

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



Euskadi  
2 0 0 6

---

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado  
Geologia Gradua / Grado en Geología

---

# Euskokantauriar Arroko hareen fase kristalino bereizgarriak

Leioa, 2015-ko Ekainaren 24-ean

Egilea/Autor:  
Iñigo Perez  
Inigo910405@gmail.com  
iperez089@ikasle.ehu.es

Zuzendaria/Director/a:  
Maria Isabel Arriortua

## Aurkibidea.

<b>I.- Sarrera eta helburuak .....</b>	<b>2</b>
<b>II.- Garapena .....</b>	<b>3</b>
<b>II.1.- Laginak.....</b>	<b>3</b>
<b>II.2.- Kokapena .....</b>	<b>4</b>
<b>II.3.- Hauts bidezko X izpien difrakzioa.....</b>	<b>6</b>
II.3.1.- Oinarriak .....	6
II.3.2.- Bragg-en legea .....	6
II.3.3.- Ekipoa .....	7
II.3.4.- Laginen prestaketa eta grafikoaren interpretazioa .....	9
<b>II.4.- Identifikazioa .....</b>	<b>10</b>
<b>II.5.- Material kristalinoen egitura .....</b>	<b>13</b>
<b>II.6.- Jatorri posibleak.....</b>	<b>18</b>
<b>II.7.- Lortutako emaitzak.....</b>	<b>19</b>
<b>III.- Ondorioak.....</b>	<b>20</b>
<b>IV.- Bibliografia .....</b>	<b>20</b>
<b>V.- Esker onak.....</b>	<b>20</b>
<b>VI.- Eranskinak.....</b>	<b>21</b>

---

## I.- Sarrera eta helburuak.

Hareen ikerketa, geologiaren parte garrantzitsu bat da. Asko landu badira ere, aurki ditzakegun artikulua gehienak, hareen garauen forma eta tamainari buruz dira. Honetaz gain, adierazi behar dugu, euskokantauriar arroko geologiari buruz, lan handia egin dela eta horren adibide dira, MAGNAK (mapa geológico nacional) argitaratzen dituen lanak<sup>1</sup>.

Lan honetan, beste ikuspuntu bat bilatu da. Hareen garauen forma eta tamainari buruz lan bat egin beharrean, hauen kristal faseei buruz egin da lan. Kasu honetan, bilatu nahi duguna ea erlaziorik dagoen euskokantauriar arroko kristal faseen artean da. Hau jakiteko, munduko beste tokietako laginekin aldaratu dira emaitzak.

Lan honen beste helburuetako bat X izpien difrakzioaren erabileran trebatzea da. Lortutako emaitzek, kristalen faseen arteko erlazio bat adieraziko balute, kontsidera liteke teknika hau kostaldean arteko eta korronteen arteko erlazioak lotzeko beste erreminta bat izan daitekeela. Hala ere, onartu egiten da, gradu bukaerako lan batek ez duela azken helburu hau beteko, baina kontsideragarria izan liteke luzera, lan sakonagoa egitea gai honen inguruan.

Lana burutzeko, euskokantauriar arroaren hondartz ezberdinen hareak jaso dira. Hauek aztertu dira X izpien difrakzioaren bidez, eta honela, fase berdinak zituzten hareen arteko erlazioak ezarri dira. Euskokantauriar arrotik kanpo dauden hondartzen analisia ere egin da, honen helburua, euskokantauriar arroko hareekin aldaratzea da, berdintasunak eta ezberdintasunak ezartzeko.

---

<sup>1</sup> Instituto Geológico y Minero de España. *Búsqueda de hojas por mapa de distribución*. 2015-03-27. <http://info.igme.es/cartografia/magna50.asp> orrialdean eskuragarri dago.

---

## II.1.- Laginak.

Lan hau, euskokantauriar arroaren hondartzen hareetan zentratu da, eta beraz, jasotako lagin gehienak (10) euskokantauriar arrokoak dira. Bertakoak ez diren laginak (6) ere jaso dira, bertako hareak, munduko beste tokietakoekin aldaratu ahal izateko.

Hurrengoak dira hartu diren laginak:

Euskokantauriar arroko laginak	
IAre	La Arena (Muskiz)
IBak	Peñas Rojas (Bakio)
Icon	La Concha (San Sebastián)
IEre	Ereaga (Getxo)
ILar	Laredoko hondartza (Laredo)
IOya	Oyambreko hondartza (Valdáliga)
IPlé	Plentziako hondartza (Plentzia)
ISop	Sopelanako hondartza (Sopelana)
ITre	Trengandineko hondartza (Noja)
IZur	Zurriola (San Sebastián)

Euskokantauriar arrotik kanpoko laginak	
ICar	Playa del Carmen (Riviera Maya)
IBav	Bávaro (República Dominicana)
IBla	Cala Blanes (Menorca)
IVit	Victoriako hondartza (Cadiz)
IFue	Corralejoko dunak (Fuerteventura)
IMur	Muroko hondartza (Mallorca)

Euskokantauriar arrotik kanpo dauden laginen artean, Espainiako lau lagin daude; Victoriako hondartza, Muroko hondartza, Cala Blanes eta Corralejoko dunak. Beste lagin guztiak atzerrikoak dira. Espero da euskokantauriar arroko laginen artean antzekotasuna egotea eta desberdindu ahal izatea besteetatik. Izatez, euskokantauriar arroko laginak silizean aberatsagoak dirudite besteak baino, maskor kopuru handiagoak, eta beraz, karbonato gehiago dutela aprezia daitekeelarik.

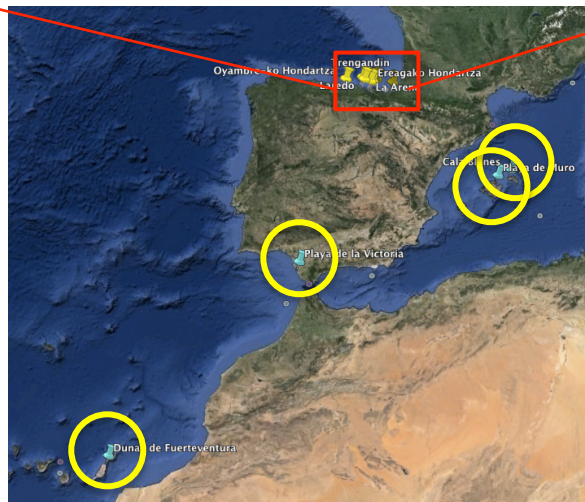
Laginak jasotzeko, kristalezko hontziak erabili dira. Laginen jatorria egokia zela ziurtatzeko, gizakiak eraldatu ahal izan dituen eremuak ekidin dira ahal izan den neurrian. Hau da, ez dira kontaminazio antropikoa egon daitekeen eremuetan hartu. Horren ordez, arroren arteko eremuak bilatu dira, isolatuak ahal izan den neurrian. Harea ekarpenak dauden tokiak, hondartzak berrizatzeko, ekidin dira, zeinak normalean, kontaminazio antropikoa dauden eremuak ere diren.

Lagin hauek analizatu ahal izateko, pikor tamaina ahalik eta txikien izatea bilatu da. Honetarako, lagin bakoitzetik 0,5 edo 1gr hartu egin da, laginaren jatorrizko kantitatearen arabera eta agatazko almeriz batean birrindu dira. Agatazko almerizeen erabilera egin da, oso material hauskatz eta gogorra delako. Kuartzozko pikorrak birrindu direnez, kontsideratu da ez dela agata kontaminaziorik egon, eta egotekotan, emango lukeen seinalea materia amorfoarena izango litzatekeela.

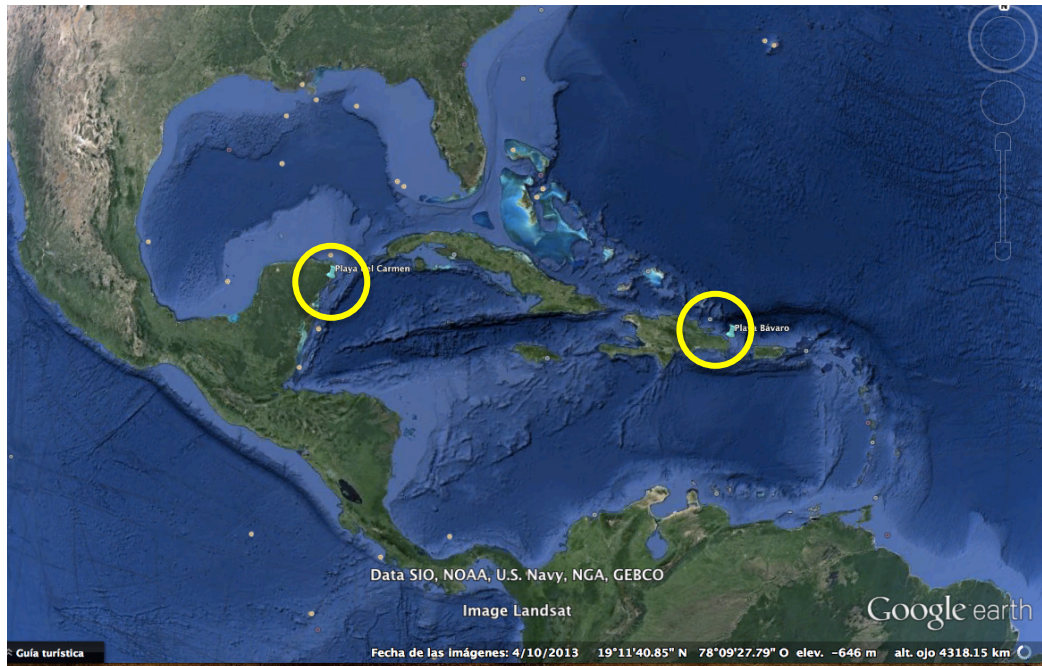


## II.2.- Kokapena.

“Laginak” atalean adierazi da zein den laginen jatorria, eta azaldu da nondik atera diren laginak. Hala ere, egokiagoa izaten da mapa batean ikusi ahal izatea, azkoz errazago lotu daitezkeelako haien arteko antzekotasunak. Hurrengo mapetan adierazi da nondik jaso diren, bi taldetan banatzen direlarik: espainiako kostaldeak barneratzen dituen mapa eta euskokantauriar arroa (1 irudia), aztertu nahi den eremua dena, eta Hego eta Ipar Amerikaren arteko eremuaren kostaldea (2 irudia), laginen jatorria dela-eta banatu delarik.



1 irudia: Espainiako kostaldeetan hartutako laginen kokapena (eta Afrikako ipar-mendebaldea).  
Karratu gorrian agertzen dira euskokantauriar arroko laginak.



2 irudia: Ipar eta Hego Amerikaren mugen kostaldea.

Euskokantauriar arroko laginak ez direnak, karbonato gehiago izatea logikoa da. Azken finean, euskokantauriar arroan, golkoko korronteaz gain, marea nahiko indartsuak daude, eremu tropikaletan ez daudenak. Honek kuartzo aberastasun bat eragiten du, ez soilik kuartzo gehiago metatzen delako, karbonatoa ez delako metatzen ere, gertatzen da.

---

## II.3.- Hauts bidezko X izpien difrakzioa.

### II.3.1.- Oinarriak.

X izpien difrakzioa (X-ray Diffraction, XRD), material kristalino baten fase identifikazioa baimentzen duen teknika da, oso zabaldua eta erreferentzi anitzak izateaz gain, ondo azaltzen duten lan asko egin dira [Alexander and Klug, 1948; Menechini, 2013]<sup>2,3</sup>. Gelaxka dimentsioei buruzko informazioa eman dezake. Honek esan nahi duena da, gelaxka kristal baten unitate txikiena denez, honen propietateak mantentzen dituela eta beraz, hau aztertzen baldin bada, kristala bera aztertzen da. Honetaz gain, material amorfoaren kantitatea determina dezake modu orokor batean ere. X izpien difrakzioa erabiltzea erabaki da, teknika honek aurretiazko azterketa orokorra baimentzen duelako eta gehien erabiltzen den teknika delako kristalografian helburu honekin. Hala ere, zenbait baldintza bete behar ditu laginak neurketak egokiak izan daitezen.

Neurketa hauek burutu ahal izateko, beraz, materiala birrindu behar da eta homogenizatu. Tamaina ahalik eta txikiena izan behar da, difraktograman agertzen diren maximoen identifikazioa ez zailtzeko. Likido bat (azetona normalean) erabiltzen da homogenizazioa errezteko. Erabiltzen den likidoak eraginik izango ez duela ziurtatu behar da, emandako neurketa egokia dela ziurtatzeko.

Ale bakoitzak, kristal edo garau txikiak era oso dezberdinetan dauzka orientatuta. X izpiak difraktatu egiten dira kristal hauen eraginez angelu ezberdinetan, eraso angeluaren arabera eta kristalaren ezaugarrien arabera. X izpi difraktatu hauek detektatu egiten dira, prozesatu eta identifikatu, honetarako datu base baten beharra izango delarik eta informazioa prozesatu dezakeen programa bat ere erabili behar da.  $2\theta$  angelu tartea aztertuz, difrakzio noranzko nagusienak lor daitezke. Difrakzio maximoen  $d(\text{\AA})$  tarteetarako konbertsioak, mineralaren aurretiazko identifikazioa baimentzen du, mineral bakoitzak  $d(\text{\AA})$  tarte ezberdinak dituelako. Hemen, Bragg-en legea aplikatzen da.

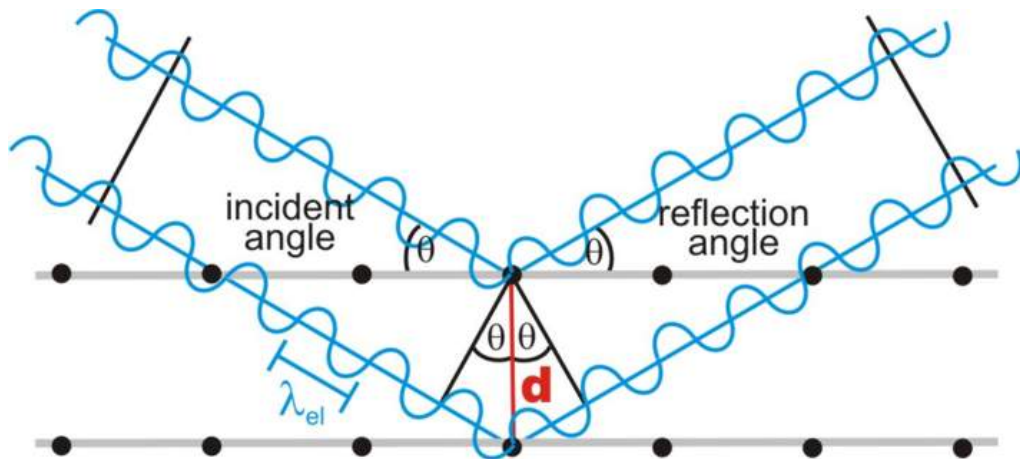
### II.3.2.- Bragg-en legea.

X izpien difrakzioaren printzipio fundamentalak Bragg-en legea da non,  $\lambda=2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ . Izpi erasotzaileen eta laginaren arteko interakzioak interferentzia eraikitzailea eratzen du eta izpi difraktatuak sortu, Bragg-en legea betetzen denean (3 Irudia).

---

<sup>2</sup> Alexander, L.; Klug, H.P., 1948, Basic aspects of X-ray absorption (In Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures), *Analytical Chemistry*, 20, (10) 886-889.

<sup>3</sup> Menechini, C.; *Brief tutorial on X ray poder diffraction data analysis*, Universidad di Roma Tre 2015-06-13 [http://webusers.fis.uniroma3.it/menechini/software/Grado\\_2013\\_XRD\\_tutorial.pdf](http://webusers.fis.uniroma3.it/menechini/software/Grado_2013_XRD_tutorial.pdf) orrialdean eskuragarri dago.



3 irudia: Bragg-en legea betetzen denean difraktatuko izpia askatzen da, baina ez baldin bada betetzen, ez.

Bragg-en legea betetzen ez denean, ordea, ez da izpi difraktaturik emitituko, laginak interferentzia suntsitzailea eragiten duelako eta ezin delako islapenik gertatu. Ez baldin badago izpirik, detektoreak ez du detektatuko eta ez da maximorik agertuko difraktograman.

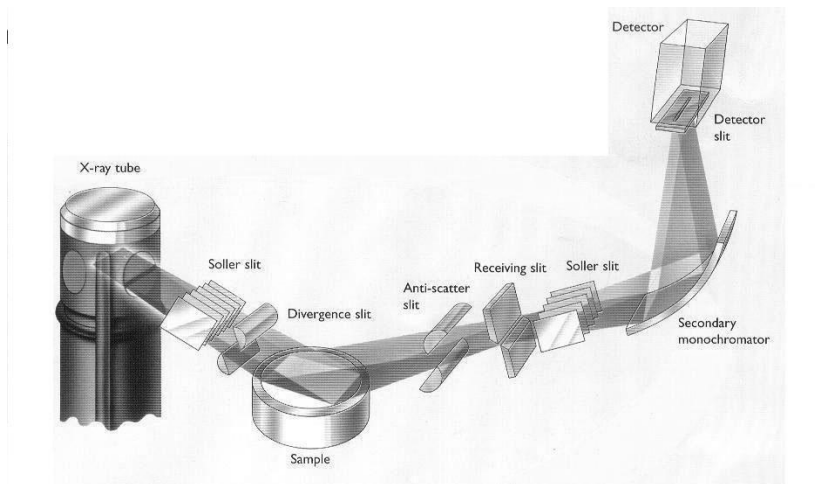
Metodo honen bitartez eta Bragg-en legea kontutan hartuz, neur daitekeen tartekatze txikiena ( $d$ ),  $\lambda/2$  da, hau da,  $\sin\theta=1$  denean. Beharrezkoa da adieraztea,  $\lambda$  finkoa izanik, eta  $\theta$  aldakorra neurketan zehar, azken aldagai honekiko ateratzen direla  $d(\text{\AA})$  tartekak.  $\lambda$ -ren balioa hurrengo atalean azaltzen da.

### II.3.3.- Ekipoa.

Ekipoak, X izpiak emititzen dituen hodiak erabiltzen ditu.  $\lambda$ -ren balioa, material emititzailearen araberakoa eta espezifikoa da. Honekin esan nahi dena, material bakoitzak bere  $\lambda$  duela da eta material bakoitzak duen  $\lambda$  hau berdina da beti materiala purua baldin bada. Hauek kitzikatzean, uhin luzeera ezberdineko X izpiak askatzen dituzte.

Material arruntenak Cu, Fe, Mo eta Cr dira, eta lan honetarako Cu erabili da. Normalean Cu erabiltzen da material inorganikoen azterketetarako. Beste motatako neurketetan, Fe, Mo eta Cr erabiltzen dira, aztertu nahi den laginaren arabera. Erabili den teknika egokia da guk lortu nahi ditugun neurketetarako. Material bakoitzak  $K\alpha$  eta  $K\beta$  propioa emititzen du eta kuprearen  $K\alpha=1,5418\text{\AA}$  da. Honen ostean, X izpiak kolimatu egiten dira, hodia eta detektorea errotatu eta islatzen diren X izpiak erregistratu egiten dira. Bragg-en legea betetzen denean, interferentzia eraikitzailearen ondorioz, maximo bat ematen da intentsitatean. Detektoreak seinalea erregistratu eta prozesatu egiten du, gero programa batek ireki ahal izateko (4 irudia).





4 irudia: Difraktometroaren eskema orokorra.

Difraktograma bat lortzen da, non intentsitatea  $vs$   $2\theta$  angelua irudikatzen den. X izpien intentsitatea etengabe erregistratzen da, lagina eta detektorea errotatzen duten ahala. Honela jarraituz, Bragg-en legea betetzen den bakoitzean, maximo bat irudikatzen da. Zenbat eta denbora gehiago egon, orduan eta emaitza hobeak lortuko dira, muga batekin, puntu batetik aurrera, neurketa guztiek antzeko kalitatea izango dutelarik. Kotsideratu behar da baita ere, neurtu behar diren lagin kopurua eta behar den denbora totala lagin guztiak neurtu ahal izateko.

Interpretazioa egin ahal izateko, difraktograma datu base batekin aldaratu behar da. Datu baseak, soluzio posible ezberdinak eskeintzen ditu eta norberak erabakitzen du neurtu diren laginetarako logikoa den fase bat edo bestea. Erabilitako datu basea "Powder Diffraction File (PDF) database" da. Identifikaziorako eta aurkitutako maximoen Miller indexaziorako, erabili den programs, "PANalytical X'Pert High Score" da. Erabili den ekipoa "Phillips X'Pert, PRO" (5 irudia) da, SGIker (Servicios Generales de Investigación, Ikerketa Zerbitzu Orokorrak) zerbitzuetan aurkitzen dena. Honen ezaugarri orokorrak hurrengoak dira: ale polikristalinorako difraktometroa, kuprezko hodiarekin. Theta-theta goniometro bertikala (Bragg-Brentano geometria), 45 posizioko laginetarako porta mugikorra, grafitozko monokromatzaile sekundarioa eta PixCel detektatzaile bizkorra.



5 irudia: Phillips X'Pert, PRO (SGIker zerbitzuan).

---

#### II.3.4.- Laginen prestaketa eta grafikoaren interpretazioa.

Material baten kantitate bat birrintzen da, daukagun garraiatzailearen eta egin nahi dugun neurketaren arabera, agatazko almeriz batean. Normalean ez da kantitate handiegi bat behar, gramo baten hamarrena izan daitekeelarik. Baina, oso baldintzaturik egongo da egin nahi den neurketa motaren arabera eta zenbait materialetarako, oso lagin kopuru txikia, nahikoa izan litezke. Gure neurketetan, kantitatea gramo baten hamarrenaren inguru izan da. Garraiatzaile batean jarri eta gainazala homogenzatu da hagatxo baten laguntzaz. Ahal den neurrian, gainazala laua izaten saiatu behar da.

Metodo honek eskuratzen digun difraktograman, atzea (background) ahalik eta txikiena izatea beharrezkoa da, material amorfoaren eraginez agertzen delako eta gure interpretazioak eta neurketak oztopa ditzakeelako. Maximoen posizioak, kristal unitateen simetria eta tamaina adierazten dute, hauen intentsitateak, gelaxka bakoitzean dagoen distribuzio atomikoa eta zabalerak, garau tamainak eta defektuek altera dezakete (horregatik, ahal den garau tamaina finena lortzen saiatu behar da).

---

## II.4.- Identifikazioa.

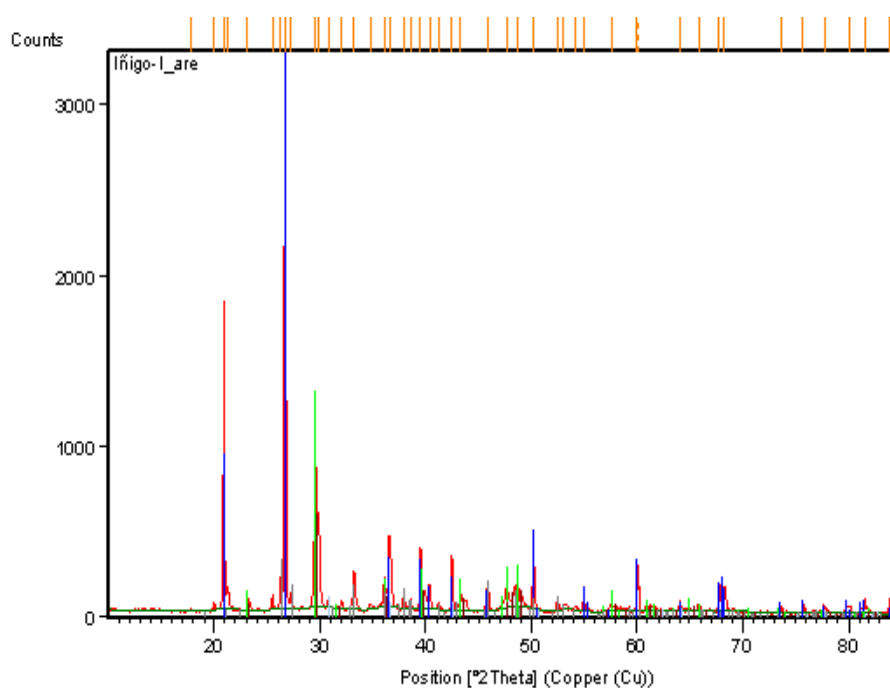
Identifikazioa burutzeko, lagin guztien difraktogramak lortu dira. Honen ostean, difraktogramak interpretatu dira. Baina hau egiteko zenbait elementu izan behar ditugu kontutan.

Identifikazioa burutzeko, maximoen posizioa eta maximo multzoen posizio bereizgarria aztertu behar da. Maximo multzo ezberdinek fase ezberdinak adierazten dituzte. Orduan, fase bat identifikatzen den bakoitzean, geratzen diren maximoetarako faseak identifikatu behar dira, banan-banan, maximo guztiak identifikatu diren arte.

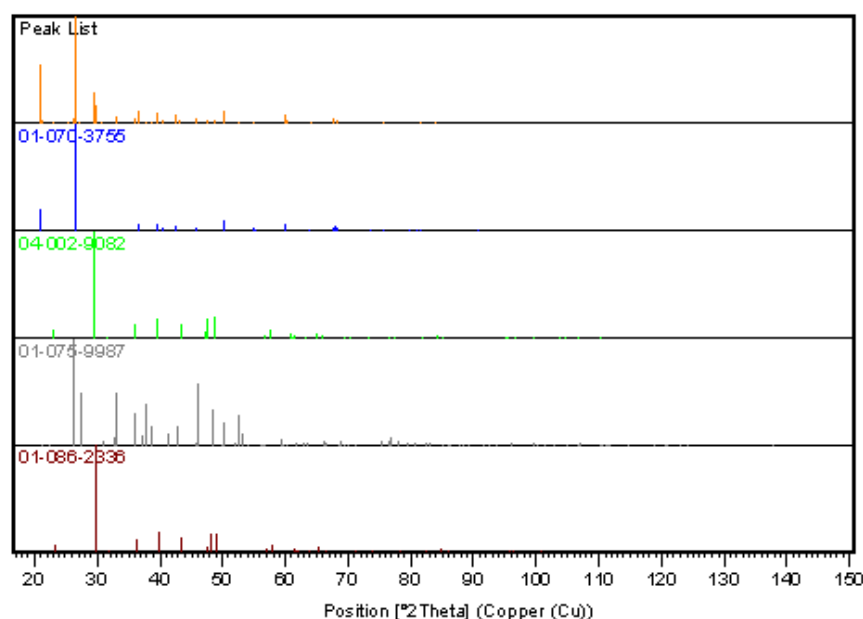
Kontutan izan behar dira Wolframioaren, W  $L\alpha$  kontaminazioaren emisioen maximoak. Maximo hauek  $K\alpha$ -rekiko desplazaturik agertzen dira. Ez dute identifikaziorako balio eta kendu behar dira emaitza egokia lortu ahal izateko. W  $L\alpha$  emisioen maximoak  $K\alpha$ -rekiko duten desplazamendua ( $2\theta$ ) finkoa eta ezaguna denez, identifika daiteke ziurtasunez.

Maximoen desplazamendu orokorra ere kontutan hartu beharreko parametroa da. Batzuetan, difraktograma desplazaturik aurki daiteke. Zuzenketa bat aplikatuz, konpontzen da, zeinak diagrama desplazatzen duen berriro. Desplazamendu hauek identifikatzen dira lortzen diren faseak ez direnean logikoak izaten hartu den lagina kontutan izanik.

Hurrengo adibidean, difraktograma (6 irudia) eta honen faseak (7 irudia) irudikatzen dira. Zenbait maximo aurki daitezke eta faseen identifikazioa adierazten duen diagrama ere agertzen da, fase ezberdinetarako maximo bakoitzaren posizioak adierazten dituena.



6 irudia: IAre (La Arena, Muskiz) difraktograma, I vs  $2\theta$  irudikapena.



7. irudia: IAre (La Arena, Muskiz)-ren barne dauden fase ezberdinak.

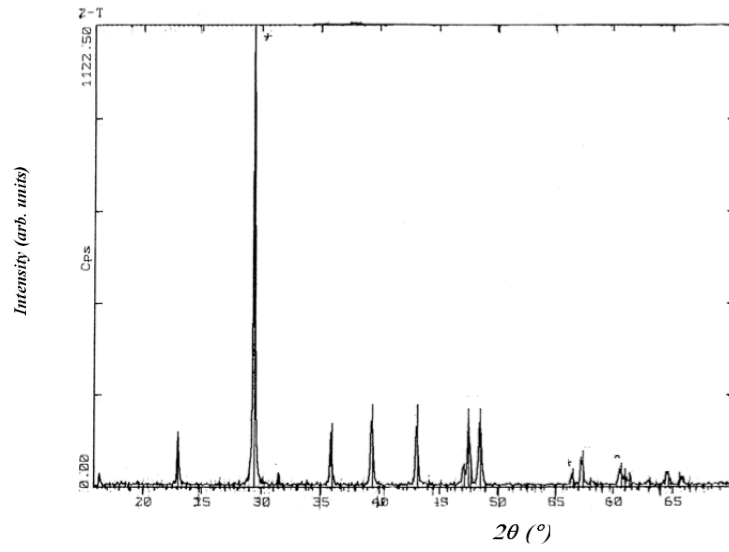
Filosilikatoak ez dira X izpien difrakzioaren bitartez erraz identifikatzen. Diagramaren hasieran konkorr bat eratzten badute ere, ikerketa gehiago egin beharko litzateke, baina ez da kontsideratu lan honetan mineral identifikatiboena bezala eta beraz, ez da landu. Gradu bukaerako lan bat izan ordez, lan luzeago bat izango balitz, filosilikatoak identifikatzeko beste lagin prestaketa berezi batzuk erabil genitzazke. Honela, beste informazio iturri bat izan genezake haren identifikazioa burutzeko. Antzeko gauza bat gertatzen da kuartzoarekin. Honen propietate guztiak aztertzeke, lan luzeago bat egitea beharrezkoa izango litzateke eta simulazioak erabili. Aurretiazko azterketa bat denez, XRD erabili da eta karbonatoetan zentratu da lana.

$\text{CaCO}_3$ -aren seinalea XRD-n hurrengoa da [Araiza et al., 1999]<sup>4</sup> (8 irudia). Honen eta beste karbonato batzuen artean, desberdintasun txikiak daude. Hau kontutan hartu behar izan da azterketa egiterakoan. XRD bidezko identifikazioak, faseak determinatzen ditu, ez konposizioak eta karbonato askok oso fase antzekoak dituzte. Izan ere, kristal egitura berdina izaten da, elementu bat edo beste bat sartuz, hauek eragin txikia dutelarik. Batzuetan, karbonato multzo bat kontsideratu egin behar da, karbonatoak independienteki kontsideratu ordez. Adibidez, siderita [Liu et al., 2014]<sup>5</sup> (9 irudia) eta kaltzitarren (8 irudia) artean desberdintasun gutxi dago eta talde berean sartzen dira.

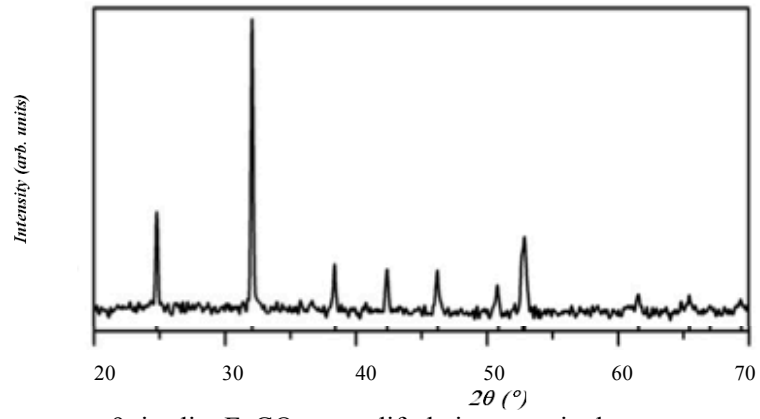
<sup>4</sup> Araiza, M.; Brostow, W.; Castaño, V.M.; Díaz-Estrada, J. R.; Hernández, R.; M. Rivera, E.; Rodríguez, J. R., 1999, Synthesis of hydroxyapatite from eggshells, *Materials letters*, 41 (1999) 128-134.

<sup>5</sup> Liu, R.; Shen, Q.; Yu, Y.; Wang, Y.; Wei, S.; Zhao, C.; Zhao, S., 2014, Hydrothermal synthesis and potential applicability of rhombohedral siderite as a high-capacity anode material for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*.





8 irudia: CaCO<sub>3</sub>-aren difrakzioaren seinalea.



9. irudia: FeCO<sub>3</sub>-aren difrakzioaren seinalea.

## II.5.- Material kristalinoen Egitura.

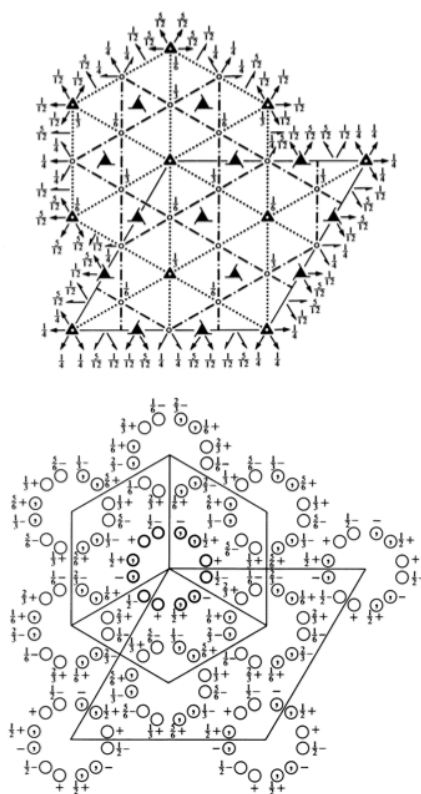
Hareak aberatsak dira kuartzoan, filosilikatoetan eta karbonatoetan.

Karbonato faseak identifikatu egin dira [Hahn, 2005; Klein, 2011]<sup>6,7</sup> bi arrazoi nagusiengatik; lehena harea guztietan aurki daitezkeela da. Bigarrena, multzo oso zehatzak eratzten dituela da, faseen arabera. Karbonatoek (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> ioiak dituzte eta talde honek planoak, triangularrak karbonato guztien oinarriko unitate eraikitzaileak dira. Karbonatoak hiru polimorfo nagusi dituzte: kaltzitaren egitura isoestruturalen taldea (kaltzitaren taldea deituko dugu errazteko), aragonitoaren taldea eta dolomitaren taldea. Erabilitako metodoak, aurretizako azterketa bat ahalbidetzen du eta lortutako emaitzak horrela kontsideratu behar dira. Egitura hauek lortzeko, mineralogia liburu bat, “Manual de Mineralogía, Vol. 2 [Klein and Hurlbut, 2011]<sup>7</sup>” eta egitura kristalografikoak bateratzen dituen taulak “International Tables for Crystallography [Hahn, 2005]<sup>6</sup>” erabili dira. Lehenengoan kontsultatuz mineral multzo bakoitzaren talde puntual bereizgarriak eta bigarrenean, talde hauen egitura kontsultatuz. Hiru multzo ezberdinu dira:

Kaltzitaren taldea: Fase hau R-3c taldeari dagokio, eta sistema trigonala da (10 irudia).

$R\bar{3}c$                        $D_{3d}^6$                        $\bar{3}m$                       Trigonal  
 No. 167                       $R\bar{3}2/c$                       Patterson symmetry  $R\bar{3}m$

HEXAGONAL AXES



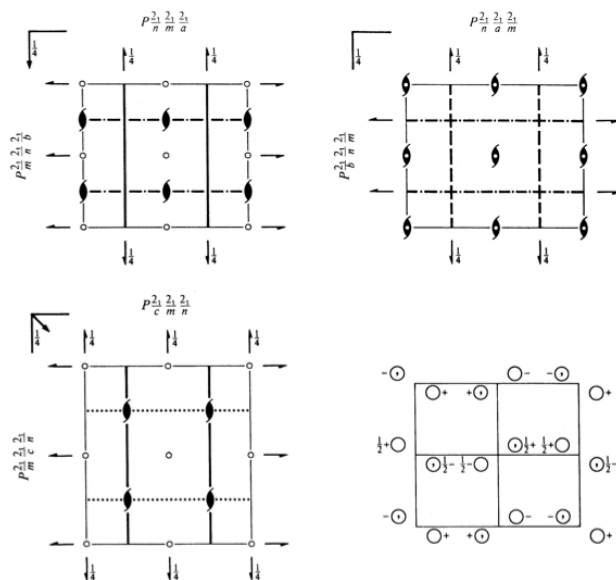
10 irudia: R-3c egitura (Hahn, T., 2005).

<sup>6</sup> Hahn, T., 2005, *International tables for crystallography*. 5ª edición. Volumen A: 548-551, 298-299, 500-503, Springer. Dordrecht.

<sup>7</sup> Klein, C.; Hurlbut, C.S., 2011, *Manual de Mineralogía*. 4ª edición. Volumen 2: 448-463, Reverté. Barcelona.

Aragonitoaren taldea: Fase hau  $Pnma$  taldeari dagokio, eta sistema erronbikoa da (11 irudia).

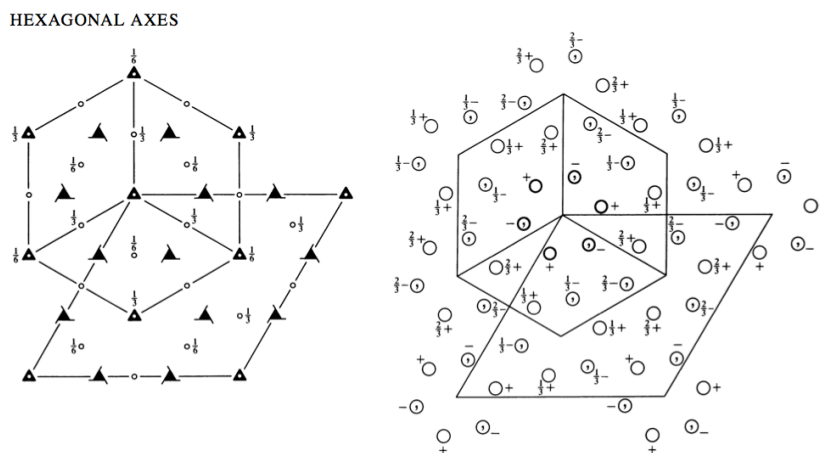
$Pnma$   $D_{2h}^{16}$   $mmm$  Orthorhombic  
 No. 62  $P 2_1/n 2_1/m 2_1/a$  Patterson symmetry  $Pmmm$



11 irudia:  $P 2_1/m 2_1/m 2_1/m$  egitura (Hahn, T., 2005).

Dolomitaren taldea:  $R\bar{3}$  faseari dagokio, eta sistema trigonala da (12 irudia).

$R\bar{3}$   $C_{3i}^2$   $\bar{3}$  Trigonal  
 No. 148  $R\bar{3}$  Patterson symmetry  $R\bar{3}$



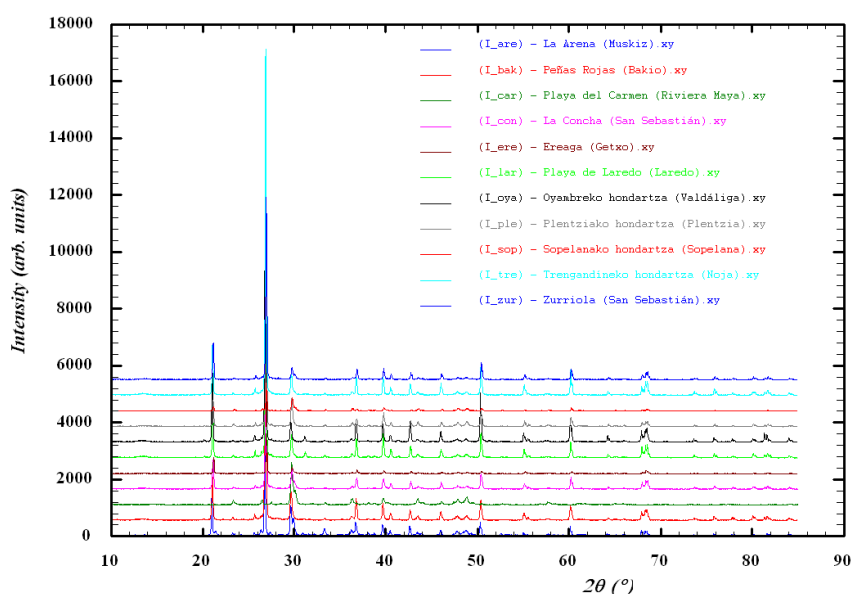
12 irudia:  $R\bar{3}$  egitura (Hahn, T., 2005).

Honela, hurrengo taula garatu da, karbonato faseen kopuruaren arabera. Taula hau garatzeko kontutan izan da RIR (Reference Intensity Ratio) indizea, zeinak proportzioak ematen dituen fase bakoitzerako eta datu basean aurkitzen den fase gehienetarako. Programa batek ematen ditu datu hauek eta borobiltzean, zenbait datu direnak baino handiagoak edo baxuagoak suerta daitezke, oso proportzio txikian.

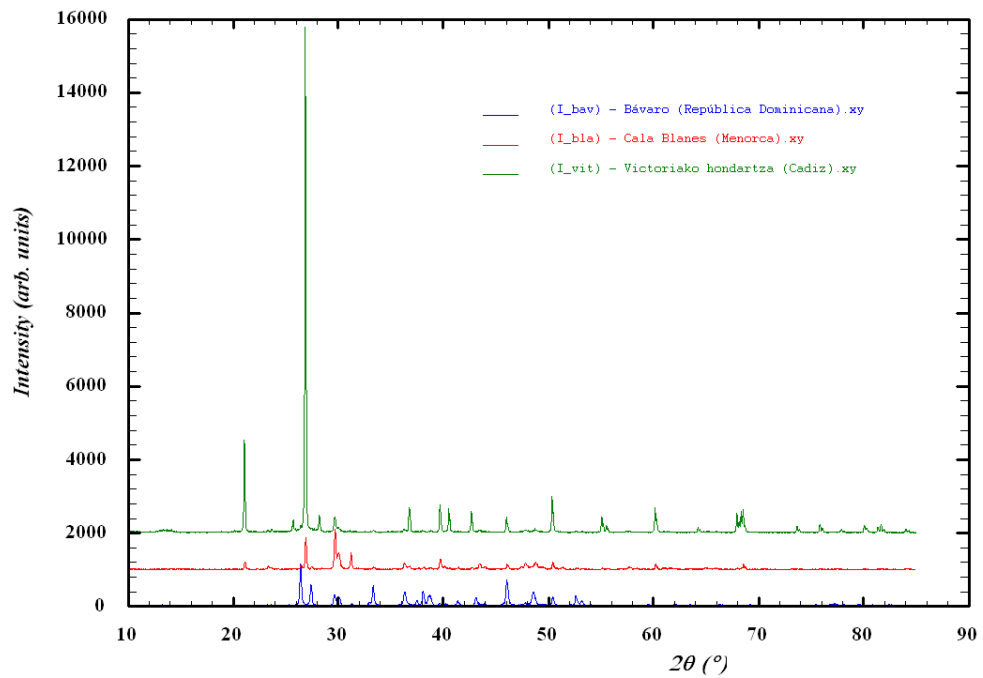
1 Taula: Laginen faseen proportzioa. Desberdinu dira lehen adierazi diren taldeen nagusitasunaren arabera; kaltzitaren taldea (urdinez), aragonitoaren taldea (berdez) eta dolomitaren taldea (laranjaz). Pisu portzentaiak erabili dira hauek osatzeko.

	SiO <sub>2</sub> (Kuartzoa)	CaCO <sub>3</sub> (Kaltzita)	CaCO <sub>3</sub> (Aragonittoa)	CaMg(CO <sub>3</sub> ) (Dolomita)	Besteak
IAre	64	25	11	-	-
IBak	86	14	-	-	-
IBav	-	4	94	-	2 K <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )
IBla	22	34	38	6	-
ICar	22	48	30	-	-
Icon	89	11	-	-	-
IEre	75	25	-	-	-
IFue	-	11	34	55	-
ILar	92	8	-	-	-
IMur	-	29	24	47	-
IOya	89	7	-	3	1 Ca(Mn,Fe)O <sub>22</sub>
IPlé	69	22	9	-	-
ISop	28	58	-	14	-
ITre	79	21	-	-	-
IVic	89	3	6	-	2 KCl
IZur	83	17	-	-	-

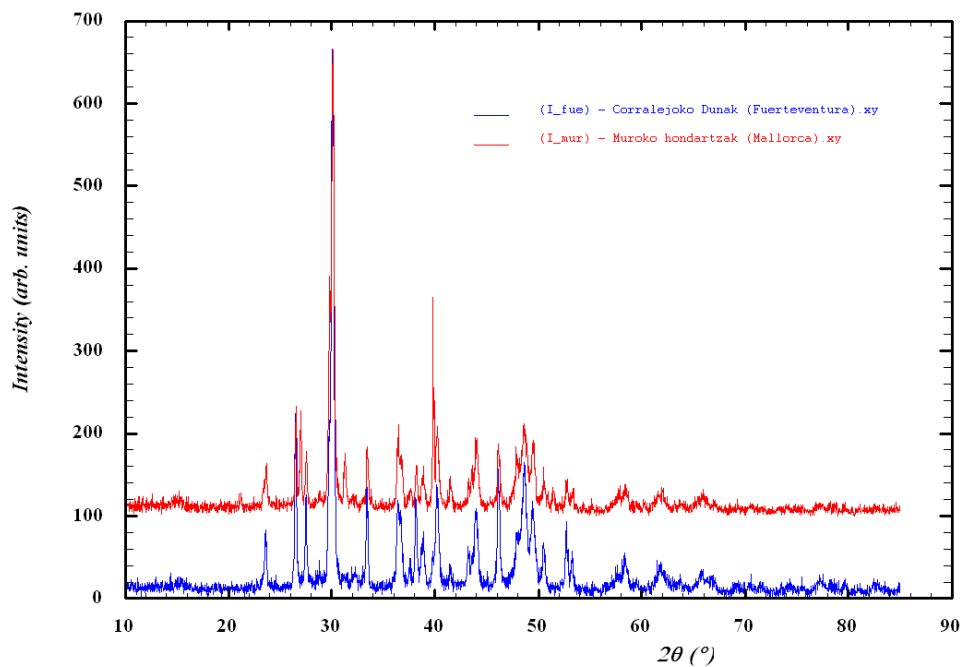
Karbonatoaren arabera sailkatzen ditugunez, hiru talde ezberdinu ditzakegu: kaltzitaren taldean aberatsak direnak (13 irudia), aragonitoaren taldean aberatsak direnak (14 irudia) eta dolomitaren taldean aberatsak direnak (15 irudia). Silkapen hau aurretiko analisisa da, XRD bidez garatutakoa.



13 irudia: Kaltzitaren taldean aberatsak diren laginen X izpi diagramak (IAre, La Arena; IBak, Peñas Rojas; ICar, Playa del Carmen; Icon, La Concha; IEre, Ereaga; ILar, Playa de Laredo; IOya, Oyambreko hondartza; IPlé, Plentziako hondartza; ISop, Sopelanako hondartza; ITre, Tregandineko hondartza; IZur, Zurriola).



14 irudia: Aragonitoaren taldean aberatsak diren laginen X izpi diagramak (IBav, Bávaro; IBla, Cala Blanes; IVit, Victoriako hondartza).



15 irudia: Dolomitaren taldean aberatsak diren X izpi diagramak (IFue, Corralejoko dunak; IMur, Muroko hondartza).

Mapan adierazten baldin baditugu, Espainia eta euskokantauriar arroa (16 irudia) eta Hego eta Ipar Amerikaren muga (17 irudia), ikus daiteke Euskokantauriar arroan kaltzitaren taldea nagusitzen dela, Espainiako beste hondartzetan aragonittoa edo dolomita nagusitzen den artean. Ipar eta Hego Amerikaren arteko kostaldean, kaltzitaren taldean aberatsak diren laginak aurki daitezke.



16 irudia: Espainiako eta Euskokantauriar Arroko laginak. Txuriz, kaltzitaren taldean aberatsak direnak, gorriz, aragonitooaren taldean aberatsak direnak eta morez, dolomitaren taldean aberatsak direnak.



17 irudia: Hego eta Ipar Amerikaren arteko kostaldeko laginak. Kaltzitaren taldean aberatsak (txuriz) diren eta aragonitooaren taldean aberatsak (morez) diren laginak daude.



## II.6.- Jatorri posibleak.

Aurretiko XRD bidezko analisiaren bitartez, adieraz daiteke, Euskokantauriar arroaren hondartzek, kaltzitaren taldeko mineraletan aberatsak direla. Aztertu diren laginetan aprezia daiteke Espainiako eta munduko beste tokietako hareak ez direla aberatsak fase hauetan, aragonitoaren eta dolomitaren taldeen faseetan baizik.

Suposa dezagun honen eragina ekarpen itsastarra dela. Korronte-mapa bat (18 irudia) erabili dezakegu teoria hau defenditzeko.



18 irudia: Itsas korronteen mapa orokorra<sup>8</sup>.

Mapa honetan ikus daiteke Golkoko korronteak eragiten dituen eremuak. Kaltzitan aberatsak ziren lagin gehienak, korronte honek eragiten dituen kostaldeetan daude. Beste laginen gainean korronte ezberdin ugari eragiten dute.

Hau teoria posible bat da eta dauzkagun datuekin, onargarria bada ere, beste zenbait supozizio egin ditzakegu.

Egin daitekeen beste supozizio bat, korronteen kostako arroketan eragin, meteorizatu eta gero sedimentatzen dituela da. Kostaldeko eremuan olatuen errefrakzioa ematen da, baita olatuen talkak eta beste hainbat prozesu kostaldeko eremuan eragina dutenak eta hau higatu eta bertako sedimentuak metatu ditzaketanak [Pozo et al., 2008]<sup>9</sup>. Hau honela izanda, arroko hondartzaren hareetan eragina izan dezake, zuzenean, bertako geologiak.

Hala ere, karbonatoak ez dira soilik kostako arroketatik lortzen. Karbonato ugari prozesu biologikoen ondorioa da, izaki bizidunen maskorrak, alegia. Kostaldeko hareek daukaten karbonato kantitate oso handia jatorri biologikoa dauka.

<sup>8</sup> Carpeta Pedagógica. *Corrientes Marinas*. 2015-06-11.

<http://cienciageografica.carpetapedagogica.com/2011/10/corrientes-marinas.html> orrialdean eskuragarri dago.

<sup>9</sup> Pozo, M; S. Monroe, J; Wicander, R., 2008, *Geología Dinámica y Evolución de la Tierra*. 4ª edición: 163-165, 443, 451-452 Paraninfo. Madrid.

---

## II.7.- Lortutako emaitzak.

XRD-a haren identifikaziorako egokia dela frogatu egin da. Aurretiazko analisi bat izan arren, erakutsi da toki ezberdinetako haren mineralen faseen artean ezberdintasunak daudela eta XRD teknikaren bidez aurki daitezkeela. Honi esker, gainera, identifikagarriak eta klasifikagarriak dira eta hiru taldeetan bana daitezkeela frogatu da. Talde hauek, kaltzitaren taldea, aragonitoaren taldea eta dolomitaren taldeak dira.

Lan honekin adierazten da, beraz, ikerketa sakonago bat beharrezkoa dela, lortutako emaitzen fidagarritasun maila aztertzeko. Fidagarritasun maila nahiko altua balitz, munduko haren faseen klasifikazio bat egitea posiblea izango litzateke metodo honen bidez. Korrelazioa litezke faseak, kostak, mineralogiak eta/edo korrante itsastarrak. Baina hau lortzeko, azterketa sakonagoa behar dela azpimarratu nahi da. Horrela izango balitz, XRD erreminta oso baliagarria suerta litzateke geologiaren adar honetan eta honela, ikuspuntu berri honetatik, haren analisiak egiteko beste prozedura erabilgarri bat bilakatu liteke.

Beste alde batetik, korronteen inguruko hausnarketa bat moduan, geologian, onartuta dago, kasu gehienetan, kostaldean metatzen den sedimentuen kopurua, higatzen denaren %10 baino handiagoa ez dela. Beraz, ezin dezakegu kontsideratu kostaldearen higadura faktore nagusi bezala, naiz eta %10-ean eragina izan. Orduan pentsatu behar dugu eragin nagusiak bi direla: lehena, korronteen mugimenduak eta korrante nagusien eraginak, Eusko kantauriar arroan, golkoko korronteak izango duelarik eragina eta bigarrena, izaki bizidunetatik metatzen dena, eratzen dituzten maskorrek dira. %10 baldin bada kostaldeko jatorria duena, beste %90 itsasoko jatorria dauka eta bertan sedimentu oso desberdinak metatzen dira [Pozo et al., 2008]<sup>10</sup>. Karbonatoen artean, gehienak izaki bizidunek prezipitatuko dute.

Bukatzeko, lan hau, ezaguna den arlo bati, beste ikuspuntu bat emateko balio izan du. Ikuspuntu honek mineralen faseak erabiltzen ditu, garauen tamaina edo forma erabili ordez. Lan honetan, ikusi da, hasierako azterketa batean gutxienez, desberdintzapen bat egin daitekeela. Ikerketa sakonagoa egingo balitz, froga liteke teknika hau hain erabilgarria dela, haren identifikaziorako balio duten beste teknikak beste. Teknika hau gehituz, posiblea liteke hareei buruz beste ikuspuntu bat garatzea eta interpretaziorako erreminta egoki bat bezala suerta liteke.

Etorkizuneko ikerketetan frogatuko balitz teknika sakonagoak beharko liraketela, hala ere erabilgarria izango litzateke, teknika hauek zeintzuk diren ikertzea, Lur planetaren kostaldean ikerketa sakonagoak egiteko asmoz.

---

<sup>10</sup> Pozo, M; S. Monroe, J; Wicander, R., 2008, *Geología Dinámica y Evolución de la Tierra*. 4ª edición: 163-165, 443, 451-452 Paraninfo. Madrid.



---

### III.- Ondorioak

1.- Erabilitako teknika (XRD) hareen sailkapena egiteko balio du, faseen bidez sailkatzea posiblea delako. Hareen sailkapena posiblea izanik, datu base bat egin liteke epe luzera hareen identifikazioa errezteko.

2.- Euskokantauriar arroko hareak kaltzitaren taldeko fasean aberatsagoak dira. Aztertu diren beste eremuetan, aragonitoaren edo dolomitaren taldearen faseetan aberatsagoak dira.

3.- Hareen jatorria, Golkoko korronteak igarotzen dituen eremuetan egon daiteke. Azterketa sakonagoa egin daiteke toki horietako hareen eta arroken fase ezaugarrienetan.

### IV.- Bibliografia.

Alexander, L.; Klug, H.P., 1948, Basic aspects of X-ray absorption (In Quantitative Diffraction Analysis of Powder Mixtures), *Analytical Chemistry*, 20, (10) 886-889.

Araiza, M.; Brostow, W.; Castaño, V.M.; Díaz-Estrada, J. R.; Hernández, R.; M. Rivera, E.; Rodríguez, J. R., 1999, Synthesis of hydroxyapatite from eggshells, *Materials letters*, 41, 128-134.

Hahn, T., 2005, *International tables for crystallography*. 5ª edición. Volumen A: 548-551, 298-299, 500-503, Springer. Dordrecht.

Klein, C.; Hurlbut, C.S., 2011, *Manual de Mineralogía*. 4ª edición. Volumen 2: 448-463, Reverté. Barcelona.

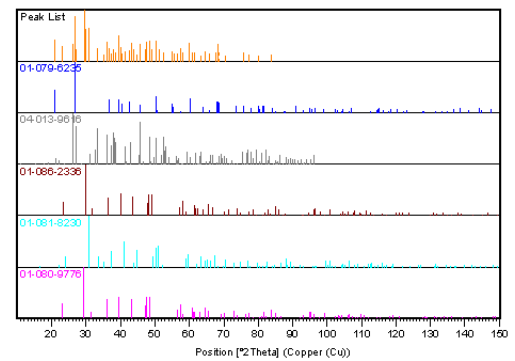
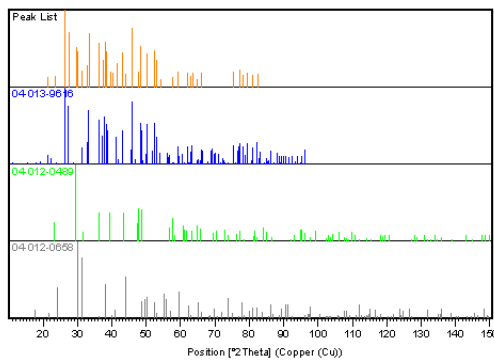
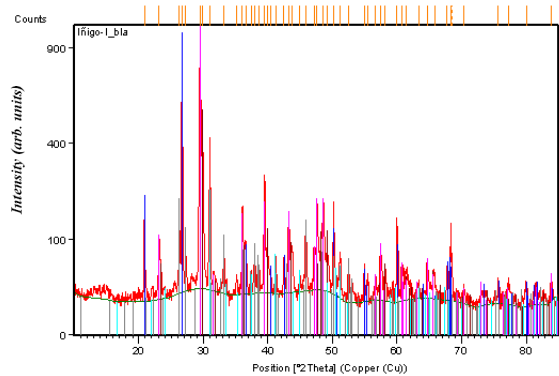
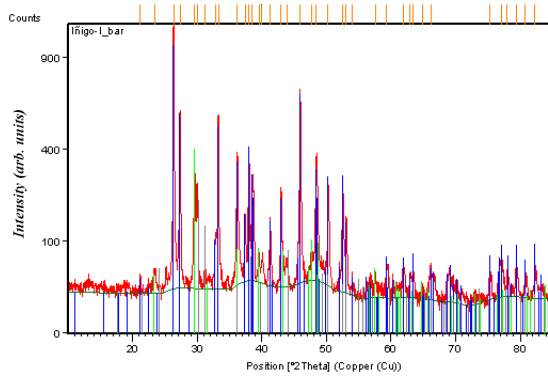
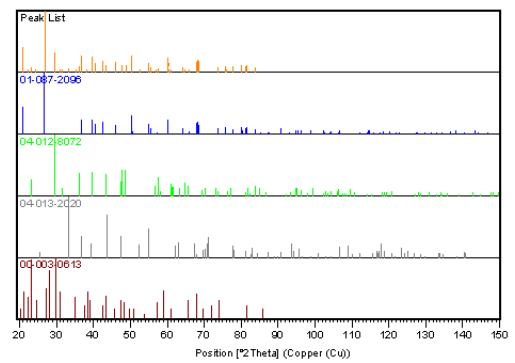
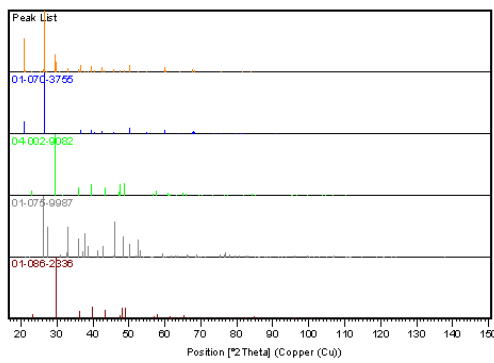
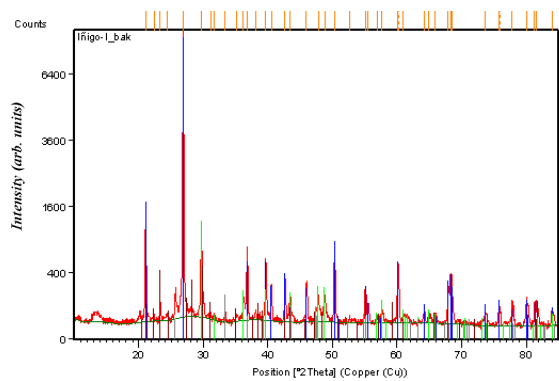
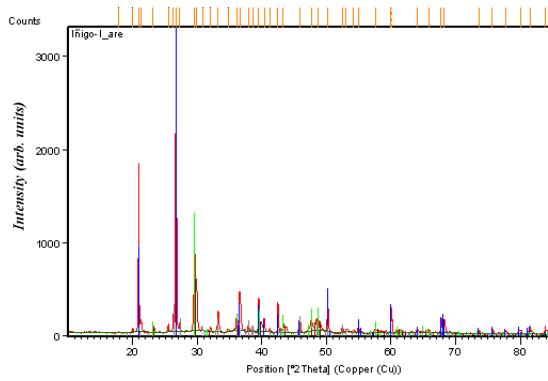
Liu, R.; Shen, Q.; Yu, Y.; Wang, Y.; Wei, S.; Zhao, C.; Zhao, S., 2014, Hydrothermal synthesis and potential applicability of rhombohedral siderite as a high-capacity anode material for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*.

Pozo, M; S. Monroe, J; Wicander, R., 2008, *Geología Dinámica y Evolución de la Tierra*. 4ª edición: 163-165, 443, 451-452 Paraninfo. Madrid.

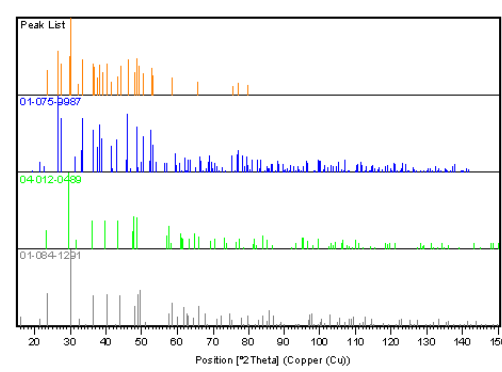
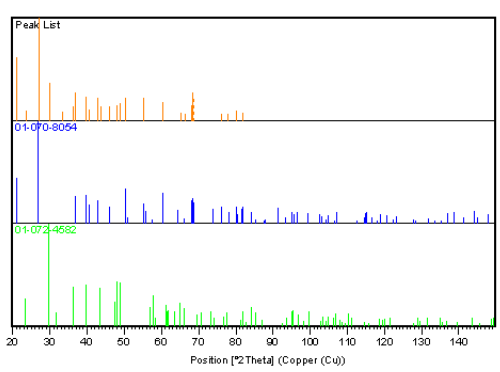
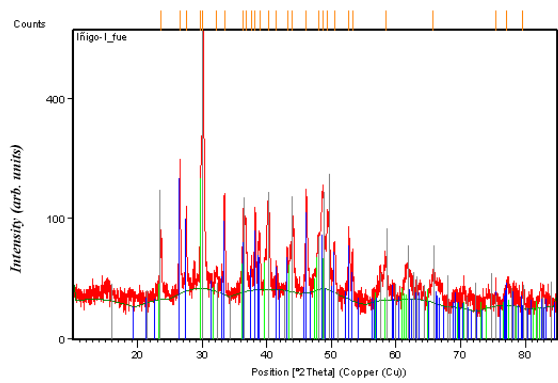
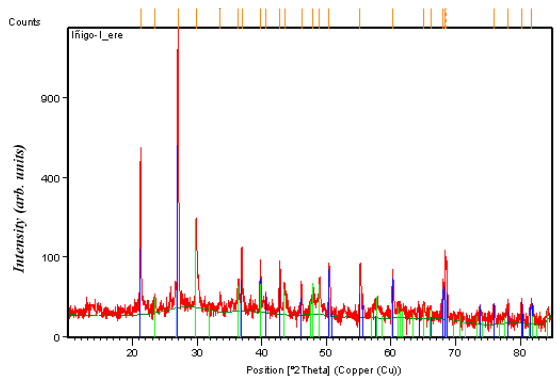
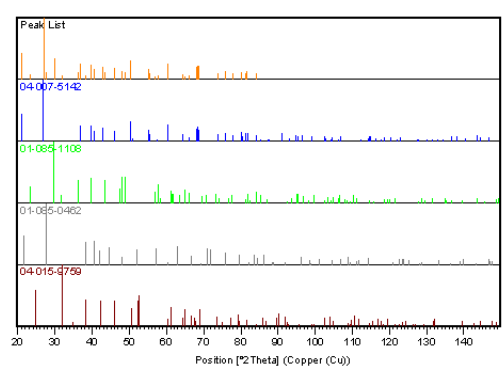
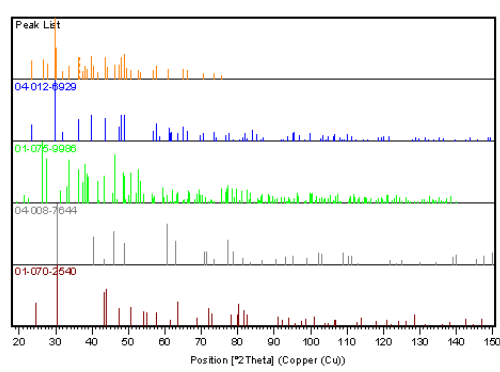
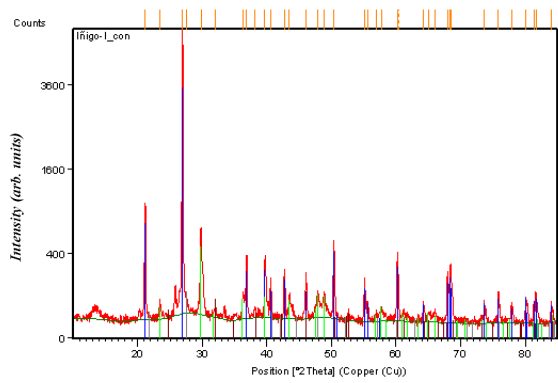
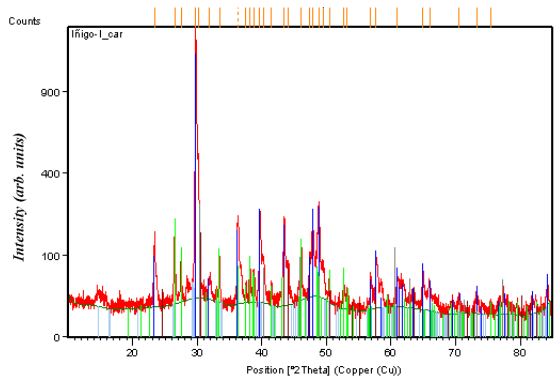
### V.- Esker onak.

Nire izenean urrutiko laginak jaso dituztenei ezkerak ematen dizkiet, lan honi aberastasun handia eman diotelako. Lana zuzentzen didan epaimahaiari erabili duten denboragatik. SGIkereri, neurketak egitea ahalbidetu didalako. Azkenik, Kristalografiako ikerketa taldeari, eskeini eta eman didaten laguntzagatik, ez soilk lan honetan, baina ezagutu nituenetik.

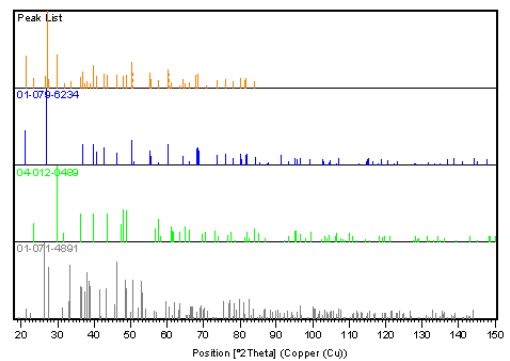
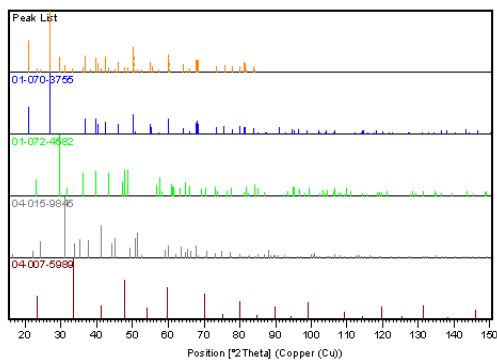
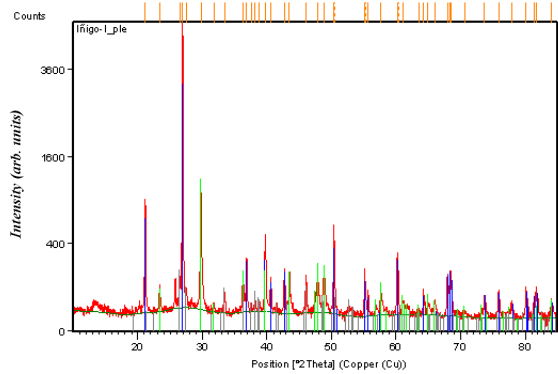
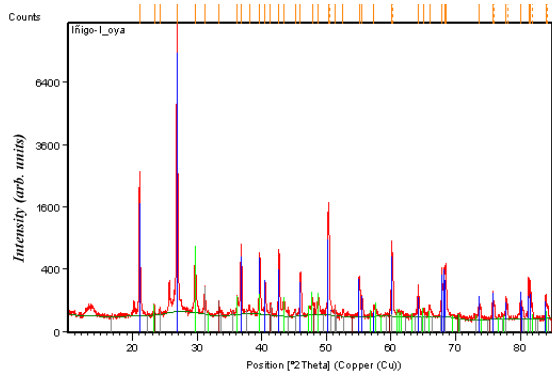
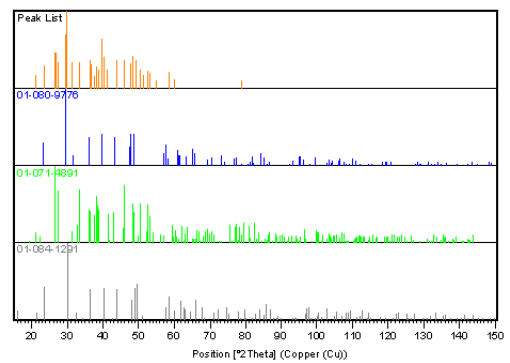
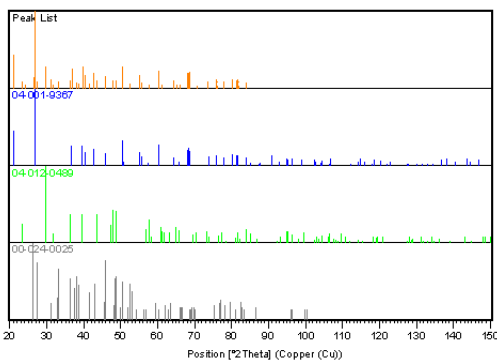
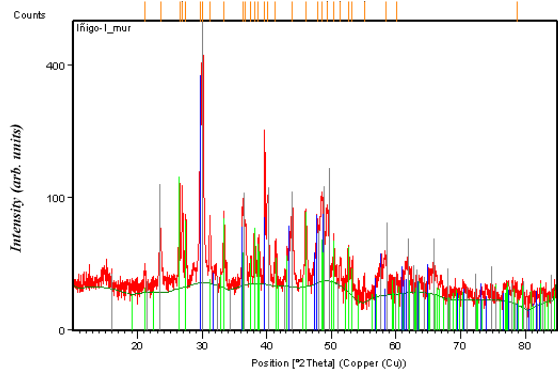
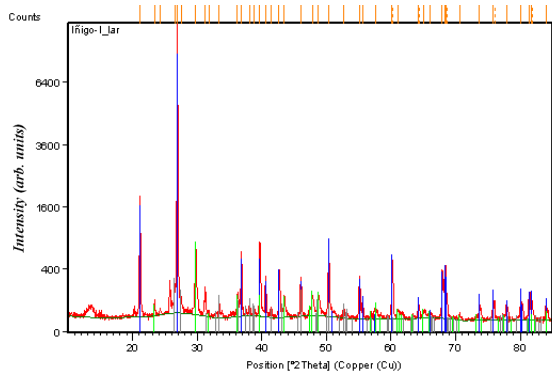
## VI.- Eranskinak.



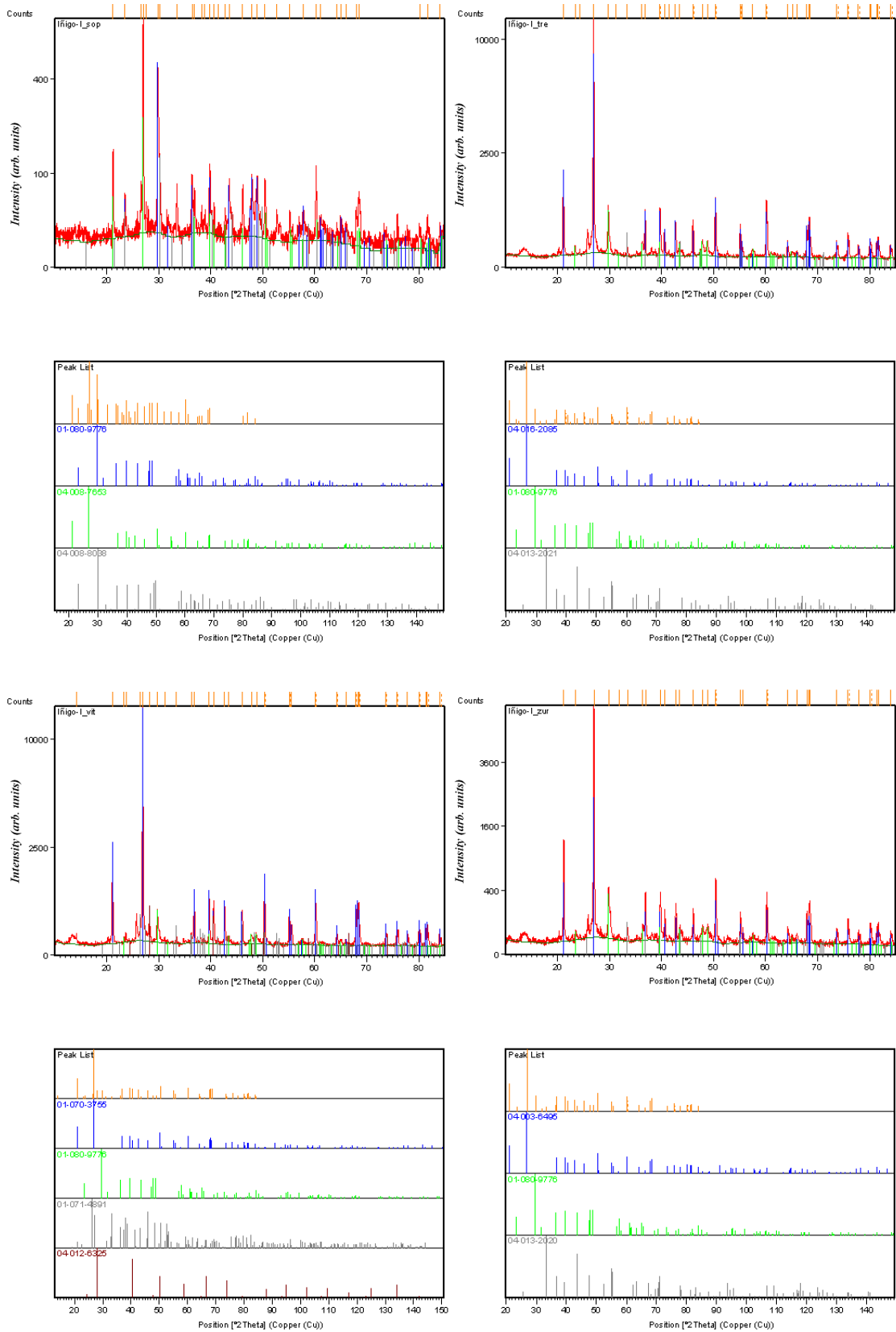
I Eranskina: IAre (Muskiz), IBak (Bakio), IBav (República Dominicana), IBla (Menorca) –ren difraktograma eta faseen maximoen kokapena.



II Eranskina: ICar (Riviera Maya), ICon (San Sebastián), Iere (Getxo), IFue (Fuerteventura) –ren difraktograma eta faseen maximoen kokapena.



III Eranskina: ILar (Laredo), IMur (Mallorca), IOya (Valdáliga), IPlle (Plentzia)–ren difraktograma eta faseen maximoen kokapena.



IV Eranskina: ISop (Sopelana), ITre (Noja), IVit (Cadiz), IZur (San Sebastián, Zurriola)–ren difraktograma eta faseen maximoen kokapena.

