

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

**LA MINA EL CAÑUELO (CORDILLERA BÉTICA
OCCIDENTAL): ¿UN EJEMPLO DE SKARN DE Fe
y B NO CONVENCIONAL?
ANEXOS**

GONZALO ARES ASENSIO

Trabajo de Fin de Máster dirigido por:
IGNACIO SUBÍAS PÉREZ Y FERNANDO GERVILLA LINARES

MÁSTER EN GEOLOGÍA: TÉCNICAS Y APLICACIONES
CURSO 2016-2017

ANEXO A

A continuación, se presentan las programaciones realizadas para el cálculo de las fórmulas estructurales de los diferentes boratos y de las espinelas. Por motivos de espacio, solo se muestran dos análisis de ejemplo.

Ludwigita: $\text{Mg}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ $[\text{X}_2^{2+}\text{Y}^{3+}\text{O}_2\text{Z}]$

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
B_2O_3	MgO	FeO	Al_2O_3	TiO_2	SnO_2	F	\sum	atg B^{3+}	atg Mg^{2+}	atg $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	atg Al^{3+}	atg Ti^{4+}	atg Sn^{4+}	atg F^-	\sum atg $\text{X} + \text{Y}$
15,83	30,98	46,22	2,07	1,46	0,44	0	97,02	0,4548	0,7686	0,6433	0,0406	0,0184	0,0030	0	1,4740
18,47	31,61	47,47	1,35	0,60	0,39	0,02	99,92	0,5306	0,7843	0,6607	0,0265	0,0075	0,0026	0,0012	1,4817

Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE
Z	criterio	Z	Z	X^{2+}	X^{2+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}	atg Y	q+Y	q^+ máx	Y^{3+}	
atg B^{3+}	cf=3	atg B^{3+}	atg VAC	atg Mg^{2+}	atg Fe^{2+}	atg Ti^{4+}	atg Sn^{4+}	atg Mg	atg Al^{3+}	atg B^{3+}	rest	rest	Fe rest	atg Fe^{2+}
0,4548	1,4740	0,4548	0,037	0,7686	0,2140	0,0184	0,0030	0	0,0406	0	0,4293	1,5836	1,2880	0,4293
0,5031	1,5092	0,5031	0,000	0,7843	0,2218	0,0075	0,0026	0	0,0265	0,0275	0,4389	1,3065	1,3167	0,4287

AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS	AT	AU
Y^{3+}	Y^{3+}	q+ de	q- de												
atg Fe^{2+}	atg VAC	X+Y+Z	5 oxig	q- F	q- de	atg OH ⁻	atg O^{2-}		X^{2+}	X^{2+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}
0	0,00	4,8248	4,9132	0	4,9132	0,0883	2,3683	1,56	0,44	0,04	0,01	0	0	0,87	0,08
0,0102	0,00	5,0306	5,0306	0,0012	5,0294	0	2,5141	1,56	0,44	0,02	0,01	0	0,02	0,85	0,05

AV	AW	AX	AY	AZ	BA	BB	BC	BD	BE	BF	BG	BH	BI	BJ	BK	BL
Y^{3+}	Z	apfu O^{2-}	apfu $(\text{OH})^-$	apfu F ⁻	Pm	balance cargas	$\text{Z} + \text{Y}^{3+}$	X^{2+}	$\text{X}^{2+} + \text{Y}^{2+}$	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Y^{3+}	Z	Z	
apfu B^{3+}	apfu B^{3+}						B_2O_3 (%)	MgO (%)	FeO (%)	TiO_2 (%)	SnO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	F (%)	H_2O (%)	Total
0	0,93	4,82	0,18	0	206,07	0,00	15,64	30,60	15,18	1,45	0,44	2,04	33,86	0	0,79	100,00
0,05	1	5,00	0,00	0	205,40	0,00	17,87	30,59	16,13	0,58	0,38	1,31	33,13	0,02	0	100,02

Tabla 1: dos ejemplos de las programaciones realizadas para el cálculo de la fórmula estructural de la ludwigita a partir de sus correspondientes análisis de EPMA.

- Las columnas A a F son los porcentajes de los óxidos de los elementos que componen la muestra, obtenidos mediante microsonda electrónica, mientras que la columna G es directamente el porcentaje de flúor. La columna H es el sumatorio de las columnas anteriores.
- Desde la columna I hasta la O calculamos los átomos-gramos. Para ello se divide el porcentaje de cada óxido entre su peso molecular. La columna P es el sumatorio de todos los átomos gramo de los **cationes** que cabe esperar que entren en las posiciones X^{2+} e Y^{3+} .

- Inicialmente, se asume que las posiciones X^{2+} e Y^{3+} están completadas y, por tanto, que les va corresponder un coeficiente 3 (dos para las posiciones X^{2+} y uno para las Y^{3+}). Así, el número de átomos gramo de boro que deberían entrar en la posición Z debería ser, como máximo, los valores de la columna P divididos entre 3, (coeficiente 1 para el boro). Sin embargo, se observó que en ocasiones había un defecto o un exceso de B y, por tanto, se asumió que si sobraba B, el exceso ocuparía las posiciones Y^{3+} . Es por ello que en la columna Q se genera la condición:

$$Q: =SI(I>(P/3); (I+P)/4; I)$$

- Gracias a esta condición, si el total de los átomos gramo de boro (columna I) es mayor que un tercio de los átomos gramo de todos los cationes que cabe esperar que entren en las posiciones X^{2+} e Y^{3+} (columna P), significa que sobra boro tras completar la posición Z, y ese exceso de boro entrará en posiciones Y^{3+} . Siempre tiene que cumplirse que la suma de los coeficientes $X+Y+Z$ ha de ser igual a cuatro, independientemente de si entra, o no, boro en posiciones Y^{3+} . Es por ello que en aquellos casos en que sobra boro tras completar las posiciones Z, el total de átomos gramo de boro que entra en Z será igual a la cuarta parte del total de átomos gramo de $B+X+Y$, esto es, el resultado VERDADERO de la condición $(I+P)/4$. Por el contrario, en los casos en que falte boro para completar las posiciones Z, esto es, en los casos en los que no se cumple la condición $I>(P/3)$, no cabe esperar que haya boro en las posiciones Y^{3+} , por lo que todo el boro estará en posiciones Z.
- En la columna R se genera el criterio de cálculo mediante la condición

$$R: =SI(Q < I; 3*Q; P)$$

Esto significa que, si los átomos gramo de boro que entran en Z es menor que el total de átomos gramo de boro (columna I), sobrará boro que irá a posiciones Y^{3+} . Entonces, el total de átomos gramo que le corresponde al coeficiente 3 será tres veces todos los átomos gramo de boro que se necesitan para completar las posiciones Z, ya que tengo boro suficiente para ello. De ahí, que la respuesta VERDADERA de esta condición sea $3*Q$. Si, por el contrario, hay un déficit de boro, el total de átomos gramo que corresponda al coeficiente 3 no puede ser tres veces los átomos gramo de boro, ya que entonces habría vacancias en las posiciones Z. En este caso sería la suma de todos los átomos gramo de los cationes que cabe esperar que entren en

posiciones X^{2+} e Y^{3+} . Por ello, la respuesta FALSA, es decir, la que debería ser si no se cumple la condición, es la columna P.

- Una vez que se ha realizado el criterio de cálculo a coeficiente 3 de $X+Y$ (columna R), en la columna S se vuelve a indicar los átomos gramo de boro que hay en Z, y en la columna T, las vacancias de boro (en átomos gramo) que se generan en la posición Z si no hay boro suficiente para completar dicha posición:

$$T = (R/3) - S$$

- A continuación, se comienza a llenar las posiciones X^{2+} , primero con los átomos gramos de Mg (columna U). Para asegurarse de que no entran más de los que puede haber en la posición X^{2+} , $(2*R/3)$, se genera la siguiente condición:

$$U = SI(J < (R*2/3); J; (R*2/3))$$

Se ha observado que en todos los análisis es VERDADERA la condición, es decir, todo el magnesio analizado entra sin problemas en la posición X^{2+} .

- En la columna V se continúa llenando la posición X^{2+} con Fe^{2+} :

$$V = (R*2/3) - U$$

- Completadas las posiciones X^{2+} , se empiezan a llenar las posiciones Y^{3+} hasta un máximo de átomos gramo de $1*R/3$. Se llenan primero con Ti^{4+} (columna W), Sn^{4+} (columna X), después con el posible sobrante de magnesio y, por último, con Al^{3+} (columna Z) y con el exceso de B^{3+} (columna AA).
- Llegados a este punto, nos encontramos con uno de los principales problemas: ¿cuánto hierro entra en la posición Y^{3+} después de llenar la posición X^{2+} ? y ¿de qué manera lo hace?, esto es, ¿como Fe^{3+} o como Fe^{2+} ? (Hay que recordar que, en la microsonda, los análisis de Fe se obtienen como Fe^{2+}). Para ello hay que generar, primero, tres columnas de apoyo: AB, AC y AD. En la columna AB, y teniendo en cuenta que el máximo de átomos gramo que caben en la posición Y^{3+} es $1*R/3$, se determinan cuantos átomos gramo de esas posiciones quedan por llenar. Para ello, restaremos a $R/3$ los átomos-gramos de los elementos que ya han sido incorporados a la posición Y^{3+} , es decir, le restaremos las columnas W, X, Y, Z y AA:

$$AB = (R/3) - SUMA(W:AA)$$

En la columna AD se determina el máximo de cargas positivas que me faltan por completar en las posiciones Y^{3+} , teniendo en cuenta que el máximo teórico que puede haber es $3*(I^* R/3)$ y, que en el caso de que haya vacancias de boro en las posiciones Z, la posición Y^{3+} deberá admitir, además, todo el defecto de carga positiva debido a esas vacancias, para que sean compensadas, que en ese caso será: $3*((R/3)-Q)$. Por lo tanto, en la columna AC se genera una condición para determinar el total de cargas positivas que quedarán por completa en la posición Y^{3+} , en función de que haya déficit o superávit de boro en la posición Z:

$$AC: =SI(I>Q; 3*(R/3)-(4*(W+X))-(2*Y)-(3*Z)-(3*AA); (3*R/3)+(3*((R/3)-Q)))$$

- Si sobra boro para completar la posición Z, el total de cargas positivas que faltan por completar en Y^{3+} (columna AC) será igual a: $3*((R/3)-(sum\ de\ las\ cargas\ aportadas\ por\ los\ átomos\ gramo\ de\ Ti^{4+}\ (columna\ W),\ Sn^{4+}\ (columna\ X),\ Mg^2\ (columna\ Y),\ Al^{3+}\ (columna\ Z)\ y\ B^{3+}\ de\ la\ posición\ Y^{3+}\ (columna\ AA))$.
- Si falta boro para completar la posición Z, el total de cargas positivas que faltan por completar en Y^{3+} será igual a: $(3*R/3)+(3*((R/3)-Q))$
- En la columna AD se determinan cuántas cargas positivas aportaría, en las posiciones Y^{3+} , todo el hierro que sobra tras llenar las posiciones X^{2+} :

$$AD= 3*AB$$

El resultado de esta columna pone de manifiesto que en algunos análisis $AD > AC$, mientras que en otros casos es al revés. Esto significa que, en el primer caso, no todo el hierro de las posiciones Y^{3+} es trivalente, mientras que, en el segundo caso, ($AD < AC$) sí lo es. Dado esto, se determinan los átomos gramo de Fe^{2+} y de Fe^{3+} que se necesitan para completar la posición Y^{3+} (columna AB), y las cargas de dicha posición (AC). Para ello y sabiendo que:

$$atgFe^{3+} + atgFe^{2+} = AB$$

$$(3*atgFe^{3+}) + (2*atgFe^{2+}) = AC$$

Despejando se obtiene:

$$atgFe^{3+} = AC - (2*AB)$$

$$atgFe^{2+} = (3*AB) - AC$$

Esto se aplica a las columnas AE y AF para obtener los átomos gramos de Fe^{3+} y Fe^{2+} , respectivamente, existentes en la posición Y^{3+} :

$$AE = SI(AD < AC; K-V; AC - (2 * AB))$$

$$AF = SI(AC > AD; 0; (3 * AB) - AC)$$

- La columna AG sirve para verificar que se han completado todas las posiciones Y^{3+} con Fe^{2+} y Fe^{3+} , y no se han generado vacancias:

$$AG = (R/3) - \text{SUMA}(W:X; AE:AF)$$

- En la columna AH se determina el total de cargas positivas que aportan todos los átomos gramos de cationes analizados:

$$AH = (2 * (U + V + Y + AF)) + (3 * (S + Z + AA + AE)) + (4 * (W + X))$$

- En la columna AI se determinan cuántas cargas negativas aportan los cinco oxígenos de la fórmula unidad:

$$AI = 2 * (5 * R/3)$$

- En la columna AJ se indican las cargas negativas que aporta el flúor (columna O).
- En la columna AV se determinan las cargas negativas que debo tener por fórmula unidad. Para ello se restarán a las cargas generadas por los cinco oxígenos, las cargas generadas por el flúor ($AK = AI - AJ$). Se ha observado que, en muchos análisis, y más concretamente en todos los que presentan un déficit de boro en las posiciones Z, el valor de la columna AK es mayor que el de AH. Esto obliga a añadir grupos OH^- en sustitución de oxígeno (O^{2-}), y compensar así el exceso de carga negativa. Por tanto, en la columna AL se determinan los átomos gramos de OH^- que se necesitan generar para que el balance de cargas sea cero y que así, la estructura esté neutralizada eléctricamente. Para ello se establece la siguiente condición:

$$AL: = SI(AK > AH; AK - AH; 0)$$

- Seguidamente, se calculan los átomos gramos de oxígeno que quedan en la estructura (columna AM):

$$AM: = (AI - (2 * (AL + AJ))) / 2$$

Es decir, es el resultado de dividir entre dos el total de las cargas negativas aportadas por cinco oxígenos, menos dos veces los átomos gramos de flúor y de los grupos

hidroxilos existentes (se necesitan dos átomos-gramo de flúor o dos grupos hidroxilo para conseguir la misma carga negativa que un átomo gramo de oxígeno).

- A partir de la columna R, que representa los valores de átomos gramos correspondientes a un coeficiente 3, se pueden determinar los átomos por fórmula unidad (*apfu*) de todos los cationes y aniones, incluido el grupo OH⁻. Esto queda indicado en las columnas AN a AZ. Para obtener estos valores no hay más que multiplicar por 3 los átomos gramo que hay de cada elemento en las posiciones X²⁺ e Y³⁺ y dividirlo por el valor correspondiente de la columna R
- En la columna BA se calcula el peso molecular real de cada análisis de ludwigita, en función de los apfu de cada elemento. Para ello, se realiza el sumatorio de todos los apfu, multiplicados por sus pesos atómicos respectivos. Así, se podrán determinar los porcentajes en óxido de sus constituyentes.
- La columna BB es una mera columna de comprobación para asegurar que el balance de cargas de la estructura sea neutro:

$$BB: = ((AN+AO+AR+AS)*2) + ((AT+AU+AV+AW)*3) + ((AP+AQ)*4) - (AX*2) - AY - AZ$$

- Finalmente, en las columnas BC a BK se calculan los porcentajes reales de los óxidos de cada elemento constituyente, según las siguientes fórmulas:

$$BC: = ((AV+AW)*(10,811+(1,5*15,99943)))*100/BA$$

$$BD: = ((AN+AR)*(24,30506+15,99943))*100/BA$$

$$BE: = ((AO+AS)*(55,8452+15,99943))*100/BA$$

$$BF: = (AP*(47,867+(2*15,99943)))*100/BA$$

$$BG: = (AQ*(118,71+(2*15,99943)))*100/BA$$

$$BH: = (AU*(26,981539+(1,5*15,99943)))*100/BA$$

$$BI: = (AT*(55,8452+(1,5*15,99943)))*100/BA$$

$$BJ: = (AZ*18,998403)*100/BA$$

$$BK: = ((AY)*(1,00797+(0,5*15,99943)))*100/BA$$

Szaibelyita: $\text{MgBO}_2(\text{OH})$

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
B_2O_3	MgO	FeO	Al_2O_3	TiO_2	SnO_2	F	Σ	atg B ³⁺	atg Mg ²⁺	atg Fe ²⁺ + ³⁺	atg Al ³⁺	atg Ti ⁴⁺	atg Sn ⁴⁺	atg F ⁻	Σ atg X+Y
24,06	28,69	6,86	0,57	0	0,21	0,01	60,39	0,6912	0,7118	0,0955	0,0111	0	0,0014	0,0004	0,8199
20,81	28,38	5,86	0,52	0,01	0,21	0	55,79	0,5978	0,7041	0,0816	0,0102	0,0001	0,0014	0	0,7975

Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC
criterio de cálc	Z	X ²⁺	X ²⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	atg Y restant	q+Y restant	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺
	atg B ³⁺	atg Mg ²⁺	atg Fe ²⁺	atg Ti ⁴⁺	atg Sn ⁴⁺	atg Mg	atg Al ³⁺			atg Fe ³⁺	atg Fe ²⁺	atg VAC
1,3823	0,6912	0,7118	0,2097	0,0000	0,0014	0	0,0111	0,4482	1,3433	0,1142	0,0000	0,56
1,1956	0,5978	0,7041	0,0929	0,0001	0,0014	0	0,0102	0,3867	1,1586	0,0114	0,0000	0,40

AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN	AO	AP	AQ	AR	AS
q+ X+Y+Z	q- de 5 oxig	q- F	q- de oxig rest	atg OH ⁻	atg O ²⁻	X ²⁺	X ²⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Z
	cfMg ²⁺	cfFe ²⁺	cfTi ⁴⁺	cfSn ⁴⁺	cfMg	cfFe ²⁺	cfFe ³⁺	cfAl ³⁺	cfVAC	cfB ³⁺					
3,6129	4,6078	0	4,6074	0,9944	1,3090	1,54	0,46	0,00	0,00	0	0,00	0,25	0,02	1	1,50
3,3905	3,9853	0	3,9853	0,5949	1,3978	1,77	0,23	0,00	0,00	0	0,00	0,03	0,03	1	1,50

cfO ²⁻	cf(OH)-	cf F-	Pm	Z	X ²⁺	X ²⁺ +Y ²⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Y ³⁺	Z	Z	Z
				B_2O_3 (%)	MgO (%)	FeO (%)	TiO_2 (%)	SnO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	F (%)	H_2O (%)	Σ
2,84	2,16	0,000857	148,53	35,15	41,92	0,00	0,00	0,31	0,83	8,69	0,01	13,09	100,00
3,51	1,49	0	153,23	34,08	46,47	0,00	0,02	0,36	0,86	8,51	0	8,77	100,00

Tabla 2: dos ejemplos de las programaciones realizadas para el cálculo de la fórmula estructural de la szaibelyita

La programación de la hoja de cálculo utilizada para la szaibelyita es idéntica a la que hemos visto para la ludwigita.

Magnetita/magnesioferrita $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4 - \text{Fe}^{3+}[\text{Mg},\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ [${}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}\text{Y}_2\text{Z}_4$]

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
MgO	FeO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Σ	atg Mg	atg Fe	atg Al	atg Si	atg Ti	Σ atg Met	atm O	atg Mg ²⁺ OCT	atg Fe ²⁺ OCT
0,69	96,16	0,00	0,00	0,03	96,89	0,0172	1,3384	0,0000	0,0000	0,0003	1,3562	1,8082	0,0172	0,4348
15,81	77,41	0,35	0,07	0,00	93,65	0,3923	1,0775	0,0069	0,0011	0,0000	1,4782	1,9709	0,3923	0,1005

P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC
atg Ti ⁴⁺ OCT	atg Al ³⁺ OCT	atg Fe ³⁺ OCT	atg Fe ³⁺ TET	atg Si ⁴⁺ TET	atg VAC _{TET}	apfu Mg _{OCT}	apfu Fe ³⁺ _{OCT}	apfu Fe ³⁺ _{OCT}	apfu Ti ⁴⁺ _{OCT}	apfu Al ³⁺ _{OCT}	apfu Fe ³⁺ _{TET}	apfu Si ⁴⁺ _{TET}	apfu VAC _{TET}
0,0003	0,0000	0,4517	0,4519	0,0000	0,0001	0,04	0,96	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
0,0000	0,0069	0,4858	0,4912	0,0011	0,0004	0,80	0,20	0,99	0,00	0,01	1,00	0,00	0,00

AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL	AM	AN
Pm MET	Pat OXIG	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Σ	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)
166,31	64,00	30,01	69,30	0,67	0,03	0	0,00	100,00	24,23	48,47
141,91	64,02	7,11	76,88	15,58	0	0,35	0,07	99,99	26,74	53,77

Tabla 3: dos ejemplos de las programaciones realizadas para el cálculo de la fórmula estructural de las espinelas.

La programación de la hoja de cálculo para la magnetita/magnesioferrita se fundamenta en transformar los contenidos en óxidos obtenidos en los análisis, en átomos gramo de los metales (no de sus óxidos), y asumir que se llenan por completo la mitad de los huecos octaédricos (posiciones Y), pudiendo generarse vacancias en los huecos tetraédricos (posiciones X), para compensar el exceso de carga que supone la entrada de Si⁴⁺ (posiciones X) y Ti⁴⁺ (posiciones Y). Al final, el balance de cargas debe quedar neutro.

- De la columna A hasta la E se encuentran los porcentajes de los elementos, expresados en óxidos, que componen la muestra (obtenidos mediante microsonda electrónica). En la columna F se indica el sumatorio de dichos óxidos.
- En las columnas G hasta la K se han calculado los átomos gramo de los diferentes elementos (porcentaje en peso del óxido del elemento, dividido por el peso molecular del óxido). La columna L, que representa el número total de átomos gramo, es el resultado de sumar el total de dichos átomos gramo de los metales y añadir, además, un tercio de los átomos gramo de Si+Ti como vacancias, para compensar el exceso de carga introducido por ambos elementos:

$$L = \text{SUMA}(G:K) + ((J+K)/3))$$

- La fórmula para el cálculo de los átomos gramo de oxígeno (columna M):

$$M: = (L * 4/3)$$

- De las columnas N a R se realiza el cálculo de los átomos gramo que irían en posiciones Y, teniendo en cuenta el número de átomos por fórmula unidad (*apfu*) teóricos, que en el caso de magnetita o magnesioferrita, es 3:

$$N: = SI(G < L/3; G; L/3)$$

$$O: = SI(N < (L/3); (L/3)-N; 0)$$

$$P: = K \quad Q: = I \quad R: = (L/3) - \text{SUMA}(P:Q)$$

- En las tres siguientes columnas (S a U) se calcula el número de átomos gramo que irían en posiciones X, junto con las vacancias creadas por el Si^{4+} :

$$S: =H-(O+R) \quad T: =J \quad U: =L/3-\text{SUMA}(S:T)$$

- De las columnas V a Z se calcula los *apfu* de todos los elementos que se colocarían en las posiciones octaédricas. Para ello, se dividen los átomos gramo de cada elemento en las posiciones octaédricas entre $L/3$.
- De la misma manera, de las columnas AA a AC se computan los *apfu* de los elementos que irían en posiciones tetraédricas, junto con el número de vacancias creadas por la introducción de Si^{4+} .
- En la columna AD se calcula el peso molecular real de cada análisis de espinela, teniendo en cuenta los *apfu* obtenidos en función de los análisis. Para esto se realiza el sumatorio de todos los *apfu* de cada elemento en sus diferentes posiciones, multiplicado por su peso atómico.
- En la columna AE se realizan cálculos similares para conocer el peso atómico de los cuatro oxígenos, en función de los *apfu* de los diferentes elementos.
- Ahora ya se pueden calcular los porcentajes reales de los óxidos de cada elemento, incluido FeO y Fe_2O_3 (columnas AF a AK). A continuación, se muestra cómo se calcularía el porcentaje real de FeO . Para el resto de elementos únicamente se modificaría el peso molecular del óxido correspondiente.

$$AF: =(W*(55,845+15,9994))*100/(AD+AE)$$

- La columna AL es el sumatorio de los porcentajes calculados de los óxidos de cada elemento, y las dos últimas columnas (AM y AN) el porcentaje de Fe^{2+} y Fe^{3+} de cada análisis.

$$AM: =(W*55,845)*100/(AD+AE)$$

$$AN: =((X+AA)*55,845*100)/(AD+AE)$$

ANEXOS B

B ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O	Σ
<i>Composición teórica ludwigita</i>									
17,8	41,3	0,0	0,0	0,0	0,0	40,8	0,0	0,0	100,0
<i>Analisis de ludwigita</i>									
15,6	30,6	15,2	1,5	0,4	2,0	33,9	0,0	0,8	100,0
16,0	30,5	15,2	1,5	0,4	1,8	34,1	0,0	0,5	100,0
15,4	30,0	16,0	1,6	0,3	1,8	34,1	0,0	0,9	100,0
14,8	30,3	15,6	1,8	0,4	1,7	34,0	0,0	1,4	100,0
14,7	30,4	15,3	0,7	0,4	1,6	35,2	0,0	1,5	100,0
15,4	30,0	15,9	0,9	0,4	1,6	34,9	0,0	0,9	100,0
16,1	29,9	15,9	1,0	0,4	1,6	34,7	0,0	0,3	100,0
14,0	30,1	15,9	1,1	0,5	1,7	34,6	0,0	2,1	100,0
13,7	29,6	16,6	0,6	0,1	1,3	35,8	0,0	2,3	100,0
14,8	30,3	15,6	0,6	0,3	1,9	34,9	0,0	1,5	100,0
15,6	30,3	15,4	1,1	0,4	1,8	34,4	0,0	0,8	100,0
15,7	30,3	15,5	1,6	0,4	1,8	34,0	0,0	0,7	100,0
15,4	30,5	15,4	1,6	0,1	2,0	34,0	0,0	1,0	100,0
17,7	30,3	16,8	0,9	0,4	1,7	32,2	0,0	0,0	100,0
17,9	30,2	17,5	1,1	0,5	1,8	31,0	0,0	0,0	100,0
17,9	30,6	16,1	0,6	0,4	1,3	33,1	0,0	0,0	100,0
17,0	31,1	16,3	2,0	0,3	1,7	31,7	0,0	0,0	100,0
15,6	31,7	13,7	2,3	0,4	1,9	33,6	0,0	0,8	100,0
15,6	31,2	14,3	0,9	0,4	1,9	34,8	0,0	0,9	100,0
14,6	30,7	15,1	1,0	0,4	1,9	34,6	0,0	1,7	100,0
17,0	30,8	15,9	1,0	0,4	1,9	33,0	0,0	0,0	100,0
16,8	32,9	11,7	0,0	0,4	1,2	36,9	0,0	0,1	100,0
18,2	32,6	13,0	0,0	0,1	1,8	34,2	0,0	0,0	100,0
18,9	32,3	13,8	0,0	0,3	1,3	33,4	0,1	0,0	100,1
15,7	34,3	10,0	0,0	0,3	1,4	37,2	0,1	1,2	100,0

B ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O	Σ
18,4	32,2	13,6	0,0	0,4	1,2	34,2	0,1	0,0	100,1
17,6	32,9	12,2	0,0	0,3	1,3	35,7	0,0	0,0	100,0
17,0	32,5	12,1	0,0	0,3	1,2	36,9	0,0	0,0	100,0
18,1	32,5	13,0	0,0	0,3	1,2	34,8	0,0	0,0	100,0
18,0	32,4	13,0	0,0	0,3	1,3	34,9	0,0	0,0	100,0
18,1	31,5	14,3	0,0	0,2	1,1	34,7	0,0	0,0	100,0
18,2	32,5	13,1	0,0	0,3	1,3	34,7	0,0	0,0	100,0
17,9	32,8	12,5	0,0	0,3	1,2	35,3	0,0	0,0	100,0
17,8	33,1	12,0	0,0	0,5	1,2	35,4	0,0	0,0	100,0
17,2	33,0	11,8	0,0	0,6	1,3	36,1	0,0	0,0	100,0
16,3	32,2	12,6	0,0	0,2	0,9	37,3	0,0	0,5	100,0
17,3	33,1	11,8	0,1	0,5	1,2	36,0	0,0	0,0	100,0
17,0	33,2	11,2	0,0	0,3	1,1	37,2	0,0	0,0	100,0
18,0	32,5	12,9	0,0	0,3	1,3	34,9	0,0	0,0	100,0
17,1	32,7	12,0	0,0	0,3	1,1	36,8	0,0	0,0	100,0
16,1	32,6	12,2	0,0	0,2	1,1	37,1	0,0	0,7	100,0
16,9	32,1	12,6	0,0	0,4	1,0	37,0	0,0	0,0	100,0
18,1	32,8	12,6	0,0	0,4	1,2	34,9	0,0	0,0	100,0
18,3	32,7	12,9	0,0	0,2	1,4	34,6	0,0	0,0	100,0
<i>Composición teórica kotoíta</i>									
36,5	63,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
<i>Ánálisis de kotoíta</i>									
35,0	63,7	1,3	0,0	0,1	0,4	0,0	0,1	0,0	100,5
34,1	63,7	1,2	0,0	0,2	0,6	0,0	0,0	0,0	99,7
34,0	63,4	1,5	0,0	0,2	0,5	0,0	0,0	0,0	99,6
<i>composición teórica szaibelyita</i>									
41,2	47,3	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,7	100,0
<i>Ánálisis de szaibelyita</i>									
39,9	43,1	5,9	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	10,7	100,0

B ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O	Σ
39,0	44,0	3,4	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	12,9	100,0
38,5	44,3	2,1	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	14,4	100,0
38,5	46,5	0,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,1	14,0	100,0
38,0	48,1	0,2	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	13,1	100,0
37,0	48,7	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	13,8	100,0
<i>composición teórica brucita</i>									
0,0	69,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	30,9	100,0
<i>Analisis de brucita</i>									
10,1	64,7	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,7	100,0
9,5	62,3	3,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	24,3	100,0
9,4	60,1	4,4	0,0	0,1	0,3	0,0	0,4	25,5	100,0
9,2	61,2	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,9	100,0
9,0	61,3	4,9	0,0	0,1	0,8	0,0	0,0	23,9	100,0
8,9	55,7	10,0	0,0	0,2	0,4	0,0	2,1	22,7	100,0
8,7	60,2	4,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	26,3	100,0
8,7	57,0	4,9	0,0	0,1	0,7	0,0	0,2	28,4	100,0
8,7	60,3	3,7	0,0	0,1	0,5	0,0	0,8	26,0	100,0
8,6	54,8	3,3	0,0	0,2	0,6	0,0	3,0	29,5	100,0
8,6	62,8	5,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,0	100,0
8,5	65,8	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	22,2	100,0
8,4	63,9	2,2	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	24,1	100,0
8,4	61,8	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,9	100,0
8,4	59,6	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,4	100,0
8,4	61,0	4,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	25,7	100,0
8,3	61,5	5,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	24,4	100,0
8,2	65,2	3,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	23,0	100,0
8,1	60,4	3,6	0,0	0,2	0,2	0,0	0,6	26,9	100,0
7,8	62,6	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,1	100,0
7,7	63,6	4,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,4	100,0

B ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O	Σ
7,7	59,9	4,5	0,0	0,1	1,1	0,0	0,0	26,7	100,0
7,6	57,0	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	31,2	100,0
7,6	65,8	3,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	23,5	100,0
7,5	65,6	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,7	100,0
7,5	62,7	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	25,7	100,0
7,4	63,3	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,2	100,0
7,4	64,2	4,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	24,0	100,0
7,4	54,4	6,7	0,0	0,0	0,4	0,0	0,2	30,9	100,0
7,3	63,7	2,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,1	100,0
7,2	63,6	5,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,8	100,0
7,2	64,2	3,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	25,5	100,0
7,1	63,7	4,0	0,0	0,1	0,8	0,0	0,0	24,4	100,0
7,1	61,5	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,5	100,0
7,1	62,9	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,1	100,0
7,1	64,0	2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,2	100,0
7,1	64,8	3,3	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	24,0	100,0
7,1	62,2	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,7	100,0
7,1	64,3	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	24,8	100,0
6,9	63,6	3,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	25,7	100,0
6,8	61,2	3,7	0,0	0,0	0,2	0,0	0,7	27,3	100,0
6,8	65,3	3,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,1	100,0
6,5	65,4	3,4	0,0	0,0	0,6	0,0	0,1	23,9	100,0
6,4	63,5	4,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,0	100,0
6,4	59,3	4,5	0,0	0,2	0,3	0,0	1,7	27,7	100,0
6,3	63,0	6,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	23,9	100,0
6,3	61,4	4,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	28,1	100,0
6,2	64,0	5,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,7	100,0
6,1	64,1	3,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,6	100,0
6,1	63,3	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,2	100,0

B ₂ O ₃	MgO	FeO	TiO ₂	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	H ₂ O	Σ
6,0	63,7	3,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	26,9	100,0
6,0	64,9	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	23,6	100,0
5,8	65,0	3,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,2	100,0
5,8	57,0	6,8	0,0	0,2	1,1	0,0	0,1	29,2	100,0
5,7	66,2	5,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	22,3	100,0
5,6	62,5	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	25,8	100,0
5,4	63,3	3,4	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	27,2	100,0
5,2	65,3	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,6	100,0
4,4	63,0	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	28,2	100,0
3,5	65,2	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	27,7	100,0

Tabla 1: composiciones (% en peso) calculadas a partir de los análisis realizados con EPMA para ludwigita, kotoita, szaibelyita y brucita

FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ
<i>Composición teórica de magnesioferrita</i>						
0,0	79,9	20,2	0,0	0,0	0,0	100,0
<i>composición teórica de magnetita</i>						
31,0	69,0	0	0	0	0	100
<i>análisis de magnetita y magnesioferrita</i>						
30,6	69,1	0,3	0,0	0,0	0,0	100,0
30,0	69,3	0,7	0,0	0,0	0,0	100,0
31,0	68,2	0,1	0,0	0,0	0,6	99,9
30,8	68,8	0,2	0,0	0,0	0,2	100,0
30,8	68,8	0,1	0,0	0,1	0,1	100,0
29,7	69,4	0,9	0,0	0,0	0,0	100,0
30,8	68,8	0,2	0,0	0,1	0,2	100,0
30,0	68,4	0,8	0,0	0,0	0,7	99,9
28,3	69,7	1,8	0,0	0,1	0,1	100,0
28,2	69,6	1,8	0,1	0,0	0,2	100,0
27,8	69,9	2,1	0,0	0,0	0,2	100,0
28,0	69,5	2,0	0,2	0,0	0,2	99,9
27,1	70,1	2,6	0,1	0,1	0,0	100,0

FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ
26,4	70,4	3,0	0,0	0,1	0,1	100,0
27,4	69,6	2,4	0,3	0,1	0,2	99,9
28,9	69,4	1,4	0,1	0,0	0,1	100,0
25,1	69,2	4,0	0,3	1,2	0,0	100,0
24,8	69,5	4,2	0,3	1,2	0,0	100,0
24,7	69,6	4,3	0,3	1,1	0,0	100,0
25,3	69,3	3,9	0,1	0,1	1,1	99,8
23,8	71,1	4,7	0,1	0,2	0,1	100,0
21,8	71,2	6,1	0,0	0,8	0,0	100,0
22,2	71,1	5,8	0,0	0,8	0,0	100,0
22,4	71,8	5,6	0,0	0,1	0,0	100,0
22,0	71,2	6,0	0,0	0,8	0,0	100,0
21,4	71,3	6,3	0,0	0,9	0,0	100,0
20,8	72,0	6,7	0,0	0,5	0,0	100,0
21,7	71,6	6,1	0,0	0,6	0,0	100,0
22,0	71,1	6,0	0,0	0,9	0,0	100,0
22,8	71,0	5,4	0,0	0,7	0,0	100,0
21,4	71,3	6,3	0,0	0,8	0,0	100,0
20,8	71,7	6,8	0,0	0,7	0,0	100,0
25,5	70,5	3,6	0,1	0,2	0,1	100,0
21,4	71,3	6,3	0,0	0,9	0,0	100,0
16,5	73,5	9,5	0,0	0,3	0,2	100,0
23,7	71,1	4,8	0,1	0,2	0,1	100,0
23,9	68,9	4,8	0,6	1,1	0,6	99,9
16,1	73,3	9,8	0,0	0,8	0,0	100,0
16,3	73,3	9,7	0,1	0,7	0,0	100,0
17,7	72,6	8,7	0,0	0,8	0,0	100,0
16,3	73,3	9,6	0,0	0,7	0,0	100,0
16,1	73,2	9,8	0,0	0,8	0,0	100,0

FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Σ
20,4	72,2	6,9	0,0	0,3	0,1	100,0
17,3	72,9	9,0	0,0	0,8	0,0	100,0
16,7	73,1	9,4	0,0	0,7	0,1	100,0
5,8	76,8	16,5	0,1	0,2	0,5	99,9
14,4	74,3	10,9	0,0	0,4	0,1	100,0
6,2	77,2	16,2	0,0	0,3	0,1	100,0
13,2	74,4	11,6	0,0	0,7	0,0	100,0
7,1	76,9	15,6	0,0	0,3	0,1	100,0
6,6	76,9	15,9	0,0	0,2	0,2	100,0
3,9	77,8	17,7	0,0	0,4	0,2	100,0
13,5	74,6	11,4	0,0	0,1	0,3	100,0

Tabla 2: composiciones (% en peso) calculadas a partir de los análisis realizados con EPMA para magnesioferrita y magnetita.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	F	FeO	K ₂ O	Cl	Σ
composición teórica de periclasa								
0	0	0	100	0	0	0	0	100
análisis de periclasa								
0,0	0,0	0,0	91,5	0,0	8,3	0,5	0,0	100,3
0,0	0,0	0,0	90,7	0,1	8,2	0,6	0,1	99,7

Tabla 3: composición (% en peso) de la periclasa analizada con EPMA.

Al ₂ O ₃	MgO	FeO	SnO ₂	Total	OH	Σ
composición teórica de schoenfliesita						
0,0	16,5	0,0	61,5	78,0	22,1	100
análisis de schoenfliesita						
0,1	18,2	2,2	71,2	91,8	8,2	100
0,0	17,8	2,6	70,3	90,9	9,1	100
0,0	17,8	2,5	69,8	90,1	9,9	100
0,0	18,2	2,6	69,7	90,5	9,5	100
0,0	17,7	2,4	66,2	86,3	13,7	100
0,0	17,0	2,4	66,1	85,5	14,5	100
0,0	17,0	3,2	66,0	86,2	13,8	100

Tabla 4: composición (% en peso) de los análisis de schoenfliesita realizados con EPMA.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	F	FeO	Cl	Σ	OH	Σ _{corr}
<i>composición teórica de forsterita</i>									
42,4	0	0	57,3	0	0	0	100	0	100
<i>análisis de fosterita</i>									
42,1	0	0	55,2	0	3,5	0	100,9	0	100,9
41,9	0	0	55,6	0	3,8	0	101,4	0	101,4
41,8	0	0	54,9	0	3,8	0	100,5	0	100,5
41,7	0	0	55,9	0	3,7	0	101,2	0	101,2
41,5	0	0	55,1	0	3,8	0	100,5	0	100,5
41,5	0	0	54,8	0	3,9	0	100,3	0	100,3
41,3	0	0	55,5	0	3,7	0	100,4	0	100,4
41,1	0	0	55,3	0	3,7	0	100,1	0	100,1
40,9	0	0	54,9	0	3,9	0	99,7	0	99,7
<i>composición teórica de lizardita</i>									
43,4	0	0	43,6	0	0	0	87	13	100
<i>análisis de lizardita</i>									
37,7	0,0	0,0	41,2	0,0	1,8	0,1	80,9	19,1	100,0
40,4	0,1	0,0	39,7	0,0	1,2	0,0	81,4	18,6	100,0
37,1	0,0	0,0	41,7	0,0	2,2	0,1	81,3	18,7	100,0
41,2	0,0	0,0	40,7	0,0	1,7	0,1	83,7	16,3	100,0
41,7	0,0	0,0	40,6	0,0	1,6	0,1	84,1	15,9	100,0
38,3	0,5	0,0	42,0	0,0	2,8	0,0	83,6	16,4	100,0
38,9	0,1	0,0	41,2	0,0	2,6	0,0	83,0	17,0	100,0
40,2	0,3	0,0	42,4	0,0	2,5	0,0	85,5	14,5	100,0
39,8	0,2	0,0	41,8	0,0	2,4	0,0	84,2	15,8	100,0
37,7	0,8	0,0	41,3	0,0	3,2	0,0	83,3	16,7	100,0
37,4	0,7	0,0	40,2	0,0	3,3	0,0	81,7	18,3	100,0
38,6	0,9	0,0	40,8	0,0	2,5	0,0	82,9	17,1	100,0
38,7	1,0	0,0	41,2	0,0	2,4	0,0	83,5	16,5	100,0
38,2	2,0	0,0	40,5	0,0	2,6	0,0	83,4	16,6	100,0

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	F	FeO	Cl	Σ	OH	Σ _{corr}
41,6	0,5	0,0	41,7	0,0	1,7	0,0	85,6	14,4	100,0
37,1	0,8	0,0	41,2	0,0	2,6	0,0	81,4	18,6	100,0
39,8	0,2	0,1	40,2	0,0	3,3	0,0	83,5	16,5	100,0
40,6	0,4	0,1	40,1	0,0	1,7	0,0	82,9	17,1	100,0
39,7	0,1	0,1	40,8	0,0	2,3	0,0	82,9	17,1	100,0
37,1	0,2	0,1	40,1	0,0	2,2	0,0	81,4	17,9	100,0
39,0	0,4	0,1	38,9	0,0	3,8	0,0	82,2	17,8	100,0
39,4	0,1	0,0	41,6	0,0	2,9	0,0	83,9	16,1	100,0
40,0	0,2	0,0	40,3	0,0	1,6	0,0	82,2	17,8	100,0
38,9	0,1	0,1	41,6	0,0	2,6	0,0	83,3	16,7	100,0
39,7	0,0	0,0	41,0	0,0	2,2	0,0	83,0	17,0	100,0
39,7	0,0	0,0	41,3	0,0	2,4	0,0	83,5	16,5	100,0
38,3	0,0	0,0	40,2	0,0	2,7	0,0	81,2	18,8	100,0
38,8	0,0	0,0	41,3	0,0	2,2	0,0	82,3	17,7	100,0
39,8	0,1	0,0	41,0	0,0	1,9	0,0	82,9	17,1	100,0
40,1	0,1	0,0	41,1	0,0	1,8	0,0	83,1	16,9	100,0
39,7	0,1	0,1	40,5	0,0	2,2	0,0	82,6	17,4	100,0
39,2	0,1	0,0	40,8	0,0	2,2	0,0	82,2	17,8	100,0
39,7	0,1	0,0	40,3	0,0	1,9	0,0	82,0	18,0	100,0
40,2	0,0	0,0	41,3	0,0	1,9	0,0	83,4	16,6	100,0
38,5	0,2	0,1	36,5	0,1	1,6	0,0	76,9	23,1	100,0
37,2	0,1	0,1	38,8	0,1	3,4	0,0	79,2	20,8	100,0
39,3	0,1	0,0	40,8	0,0	2,8	0,0	83,1	16,9	100,0

Tabla 5: composición (%) en peso) de olivino y lizardita analizados mediante EPMA.