silvina y carnalita. Suprimidas las rayas correspondientes a los mismos quedan aun 37 por identificar; de ellas 21 son comunes a todos los difractogramas. No siendo identificable la sustancia, a pesar del elevado número de rayas, mediante fichas ASTM, cremos que las mismas son debidas a una fase de deshidratación de la carnalita, debida a la presión.

TABLA VIII.

Raya de intensidad máxima de la halita ASTM 5-0628		Anhidrita			Rayas 2 y 5 de la tabla VII			
		ASTM 6-0266						
		L	d(Å)	I				
2.821	100	1	3.87	6	3.490	12		
		2	3.498	100				
		3	3.118	3				
				4	2.849	33		
				5	2.797	4		
				6	2.473	8		
				7	2.328	22		
				8	2.208	20		
				9	2.183	8		
				10	2.086	9		
				11	1.993	6		
				12	1.938	4		
				13	1.869	15		
				14	1.852	4		
				15	1.749	11	1.745	3
				16	1.748	10		
				17	1.648	14		
		etc.						

Según se ha indicado en 2.b., son numerosas las muestras que contienen Si y Al y abundantes aquellas que además contienen Fe y Ti. En general, las muestras en cuestión tienen un aspecto «sucio», lo cual hace suponer que su presencia es debida a sustancias arcillosas.

En la tabla VI se aprecian los resultados obtenidos con el difractograma de la muestra 134. En la misma se identifican halita, silvina y α -cuarzo, quedando 19 rayas sin atribuir. Hemos llevado a cabo su identificación mediante las tablas publicadas por el *Clay Minerals Group* de la *Mineralogical Society* (13); pudiendo afirmar la presencia de minerales del grupo de la halloysita, probablemente metahalloysita, junto

con minerales del grupo de las micas. En muchos de los difractogramas correspondientes a muestras en las que el análisis espectral ha puesto de manifiesto Si y Al (a veces incluso Fe y Ti), no se identifican rayas pertenecientes a minerales de la arcilla; ello se debe a que la cantidad presente es inferior a la sensibilidad del método roentgenográfico.

Resumiendo, se han identificado las siguientes especies minerales:

1. Especies mayoritarias.

Si consideramos el volumen total del yacimiento, la única especie importante es la halita; considerando aisladamente la zona potásica, son asimismo mayoritarias silvina y carnalita. La carnalita puede presentarse como tal o en una fase de deshidratación debida probablemente a la presión.

2. Especies minoritarias.

Aunque en pequeñas cantidades, se encuentra ampliamente difundida por todo el yacimiento la anhidrita, apareciendo como tal o en una fase de hidratación que no ha llegado a yeso. Acompañando como impurezas a la halita, silvina o carnalita, o formando capitas en las que las sales se hallan en reducida cantidad, se encuentran minerales arcillosos pertenecientes a los grupos de la halloysita y de las micas, acompañados por pequeñas candidatas de cuarzo ⁽¹⁾.

De lo dicho anteriormente, y prescindiendo de los yesos que afloran en superficie, vemos que no se ha identificado otro sulfato que la anhidrita, o la misma en una primera fase de hidratación. Se ha citado, sin embargo, la presencia de otros sulfatos, en especial la polihalita. Hay que tener presente que, hasta nuestras investigaciones, no se había llevado a cabo estudio difractométrico alguno en la cuenca potásica catalana y si sólo análisis químicos que, en el caso de mezcla de varias especies minerales, pueden inducir a error. Los hechos siguientes nos hacen abundar en tal criterio.

1. En la figura 2 pueden verse los difractogramas correspondientes a la muestras números 70, 71, 72, 82, y 83. Las muestras 70, 71 y 72 fueron recogidas personalmente por nosotros, bajo la indicación del personal

⁽¹⁾ Las investigaciones roentgenográficas y decrepitométricas especiales (14) (15) han puesto de manifiesto que la sal denominada «transformada» (1) se halla constituida por mezclas de halita y silvina (16) sin ninguna característica mineralogénica especial (17).

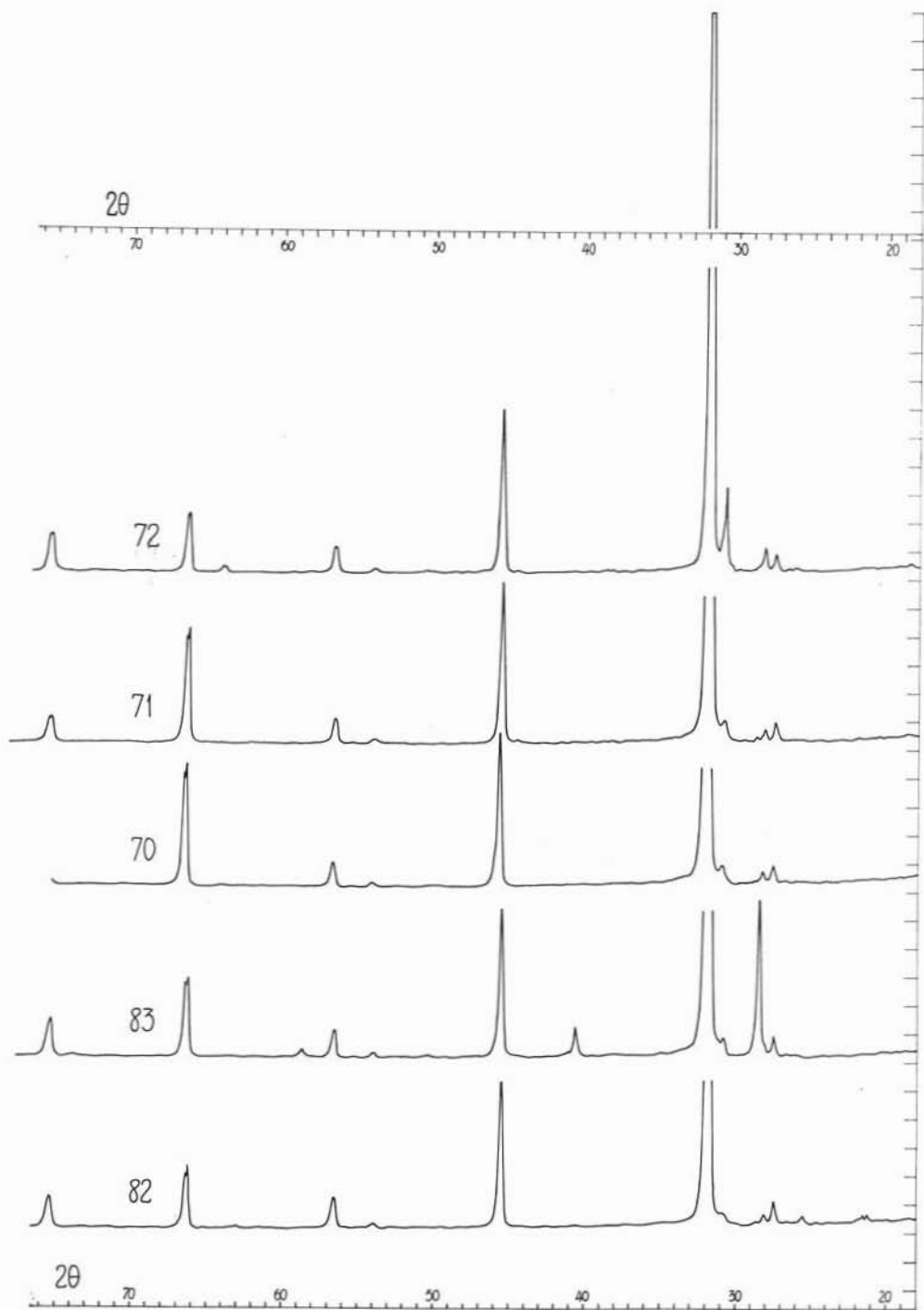


Fig. 2.

técnico subalterno de la explotación, el cual nos informó se trataba de una masa de sulfatos. La muestra 82, procedente de sondeo, nos fue suministrada por la Compañía, con la indicación que se trataba de una mezcla de halita y sulfatos. La muestra 83 procede de un bloque de la colección de sulfatos guardados en Suria.

2. En los citados difractogramas se identifican únicamente las siguientes especies minerales: halita, silvina, anhidrita en una primera fase de hidratación (en todas las muestras) y anhidrita (en la muestra 82).

No negamos que, en alguna muestra aislada, puedan aparecer sulfatos diferentes de la anhidrita, pero no dejarían de ser una mera curiosidad localizada, según ponen de manifiesto los estudios realizados (2).

4. Consideraciones sobre los resultados obtenidos.

Las investigaciones experimentales sobre los equilibrios salinos han puesto de manifiesto que el proceso de evaporación completo de lugar a la formación de las siguientes zonas:

1. Zona normal con yeso-anhidrita.
2. Zona con halita (halita con mezcla de anhidrita).
3. Zona de sales mixtas normales (halita, polihalita, astrakanita, kieserita).
4. Zona con silvina normal (silvina, kainita, langbeinita).
5. Zona con carnalita normal (halita, carnalita).
6. Zona con bischofita normal (bischofita, kainita, kieserita).

Normalmente la serie se para en la zona 5, no llegando la halogénesis a su fin.

Ahora bien, el esquema anterior puede venir profundamente modificado por lo que se denomina metamorfismo de salmuera, producido

(2) Lo mismo cabe decir de otras especies minerales típicas de los yacimientos salinos, como la caliborita, de la cual existe un ejemplar procedente de la cuenca en estudio en el Laboratorio del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Barcelona, el cual fue estudiado bajo la dirección del Prof. Pardillo.

por los intercambios entre las sales disueltas y las partículas arcillosas coloidales. A medida que va aumentando su intensidad produce, sucesivamente, los siguientes cambios en la sucesión normal antes citada (18):

1. Se reduce la potencia de la zona de sulfatos normales.
2. La zona de sulfatos normales desaparece completamente.
3. Se reduce la potencia de la zona de silvina normal con sulfatos.
4. La zona de silvina normal con sulfatos desaparece completamente.
5. Aparece una zona de silvina sin sulfatos, depositada directamente encima de la zona con halita.

Los yacimientos de la cuenca potásica catalana se habían considerado como pertenecientes a un tipo débilmente metamórfico, pero, a la luz de los resultados que hemos obtenido, debemos considerarla como perteneciente al tipo fuertemente metamórfico (caso 5). El posible hallazgo de pequeñas cantidades de sulfatos localizados en algún punto del yacimiento, en nada modificaría las consideraciones anteriores.

*Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Barcelona. Barcelona, España.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) MARÍN A. (1950) - *Minería de la potasa*. Potasas Españolas, S. A., Madrid.
- (2) MONTORIOL-POUS J. (en pub.) - *Técnica seguida en la toma de muestras para la formación de una colección monográfica sobre la cuenca potásica catalana*. Notas y Comuns. Inst. Geol. y Minero de España.
- (3) PARRISH W., HAMACHER E. A. and LOWITZSH K. (1954) - Rev. Tech. Philips, 16, 269.
- (4) POMEY G. (1961) - An Spectr. rayons-X, Coll. de Milan, 1.
- (5) TWYMAN F. (1951) - *Metal Spectroscopy*. Ch. Griffin Co., London.
- (6) SMITH D. M. (Ed.) (1945) - *Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph*. British non-ferrous Metals Res. Ass., London.
- (7) MORITZ H. (1939) - Aluminium, 21, 301.
- (8) WOLBANK F. (1939) - Zeitsch. Metallkunde, 31, 257.
- (9) WOLBANK F. und LUEG G. (1940) - Zeitsch. Metallkunde, 32, 430.
- (10) COLON R. V. und BURGNER J. C. (1944) - J.O.S.A., 34, 99.
- (11) HARRISON G. R. (1939) - *Wavelength Tables*. Massachusetts Inst. of Technology.
- (12) SMITH V. (Ed.) (1964) - ASTM Special Technical Pub., 48 - N2.

-
- (13) BROWN G. (Ed.) (1961) - *The X-Ray identification and Crystal structures of Clay minerals*. Min. Soc., Clay minerals Group.
- (14) MONTORIOL-POUS J. (1967) - Bol. R. Soc. Española Hist. Nat., (G.), 65, 73.
- (15) MONTORIOL-POUS J. et AMIGÓ J. M. (1966) - I.U.C., 7th Int. Conf. and Symposium on crystal growth, abstracts, S 1-23.
- (16) MONTORIOL-POUS J. (1965) - *Estudio roentgenográfico, espectrográfico y decrepitológico de los yacimientos salinos de la cuenca potásica catalana*. Mem. Fund. « Juan March ».
- (17) MONTORIOL-POUS J. y FONT-ALTABA M. - Acta Geol. Hispánica, 2, 4, 95.
- (18) STRAKHOV N. M. (1958) - *Méthodes d'étude des roches sédimentaires* (trad. del ruso). C.N.R.S., Paris.