

## La hidromagnesita de l'Avenc de la Febró (Baix Camp)

A. TRAVERÍA, S. CHINCHÓN i I. QUERALT

Institut Jaume Almera, CSIC. c/ Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona

### RESUM

El «moonmilk» de l'avenc de La Febró és estudiat mitjançant DRX, SEM, ATD-TG, IR i FRX. Aquest «moonmilk» està integrat per hidromagnesita amb uns paràmetres de cel·la i diagrames de DRX que coincideixen amb els establerts per Bariand (1973).

Seguint l'hipòtesi de Thraillkill (1971), la hidromagnesita precipita directament a partir d'una dissolució. Per altra banda la consistència pastosa del «moonmilk» induïx a afirmar que el procés és actiu.

És la primera vegada que es identifica l'esmentada espècie mineral a Catalunya, en cavitats subterrànies.

*Paraules clau:* Hidromagnesita en coves. DRX. SEM. ATD-TG. IR. FRX.

### SUMMARY

The «moonmilk» from La Febró caves is studied through the application of XRD, SEM, DTA-TG, IR and XRF. This «moonmilk» is formed by hydromagnesite with cell parameters and XRD diagrams which coincides with those established by Bariand (1973). All that points to an actually active process of precipitation of hydromagnesite coming from running water. It is for the first time that hydromagnesite occurrence is mentioned in Catalonian caves.

*Keywords:* Moonmilk. Hydromagnesite. DRX. SEM. ATD-TG.

### INTRODUCCIÓ

L'avenc de La Febró, també conegut amb el nom de La Mussara, es troba dins del terme municipal d'aquella població (Fig. 1). La serra de La Mussara està constituïda per materials carbonatats, principalment dolomies, d'edat liàsica (IGME, 1978), els quals han sofert una intensa fracturació de directrius NE-SW que

ha facilitat la formació i desenvolupament de fenòmens càrstics. Aquest és l'origen de l'esquerda on ha estat

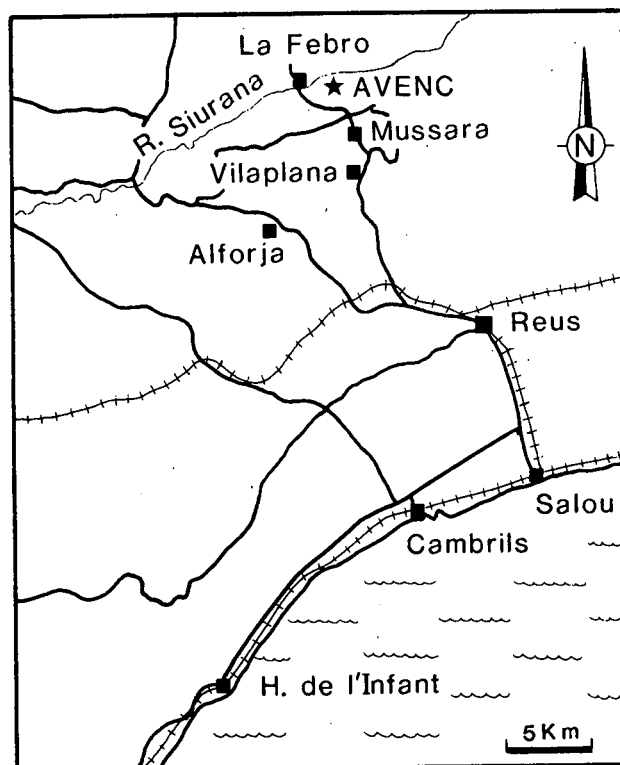


Figura 1.- Situació de l'Avenc.

Figure 1.- Cavern situation.

localitzada la hidromagnesita en una de les coves, les quals estan excavades en el paquet de dolomies taulejades, situades per sota les massives que arriben fins a la superfície.

A l'esquerra (NNE) de l'entrada, ja dins de la «Cova Gran» (Ribé i Borràs, 1980), els sostre està recobert d'una pàtina perfectament visible, per la seva lluisor, tant per la blancor, com per les innombrables gotes d'aigua que inclou, la qual respon a la descripció de Baron *et al.* (1959) quan parlen del «moonmilk» de la Groute de Clamouse.

White (1981) al parlar dels minerals de cova inclou dintre el «moonmilk» les següents espècies mineralògiques: magnesita, huntita, nesquehonita i hidromagnesita.

Cal remarcar la diversitat d'ambients de formació de la hidromagnesita. Així Baron *et al.* (1959) i Thrailkill (1971) identifiquen hidromagnesita en els materials de les coves de Clamouse i Carlsbad respectivament. Dana i Dana (1951) relacionen la hidromagnesita amb processos hidrotermals de baixa temperatura o be en l'alteració de materials basàltics, roques serpentíniques o marbres. Alderman *et al.* (1960) esmenten la presència d'aïtal carbonat, en la mateixa proporció que l'aragonit, en sediments actuals d'estanys litorals d'Australia.

Mata en «Els minerals de Catalunya» (1981), esmenta la hidromagnesita a Gualva, Espinavell i Setcases, relacionada amb skarns.

## MATERIALS I MÈTODES

### Localització i descripció de les mostres

Els punts de recollida de les tres mostres de «moonmilk» estudiades estan assenyalats a la figura 2, corresponent a la Cova Gran.

AV - damunt de la paret-sostre, impregnada de gotes d'aigua, responent a la perfecció a la definició de «moonmilk» que donen Baron *et al.* (1959).

CG-D damunt de dolomia argilosa, color marró, pastosa, però sense gotes d'aigua.

CG-25 eflorència pastosa però sense gotes d'aigua.

### Difracció de raig X

#### Identificació de fases

Per verificar que les mostres de «moonmilk» no havien sofert cap procés de transformació (White, 1981) posterior a la presa de mostres, com a efecte de canvis

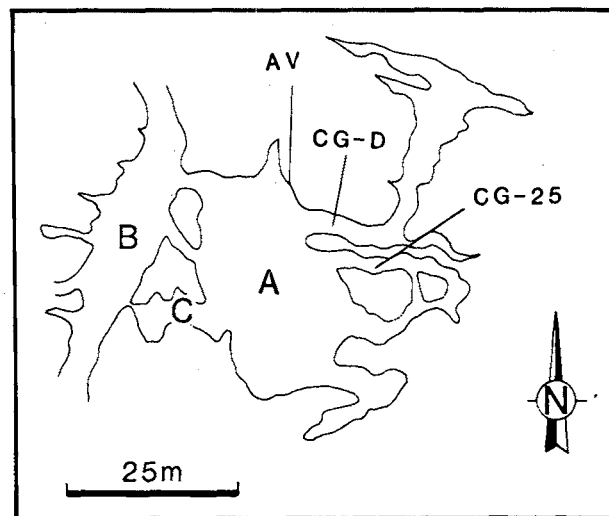


Figura 2.- A, Planta de la Cova Gran; B, Galeria Principal; C, Cova petita. AV, CG-D, CG-25: punts de recollida de les mostres.

Figure 2.- A, Plant of the Big Cave; B, Main Gallery; C, Small Cave. AV, CG-D, CG-25: sample locations.

en l'humiditat i la temperatura, hom va ficar en un pot tapat i amb una certa quantitat d'aigua desionitzada, per aconseguir una atmosfera saturada, una mostra de «moonmilk» convenientment aïllada del líquid. El conjunt fou introduït en una nevera (~ 6° C) durant 12 dies, podent comprovar que els diagrames de DRX obtinguts abans i després del període de refrigeració no presenten cap diferència.

Hom ha treballat amb un equip Siemens D500 provist de monocromador de grafit per la radiació  $\text{Cu}\alpha\text{K}$

Els diagrames de DRX obtinguts amb les mostres de «moonmilk» encaixen perfectament amb la fitxa 25-513 de la Joint Committee on P.D.S. corresponent a la hidromagnesita. Cal fer esment que així com els exemplars CG-D i CG-25 només presenten línies de l'espècie mineralògica esmentada, al del AV s'hi identifiquen a més, alguns pics de la dolomita provinent del substrat.

#### Afinament de paràmetres

Hom ha treballat amb l'equip Siemens D500 ja esmentat, a velocitat 1/4°/min, emprant  $\text{CaF}_2$  com a patró intern i donant com a valors reticulars el promig dels tres espectres obtinguts, una vegada corregits respecte la fluorita. El programa Appleman aplicat per l'afinament per mínims quadrats ja ve incorporat al «software» Difrác 11 del conjunt.

Per l'afinament es prengué com a referència la fitxa JCPD 25-513 que correspon a una mostra de Soghan



Figura 3.- Aglomerats irregulars de cristalls de hidromagnesita en l'exemplar CG-25 (barres 10 $\mu$ m.).

Figure 3.- Irregular agglomerates of hydromagnesite crystals in sample CG-25 (bars 10 $\mu$ m.).

(Bariand *et al.* 1973), obtenint per la hidromagnesita estudiada els valors de la Taula Ia, mentre a la Ib hom presenta els ja referits, considerant que correspon al sistema monoclínic P2<sub>1</sub>/c on és pot observar el bon

TAULA I.- Paràmetres de cel·la de la hidromagnesita. a) Valors obtinguts prenent com a referència la fitxa JCPDS 25-513; b) paràmetres que corresponen al sistema monoclínic P 2<sub>1</sub>/c.

TABLE I.- Cell parameters of the hydromagnesite. a) Values referred to the JCPDS 25-513; b) parameters corresponding to the monoclinic system P 2<sub>1</sub>/c.

a		b	
a <sub>0</sub> =	10,10 Å	a <sub>0</sub> =	10,11 Å
b <sub>0</sub> =	8,95 Å	b <sub>0</sub> =	8,94 Å
c <sub>0</sub> =	8,38 Å	c <sub>0</sub> =	8,38 Å
$\beta$ =	114° 28'	$\beta$ =	114° 35'

acord que hi ha entre els dos grups de valors. Al contrari, el programa d'afinament no convergeix si hom l'aplica als valors de la fitxa JCPDS 8-179 (Murdoch, 1954).



Figura 4.- Cristalls de hidromagnesita de la mostra CG-25 amb hàbit laminar (barres 10 $\mu$ m.).

Figure 4.- Hydromagnesite crystals of CG-25 sample with lamellar habit (bars 10 $\mu$ m.).

#### Microscòpia electrònica de rastreig

Les figures 3 i 4 corresponen a l'exemplar CG-25. A la primera es poden veure agregats de diminuts cristalls de hidromagnesita, a la segona, amb un augment de 1250, es pot apreciar llur hàbit gairebé laminar, caràcter que la diferencia clarament de la de Soghan (Bariand 1973) amb hàbit acicular i agregats amb tendència a fibrós-radiat.



Figura 5.- Agregats en «troca de llana» de cristalls de hidromagnesita de la mostra CG-D (barres 10 $\mu$ m.).

Figure 5.- Aggregated hydromagnesite crystals in «wool-hank» form of sample CG-D (bars 10 $\mu$ m.).

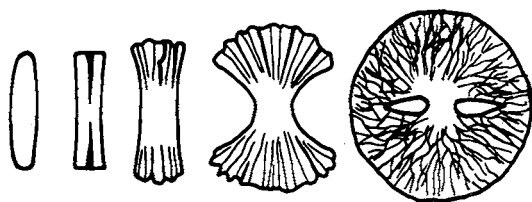


Figura 6.- Estadis succesius d'un creixement per fesa.

Figure 6.- Successive stages of splitted crystalline growth.

A la figura 5 apareixen els cristalls de carbonat de la mostra CG-5 agrupats en «troca de llana»; estructures formades per creixement fes (splitgrowth), les causes del qual en general no estan ben determinades, però si que està ben determinat el mecanisme, explicat a la figura 6, on s'observen els diferents estadis de creixement. A la figura 7 apareix l'esquema d'un cristall de quars que ha crescut segons aquest procés.

#### Anàlisi tèrmica diferencial i termogravimetria

L'anàlisi tèrmica diferencial aplicada al «moonmilk» (Fig. 8) posa en evidència quatre fenòmens endotèrmics que es corresponen amb altres tantes pèrdues de pes registrades en el TG i a més d'una transició exotèrmica relacionada amb una reorganització estructural. Hom ha fet la corresponent comprovació dels productes obtinguts mitjançant DRX.

El primer endotèrmic ( $T_p = 300^\circ\text{C}$ ) és degut a la pèrdua d'aigua de cristal·lització i grups OH (16%) amb formació de carbonat de magnesi deshidratat que coexisteix amb la dolomita original. El segon i tercer endotèrmics,  $T_p = 415^\circ\text{C}$  i zona de  $505\text{-}520^\circ\text{C}$  respectivament, corresponen a la dissociació del carbonat en dues etapes (25% i 11% de pèrdua en pes respectivament) i entremig dels dos un fort exotèrmic ( $T_p = 500^\circ\text{C}$ ) produït per la transformació estructural de l'òxid de magnesi en periclasi cúbica. Aquest conjunt de transformacions encaixen perfectament amb els descrits en la bibliografia (Beck, 1950; Raade, 1970).

En darrer terme queda l'endotèrmic  $T_p = 785^\circ\text{C}$  que correspon a la descomposició de la dolomita present en el «moonmilk» (6% de pèrdua en pes). El difractograma corresponent a aquesta transformació, indica la presència tant sols de periclasi i calç.

#### Espectre infraroig

Hom pot distingir dues regions dintre l'espectre IR convencional dels carbonats de magnesi hidratats, la

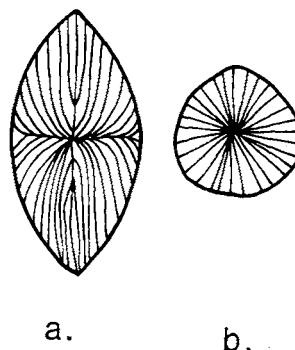


Figura 7.- Esquema de l'estructura de cristalls de quars fesos. a, Secció paral·lela a (0001); b, Secció perpendicular a (0001).

Figure 7.- Scheme of the structure of splitted quartz crystals. a, Parallel section to (0001); b, Perpendicular section to (0001).

que compren l'infraroig proper amb bandes d'absorció característiques dels modes vibracionals dels grups hidroxil i la regió central amb bandes pròpies de l'anió carbonat. Ambdues es presenten a la Fig. 9 obtingudes a partir del «moonmilk» objecte d'estudi.

En la primera regió és molt característic de la hidromagnesita el triplet a  $3660$ ,  $3525$  i  $3460\text{ cm}^{-1}$ , el qual es interpretat per White (1971) pel diferent grau de participació dels grups hidroxil a la configuració estructural. Són molt típiques també, les bandes duplicades per els modes vibracionals simètrics a  $1100$  i  $1130\text{ cm}^{-1}$ , així com per els de deformació no coplanària a  $890$  i  $850\text{ cm}^{-1}$ , recopilats per Farmer (1974).

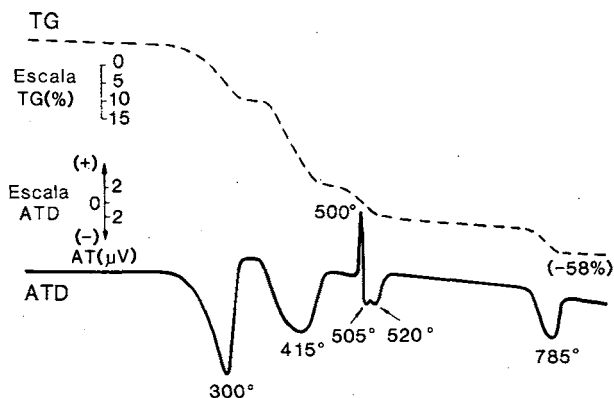


Figura 8.- ATD-TG del moonmilk.

Figure 8.- DTA-TG of moonmilk.

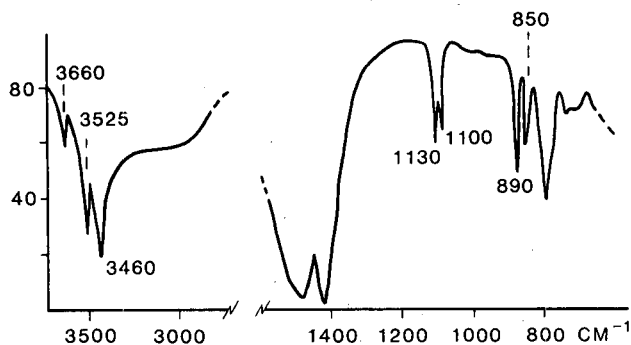


Figura 9.- Espectre IR de les dues regions característiques de la hidromagnesita.

Figure 9.- IR spectrum of the two characteristic regions of hydromagnesite.

### Composició química

La composició elemental quantitativa de la hidromagnesita fou obtinguda mitjançant un equip de fluorescència de RX Rigaku S/MAX pel mètode dels standards externs. Hom obtingué les corresponents calibracions amb patrons procedents de B.C.S., N.B.S. i I.G.B. Les determinacions complementàries de  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  foren aconseguïdes a partir de l'anàlisi termogravimètrica. Hom efectuà les determinacions sobre exemplars en els quals la hidromagnesita estava impurificada per dolomita, una vegada comprovada l'existència d'ambdues fases per mitjà de la DRX.

El resultat analític total de la mostra es presenta a la columna *a* de la Taula II. La columna *b* només inclou la fracció de la hidromagnesita, tant bon punt descomptades les impureses, amb els percentatges de  $\text{MgO}$  i  $\text{CO}_2$  amb el supòsit que tot el  $\text{CaO}$  present està incorporat en la dolomita. Hom pot comprovar que els resultats d'aquesta columna són sensiblement concordanants amb els de la composició teòrica de la hidromagnesita (Dana i Dana, 1951) de la columna *d*. Nogensmenys, els percentatges molars calculats de la columna *c* a partir dels valors de *b*, presenten una excel·lent coincidència amb els valors establerts definitivament per Fenoglio (1936) de la hidromagnesita  $5\text{MgO}\cdot 4\text{CO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### DISCUSSIÓ I CONCLUSIONS

Cal classificar el «moonmilk» estudiat com a hidromagnesita; els resultats obtinguts tant per ATD, com

TAULA II.- Composició elemental quantitativa de la hidromagnesita. a) Anàlisi química total corresponent a hidromagnesita més dolomita; b) Percentatges calculats de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  que integren la hidromagnesita; c) Relacions molars de  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ ; d) Composició teòrica de la hidromagnesita.

TABLE II.- Quantitative elemental composition of hydromagnesite. a) Bulk chemical analysis of hydromagnesite plus dolomite; b) Calculated percentages of  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in the hydromagnesite; c) Molar ratio of  $\text{MgO}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ; d) theoretical composition of the hydromagnesite.

	a	b	c	d
$\text{MgO}$	37,78	42,5	5	43,1
$\text{CaO}$	3,20	—	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,04	—	—	—
$\text{SiO}_2$	0,90	—	—	—
$\text{CO}_2$	42,00	38,3	4,1	37,6
$\text{H}_2\text{O}$	16,00	19,2	5,05	19,3
Total	99,95	100,0		100,0

per IR, i la composició química ho confirmen. Nogensmenys el diagrama de DRX que encaixa perfectament i presenta un ajust excel·lent dels paràmetres de la cel·la, amb els de la fitxa JCPDS 25-513. Aquest fet és remarcable atenent a la variabilitat dels entorns on es troba. En el cas de la hidromagnesita de Soghan (fitxa JCPDS 25-513) segons Bariand *et al.* (1973) està reomplint esquerdes de roques ultrabàsiques, en el nostre cas està relacionada amb materials dolomítics sedimentaris.

La hidromagnesita que esmenta Mata (1981), sempre està relacionada amb skarns i es troba en quantitats molt migrades, gairebé en forma d'indícis; per tant aquesta és la primera cita del carbonat en coves catalanes i en quantitats relativament abundants.

Quan a la deposició de la hidromagnesita, sembla adequat aplicar l'hipòtesi de Thrailkill (1971) en el sentit de que si el «moonmilk» està integrat per una sola espècie mineral, vol dir que no és un producte d'alteració d'un precursor, sino que precipita directament a partir d'una dissolució. Efectivament aquest és el cas, ja que l'espècie referida es presenta sola respecte els altres carbonats de la família, exceptuant la dolomita que integra el substrat. Considerant que es tracta d'una massa més o menys pastosa, segons la quantitat d'aigua que l'assaona, sembla raonable pensar que el procés de deposició actualment és encara actiu.

### Reconeixements

Agraïm al Dr. Castañer la col·laboració en l'apartat referent al IR.

Cal esmentar el treball portat a terme pel becari de la CIRIT J.J. Elvira especialment per la preparació de mostres i la identificació dels espectres de DRX.

Cal esmentar igualment la col·laboració de M. Marsal del Dpnt. de Metal·lúrgia de la ETSEI de la UPB en l'obtenció de les fotografies SEM.

### BIBLIOGRAFIA

- ALDERMAN, A.R. y VAN DER BORCH, C.C., 1960: Occurrence of Hydromagnesite in Sediments in South Australia. *Nature* 188, (10): 931.
- BARIAND, P. *et al.*, 1973: Hydromagnesite from Soghan, Iran. *Miner. Record*, 4: 18-20.
- BARON, G. *et al.* 1959: Etude du Mondmilch de la grotte de la Clamouse et de quelques carbonats et hydrocarbonats alcalinoterreux. *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.* LXXXII: 150 - 158.
- BECK, C.W., 1950: Differential thermal analysis curves of carbonate minerals. *Am. Min.*, 35: 985-1013.
- DANA, J.D., DANA E.S., 1951: *The systems of mineralogy*. Vol. II, ed. John Wiley & Sons Inc., New York - Chichester - Brisbane - Toronto.
- FARMER, V.C., 1974: The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society*, Monograph 4, ed. V.C. Farmer, London.
- FENOGLIO, M., 1936: Riserche sull'idromagnesite. *Period. Mineral.* 7: 257-284.
- GRIGORIEV, D.P., 1965: *Ontogeny of minerals*. Translation ed. Y. Brenner BSc Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- IGME, 1978: Mapa geológico de España, Escala 1:50.000, 2ª serie, 445: Cornudella, Madrid, serv. Publ. Ministerio Industria, 1 mapa pleg.
- MATA PERELLO, J.M., 1981: Els minerals de Catalunya. *Tesis doctoral*, Univ. Barcelona.
- MURDOCH, J., 1954: Unit cell of hydromagnesite. *Am. Min.*, 39: 24-29.
- RAADE, G., 1970: Dypingite, a new hydrous basic carbonate of magnesium, from Norway. *Am. Min.*, 55: 1457-1466.
- RIBE, G., BORRAS, J., 1980: Avençs i coves de La Febró (complex). *Sota Terra*, 1: 41-53, Club Muntanyec Barcelonès - Societat de Ciències Naturals.
- THRAILKILL, J., 1971: Carbonate deposition in Carlsbad caverns. *J. Geol.*, 79: 683-695.
- WHITE, W.B., 1971: Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals. *Am. Min.*, 56: 46-53.
- WHITE, W.B., 1981: Cave minerals. in K. Frye ed., *Encyclopedia of Mineralogy*, 62-66, Stroudsburg, Pennsylvania, Hutchinson Ross Publishing Company.

Rebut, abril 1987