

Epidota rica en manganeso del túnel del Pigot, Arbúcies, Girona, Cataluña

Jesús FRANQUESA BAUCELLS

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

Adolf CORTEL ORTUÑO

Grup Mineralògic Català
Olesa de Montserrat, Barcelona, España
adolf.cortel@gmail.com

José Luis GARRIDO RUFASTE

Grup Mineralògic Català
Barcelona, España
tio2jl@gmail.com

Joan ROSELL RIBA

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

RESUMEN

En el artículo se describe el análisis de un silicato hallado en las obras de perforación del túnel del Pigot, cerca de Espinelves pero en término de Arbúcies, la Selva, Girona, Cataluña, España.

Los análisis preliminares con el microscopio petrográfico, LIBS y Raman indicaron que se trataba de una epidota rica en manganeso, que podía ser piemontita. En los cristales existen bandas rojizas que presentan el intenso pleocroísmo característico de esta última especie, pero los análisis con EDS indican que no se trata de piemontita sino de epidota rica en manganeso.

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 manganeso del túnel del Pigot, Arbúcies, Girona, Cataluña». *Paragénesis*, vol. 4, núm. 1 (2023-1), pp. 61-66.

INTRODUCCIÓN

Entre los materiales extraídos en las obras de perforación del túnel del Pigot, en el eje transversal (C25), en el municipio de Arbúcies, pero cerca de Espinelves, Francesc Bercons, a mediados de la década de los años 90 del siglo pasado, encontró muestras de cuarzo bien cristalizado acompañado de epidota (de color verde), microclina, albita, hematites y granates. Sobre los cristales de cuarzo y microclina también apareció un mineral de color rojo parduzco, con un aspecto que sugería que podía ser piemontita (FIGURA 1). El estudio de este mineral, que se describe a continuación, ha indicado que se trata de una epidota en zonas, con bandas ricas en Mn y bandas con muy poco o sin Mn.

Tradicionalmente, las especies minerales del grupo epidota se han diferenciado a partir de sus propie-

dades ópticas; así, la diferenciación entre la epidota y la clinozoisita, ambos minerales monoclinicos, se ha realizado a partir del signo óptico, que es negativo en el primer mineral y positivo en el segundo. Se designó como piemontita un mineral caracterizado por un pleocroísmo intenso rojo-amarillo, asociado al Mn^{3+} (Nesse, 1991). Este criterio para diferenciar la piemontita se reveló insuficiente, ya que se comprobó que bastaba con un pequeño contenido en Mn para observar un pleocroísmo intenso. Por esta razón, cuando se creó un subcomité para clarificar las cuestiones relacionadas con la nomenclatura del grupo epidota (Armbruster *et al.*, 2006), se recomendó que en la diferenciación de especies de este grupo, las propiedades ópticas debían complementarse con análisis que permitieran deducir la especie mineral en función de los lugares de la estructura que ocupan los diferentes cationes presentes en su composición.



Figura 1. Cristales de epidota rica en manganeso, sobre cuarzo y microclina, del Túnel del Pigot, Arbúcies. Medida pieza: 5,5 x 4,5 cm. Foto: Joan Rosell; colección: Jesús Franquesa.

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ANÁLISIS PRELIMINARES

Propiedades ópticas

Discutiremos, en primer lugar, las propiedades ópticas del mineral.

Como se observa en la FIGURA 2, los cristales del mineral tienen hábito prismático con un color rojo parduzco que, a simple vista, sugiere la presencia de óxidos de hierro. Con el estereomicroscopio se comprueba que no es así: los cristales no son uniformes, su color es amarillento parduzco con pequeñas bandas de color rojizo orientadas preferentemente en dirección perpendicular al eje de elongación de los cristales.

Figura 2. Detalle de los cristales, donde se observa que el color no es uniforme. C.V.: 4 mm. Foto: Joan Rosell; colección: Jesús Franquesa.



En el microscopio petrográfico se comprueba que estas bandas (FIGURA 3) son fuertemente pleocroicas: sin analizador, el color cambia de rojo a amarillo parduzco con la rotación de la pletina (FIGURA 4). Estas bandas rojas no son suficientemente grandes para permitir la medida de otras propiedades ópticas. En las zonas de color amarillento, que son mayoritarias en los cristales, se han podido encontrar algunas figuras de interferencia biáxicas correspondientes a un eje óptico descentrado con signo óptico negativo, propio de la epidota. El índice de refracción de estos fragmentos ha resultado ser cercano a 1,74, que es bastante alto para un silicato. Todas estas propiedades, en especial el índice de refracción tan alto y el signo óptico, han sugerido que los cristales son mayoritariamente epidota con zonas, las bandas rojizas, que podrían ser de piemontita (Nesse, 1991).

Análisis Raman y LIBS

El espectro Raman, muy débil y con pocas señales, resultó ser compatible con el de la serie epidota-clinozoisita.

Con LIBS (espectroscopia de plasma inducido por láser) se comprobó la presencia de Si, Ca, Al y Fe, composición compatible con la de una epidota, pero no se observó Mn, sea porque los disparos del láser no acertaron en las pequeñas franjas rojizas o porque su concentración era demasiado baja.

Además, el análisis con LIBS de los granates que se encuentran en estas muestras indicó que contienen Mn y Fe (el Mn es mayoritario), y no se detectaron ni Ca ni Mg, por tanto, se trata de miembros de la serie spessartina-almandina.

COMPOSICIÓN DEL MINERAL

Se utilizó la espectroscopía SEM-EDS para intentar determinar cuál era la composición química de las

Figura 3. Zonación con bandas rojizas en los cristales de la epidota-piemontita del túnel del Pigot. Fuente: Adolf Cortel.



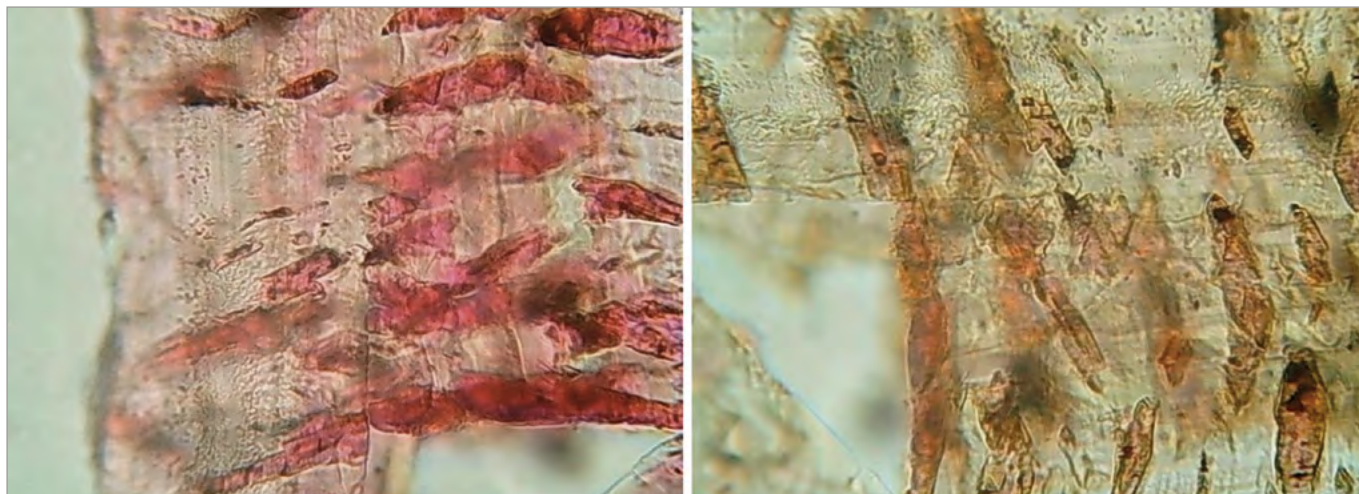


Figura 4. Pleocroismo intenso de las bandas de los cristales cuando se giran 90° en la platina del microscopio petrográfico sin analizador. Fuente: Adolf Cortel.

franjas rojizas. Los resultados de los análisis de cuatro puntos distintos se muestran en la FIGURA 5. Para poder comparar, se han incluido las composiciones de referencia de una epidota, una clinozoisita y una piemontita. En todos los casos, el total de átomos por fórmula unitaria se ha igualado a 8, que es el total de cationes según la fórmula general del grupo epidota: $A^{2+}_2M^{3+}_3(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$, donde A = posiciones ocupadas por cationes grandes divalentes y M = posiciones ocupadas por cationes medianos trivalentes, como veremos más adelante. Tenemos: $2A + 3M + 3Si = 8$.

Hay que indicar que debido a las características de la técnica EDS como método de análisis, la composición indicada en la FIGURA 5 debe considerarse como aproximada, a pesar de expresar los resultados con dos decimales (por compatibilidad con los datos que se dan en las composiciones de referencia). Si se qui-

siera una composición más exacta se debería utilizar la microsonda electrónica.

También hay que señalar que, a grandes rasgos, lo que en Ambruster *et al.* (2006) era el grupo epidota ahora es el supergrupo epidota, y lo que allí era el subgrupo clinozoisita, ahora es el grupo epidota, en aplicación de la estandarización de las jerarquías de los grupos aprobada por la CNMNC-IMA (Mills *et al.*, 2009). En este artículo, cuando hablamos de grupo, nos referimos al actual grupo epidota (antiguo subgrupo clinozoisita).

Estructura de las especies del grupo epidota

Para poder definir si la composición de los puntos analizados es coherente con piemontita debemos considerar, ante todo, la estructura de las especies minerales del grupo epidota y las posiciones que ocu-

Figura 5. Resultados de los análisis EDS en cuatro puntos (P1 a P4) y comparación con unos análisis de referencia de epidota, clinozoisita y piemontita. Tabla: José Luis Garrido; fuentes: Joan Rosell (muestra del túnel del Pigot) y Ambruster *et al.*, 2006 (muestras de referencia).

Elementos	Átomos por fórmula unitaria							
	Muestra del túnel del Pigot					Muestras de referencia		
	P1	P2	P3	P4	Promedio	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, Francia / 2) Sri Lanka / 3) Saint-Marcel, Italia

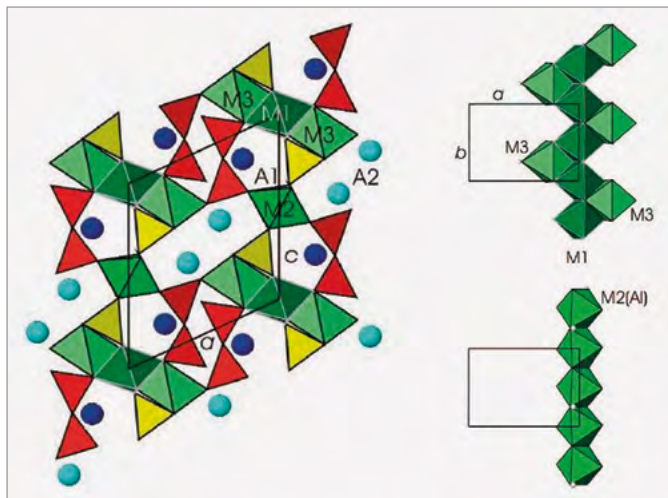


Figura 6. Posiciones de tipo A i M que ocupan los cationes en la estructura de la clinozoisita. Fuente: Armbruster *et al.*, 2006.

pan los cationes. Estas posiciones dependen de dos parámetros: la carga (la valencia más el signo de carga, que en los cationes es positivo) y el tamaño (en función del radio iónico).

En la fórmula general del grupo epidota hemos visto que hay dos tipos de sitio, A y M, que se corresponden con diferentes posiciones en la estructura, en función de la carga y del tamaño de los cationes presentes. En la FIGURA 6 se pueden observar dichas posiciones:

- Sitio A en la fórmula: dos posiciones posibles, indicadas como A1 y A2, que pueden ocupar cationes de carga 2+ y de tamaño relativamente grande; normalmente Ca^{2+} , pero también pueden ser Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} o, más raramente, Fe^{2+} , entre otros cationes.
- Sitio M en la fórmula: tres posiciones posibles, indicadas como M1, M2 y M3 (con coordinación octaédrica, formando cadenas de poliedros), que pueden ocupar cationes de carga 3+ y de tamaño

Figura 7. Tabla con las especies actualmente aprobadas del grupo epidota, en función de los cationes que ocupan las posiciones A1, A2, M1, M2 y M3 de la estructura. Tabla: José Luis Garrido; fuente: web mindat.org y Armbruster *et al.*, 2006.

Especies	Sitio A ²⁺		Sitio 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⁺
Niigataíta	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⁺

mediano; Al^{3+} es el preferente en la posición M2, de tamaño algo menor, mientras que Fe^{3+} y Mn^{3+} lo son en la posición M3.

Diferenciación de especies

En el caso que nos ocupa, entre todos los miembros del grupo epidota (FIGURA 7), dado que no se ha detectado la presencia de Sr, Pb o V, nos centraremos en la epidota, la clinozoisita y la piemontita. Las tres especies tienen Ca^{2+} predominante en las posiciones A1 y A2 (del sitio A en la fórmula) y Al^{3+} predominante en las posiciones M1 y M2 (del sitio M en la fórmula). Por tanto, es el catión trivalente predominante en la posición M3 lo que determina de cuál de estas tres especies se trata: en la clinozoisita el predominante en M3 es el Al^{3+} , en la epidota es el Fe^{3+} y en la piemontita es el Mn^{3+} .

Es importante indicar que las tres especies en cuestión forman dos series (soluciones sólidas) dadas por las posibles sustituciones totales entre los cationes Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{3+} (cuando el tamaño lo permite) en dicha posición M3: la serie clinozoisita-epidota (sustitución $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$) y la serie epidota-piemontita (sustitución $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$). Hasta ahora no se ha podido demostrar también la existencia de la serie clinozoisita-piemontita: la diferencia de tamaño entre Al^{3+} y Mn^{3+} hace que en esta estructura sea menos probable la sustitución total entre ambos cationes.

Hipótesis sobre la composición

Teniendo en cuenta que, como hemos dicho, los análisis realizados mediante EDS sólo dan valores aproximados, debe considerarse que tanto el Fe como el Mn pueden estar presentes como cationes divalentes y trivalentes, mientras que el Al sólo puede ser trivalente. Estos análisis sólo revelan el contenido como elementos (en % atómicos) pero no como cationes. Por tanto, debemos hacer algunas suposiciones sobre

Figura 8. Hipotética ocupación de los sitios A y M (en átomos por fórmula unitaria) de acuerdo con los análisis de las muestras del túnel del Pigot. El catión predominante en la posición M3 (en este caso, Fe^{3+}) determina la especie en cuestión (en este caso, epidota). Tabla: José Luis Garrido; fuente: Adolf Cortel.

Cationes	Sitio A ²⁺		Sitio 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			

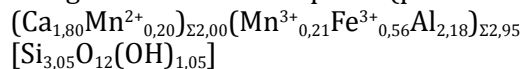
las proporciones atómicas de Fe²⁺ o Fe³⁺ y de Mn²⁺ o Mn³⁺, que sólo se podrán confirmar si se llega a determinar su contenido como cationes.

Así, podemos decir que (FIGURA 8):

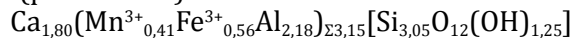
- 1) Existe un pequeño déficit de Ca: 1,80 átomos por fórmula unitaria (apfu) de Ca²⁺ en lugar de 2,00, lo que deja 0,20 apfu libres en el sitio A. De los otros cationes posibles, el Mn²⁺ tiene preferencia para ocupar la posición A1; así que supondremos que de los 0,41 apfu de Mn, 0,20 apfu, como Mn²⁺, ocupan la vacante del Ca²⁺ en esa posición A1. El resto del Mn (0,21 apfu), como Mn³⁺, ocupa, como veremos, la posición M3.
- 2) Dado que el Mn²⁺ tiene prioridad para ocupar las vacantes del Ca²⁺ en la posición A1, supondremos que todo el Fe presente es Fe³⁺ (0,56 apfu), que ocupa la posición M3, la preferente para este catión.
- 3) Existe un pequeño exceso de Al (2,18 apfu), como catión Al³⁺. Dado que sabemos que tanto el Fe³⁺ como el Mn³⁺ ocupan preferentemente la posición M3, podemos suponer que el Al³⁺ ocupa totalmente las posiciones M1 (1,00 apfu) y M2 (1,00 apfu), mientras que el resto (0,18 apfu) ocupa la posición M3.

- 4) El total ocupado en la posición M3 es: 0,18 apfu de Al³⁺, 0,21 apfu de Mn³⁺ y 0,56 apfu de Fe³⁺. Así pues, la ocupación total en esta posición es de 0,95 apfu (un poco por debajo del 1,00 teórico); pero lo más importante es ver el reparto de estos 0,95 apfu en cuanto al Mn³⁺: tenemos que Fe³⁺ > Mn³⁺ > Al³⁺, por tanto, el catión predominante en la posición M3 es el Fe³⁺.

El último de estos cuatro puntos es el fundamental para poder afirmar que, en cuanto a la composición, no se trata de piemontita sino de epidota rica en Mn, con la siguiente fórmula empírica (para O = 12):

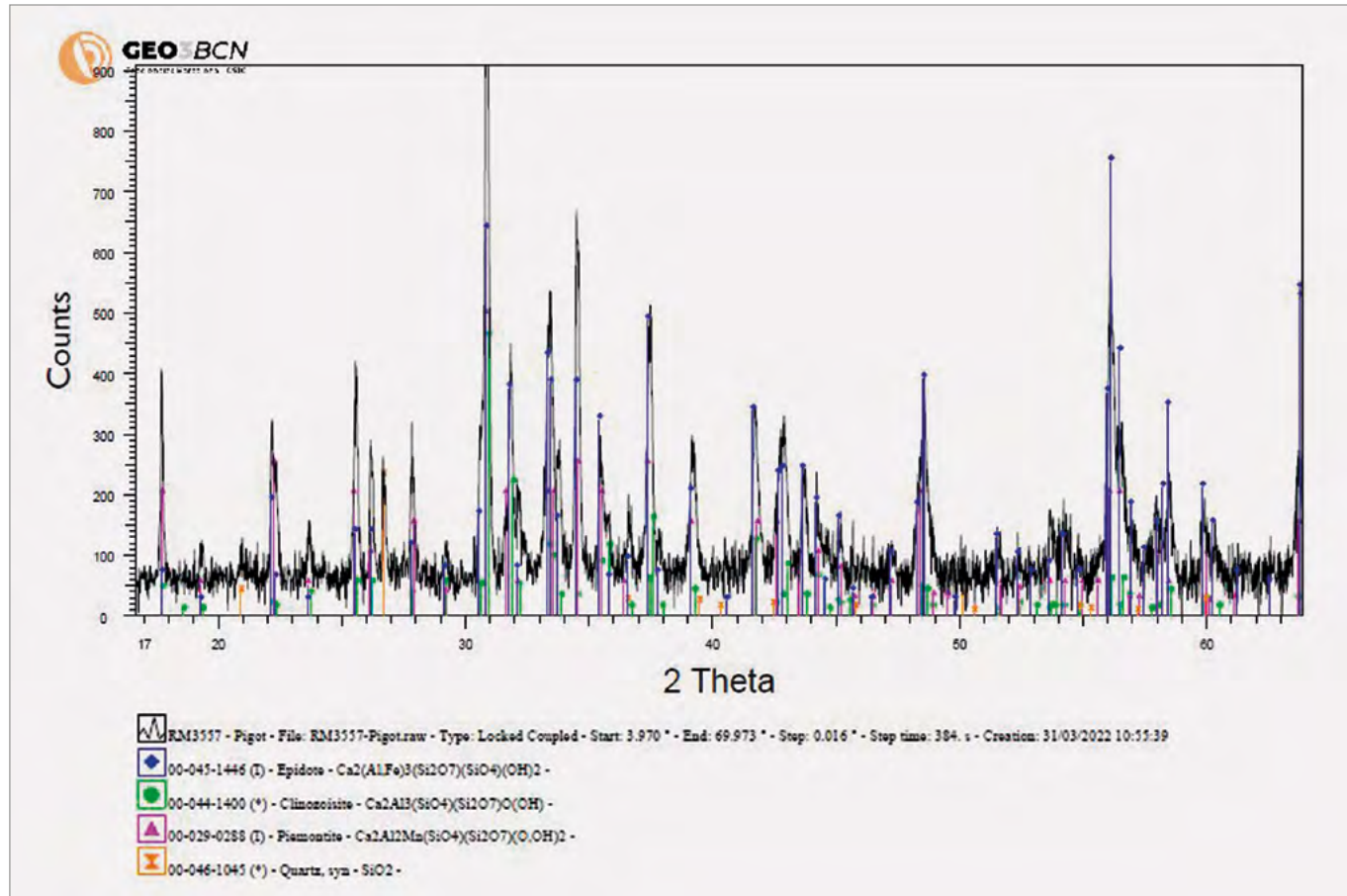


De hecho, aunque todo el Mn fuera Mn³⁺, seguiríamos teniendo más Fe³⁺ en la posición M3: Mn³⁺ = 0,41 apfu y Fe³⁺ = 0,56 apfu, con la siguiente fórmula empírica (para O = 12):



Observando la tabla de la FIGURA 5, sólo en el punto 1 encontramos igualdad entre el Fe y el Mn. Por otra parte, el promedio de Mn no llega a ser ni la mitad (0,41 apfu) respecto a la muestra de referencia de piemontita (0,93 apfu).

Figura 9. Espectro de DRX de los cristales del túnel del Pigot. Los espectros de epidota, clinozoisita y piemontita son muy similares; el refinamiento ha mostrado que la celda elemental en el mineral coincide mejor con la de la epidota que no con la de los otros dos minerales. Fuente: Jordi Ibáñez (GEO3BCN-CSIC).



ANÁLISIS CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En cuanto al estudio de las muestras mediante DRX cabe decir que, como puede verse en la FIGURA 9, los espectros de la epidota, la clinozoisita y la piemontita son muy similares. Por tanto, con esta técnica se hace difícil poder discriminar una posible zonación de piemontita en la epidota. En cualquier caso, el refinamiento para definir la celda elemental indicó una mejor coincidencia de los parámetros con los de la epidota, tal y como corresponde al contenido mayoritario de esta especie en los cristales estudiados.

CONCLUSIONES

Para la determinación de la muestra estudiada se han identificado primero las propiedades ópticas. Se ha podido comprobar que en los cristales observados hay zonación, con bandas fuertemente pleocroicas que, según la orientación, presentan color amarillo amarronado o color rojizo. Las bandas más amarillentas son mayoritarias y tienen un signo óptico negativo, que es el propio de la epidota (el de la piemontita es positivo). El índice de refracción obtenido es cercano a 1,74, que es propio tanto de la epidota como de la piemontita.

El espectro Raman, aun siendo muy débil, es compatible con la serie clinozoisita-epidota.

Con LIBS se comprobó la presencia de Si, Ca, Al y Fe, elementos presentes en la epidota, y no se detectó Mn.

El análisis mediante difracción de rayos X (DRX) de la muestra no es concluyente, ya que los espectros resultantes son muy similares para las tres posibles especies (clinozoisita, epidota y piemontita), pero los parámetros obtenidos se aproximan más a los de la epidota.

Agradecimientos

Al Dr. Jordi Ibáñez Insa y a Soledad Álvarez, del centro de investigación Geociencias Barcelona (GEO3BCN-CSIC), por el análisis mediante difracción de rayos X del mineral.

Referencias

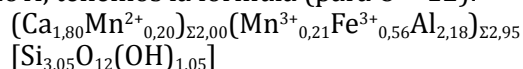
- ARMBRUSTER, T., BONAZZI, P., AKASAKA, M., BERMANEC, V., CHOPIN, C., GIERÉ, R., HEUSS-ASSBICHLER, S., LIEBSCHER, A., MENCHETTI, S., PAN, Y., PASERO, M. (2006): «Recommended nomenclature of epidote-group minerals». *European Journal of Mineralogy*, vol. 18, pp. 551-567.
- MILLS, S.J., HATERT, F., NICKEL, 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 (Reino Unido): Oxford University Press.

FECHA RECEPCIÓN: 04-09-2022. FECHA ACEPTACIÓN: 09-01-2023. FECHA INICIO EDICIÓN: 23-01-2023.

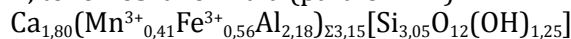
La caracterización definitiva se realizó gracias al análisis EDS. La fórmula general de los miembros del grupo epidota es $A^{2+}_2M^{3+}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, donde A y M representan dos sitios que se corresponden con diferentes posiciones en la estructura: $A1$ y $A2$ (sitio A de la fórmula); $M1$, $M2$ y $M3$ (sitio M).

Hemos planteado la siguiente hipótesis: todo el Fe presente lo está como catión Fe^{3+} , que ocupa preferentemente la posición $M3$, mientras que el Mn puede ser Mn^{2+} (en la posición $A1$) o Mn^{3+} , que como el Fe^{3+} , ocupa preferentemente la posición $M3$. Sin embargo, tanto si una muy pequeña parte del Mn es Mn^{2+} y ocupa la posición $A1$ como si todo es Mn^{3+} y ocupa la posición $M3$, la proporción de Fe es superior, con una relación media $\text{Fe}:\text{Mn} = 0,56:0,41 = 1:0,73$.

Si consideramos que una parte del Mn es Mn^{2+} , en el sitio A , tenemos la fórmula (para $O = 12$):



Si consideramos que todo el Mn es Mn^{3+} , en el sitio M , tenemos la fórmula (para $O = 12$):



El predominio en la posición $M3$ determina la especie: si en $M3$ tenemos $\text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{3+}$ es epidota, que es este caso, y si en $M3$ tenemos $\text{Mn}^{3+} > \text{Fe}^{3+}$ es piemontita.

Nos encontramos ante una muestra con cristales que presentan zonación, con unas bandas amarillentas, que son epidota, y otras rojizas, que son epidota muy rica en Mn. Globalmente, como especie debemos indicar que es epidota, y que, en la serie epidota-piemontita, se sitúa más cerca de la epidota que de la piemontita.