

Epidota rica en manganès del túnel del Pigot, Arbúcies, la Selva, Girona, Catalunya

Jesús FRANQUESA BAUCELLS

Grup Mineralògic Català
Vic, Barcelona, Espanya
vicfranquesa@gmail.com

Adolf CORTEL ORTUÑO

Grup Mineralògic Català
Olesa de Montserrat, Barcelona, Espanya
adolfo.cortel@gmail.com

José Luis GARRIDO RUFASTE

Grup Mineralògic Català
Barcelona, Espanya
tio2jl@gmail.com

Joan ROSELL RIBA

Grup Mineralògic Català
El Prat de Llobregat, Barcelona, Espanya
info@rosellminerals.com

RESUM

En l'article es descriu l'anàlisi d'un silicat trobat en les obres de perforació del túnel del Pigot, prop d'Espinelves però en terme d'Arbúcies, la Selva, Girona, Catalunya, Espanya.

Les anàlisis preliminars amb el microscopi petrogràfic, LIBS i Raman van indicar que es tractava d'una epidota rica en manganès, que podia ser piemontita. Als cristalls hi ha bandes vermelloses que presenten l'intens pleocroisme característic d'aquesta darrera espècie, però les anàlisis amb EDS indiquen que no es tracta de piemontita sinó d'epidota rica en manganès.

PARAULES CLAU

Túnel del Pigot; Arbúcies; epidota; piemontita.

ABSTRACT

This article describes the analysis of a silicate found in the drilling works of the Pigot tunnel, near Espinelves in the area of Arbúcies, la Selva, Girona, Catalonia, Spain.

Preliminary analysis using petrographic microscopy, LIBS and Raman indicated that it was a manganese-rich epidote, which could be piemontite. The crystals have reddish bands that show the intense pleochroism characteristic of the latter species, but EDS analysis indicate that it is not piemontite but manganese-rich epidote instead.

KEYWORDS

Pigot Tunnel; Arbúcies; epidote; piemontite.

FRANQUESA BAUCELLS, Jesús; CORTEL ORTUÑO, Adolf; GARRIDO RUFASTE, José Luis; ROSELL RIBA, Joan (2023): «Epidota rica en manganès del túnel del Pigot, Arbúcies, la Selva, Girona, Catalunya» (2023). *Mineralogistes de Catalunya*, vol. 15, núm. 1 (2023-1), pp. 61-66.

INTRODUCCIÓ

Entre els materials extrets en les obres de perforació del túnel del Pigot, a l'eix transversal (C25), al municipi d'Arbúcies però prop d'Espinelves, Francesc Bercons, a la meitat de la dècada dels anys 90 del segle passat, va trobar mostres de quars ben cristal·litzat acompanyat d'epidota (de color verd), microclina, albïta, hematites i granats. Sobre els cristalls de quars i microclina també hi va aparèixer un mineral de color vermell marronós, amb un aspecte que suggeria que podia ser piemontita (FIGURA 1). L'estudi d'aquest mineral, que es descriu a continuació, ha indicat que es tracta d'una epidota en zones, amb bandes riques en Mn i bandes amb molt poc o sense Mn.

Tradicionalment, les espècies minerals del grup epidota s'han diferenciat a partir de les seves propie-

tats òptiques; així, la diferenciació entre l'epidota i la clinozoisita, tots dos minerals monocònics, s'ha fet a partir del signe òptic, que és negatiu en el primer mineral i positiu en el segon. Es va designar com a piemontita un mineral caracteritzat per un pleocroisme intens vermell-groc, associat al Mn^{3+} (Nesse, 1991). Aquest criteri per a diferenciar la piemontita es va revelar insuficient, ja que es va comprovar que n'hi havia prou amb un petit contingut en Mn per a observar un pleocroisme intens. Per aquesta raó, quan es va crear un subcomitè per a clarificar les qüestions relacionades amb la nomenclatura dins del grup epidota (Armbruster et al., 2006), es va recomanar que en la diferenciació d'espècies d'aquest grup, les propietats òptiques s'havien de complementar amb anàlisis que permetessin deduir l'espècie mineral en funció dels llocs de l'estructura que ocupen els diferents cations presents en la seva composició.



Figura 1. Cristalls d'epidota rica en manganès, sobre quars i microclina, del Túnel del Pigot, Arbúcies. Mida peça: 5,5 x 4,5 cm. Foto: Joan Rosell; col·lecció: Jesús Franquesa.

PROPIETATS ÒPTIQUES I ANÀLISIS PRELIMINARS

Propietats òptiques

Discutirem, en primer lloc, les propietats òptiques del mineral.

Com es veu a la FIGURA 2, els cristalls del mineral tenen hàbit prismàtic amb un color vermell marronós que, a ull nu, suggereix la presència d'òxids de ferro. Amb l'estereomicroscopi es comprova que no és així: els cristalls no són uniformes, el seu color és groguenc marronós amb petites bandes de color vermellós orientades preferentment en direcció perpendicular a l'eix d'elongació dels cristalls.

En el microscopi petrogràfic es comprova que aques-

Figura 2. Detall dels cristalls, on es veu que el color no és uniforme. C.V.: 4 mm. Foto: Joan Rosell; col·lecció: Jesús Franquesa.



tes bandes (FIGURA 3) són fortament pleocroïques: sense analitzador, el color canvia de vermell a groc marronós amb la rotació de la platina (FIGURA 4). Aquestes bandes vermelles no són prou grans per a permetre la mesura d'altres propietats òptiques. En les zones de color groguenc, que són majoritàries als cristalls, s'han pogut trobar algunes figures d'interferència biàxiques corresponents a un eix òptic descentrat amb signe òptic negatiu, propi de l'epidota. L'índex de refracció d'aquests fragments ha resultat ser proper a 1,74, que és força alt per a un silicat. Totes aquestes propietats, en especial l'índex de refracció tan alt i el signe òptic, han suggerit que els cristalls són majoritàriament epidota amb zones, les bandes vermelloses, que podrien ser de piemontita (Nesse, 1991).

Anàlisi Raman i LIBS

L'espectre Raman, molt dèbil i amb pocs senyals, va resultar ser compatible amb el de la sèrie epidota-clinozoisita.

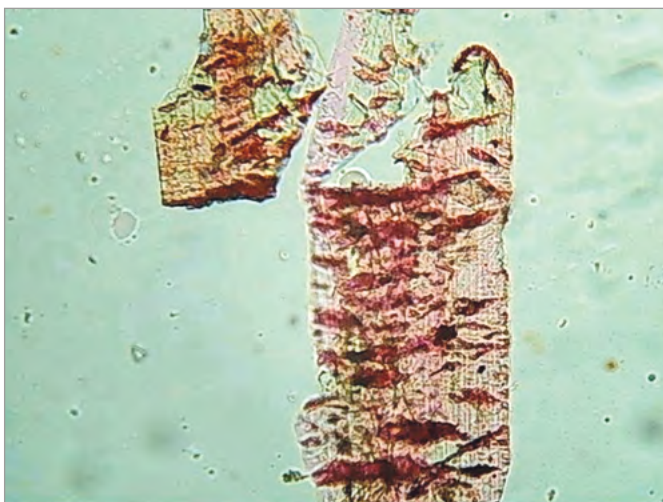
Amb LIBS (espectroscòpia de plasma induït per làser) es va comprovar la presència de Si, Ca, Al i Fe, composició compatible amb la d'una epidota, però no s'hi va observar Mn, sigui perquè els dispers del làser no van encertar les petites franges o perquè la seva concentració era massa baixa.

A més, l'anàlisi amb LIBS dels granats que es troben en aquestes mostres va indicar que contenen Mn i Fe (el Mn és majoritari), i no es van detectar ni Ca ni Mg, per tant, es tracta de membres de la sèrie spessartina-almantina.

ESTRUCTURA I COMPOSICIÓ DEL MINERAL

Es va fer servir l'espectroscòpia SEM-EDS per a intentar determinar quina era la composició química de les franges vermelles. Els resultats de les anàlisis de

Figura 3. Zonació amb bandes vermelloses als cristalls de l'epidota-piemontita del túnel del Pigot. Font: Adolf Cortel.



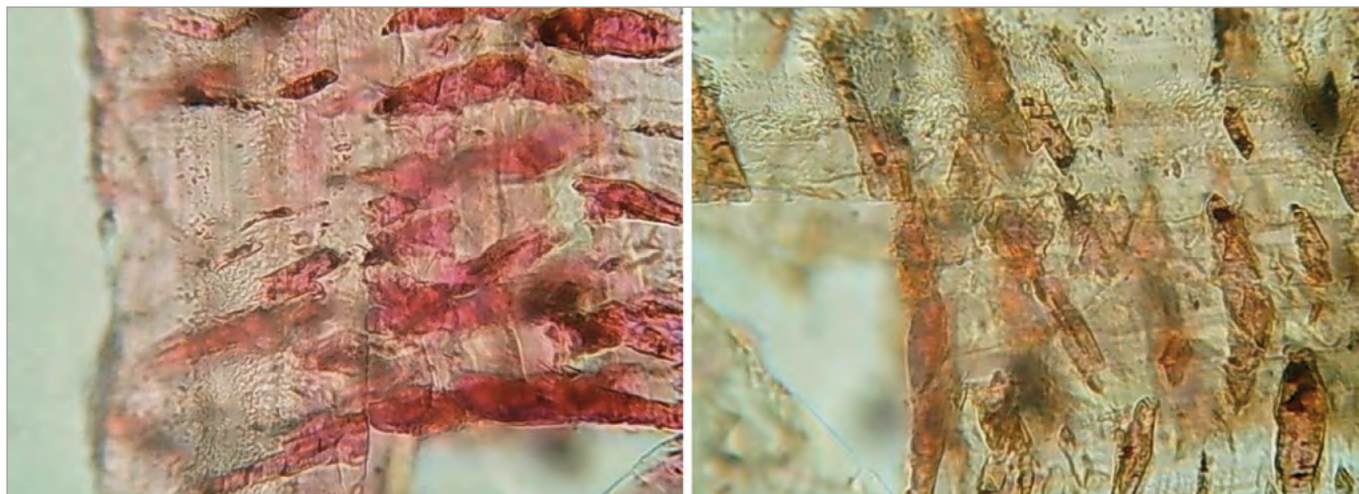


Figura 4. Pleocroisme intens de les bandes dels cristalls quan es giren 90° en la platina del microscopi petrogràfic sense analitzador. Font: Adolf Cortel.

quatre punts diferents es mostren a la FIGURA 5. Per a poder comparar, s'han inclòs les composicions de referència d'una epidota, una clinozoisita i una piemontita. En tots els casos, el total d'àtoms per fórmula unitària s'ha igualat a 8, que és el total de cations segons la fórmula general del grup epidota: $A^{2+}_2M^{3+}_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, on A = posicions ocupades per cations grans divalents i M = posicions ocupades per cations mitjans trivalents, com veurem més endavant. Tenim $2A + 3M + 3Si = 8$.

Cal indicar que, degut a les característiques de la tècnica EDS com a mètode d'anàlisi, la composició indicada a la FIGURA 5 s'ha de considerar com aproximada, tot i expressar els resultats amb dos decimals (per compatibilitat amb les dades que es donen en les composicions de referència). Si es volgués una composició més exacte s'hauria d'emprar la microsonda electrònica.

També cal dir que, a grans trets, el que a Ambruster et al. (2006) era el grup epidota ara és el supergrup epidota, i el que allà era el subgrup clinozoisita, ara és el grup epidota, en aplicació de l'estandarització de les jerarquies dels grups aprovada per la CNMNC-IMA (Mills et al., 2009). En aquest article, quan parlem de grup, ens referim a l'actual grup epidota (antic subgrup clinozoisita).

Estructura de les espècies del grup epidota

Per a poder definir si la composició dels punts analitzats és coherent amb piemontita hem de considerar, abans que res, l'estructura de les espècies minerals del grup epidota i les posicions que ocupen els cations. Aquestes posicions depenen de dos paràmetres: la càrrega (la valència més el signe de càrrega, que als cations és positiu) i la grandària (en funció del radi iònic).

Figura 5. Resultats de les anàlisis EDS en quatre punts (P1 a P4) i comparació amb unes anàlisis de referència d'epidota, clinozoisita i piemontita. Taula: José Luis Garrido; fonts: Joan Rosell (mostra del túnel del Pigot) i Ambruster et al., 2006 (mostres de referència).

Elements	Àtoms per fórmula unitària							
	Mostra del túnel del Pigot					Mostres de referència		
	P1	P2	P3	P4	Promig	Epidota ¹⁾	Clinozoisita ²⁾	Piemontita ³⁾
Ca	1,62	1,85	1,98	1,74	1,80	2,02	1,97	1,94
Mn	0,41	0,38	0,46	0,38	0,41	0	0	0,93
Fe	0,41	0,72	0,58	0,54	0,56	0,91	0,12	0,52
Al	2,34	1,97	2,12	2,29	2,18	2,13	2,94	1,45
Si	3,21	3,08	2,86	3,05	3,05	2,94	2,97	3,16
Total	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00

1) Le Bourg d'Oisans, França / 2) Sri Lanka / 3) Saint-Marcel, Itàlia

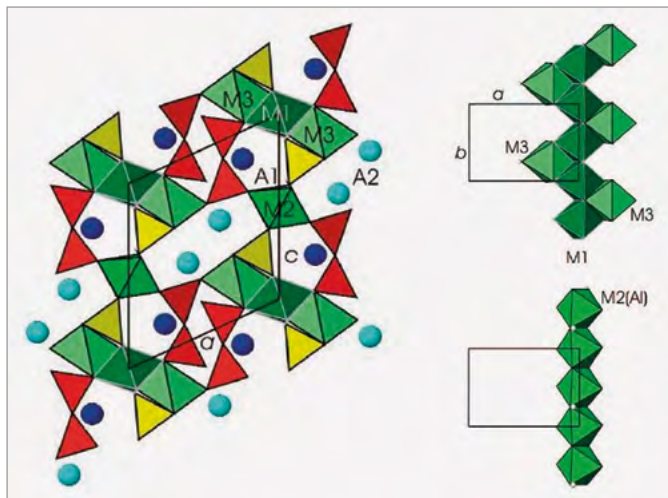


Figura 6. Posicions de tipus A i M que ocupen els cations en l'estructura de la clinozoisita. Font: Armbruster *et al.*, 2006.

A la fórmula general del grup epidota hem vist que hi ha dos tipus de lloc, A y M, que es corresponen amb diferents posicions en l'estructura, en funció de la càrrega y de la grandària dels cations presents. A la FIGURA 6 es poden observar aquestes posicions:

- Lloc A en la fórmula: dues posicions possibles, indicades com A1 i A2, que poden ocupar cations de càrrega 2+ i de grandària relativament gran; normalment Ca^{2+} , però on també s'hi poden trobar Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} o, més rarament, Fe^{2+} , entre altres cations.
- Lloc M en la fórmula: tres posicions possibles, indicades com M1, M2 i M3 (amb coordinació octaèdrica, formant cadenes de poliedres), que poden ocupar cations de càrrega 3+ i de grandària mitjana; Al^{3+} és el preferent a la posició M2, d'una mica menys grandària, mentre que Fe^{3+} i Mn^{3+} ho són a la posició M3.

Figura 7. Taula amb les espècies actualment aprovades del grup epidota, en funció dels cations que ocupen les posicions A1, A2, M1, M2 i M3 de l'estructura. Taula: José Luis Garrido; font: web mindat.org i Armbruster *et al.*, 2006.

Espècies	Lloc A^{2+}		Lloc M^{3+}		
	A1	A2	M1	M2	M3
Clinozoisita	Ca	Ca	Al	Al	Al
Epidota	Ca	Ca	Al	Al	Fe^{3+}
Epidota-(Sr)	Ca	Sr	Al	Al	Fe^{3+}
Hancockita	Ca	Pb	Al	Al	Fe^{3+}
Mukhinita	Ca	Ca	Al	Al	V^{3+}
Niigataïta	Ca	Sr	Al	Al	Al
Piemontita	Ca	Ca	Al	Al	Mn^{3+}
Piemontita-(Pb)	Ca	Pb	Al	Al	Mn^{3+}
Piemontita-(Sr)	Ca	Sr	Al	Al	Mn^{3+}
Tweddillita	Ca	Sr	Mn^{3+}	Al	Mn^{3+}

Diferenciació d'espècies

En el cas que ens ocupa, entre tots els membres del grup epidota (FIGURA 7), donat que no hi ha ni Sr, ni Pb ni V, ens centrarem en l'epidota, la clinozoisita i la piemontita. Totes tres espècies tenen Ca^{2+} predominant a les posicions A1 i A2 (del lloc A en la fórmula) i Al^{3+} predominant a les posicions M1 i M2 (del lloc M en la fórmula). Per tant, es el catió trivalent predominant a la posició M3 el que determina de quina d'aquestes tres espècies es tracta: en la clinozoisita el predominant a M3 és Al^{3+} , en la epidota és el Fe^{3+} i en la piemontita és el Mn^{3+} .

És important assenyalar que les tres espècies en qüestió formen dues sèries (solucions sòlides) donades per les possibles substitucions totals entre els cations Al^{3+} , Fe^{3+} i Mn^{3+} (quan la grandària ho permet) en dita posició M3: la sèrie clinozoisita-epidota (substitució $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) i la sèrie epidota-piemontita (substitució $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$). Fins ara no s'ha pogut demostrar també l'existència de la sèrie clinozoisita-piemontita: la diferència de grandària entre Al^{3+} i Mn^{3+} fa que, en aquesta estructura, sigui menys probable la substitució total entre ambdós cations.

Hipòtesi sobre la composició

Tenint en compte que, com hem dit, les anàlisis fetes amb EDS només donen valors aproximats, s'ha de considerar que tant el Fe com el Mn poden estar presents com a cations divalents i trivalents, mentre que l'Al només pot ser trivalent. Aquestes anàlisis només revelen el contingut com a elements (en % atòmics) però no com a cations. Per tant, en el que segueix, hem hagut de fer algunes suposicions sobre les proporcions atòmiques de Fe^{2+} o Fe^{3+} i de Mn^{2+} o Mn^{3+} , que només es podran confirmar si s'arriba a determinar el seu contingut com a cations.

Així, podem dir que (FIGURA 8):

- 1) Hi ha un petit dèficit de Ca: 1,80 àtoms per fórmula unitària (apfu) de Ca^{2+} en lloc de 2,00, i

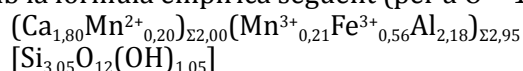
Figura 8. Hipotètica ocupació dels llocs A i M (àtoms per fórmula unitària) d'acord amb les anàlisis de les mostres del túnel del Pigot. El catió predominant a la posició M3 (en aquest cas, Fe^{3+}) determina l'espècie en qüestió (en aquest cas, epidota). Taula: José Luis Garrido; font: Adolf Cortel.

Cations	Lloc A^{2+}		Lloc M^{3+}			Total
	A1	A2	M1	M2	M3	
Ca^{2+}	1,00	0,80				1,80
Mn^{2+}		0,20				0,41
Mn^{3+}					0,21	
Fe^{3+}					0,56	0,56
Al^{3+}			1,00	1,00	0,18	2,18
Total	1,00	1,00	1,00	1,00	0,95	4,95
	2,00		2,95			

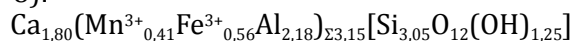
això deixa 0,20 apfu lliures al lloc A. Dels altres cations possibles, el Mn²⁺ té preferència en ocupar la posició A1; així que suposarem que dels 0,41 apfu de Mn, 0,20 apfu, com a Mn²⁺, ocupen la vacant del Ca²⁺ en aquesta posició A1. La resta del Mn (0,21 apfu), com a Mn³⁺, ocupa, com veurem, la posició M3.

- 2) Com que el Mn²⁺ té prioritat en ocupar les vacants del Ca²⁺ a la posició A1, suposem que tot el Fe present és Fe³⁺ (0,56 apfu), que ocupa la posició M3, que és la preferent per a aquest catió.
- 3) Hi ha un petit excés d'Al (2,18 apfu), com a catió Al³⁺. Donat que sabem que tant el Fe³⁺ com el Mn³⁺ ocupen preferentment la posició M3, podem suposar que l'Al³⁺ ocupa totalment les posicions M1 (1,00 apfu) i M2 (1,00 apfu), mentre que la resta (0,18 apfu) ocupa la posició M3.
- 4) El total ocupat en la posició M3 és: 0,18 apfu d'Al³⁺, 0,21 apfu de Mn³⁺ i 0,56 apfu de Fe³⁺. Així doncs, l'ocupació total en aquesta posició és de 0,95 apfu (una mica per sota del 1,00 teòric); però el més important és veure el repartiment d'aquests 0,95 apfu pel que fa al Mn³⁺: tenim que Fe³⁺>Mn³⁺>Al³⁺, per tant, el catió predominant en la posició M3 és el Fe³⁺.

El darrer d'aquest quatre punts és el fonamental per a poder afirmar que, pel que fa a la composició, no es tracta de piemontita sinó d'epidota rica en Mn, amb la fórmula empírica següent (per a O = 12):



De fet, encara que tot el Mn fos Mn³⁺, seguiríem tenint més Fe³⁺ en la posició M3: Mn³⁺ = 0,41 apfu i Fe³⁺ = 0,56 apfu, amb la fórmula empírica següent (per a O = 8):

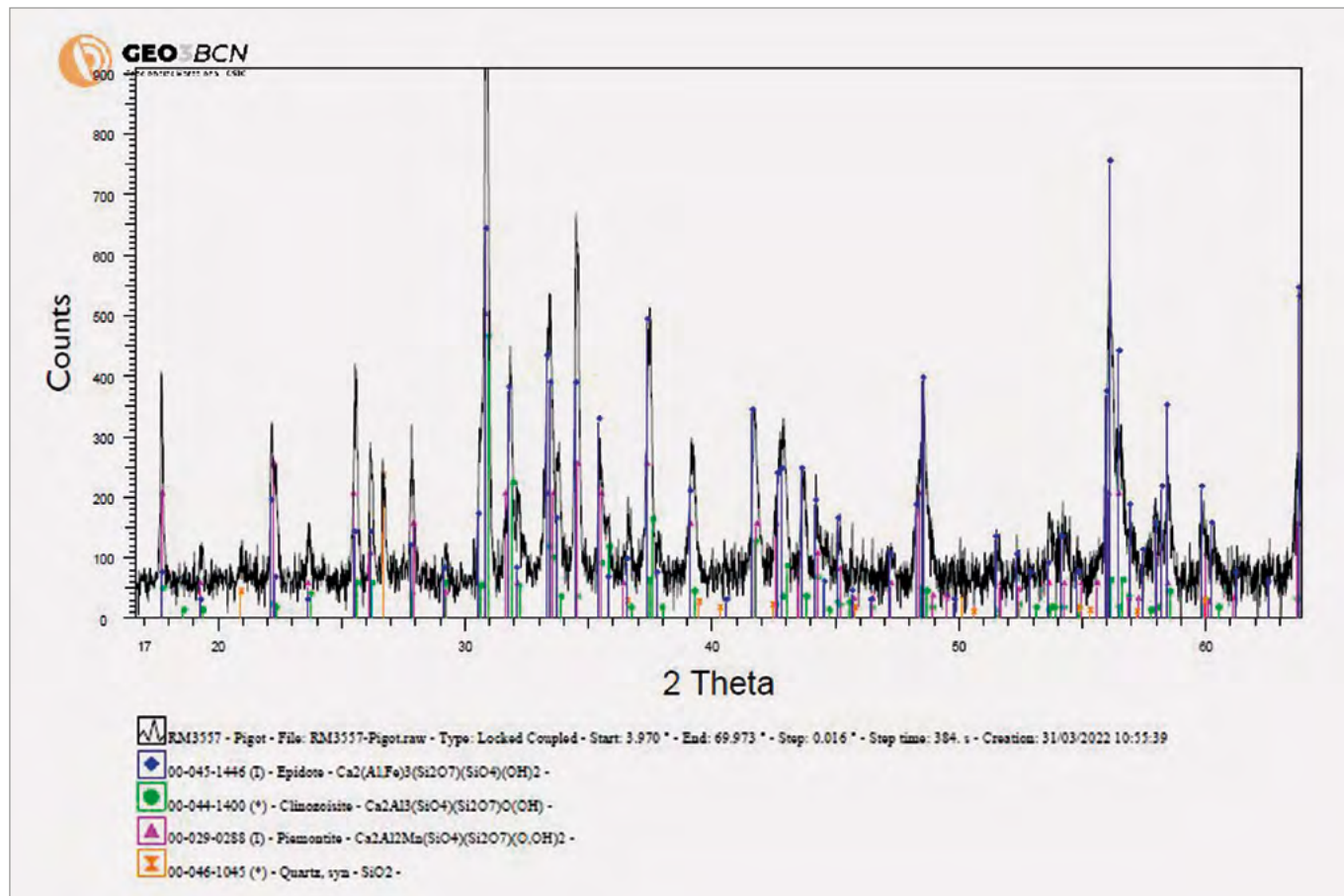


Veient la taula de la FIGURA 5, només al punt 1 trobem igualtat entre el Fe i el Mn. D'altra banda, el promig de Mn no arriba a ser ni la meitat (0,41 apfu) respecte a la mostra de referència de piemontita (0,93 apfu).

ANÀLISI AMB DIFRACCIÓ DE RAIGS X (DRX)

Pel que fa a l'anàlisi de la mostra amb DRX cal dir que, com es pot veure a la FIGURA 9, els espectres de l'epidota, la clinozoisita i la piemontita són molt semblants. Per tant, amb aquesta tècnica es fa difícil poder discriminar una possible zonació de piemontita en l'epidota. En qualsevol cas, el refinament per a

Figura 9. Espectre de DRX dels cristalls del túnel del Pigot. Els espectres d'epidota, clinozoisita i piemontita són molt semblants; el refinament ha mostrat que la cel·la elemental en el mineral coincideix millor amb la de l'epidota que no pas amb la dels altres dos minerals. Font: Jordi Ibáñez (GEO3BCN-CSIC).



definir la cel·la elemental va indicar una millor coincidència dels paràmetres amb els de l'epidota, tal com correspon al contingut majoritari d'aquesta espècie als cristalls.

CONCLUSIONS

En la determinació de la mostra estudiada s'han identificat primer les propietats òptiques. S'ha pogut comprovar que als cristalls observats hi ha zonació, amb bandes fortament pleocroïques que, segons l'orientació, presenten o bé un color groc marronós o bé un color vermellós. Les bandes més groguenques són majoritàries i tenen un signe òptic negatiu, que és el propi de l'epidota (el de la piemontita és positiu). L'índex de refracció obtingut és proper a 1,74, que és propi tant de l'epidota com de la piemontita.

L'espectre Raman, tot i ser molt dèbil, és compatible amb la sèrie clinozoisita-epidota.

Amb LIBS es va comprovar la presència de Si, Ca, Al i Fe, elements presents a l'epidota, i no es va detectar Mn.

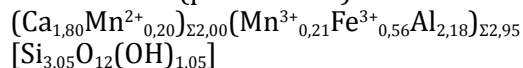
L'anàlisi mitjançant difracció de raigs X (DRX) de la mostra no es concloent, donat que els espectres resultants són molt semblants per a les tres possibles espècies (clinozoisita, epidota i piemontita), però els paràmetres obtinguts s'aproximen més als propis de l'epidota.

La caracterització definitiva es va fer gràcies a l'anàlisi EDS. La fórmula general dels membres del

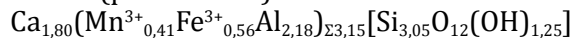
grup epidota és $A^{2+}_2M^{3+}_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, on A i M representen dos llocs que es corresponen amb diferents posicions en l'estructura: $A1$ i $A2$ (lloc A de la fórmula); $M1$, $M2$ i $M3$ (lloc M).

Hem plantejat la hipòtesi següent: tot el Fe present ho és com a catió Fe^{3+} , que ocupa preferentment la posició $M3$, mentre que el Mn pot ser Mn^{2+} (posició $A1$) o Mn^{3+} , que com el Fe^{3+} , ocupa preferentment la posició $M3$. Però, tant si una molt petita part del Mn és Mn^{2+} i ocupa la posició $A1$ com si tot és Mn^{3+} i ocupa la posició $M3$, la proporció del Fe és superior, amb una relació promig $Fe:Mn = 0,56:0,41 = 1:0,73$.

Si considerem que una part del Mn es Mn^{2+} , al lloc A , tenim la fórmula (per a $O = 12$):



Si considerem que tot el Mn es Mn^{3+} , al lloc M , tenim la fórmula (per a $O = 12$):



El predomini en la posició $M3$ determina l'espècie: si a $M3$ tenim $Fe^{3+} > Mn^{3+}$ és epidota, que és aquest cas, i si a $M3$ tenim $Mn^{3+} > Fe^{3+}$ és piemontita.

Ens trobem davant d'una mostra amb cristalls que presenten zonació, amb unes bandes groguenques, que són epidota, i unes altres vermelloses, que són epidota molt rica en Mn. Globalment, com a espècie cal dir que és epidota i que, a la sèrie epidota-piemontita, se situa més a prop d'epidota que de piemontita.

Agraïments

Al Dr. Jordi Ibáñez Insa i a Soledad Álvarez, del centre de recerca Geociències Barcelona (GEO3BNC-CSIC), per l'anàlisi mitjançant difracció de raigs X del mineral.

Referències

- ARMBRUSTER, T., BONAZZI, P., AKASAKA, M., BERMANEC, V., CHOPIN, C., GIERÉ, R., HEUSS-ASSBICHLER, S., LIEBSCHER, A., MENCHETTI, S., PAN, Y., PASERO, M. (2006): «Recommended nomenclature of epidote-group minerals». *European Journal of Mineralogy*, vol. 18, pp. 551-567.
- MILLS, S.J., HATERT, F., NICKEL, E. H., FERRARIS, G. (2009): «The standardisation of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals». *European Journal of Mineralogy*, vol. 21, pp. 1073-1080.
- NESSE, W.D. (1991). *Introduction to Optical Mineralogy*. Oxford (Regne Unit): Oxford University Press.

DATA RECEPCIÓ: 04-09-2022. DATA ACCEPTACIÓ: 09-01-2023. DATA INICI EDICIÓ: 23-01-2023.