

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

REVISTA

DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS



NURVA SERIE

VOLUMEN III

NÚMERO 2

OVIEDO

1 9 6 2

Deposito legal: O. 45 — 1962

---

IMPRESA Y LIBRERIA «GRAFICAS SUMMA»  
Nueva Vía de Penetración, 7 y Doctor Casal, 2 — OVIEDO

## SUMARIO

Páginas

### A) SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS

- S. Arribas Jimeno y M. L. Alvarez Bartolomé*: Ensayo específico para la investigación del antimonio ..... 5
- S. Arribas Jimeno y R. Moro García*: Comportamiento del catión mercuríco en soluciones de carbonato sódico ..... 11
- Manuel Olivo González García*: Acido oxidante del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre los enlaces etilénicos. bencénicos y acetilénicos de algunos compuestos orgánicos . 28

### B) SECCION DE GEOLOGICAS

- Joaquín Montoriol Pous*: Estudio geomorfológico de la cueva superior del Reguerillo (Patones, Madrid) ..... 53
- Joaquín Montoriol Pous*: Estudio morfogénico de Es Bofador Santa María, Mallorca ..... 65
- J. A. Martínez Alvarez*: Anteproyecto del parque y museo del cuaternario de Asturias (presentado al Instituto de Estudios Asturianos) ..... 79
- Luis Sánchez de la Torre y María Luisa Barrero*: Algunos datos sobre la sedimentación del cretácico de Oviedo ..... 87

**A) SECCION DE CIENCIAS QUIMICAS**

# ENSAYO ESPECIFICO PARA LA INVESTIGACION DEL ANTIMONIO

por

S. ARRIBAS JIMENO y M. L. ALVAREZ BARTOLOMÉ (\*)

## RESUME

On propose une réaction spécifique de précipitation des ions de l'antimonium. Avec  $S_2O_3Na_2$  à ébullition en présence de AEDT et à pH 4 à 5 on obtient un précipité rouge obscur. Il n'y a pas d'interférence dans ces conditions, si bien  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ , et  $As^{3+}$  y  $^{5+}$  diminuent la sensibilité. On trouve celle ci avec des sels purs d'antimonium et en présence des cations cités.

Las aplicaciones de los agentes enmascarantes del tipo del AEDT y análogos al análisis cualitativo no han sido estudiadas con tanta profusión como en el cuantitativo, quizás porque la investigación en el campo cualitativo es más laboriosa y, sin duda equivocadamente, ha sido considerada menos útil.

No obstante, se nota en la bibliografía un creciente interés por el estudio de la acción de estos agentes complejantes con

---

(\*) El presente trabajo forma parte de la tesis doctoral que la señora M. L. Alvarez Bartolomé, bajo la dirección del Prof. Dr. S. Arribas, está realizando en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo

vistas a mejorar la selectividad de las reacciones, y así a los trabajos iniciales de Pribil (1) sobre la acción enmascarante del ADET en algunas reacciones inorgánicas han sucedido, como importantes, las de Flaschka (2) acerca de la precipitación de sulfuros con la t:icetamida; los de Cheng recopilados en (3) y donde también se hace un estudio teórico acerca de las posibilidades de enmascarar o desenmascarar determinadas reacciones, y recientemente, los de Hoyle, Sanderson y West (4) en el que se examinan la influencia de veinte agentes complejantes sobre diferentes racciones de cationes empleados en análisis cualitativo.

Con estos estudios se han revalorizado ensayos clásicos que, debido a sus interferencias, habían sido superados por otros nuevos y apenas si tenían ya otro interés que el meramente descriptivo.

Consecuencia trascendente de este hecho es que se han puesto a disposición del químico reactivos clásicos de precipitación que ya presentan una buena selectividad.

Es bien sabido que estos reactivos de precipitación, aunque no tengan una sensibilidad grande, ofrecen la ventaja de que dan una idea clara acerca del contenido del ión que se ensaya por simple apreciación del volumen del precipitado, cosa que por lo general, se consigue difícilmente con reactivos de excesiva sensibilidad en ensayos coloreados a la gota o con manchas sobre papel u otro soporte poroso.

A nuestro juicio, la investigación en Química Analítica Cualitativa se encontraba excesivamente polarizada hacia la consecución de reactivos de tipo orgánico de sensibilidad muy acusada, pero de utilidad restringida a la investigación de trazas o de componentes mínimos y que resultan inoperantes en ensayos en los que se pretende tener una idea del contenido en el problema del ión que se investiga, como ocurre en la mayoría de los problemas prácticos y en todos los de tipo docente.

---

(1) R. Pribil Collection Czechoslov. Chem. Commun. 16, 524. (1951).

(2) H. Flaschka: Chemist Analyst. 44, 2 (1955).

(3) K. L. Cheng: Anal. Chem. 33, 783. (1961).

(4) W. Hoyle, I. P. Sanderson y T. S. West: Anal. Chim. Acta. 26, 290 (1962).

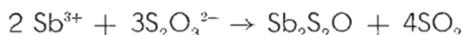
Siguiendo la hipótesis de trabajo sugerida por el incremento en la selectividad de reactivos inorgánicos por el empleo de los nuevos agentes complejantes, venimos trabajando en los laboratorios de esta Cátedra hacia el logro de reactivos de precipitación específicos o muy selectivos, que eviten las separaciones, que reconozcan el ion de manera cierta y que, simultáneamente, permitan una apreciación de su contenido.

En este trabajo damos cuenta de los ensayos realizados hasta conseguir un reactivo de precipitación prácticamente específico para el antimonio en cualquier grado de valencia.

\* \* \*

Los iones del antimonio carecen de buenas reacciones analíticas de identificación. La más selectiva y conocida, la que origina la rodamina B, es solo producida por el  $Sb^{5+}$  y falla con frecuencia, probablemente debido a que no se realiza bien la previa acción de un oxidante para llevar el elemento a su valencia máxima, y la de un reductor para destruir el exceso de oxidante. De otra parte, su sensibilidad grande y el hecho de que interfiera el  $Fe^{3+}$ , disminuyen el valor práctico de la reacción. La modificación a este ensayo propuesta por West y Hamilton (5) consistente en la formación previa de  $I_3Sb$  y extracción en benceno para posterior reacción con la Rodamina B, si bien aumenta la selectividad, también lo hace la sensibilidad, por lo que es un ensayo bueno sólo para la investigación de pequeñas cantidades de antimonio.

Existe una buena reacción de precipitación para los iones del antimonio que descrita desde hace tiempo, apenas si en los textos recientes se le presta atención. Se trata de la reacción con el tiosulfato sódico. Con este reactivo, en medio ligeramente ácido y a la temperatura de ebullición, se forma, con los iones del antimonio, un precipitado rojo bermellón de oxisulfuro, según la reacción:



La reacción es muy espectacular en virtud del intenso color rojo del producto de la reacción, pero viene interferida por todos

---

(5) Ph. W. West y W. C. Hamilton: Anal. Chem., 24, 1075 (1952).

aquellos cationes que con el reactivo, y en las condiciones de la experiencia, dan un precipitado amarillo más o menos vivo (As, Mo y Cd) o de color oscuro (Ag, Cu, Hg, Bi, etc.).

En sepresencia de oxalatos, se consigue evitar algunas de las interferencias, y este hecho es utilizado por uno de nosotros (6) para reconocer el elemento previa separación como ácido metaanfimónico.

Hemos ensayado diversos agentes complejantes para mejorar la selectividad del ensayo, encontrando que, en presencia de la sal disódica del AEDT, la reacción es específica si se ajusta el pH de la reacción entre 4 y 5. A este pH, todos los elementos interferentes forman complejos suficientemente estables y no reaccionan con el tiosulfato mientras que si lo hace el antimonio. El pH queda regulado por la propia solución de AEDT si previamente se neutraliza el problema y se añade un ligero exceso de la misma.

Se han hallado las sensibilidades de la reacción con soluciones puras de tricloruro de antimonio que contiene 10 mg. de ion metálico por ml de solución y en presencia de elementos que interfieren corrientemente.

**Procedimiento:** Se neutraliza medio ml de problema ácido con  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N y se añade ahora solución al 5 por 100 de AEDT hasta redisolución del precipitado inicialmente formado. Si después de añadir 2 ml de AEDT persiste un precipitado o turbidez, no es obstáculo para continuar el ensayo. Se toma medio ml de esta solución, se añade un poco más de AEDT sólo si persiste un precipitado y se le añade la punta de una espátula de tiosulfato sódico sólido, calentando la ebullición. En presencia de antimonio, se produce un precipitado rojo naranja.

En estas condiciones, la reacción es específica. Los cationes  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  y  $\text{M}^{n+}$ , que interfieren seriamente en ausencia de AEDT hasta el punto de impedir la apreciación de la reacción, no perturban en estas condiciones, aunque disminuyen la sensibilidad.

---

(6) S. Arribas Jimeno: "Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros". Esta Revista. 2, 105. (1961).

En presencia de cationes que formen complejos con el tiosulfato que se destruyen por el calor dando precipitado negro de sulfuro ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), al calentar, aparece antes el precipitado rojo del antimonio que el negro.

**Sensibilidad:** Con soluciones puras de tricloruro de antimonio y en presencia de AEDT se alcanza un límite de identificación de 10 ppm. de catión equivalente a un  $\text{pD} = 5$ , lo que clasifica la reacción como sensible.

En presencia de los cationes antes citados, que disminuyen la sensibilidad, se han hallado las siguientes proporciones límite:

Se aprecia claramente la reacción en presencia de 4 veces la cantidad de  $\text{Hg}_2^{2+}$ , 20 la de  $\text{Hg}^{2+}$ , 8 la de  $\text{Ag}^+$ , 15 la de  $\text{Cu}^{2+}$ , 40 la de  $\text{Bi}^3+$ , 40 la de  $\text{As}^{3+}$ , 80 la de  $\text{As}^{5+}$  y 94 la de  $\text{Mo}^{6+}$ .

# COMPORTAMIENTO DEL CATION MERCÚRICO EN SOLUCIONES DE CARBONATO SÓDICO

por

S. ARRIBAS JIMENO y R. MORO GARCIA (\*)

## RESUME

On vérifie une étude expérimentale de la façon dont se porte le cation mercurique (dissocié ou formant des complexes divers) en solutions concentrées de carbonate de sodium.

On tient compte principalement aux procès de précipitation pour savoir quand le  $Hg^{2+}$  reste dans le précipité ou dans "l'extract sodique" d'accord avec les ions presents et aussi aux posibles reductions à degrés de valence inférieures quand il y a coexistence d'ions réducteurs.

Desde muy antiguo se emplea en análisis químico el carbonato sódico, bien como fundente al estado sólido en procesos de disgregación o bien en solución concentrada para obtener el llamado "extracto sódico o "solución preparada de aniones".

En ambos casos, se pretende utilizar las ventajas de la gran solubilidad de las sales sódicas y la insolubilidad, en medio alcalino, de los carbonatos de la mayoría de los cationes, por lo

---

(\*) Este trabajo forma parte de la tesis doctoral de la Señorita R. Moro García, que se está efectuando en los laboratorios de la Cátedra de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, bajo la dirección del Prof. Dr. S. Arribas.

cue, en principio, y por una simple reacción de transformación, se consigue una solubilización de residuos insolubles, a la par que una "separación" de aniones y cationes por un tratamiento conveniente con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .

Sin embargo, a pesar de lo profuso y antiguo del empleo de este reactivo, el estudio amplio de los procesos químicos que tienen lugar durante el tratamiento, no se ha hecho, hasta la fecha, con la minuciosidad y extensión debida. En la revisión bibliográfica, efectuada a este respecto, cabe señalar los trabajos de Taimini y Manohar (1) referentes a la consecución de una nueva sistemática de aniones y en la que se tiene en cuenta el paso al "extracto sódico" de algunos cationes que forman aniones, procedentes de hidróxidos anfóteros en el medio alcalino suministrado por el reactivo y también de las posibles incompatibilidades entre aniones; los de G. B. Salaria (2), que examina el comportamiento frente a una mezcla de carbonato sódico o hidróxido sódico de diferentes elementos para elaborar un esquema de análisis cualitativo de aniones y cationes y la "Marcha analítica de cationes sin precipitación de sulfuros" (3) en los que se utiliza el carbonato sódico como reactivo de separación del grupo primero de cationes (cationes que pasan al extracto sódico).

Sin embargo, a ninguno de los trabajos citados, por no ser motivo fundamental de los mismos, se hace un estudio completo y exhaustivo del comportamiento de los distintos iones en soluciones de carbonato sódico comportamiento que, en muchos casos, es tan anómalo e insólito que está en discrepancia clara con los textos clásicos, hecho que ya tuvimos ocasión de observar en las experiencias realizadas en estos laboratorios en la consecución de la "Marcha analítica de cationes" citada (3).

En el presente trabajo, que constituye una parte de la investigación amplia realizada a este respecto, se da cuenta del proceder de un catión, el mercuríco, en solución de carbonato sódico, proceder que no es tan sencillo como indican los textos de Química Analítica Cualitativa.

---

(1) J. R. Taimini y Manohar Lal. Anal. Chim. Acta: 17. 367 (1957); 21 (2) 105 (1959).

(2) G. B. Salaria. Anal. Chim. Acta: 21. 313 (1959).

(3) S. Arribas: Esta revista 2. 105 (1961).

En dichos textos se lee que el catión  $\text{Hg}^{2+}$ , con el carbonato sódico origina, en frío, un precipitado pardo rojizo de carbonato básico que, por ebullición, se transforma en otro amarillo de óxido mercuríco. En efecto, esto es cierto y sólo cualitativamente cuando se tratan soluciones de nitrato o perclorato mercuríco con otras diluídas de carbonato sódico y cuando no existen aniones que formen complejos con el mercuríco ( $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ;  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ). Si la solución de carbonato sódico es concentrada y caliente (pH superior a 8) la precipitación es sólo parcial, pasando catión mercuríco al extracto sódico y si existe alguno de los aniones formadores de complejos citados, puede no precipitar nada o bien aparecer un precipitado gris negruzco de cloruro mercurioso, mercurio metálico, o de ambos, si coexisten otros iones que actúen de reductores en el medio alcalino del reactivo frente al sistema complejo formado.

En consecuencia, conviene realizar un estudio de lo que ocurre en cada caso, para después sacar las consecuencias oportunas.

## PARTE EXPERIMENTAL

Se ha ensayado el comportamiento del catión mercurio, bien al estado libre, bien formando complejos con  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ; frente a los iones siguientes:

a) Cationes que por su fuerte carácter ácido pasan o pueden pasar al extracto sódico en forma de aniones:  $\text{AsO}_4^{3-}$ ;  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{VO}_3^-$  ( $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ), o formando complejo con el carbonato:  $\text{UO}_2^{2+}$ .

b) Cationes que quedan en el precipitado de carbonatos, pero que, en el medio alcalino formado por el reactivo, pueden ejercer acción reductora sobre el catión o sobre sus complejos:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

c) Aniones que pueden actuar de reductores sobre el  $\text{Hg}^{2+}$  o sus complejos  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .

Se han empleado soluciones de  $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ , 0'1N, y de análoga concentración de las soluciones que se ensayan. En cada

caso se han mezclado 5 gotas de la solución mercúrica con igual volumen del ión a ensayar y solución 2N de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  hasta alcalinidad más 4ml en exceso. El precipitado obtenido se centrifuga y lava y se investiga en el precipitado, previa disolución convenientemente, el estado de oxidación del mercurio, y en la solución, la presencia o ausencia de  $\text{Hg}^{2+}$ .

En el siguiente cuadro se expresan los resultados obtenidos.

## TRATAMIENTO CON CARBONATO SODICO

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
-Soluciones de $(\text{NO}_3)_2\text{Hg}$ :						
$\text{Hg}^{2+}$	amarillo pardusco abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios	amarillo rojizo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ abundante
$\text{Hg}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-}$	amarillo abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{As}^{3+}$	amarillo verdoso que pasa a gris abundante	$\text{Hg}^0$ $\text{Hg}_2^{2+}$	—	gris oscuro	$\text{Hg}^0$	—
$\text{Hg}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	blanco escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	blanco rojizo, escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	blanco abundante	$\text{Hg}^{2+}$	—	blanco abundante	$\text{Hg}^{2+}$	—
$\text{Hg}^{2+} + \text{VO}_3^-$	amarillo rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{Sb}^{3+}$	blanco grisáceo abundante	$\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}^0$ (poco)	—	gris negro abundante	$\text{Hg}^0$	—
$\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$	negro abundante	$\text{Hg}^0$	—	negro abundante	$\text{Hg}^0$	—
$\text{Hg}^{2+} + \text{UO}_2^{2+}$	amarillo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	blanco amarillento pequeñísimo.	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$	verde pardusco abundante	$\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$	—	pardo abundante	$\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$	—

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Hg}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$	blanco pardusco abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	pardo negro abundante	$\text{Hg}^{2+}$	—
$\text{Hg}^{2+} + \text{Co}^{2+}$	rosa abundante	$\text{Hg}^{2+}$	—	violeta abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$	amarillo verdoso abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios	verde pálido abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{Cr}^{3+}$	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$ poco	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	amarillo pardusco pequeño	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	gris negro pequeño	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	amarillo pequeñísimo	$\text{Hg}^{2+}$ muy poco	$\text{Hg}^{2+}$	pardo pequeñísimo	$\text{Hg}^{2+}$ muy poco	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{ClO}^-$	amarillo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{NO}_2^-$	turbidez y copos amarillos con exceso de nitrito no precipita	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
Soluciones de $\text{Cl}_2\text{Hg}$	amarillo rojizo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	turbidez amarilla	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{AsO}_4^{3-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$

Sales	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado oxidación	
Hg + As <sup>3+</sup>	gris	Hg <sup>0</sup>	Hg <sup>2+</sup>	gris	Hg <sup>0</sup>	—
Hg + WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>
Hg + MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	blanco	Hg <sup>2+</sup>	—	blanco	Hg <sup>2+</sup>	—
Hg + VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>
Hg + Sb <sup>3+</sup>	gris abundante	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Hg <sup>0</sup>	—	negro abundante	Hg <sup>0</sup>	—
Hg + Sn <sup>2+</sup>	negro	Hg <sup>0</sup>	—	negro	Hg <sup>0</sup>	—
Hg + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	amarillo rojizo abundante	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>
Hg + Fe <sup>2+</sup>	verde oscuro abundante	Hg <sub>2</sub> <sup>3+</sup> Hg <sup>2+</sup>	—	verde pardusco abundante	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> Hg <sup>2+</sup>	—
Hg + Mn <sup>2+</sup>	blanco pardusco	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	pardc	Hg <sup>2+</sup>	—
Hg + Co <sup>2+</sup>	verdè azulado abundante	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	violeta	Hg <sup>2+</sup> poco	Hg <sup>2+</sup>

Iones	Enfrio			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+}$	verde pálido abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Cr}^{2+}$	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{SO}_3^{2-}$	pardo rojizo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{ClO}^-$	rojizo abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{NO}_2^-$	pardo rojizo abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
-Soluciones de $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{AsO}_4^{3-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{As}^{3+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	gris	$\text{Hg}^0$	—
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{WO}_4^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución.
	Color y Abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{VO}_3^-$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Sb}^{3+}$	Amarillo abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$	gris	$\text{Hg}^0$	—
$\text{Sn}^{2+}$	negro	$\text{Hg}^0$	—	negro	$\text{Hg}^0$	—
$\text{UO}_2^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Fe}^{2+}$	verde oscuro	—	$\text{Hg}^{2+}$	pardo	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Mn}^{2+}$	blanco sucio	—	$\text{Hg}^{2+}$	pardo	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+} + \text{ClO}^-$	azul abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$	verde que pasa a pardo casi negro	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Ni}^{2+}$	verde pálido abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$	verde pálido abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cr}^{3+}$	verde abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$	verde abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{SO}_3^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$

Iones	Enfrio			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Ni}^{2+}$	verde pálido abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Cr}^{2+}$	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	verde abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{SO}_3^{2-}$	pardo rojizo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{ClO}^-$	rojizo abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{NO}_2^-$	pardo rojizo abundante	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo rojizo escaso	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
B.—Soluciones de $\text{I}_4\text{Hg}^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{AsO}_4^{3-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{As}^{3+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	gris	$\text{Hg}^0$	—
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{WO}_4^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{I}_4\text{Hg}^{2-} + \text{MoO}_4^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y Abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
+ VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>
+ Sb <sup>3+</sup>	Amarillo abundante	—	Hg <sup>2+</sup>	gris	Hg <sup>0</sup>	—
+ Sn <sup>2+</sup>	negro	Hg <sup>0</sup>	—	negro	Hg <sup>0</sup>	—
+ UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>
+ Fe <sup>2+</sup>	verde oscuro	—	Hg <sup>2+</sup>	pardo	—	Hg <sup>2+</sup>
+ Mn <sup>2+</sup>	blanco sucio	—	Hg <sup>2+</sup>	pardo	—	Hg <sup>2+</sup>
Hg <sup>2+</sup> + ClO <sup>-</sup>	azul abundante	—	Hg <sup>2+</sup>	verde que pasa a pardo casi negro	—	Hg <sup>2+</sup>
+ Ni <sup>2+</sup>	verde pálido abundante	—	Hg <sup>2+</sup>	verde pálido abundante	—	Hg <sup>2+</sup>
+ Cr <sup>3+</sup>	verde abundante	—	Hg <sup>2+</sup>	verde abundante	—	Hg <sup>2+</sup>
+ SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>
Hg <sup>2+</sup> + Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>	—	—	Hg <sup>2+</sup>

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$I_4Hg^{2-} + ClO^-$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$
$I_4Hg^{2-} + NO_2^-$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$
D.—Soluciones de $(SCN)_4Hg^{2-}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$
$(SCN)_4Hg^{2-} + AsO_4^{3-}$	—	—	$Hg^{2+}$	amarillo y verdoso pequeño.	$Hg^{2+}$ indicios	$Hg^{2+}$
$(SCN)_4Mg^{2-} + As^{3+}$	—	—	$Hg^{2+}$	gris	$Hg^0$	—
$(SCN)_4Hg^{2-} + WO_4^{2-}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$
$(SCN)_4Hg^{2-} + MoO_4^{2-}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$
$(SCN)_4Hg^{2-} + VO_3^-$	—	—	$Hg^{2+}$	gris	$Hg^0$	$Hg^{2+}$
$(SCN)_4Hg^{2-} + Sb^{3+}$	gris negro	$Hg^0$	—	gris negro	$Hg^0$	—
$(SCN)_4Hg^{2-} + Sn^{2+}$	gris negro	$Hg^0$	—	gris negro	$Hg^0$	—
$(SCN)_4Hg^{2-} + UO_2^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+}$	+ verde oscuro abundante	$\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios	pardo	$\text{Hg}_2^{2+}$ $\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$ indicios
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}$	+ blanco sucio	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$	pardo negro	$\text{Hg}^{2+}$	—
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{CO}_3^{2-}$	+ azul	—	$\text{Hg}^{2+}$	violeta oscuro	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{Ni}^{2+}$	+ verde pálido	—	$\text{Hg}^{2+}$	verde pálido	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{Cr}^{3+}$	+ verde abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$	verde abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{SO}_3^{2-}$	+ —	—	$\text{Hg}^{2+}$	gris pequeño	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $(\text{CN})_6^{4-}$	+ —	—	$\text{Hg}^{2+}$	rojizo pequeñísimo	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{ClO}^-$	+ —	—	$\text{Hg}^{2+}$	amarillo	$\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{NO}_2^-$	+ —	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
soluciones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ $\text{AsO}_4^{3-}$	+ —	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + As^{3+}$	—	—	$Hg^{2+}$	gris	$Hg^0$	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + WO_4^{2-}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + MoO_4^{2-}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + VO_3^-$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Sb^{3+}$	blanco grisáceo	$Hg^0$	$Hg^{2+}$	negro	$Hg^0$	—
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Sn^{2+}$	negro	$Hg^0$	—	negro grisáceo	$Hg^0$	—
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + UO_2^{2+}$	—	—	$Hg^{2+}$	—	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Fe^{2+}$	verde oscuro	—	$Hg^{2+}$	pardo negrusco	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Mn^{2+}$	pardo abundante	—	$Hg^{2+}$	pardo abundante	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Co^{2+}$	azul abundante	—	$Hg^{2+}$	azul que pasa a pardo negrusco	—	$Hg^0$
$(S_2O_3)_2 Hg^{2-} + Ni^{2+}$	verde pálido abundante	—	$Hg^{2+}$	verde pálido abundante	—	$Hg^0$

iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{Cr}^{3+}$	verde abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$	verde abundante	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{SO}_3^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $(\text{CN})_6^{4-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{ClO}^-$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{NO}_2^-$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
soluciones de $(\text{CN})_4 \text{Hg}^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{AsO}_4^{3-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{As}^{3+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	gris muy pequeño	$\text{Hg}^0$	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{WO}_4^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{MoO}_4^{2-}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{VO}_3^-$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$	—	—	$\text{Hg}^{2+}$
$\text{Hg}^{2+}$ + $\text{Sb}^{3+}$	blanco	—	$\text{Hg}^{2+}$	blanco	—	$\text{Hg}^{2+}$

Iones	En frío			A ebullición		
	Precipitado		Solución	Precipitado		Solución
	Color y abundancia	Estado de oxidación		Color y abundancia	Estado de oxidación	
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Sn^{2+}$	+	negro	$Hg^0$	—	negro	$Hg^0$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $UO_2^{2+}$	+	amarillo	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Fe^{2+}$	+	pardo rojizo	—	$Hg^{2+}$	pardo rojizo	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Mn^{2+}$	+	blanco amarillento	—	$Hg^{2+}$	pardo	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Co^{2+}$	+	—	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Ni^{2+}$	+	—	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Cr^{3+}$	+	verde	—	$Hg^{2+}$	verde	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $SO_3^{2-}$	+	—	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $Fe (CN)_6^{4-}$	+	—	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $ClO^-$	+	—	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$
$(CN)_4 Hg^{2-}$ $NO_2^-$	+	—	—	$Hg^{2+}$	—	$Hg^{2+}$

## RESUMEN

Vamos a considerar dos casos:

1.º Precipitación de sales mercúricas con carbonato sódico sin procesos de reducción.

2.º Reducción de sales mercúricas en medio alcalino producido por el carbonato sódico.

### PRIMERO

a) La precipitación de un carbonato básico de mercurio, o de un óxido, según sea en caliente o en frío, rara vez es cuantitativa. Una precipitación **prácticamente total** se logra sólo con sales mercúricas ionizadas (nitrato o perclorato) en frío y a pH no superior a 8. En los demás casos la precipitación sólo es parcial, pasando  $\text{Hg}^{2+}$  al extracto sódico, e incluso no hay precipitación cuando el catión forma complejo con  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  o un exceso de  $\text{Cl}^-$ .

Existen, además, aniones y cationes que favorecen la precipitación o la disolución conforme se dice en los epígrafes siguientes.

b) **Favorecen la precipitación** con carbonato sódico aquellos cationes que forman hidróxidos o carbonatos básicos coposos o gelatinosos con gran poder de adsorción. Tal ocurre, entre los ensayados, con los cationes  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ . En presencia de sales manganosas, la precipitación del  $\text{Hg}^{2+}$ , es total, en caliente, con soluciones de nitrato o cloruro mercúrico y también con las del complejo  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ . Las sales de cobalto también presentan una gran absorción, reteniendo totalmente en frío el catión  $\text{Hg}^{2+}$ .

El anión molibdato forma sales mercúricas, más o menos básicas, muy insolubles, con el  $\text{Hg}^{2+}$ , por lo que la precipitación de este catión con carbonato sódico en presencia de molibdatos es total con solución de nitrato y aún con las de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$ . Este hecho contrasta con el comportamiento de los wolframatos y vanadatos, que inducen la disolución.

c) **Favorecen la disolución:** Los aniones procedentes de catión muy ácidos ( $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ) con excepción del  $\text{Mo}^{6+}$ , favorecen la disolución de las sales mercúricas, posiblemente por un proceso de inducción. Incluso puede no haber precipitación alguna, como ocurre con las disoluciones de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  en presencia de arseniatos, wolframatos y vanadatos en caliente.

El catión uranilo presenta también este fenómeno de una manera acusada y en su presencia las disoluciones de nitrato mercúrico apenas precipitan con carbonato sódico, y las de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  no lo hacen en absoluto en caliente.

El anión ferrocianuro favorece también la disolución en los extratos sódicos e incluso puede impedir totalmente la precipitación.

Los aniones hipocloritos y nitrito inhiben fuertemente la precipitación si se encuentran en exceso y la operación se hace en caliente, posiblemente por la formación de complejos.

## SEGUNDO

En medio alcalino se acrecienta, como es sabido, el poder reductor de aquellos sistemas en los que interviene el cambio protónico. En consecuencia,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , y  $\text{Sn}^{2+}$  son más reductores en medio alcalino que en ácido debido a la formación de los correspondientes arsenitos, antimonitos y estannitos. De este hecho, tan conocido, se han hecho muchas aplicaciones analíticas cuali y cuantitativas. Sin embargo, el poder reductor de los sistemas depende mucho de la alcalinidad y generalmente aumento al aumentar ésta. Sería conveniente saber que ocurre al pH de 12,4 que es el que nos ha dado una solución concentrada y caliente de carbonato sódico y en el que la formación de estannitos y antimonitos, por ejemplo, es solo incipiente.

Los ensayos efectuados y que constan en los cuadros precedentes nos dan los siguientes hechos:

a) **Reducción total a mercurio metálico:** Se verifica por el catión  $\text{Sn}^{2+}$  en frío y en todos los casos, cualesquiera que sea el estado de la sal mercuríca. El  $\text{Sb}^{3+}$  a ebullición también consigue esta reducción total a  $\text{Hg}^0$ , excepto en el complejo cianurado con el que no hay reducción alguna.

El  $\text{As}^{3+}$  reduce a  $\text{Hg}^0$  en caliente, a todos los compuestos de mercurio ensayados excepto en los complejos con tiosulfato y con cianuro en los que la reducción solo es parcial.

b) **Reducción total a mezclas de mercurio metálico y sal mercuriosa:** El  $\text{As}^{3+}$  en frío (diferencia en caliente) reduce solo las soluciones de nitrato mercurioso a la mezcla citada; pero no ejerce acción sobre los demás compuestos ensayados, excepto si se calienta, como se ha indicado en a), o bien esta reducción es sólo parcial, como se indica en c).

El  $\text{Sb}^{3+}$ , en frío, reduce las soluciones de nitrato y de cloruro mercuríco (diferencia de lo que ocurre a ebullición) y no actúa sobre los complejos mercurícos.

c) **Reducción parcial a mercurio metálico, sal mercuriosa o mezclas de ambos:** El  $\text{Fe}^{2+}$  reduce ya en frío, a las soluciones de nitrato, cloruro y complejo con tiocionato, a sal mercuriosa.

El anión sulfito a ebullición, reduce parcialmente a mercurio metálico al nitrato y al mercuritiocianato.

El  $\text{As}^{3+}$ , en frío, reduce parcialmente al  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  a mercurio metálico (en caliente la reducción es total), y a ebullición, también parcialmente a los complejos con tiosulfato y cianuro.

El  $\text{V}^{3+}$ , a ebullición, reduce parcialmente a  $\text{Hg}^0$  solo al mercuritiocianato y no actúa sobre las demás sales ensayadas.

El  $\text{Sb}^{3+}$ , en frío, reduce parcialmente al  $(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \text{Hg}^{2-}$  a mercurio metálico.

Oviedo, Octubre 1962

# ACCION OXIDANTE DEL PERÓXIDO DE BENZOILO EN PRESENCIA DE YODO SOBRE LOS ENLACES ETILÉNICOS, BENCÉNICOS Y ACETILÉNICOS DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS (\*)

por

MANUEL OLIVO GONZALEZ GARCIA

## INTRODUCCION

Este trabajo fue inspirado en una publicación hecha por Perret y Perrot<sup>1</sup>, en 1945. Según estos autores, el peróxido de benzoílo puede reaccionar rompiendo por el puente de oxígeno, y en presencia de yodo, da con los hidrocarburos olefínicos ésteres glicólicos y con los hidrocarburos bencénicos ésteres fenólicos. Tomando, pues, como base estos resultados, se programó su realización como sigue:

---

(\*) Este trabajo ha sido propuesto y dirigido por el Prof. J. M. Pertierra, y realizado en los laboratorios de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo y el Instituto de Química de la Universidad de Neuchatel, Suiza.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento al Prof. J. M. Pertierra por el interés y el celo con que dirigió el trabajo en toda su extensión.

Quiero hacer también notar, que a ruego del Prof. J. M. Pertierra, el Prof. A. Perret accedió a colaborar en este trabajo y a este fin puso a disposición desinteresadamente sus laboratorios de la Universidad de Neuchatel en Suiza. Agradezco profundamente al Prof. A. Perret su valiosa colaboración y la hospitalidad con que me ha honrado durante la estancia en su país.

El Ministerio de Educación Nacional concedió una beca de estudios para el desplazamiento a Suiza durante tres meses, por Orden Ministerial del 27 de diciembre de 1957.

1.º Estudiar la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos olefínicos especialmente elegidos a fin de conocer la influencia de los sustituyentes del doble enlace en la reacción.

2.º Extender el estudio de la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo a los compuestos acetilénicos.

Los resultados obtenidos se presentan en esta monografía en el orden siguiente:

1.º Una Introducción General en la que se resume lo publicado hasta el momento sobre el comportamiento químico general del peróxido de benzoílo, su escisión en radicales, su descomposición en los distintos disolventes, la misión de los inhibidores en la disociación, etc.

2.º Una Primera Parte en la que se exponen los resultados obtenidos por Perret y Perrot<sup>1</sup>, al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los hidrocarburos no saturados tanto olefínicos como bencénicos, y los resultados obtenidos por nosotros al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos olefínicos especialmente elegidos para ver la influencia de los sustituyentes del doble enlace sobre la reacción.

3.º Una Segunda Parte en la que se exponen los resultados obtenidos al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos acetilénicos.

4.º La Parte Experimental.

5.º Conclusiones.

6.º Bibliografía consultada.

7.º Índice General.

## INTRODUCCION TEORICA

### Descomposición de los Peróxidos Orgánicos y formación de radicales.

Los peróxidos orgánicos son compuestos de naturaleza inestable, que pueden descomponerse por acción del calor, la luz o por reacción con otras sustancias.

La descomposición es a menudo compleja, y depende esencialmente del medio y las condiciones en que tenga lugar.

En general, dado un peróxido orgánico,  $\text{RCO-OCR}'$ , (en el caso de que se ocupa el presente trabajo, R y R' son radicales benzóilos), la ruptura inicial más probable es por el enlace covalente O-O. Los fragmentos obtenidos pueden ser de naturaleza iónica,  $\text{RO}^+$  y  $\text{RO}^-$ , y entonces recibe el nombre de **ruptura heterolítica**, o bien ser dos radicales homólogos,  $\text{RO}\cdot$  y  $\text{RO}\cdot$ , cada uno de los cuales lleva un electrón del par que formaba el enlace covalente original, y entonces recibe el nombre de ruptura **homolítica**. En cualquiera de los casos, la disociación del enlace covalente es un proceso endotérmico.

Para enlaces marcadamente covalentes, la fase vapor favorece la ruptura homolítica, debido a que la energía de formación de radicales es menor que la de formación de iones<sup>2</sup>.

En disolución, la electroafinidad desigual de los grupos R, R' ejerce una marcada influencia sobre la tendencia del enlace covalente O-O a originar rupturas homolíticas o heterolíticas. Al crecer la diferencia de electroafinidad de los grupos R y R', se favorece la ruptura heterolítica. El disolvente es a su vez un factor primordial en la clase de ruptura: Un disolvente no polar favorece principalmente la ruptura homolítica, mientras que un disolvente de gran constante dieléctrica favorece la ruptura heterolítica, debido a la solvatación que origina en los iones inicialmente formados.

La presencia de iones procedentes de la ruptura heterolítica se puede detectar por medidas de la conductividad eléctrica<sup>2</sup>.

La presencia de radicales procedentes de la ruptura homolítica, es detectable, al menos cualitativamente, en los disolventes no polares, por medidas del momento magnético originado por el electrón no emparejado<sup>3</sup>, pero con frecuencia la concentración de radicales libres es extremadamente pequeña para ser apreciada por procedimientos físicos. Sin embargo, es su presencia la que explica la descomposición de los peróxidos por reacción en cadena con el disolvente, llamada **descomposición inducida**; los fenómenos de polimerización, de oxidación, de halogenación, de acilación de dobles enlaces, etc.

La descomposición del peróxido de benzoílo es generalmente una reacción compleja y varía enormemente según el medio en que tenga lugar.

Los productos de descomposición del peróxido de benzoílo puro son:  $\text{CO}_2$ , difenilo y, en menor proporción, benzoato de fenilo y benceno<sup>3</sup>.

Excepto para casos especiales, la descomposición del peróxido de benzoílo comienza por una ruptura homolítica en radicales. Estos radicales reaccionan con el disolvente dando nuevos radicales que atacan al peróxido, originando así una reacción en cadena.

El disolvente es un factor que afecta tanto la velocidad de descomposición del peróxido, como la naturaleza de los productos provenientes de la misma.

Nozaki y Bartlett<sup>4</sup>, y Cass<sup>5</sup>, demostraron separadamente que la descomposición del peróxido de benzoílo en un disolvente, resulta de la suma de una descomposición espontánea del peróxido en radicales y una reacción en cadena inducida de los radicales resultantes con el disolvente.

Bartlett establece la siguiente ecuación:

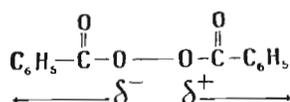
$$-\frac{d(\text{P})}{x \, dt} = \text{Kd}(\text{P}) + \text{Ki}(\text{P})x,$$

donde  $-d(\text{P})/dt$  representa el grado de descomposición espontáneo del peróxido, **Kd** el grado específico de descomposición espontánea en radicales, **Ki** el grado específico de descomposición inducida, y **x** el orden de la reacción, que puede variar entre 0,5 y 2,0.

El grado de descomposición espontánea es aproximadamente el mismo para cada peróxido en los distintos disolventes. Al mismo tiempo es casi independiente de la concentración del peróxido. Bronquist y Buselli<sup>6</sup> estudian el grado de descomposición espontánea de varios peróxidos de benzoílo con distintos sustituyentes en los núcleos bencénicos, y encuentran que los sustituyentes electrófilos aumentan el grado de descomposición unimolecular espontánea, mientras que los electrófilos la dismi-

nuyen. Este orden es exactamente el inverso a la susceptibilidad a la descomposición bimolecular en cadena inducida.

El peróxido de benzoílo se rompe fácilmente en radicales libres por una reacción monomolecular a causa de la repulsión electrostática entre los dos grupos benzoato.



Los grupos donadores de electrones, como el p-metoxi, en los dos fenilos, aumentan la carga negativa de los dos oxígenos centrales y, por tanto, su repulsión electrostática y aceleran el grado de fisión espontánea.

### Productos de reacción y descomposición en cadena del peróxido de benzoílo en disolventes.

En anhídrido carbónico se encuentra casi siempre entre los productos de descomposición del peróxido de benzoílo en disolventes. Su formación puede establecerse como sigue:



La reacción es posiblemente más compleja. Después de un estudio de los productos de descomposición del peróxido de benzoílo en numerosos disolventes, Tobolsky y Mesrobian<sup>11</sup> publican una tabla en la que tabulan los productos de descomposición del peróxido en varios disolventes. Véase página 33.

Bartlett y Nozaki a su vez publican<sup>12</sup> una tabla en la que se expresa el tanto por ciento de descomposición del peróxido de benzoílo después de calentamiento a 79'8°C en varios disolventes, durante 10 minutos, una hora y cuatro horas. Se enumeran los disolventes de acuerdo con el grado de descomposición creciente, que como se puede observar, concuerda con la siguiente clasificación: Disolventes de gran contenido en halógeno < Aromá-

ticos < Alifáticos < Eteres < Alcoholes y Fenoles. Véase tabla en la página 34.

No existe relación entre el grado de descomposición y la acidez o polaridad del disolvente.

Modo de reacción de los radicales primarios del peróxido de benzoílo en diversos disolventes.

D.solvente	El radical ataca
<b>Compuestos alifáticos</b>	
Saturados .....	Hidrógeno
No saturados .....	Doble enlace, H <sub>2</sub> -metilénico
Vinil-monómeros .....	Cloro, Hidrógeno
Clorados .....	Doble enlace
Alcoholes .....	Hidrógeno - metilénico (si existe)
Aldehidos .....	Hidrógeno aldehídico
Acidos .....	Hidrógeno-metilénico
Eteres .....	Hidrógeno-metilénico
Fenoles .....	Hidrógeno fenólico
<b>Compuestos aromáticos</b> .....	Se adiciona al doble enlace por sustitución del hidrógeno en las posiciones orto y para.

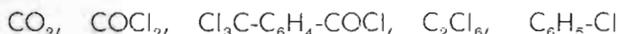
Descomposición de peroxido de benzoilo a 79'8°C en conc. 0.197m

Disolvente	Por ciento de descomposición		
	10 Min.	1 hora	4 horas
Tetracloroestileno .....		13'0	35'0
<b>Tetracloruro de carbono</b> .....		13'5	40'0
Ciclohexeno .....		14'0	39'0
Metil-benzoato .....		14'5	41'4
Anisol .....		14'0	43'0
Cloroformo .....		14'5	43'7
Etil-benceno .....		15'0	45'5
Clorobenceno .....		18'0	48'5
Nitobenceno .....		15'5	49'0
Benceno .....		15'5	50,4
Tolueno .....		17'4	49'5
Acetato de alilo .....		17'0	52'3
Estireno .....		19,0	
Cumeno .....		20'0	53'3
<b>Yodobenceno</b> .....		18'0	55'8
Sulfuro de carbono .....		19'0	
Yoduro de etilo .....		23'4	61'2
Cloruro de metileno .....		24'5	62'2
Cloruro de etilo .....		26'0	64'7
Bromobenceno .....		26'3	69'0
t-butilbenceno .....		28'5	69'5
Acetona .....		28'5	
Bromuro de etilo .....		33'6	71'8
Bromuro de alilo .....		37,2	
Anhídrido acético .....		48'5	
Ciclohexano .....		51'0	84'3
Acetato de alilo .....		53,5	85'2
Acido acético .....		59'3	87'4
Piridina .....		77'3	
Dioxano .....		82'4	
Eter dietílico .....	75'2		
Alcohol etílico .....	82'2		
m-cresol .....	87'7		

Kharasch<sup>10</sup> establece que la descomposición del tetracloruro de carbono por los peróxidos se efectúa principalmente de acuerdo con la siguiente reacción:



Los productos principales encontrados de esta descomposición son los siguientes:

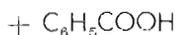
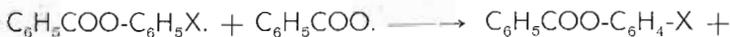


Se entiende en tetracloruro de carbono puro.

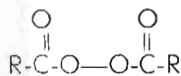
En disolventes orgánicos de fórmula general  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$ , el peróxido de benzóilo se descompone para dar el difenilo derivado,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4\text{-X}$ , según Hay<sup>11</sup>:



En menor proporción se obtiene también el éster fenólico:



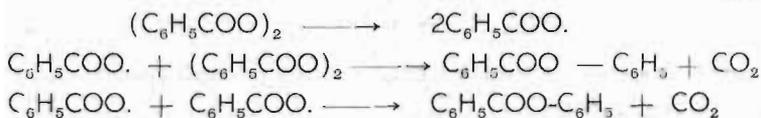
Wieland y Rasuwajew<sup>12</sup>, exponen que la manifestación primaria de reacción del peróxido de benzóilo con un hidrocarburo que actúa como disolvente, es la formación de un compuesto de adición, según el esquema siguiente:



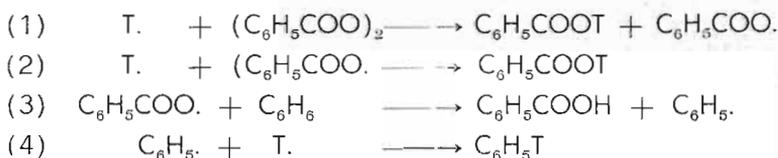
y a continuación la mitad de la molécula del peróxido de benzóilo se transforma en ácido benzoico por deshidrogenación del hidro-

carburo, mientras que la otra mitad sufre una descarboxilación acompañada de la unión del resto fenilo con el resto del hidrocarburo deshidrogenado.

Con un disolvente inerte con el cual los radicales del peróxido no reaccionen, según Tobolsky y Mesrobian<sup>13</sup> un carburo perfluorado, la reacción de descomposición inducida principal será:



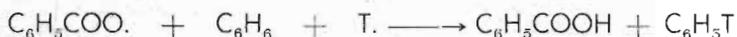
En cualquier caso la energía de activación del peróxido para entrar en reacción es bastante elevada como se deduce del hecho de que sólo se verifica en caliente con rapidez apreciable. Sin embargo, cuando el peróxido se encuentra con moléculas activas y con radicales, la reacción de descomposición inducida se ve facilitada, llegando a producirse a la temperatura ordinaria y simplificando la complejidad de la misma. Este es el caso de la reacción con el hexafeniletano. El hexafeniletano en solución bencénica se disocia considerablemente en radicales<sup>14</sup>. Al añadir a esta solución peróxido de benzoílo, tiene lugar una reacción ya rápida a la temperatura ordinaria de la que resultan como productos, tetrafenilmetano, ácido benzoico y benzoato de trifenilmetilo. Recientemente Hammod et al.<sup>15 16 17</sup>, demostraron que la reacción se verificaba de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



T representa el radical trifenilmetilo.

Hammond<sup>17</sup> demostró particularmente que en la reacción no había desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . En cambio cuando la reacción tiene lugar en benceno puro, se origina un abundante desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Esto hace pensar que la reacción 3 no es del todo correcta, puesto que no daría lugar a desprendimiento de  $\text{CO}_2$ . Tobolsky y Mesrobian<sup>13</sup> proponen un ataque conjunto de los ra-

dicales peróxido por los radicales trifenilmetilo y el benceno según la siguiente ecuación que resume la (3) y la (4):



La presencia de los radicales trifenilmetilo cataliza la normalización de la benzoxilación del benceno por los radicales del peróxido.

### **Efecto de los inhibidores en la descomposición del peróxido de benzoílo en disolución.**

Es posible eliminar la descomposición del peróxido de benzoílo en disolución en dioxano o anhídrido acético por la presencia de inhibidores de las reacciones en cadena de los radicales libres, de tal manera que en algunos casos la velocidad de descomposición total del peróxido queda reducida a la de disociación espontánea del mismo. Swain et al.<sup>19</sup>, hacen un estudio sistemático de la eficacia de una serie de inhibidores, midiendo la vida media a 80°C del peróxido de benzoílo 0,05 molar e inhibidor 0,2 molar en dioxano. La tabla que se transcribe en la página 38, debida a estos autores, pone de manifiesto el resultado de sus estudios. Los ocho últimos inhibidores son los mejores, y son igualmente efectivos dentro de los límites experimentales de error en la inhibición de la descomposición en cadena del peróxido de benzoílo.

Vida media del peróxido de benzoílo 0,05 molar, en presencia de inhibidor 0,2 molar a 80°C.

Indicador	Min.	Indicador	Min
Dioxano puro .....	23	Acetanilida .....	70
N-fenil-succinimida ....	23	Anhídrido maléico .....	90
Acetamina .....	23	1,1-difenil-etileno .....	105
Acetato de etilo .....	23	Diacetilo .....	110
Uretano .....	23	Nitrometano .....	115
Trioxano .....	23	m-cresol .....	130
Benceno .....	26	p-nitrotolueno .....	130
Anisol .....	27	Cianuro de bencilo .....	175
Acetato de alilo .....	28	Nitrobenceno .....	200
Tolueno .....	28	Fumarato de dietilo .....	230
Acetato de vinilo .....	34	Bencilo .....	225
Benzamida .....	30	Disulfuro de difenilo ...	225
Poliestireno .....	35	Estilbeno .....	270
Cumeno .....	36	Acrilonitrilo .....	275
Acido benzóico .....	37	1,4-difenil-butadieno ....	275
Cranacetamida .....	40	Trinitrobenceno .....	275
Ciclohexano .....	50	Metilmetacrilato .....	300
Benzoato de bencilo ...	50	YODO .....	280
N-fenil-uretano .....	60	Estireno .....	275
Trifenilmetano .....	75	3,4-dicloroestireno .....	375

**Acción oxidante del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los enlaces etilénicos y bencénicos de algunos compuestos orgánicos.**

1. ANTECEDENTES

Reynhart<sup>20</sup>, al estudiar cuantitativamente la acción del peróxido de benzoílo sobre el benceno, muestra que la presencia de cloruro de aluminio en proporción molecular al peróxido, a

0°C, disminuye la descarboxilación al 1 por 100 y aumenta el rendimiento en benzoato de fenilo al 90 por 100.

Perret y Perrot<sup>1</sup>, establecen que la disminución del desprendimiento de CO<sub>2</sub> en presencia de un catalizador es una medida de "normalización" de la acción oxidante del peróxido de benzoílo, en su descomposición inducida, y establecen que la misión del catalizador es disminuir la energía de activación del peróxido.

Estos mismos autores son los primeros en estudiar la acción normalizadora del yodo en la oxidación de hidrocarburos etilénicos y bencénicos por el peróxido de benzoílo, llegando en sus estudios a resultados sorprendentes.

La idea de la utilización del yodo como catalizador fue inspirada en la eficacia de su acción catalizadora en las reacciones de halogenación, y en los interesantes resultados a que llegó Prevost<sup>22 23</sup>, al utilizar el complejo yodo-argento-benzóico de Simonini<sup>24</sup>, en la síntesis de glicoles dibenzoilados a partir de compuestos etilénicos.

Las investigaciones hechas por Simonini<sup>24</sup>, y más tarde contrastadas por otros investigadores<sup>25 26 22</sup>, ponen de manifiesto que dos equivalentes de yodo y de sal de plata de un ácido carboxílico reaccionan ya a temperaturas moderadas para dar un compuesto que puede aislarse:



El complejo da lugar por hidrólisis al ácido básico, yoduro de plata y yodato de plata, lo que pone de manifiesto la valencia positiva del yodo en el mismo.

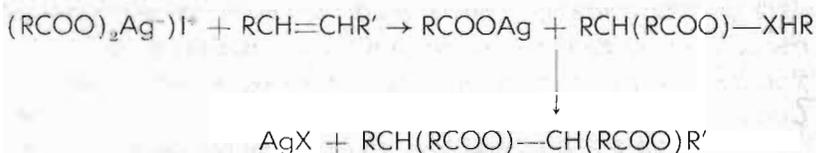
Si se trata en frío un mol de sal de plata de un ácido carboxílico con un mol de halógeno, se forma aparentemente un producto de composición:



Véanse citas (27, 28 y 29). Este compuesto se adiciona sobre el doble enlace de los compuestos etilénicos originando los correspondientes halógeno ésteres:

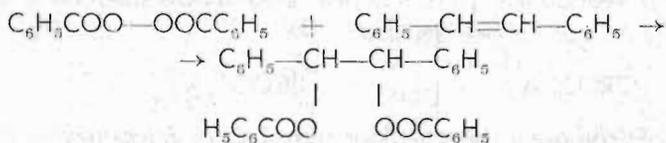


Prevost<sup>20</sup>, obtiene con buen rendimiento los glicones dibenzoilados al tratar las olefinas con el complejo yodo-argento-benzoico. De acuerdo con Prevost la reacción tiene lugar en dos etapas:



Utilizando tetracloruro de carbono como disolvente, donde la reacción es lenta, se puede aislar el compuesto intermedio halógeno-éster.

A su vez Perret y Perrot<sup>1</sup>, al ensayar la reacción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo con el estilbena, obtuvieron el mismo glicol dibenzoilado que operando con el complejo yodo-argento-benzoico. En presencia de yodo, el peróxido de benzoílo en su reacción con el estilbena sólo desprende el 10 por 100 de CO<sub>2</sub> del correspondiente a su descomposición teórica. La reacción se orienta predominantemente hacia la formación del dibenzoato de estilben-diol, (85 por 100 de rendimiento), pudiendo escribirse como sigue:

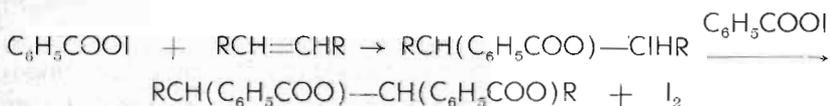


En ausencia de yodo no se obtiene el dibenzoato de glicol y la reacción presenta la complejidad de las reacciones no normalizadas. Por el contrario, la presencia del mismo, cataliza la ruptura del peróxido por el puente de oxígeno, dando radicales que se fijan sobre el doble enlace etilénico del hidrocarburo.

El efecto activador de yodo no se ejerce más que a concentraciones elevadas, alrededor del 30 por 100 de la concentración de peróxido, lo que conduce a los citados autores a pensar que es la consecuencia del establecimiento de un equilibrio con el peróxido, que da lugar a la formación de un hipoyodito de benzoílo, el cual da lugar al mismo mecanismo de benzoxilación

que por el método del complejo yodo-argento-benzoico, cuyo componente activo es el hipoyodito de benzoílo<sup>20</sup>.

Es sugestionadora la hipótesis de la formación de un compuesto intermedio yodo-éster, semejante a los halógeno-ésteres ya citados del bromo y del cloro, el cual resulta inestable por razones de impedimento estérico. Entonces la ecuación se puede escribir:



Perret y Perrot<sup>1</sup>, han precisado el mecanismo de esta reacción al estudiar la reacción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo con el ciclohexeno.

Estos autores observan que la reacción tiene lugar en dos fases: primeramente se forma el benzoato del 2-yodo-ciclohexanol. A continuación, por reacción con exceso de peróxido, se transforma gradualmente en dibenzoato de ciclohexano-diol, isómero trans.

En otros casos el compuesto intermedio es demasiado inestable para poder aislarlo.

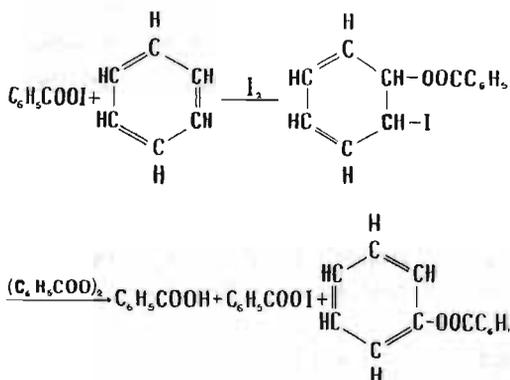
En cualquier caso Perret y Perrot tienen el mérito de haber demostrado que el peróxido de benzoílo puede reaccionar rompiendo por el puente de oxígeno, y de haber encontrado en el yodo un catalizador que normaliza la actividad del peróxido y la dirige eficazmente a la benzoxilación de los dobles enlaces.

También estudiaron los citados autores<sup>1</sup>, la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los hidrocarburos bencénicos. El doble enlace bencénico manifiesta su estado de especial saturación y da lugar a una reacción de sustitución con la formación del éster fenólico del ácido benzoico, y de ácido benzoico.

La reacción es similar a la obtenida por acción del complejo yodo-argéntico del ácido benzoico sobre el benceno, estudiada por Birkenbach y Meisenheimer<sup>21</sup>. Estos autores estudian y explican la formación del benzoato de fenilo por la acción directa del hipoyodito de benzoílo sobre el benceno. Sin embargo, sólo se

alcanza un rendimiento de un 20 por 100 en éster fenólico, mientras que el rendimiento en yoduro de fenilo alcanza un 35 por 100.

Por acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre el benceno, éste es transformado en benzoato de fenilo con un rendimiento que alcanza el 80 por 100 sobre el peróxido puesto a reaccionar. El mecanismo probablemente es parecido al que tiene lugar en el caso de los compuestos etilénicos, y puede interpretarse como sigue: Como efecto primario se produce la adición del hipoyodito de benzoilo sobre el doble enlace bencénico, y, como efecto secundario, el compuesto de adición toma nuevamente la configuración bencénica por liberación de una molécula de ácido yodhídrico y formación del éster fenólico. A su vez el ácido yodhídrico desprendido reacciona con el peróxido libre y da ácido benzóico y benzoato de yodo:



Lo mismo que en el caso de los compuestos olefínicos, este esquema no prevé la liberación de anhídrido carbónico. Sin embargo, siempre tiene lugar la formación de  $\text{CO}_2$ , debido a la temperatura relativamente alta,  $80^\circ\text{C}$ , a la cual se verifica la reacción, proveniente de una reacción parasitaria entre el peróxido y el yodo:



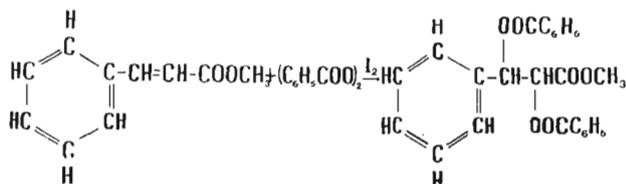
Es interesante la determinación de la proporción de  $\text{CO}_2$  proveniente de esta reacción, porque mide la eficacia del yodo como catalizador y normalizador de la reacción de benzoxilación del doble enlace.

## RESULTADOS OBTENIDOS

### 2. Acción sobre el CINAMATO DE METILO.

El doble enlace olefínico del cinamato de metilo se benzoxila con relativa facilidad por el peróxido de benzoilo en presencia de yodo, de acuerdo con lo previsto según Perret y Perrot<sup>1</sup>. La reacción es lenta y sólo después de 48 horas de ebullición de la mezcla reaccionante desapareció totalmente el peróxido.

La reacción puede formularse como sigue:



En la descomposición parcial del peróxido de benzoilo en presencia de yodo se obtiene predominantemente yodobenceno y  $\text{CO}_2$  en proporciones casi equimoleculares. Esto viene a confirmar lo ya dicho por Perret y Perrot<sup>1</sup>, de que el gas carbónico viene predominantemente de la reacción entre el peróxido de benzoilo y el yodo:



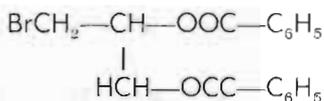
### 3. Acción sobre el BROMURO DE ALILO.

Ha parecido interesante estudiar la acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre el bromuro de alilo, al objeto de observar su comportamiento frente al doble enlace del radical alílico.

El producto principal de la reacción es el dibenzoato del bromuro de propilén-glicol. El rendimiento en este producto de la reacción alcanza el 92 por 100 sobre el peróxido de benzoilo puesto a reaccionar. Este rendimiento se ha logrado utilizando un exce-

so de bromuro de alilo de un 40 por 100 del teórico. De esta manera quedan reducidas las reacciones parasitarias y sus productos no estorban en la separación y purificación del dibenzoato, que cristaliza con sólo evaporar el disolvente.

El dibenzoato del bromuro de propilén-glicol



ha resultado interesante como producto, por no encontrarse descrito en la Literatura de la Química Orgánica. Se trata de un sólido blanco, cristalino, de punto de fusión 75°C, e índice de saponificación 456,4.

#### 4. Acción sobre el FUMARATO DE DIMETILO y sobre el DIBROMO-ACETILENO.

Los resultados obtenidos al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre el fumarato de dimetilo en las condiciones que se exponen en la parte experimental, son totalmente negativos. Después de 30 horas de tratamiento se separó el fumarato de dimetilo casi totalmente inalterado. Como productos fundamentales de la reacción se separaron yodo-benceno y CO<sub>2</sub>.

De los ensayos efectuados se deduce que cuando tiene lugar la reacción de benzoxilación, el desprendimiento de CO<sub>2</sub> es lento y alcanza bajas proporciones. Los radicales benzoil-oxi procedentes de la ruptura homolítica del peróxido de benzoílo son estabilizados y orientados inmediatamente hacia la benzoxilación. En cambio cuando esta no tiene lugar, toma importancia la descomposición del peróxido, que en presencia de yodo da fundamentalmente yodo-benceno y CO<sub>2</sub> con gran rapidez.

Con el dibromo-acetileno, la benzoxilación del doble enlace es igualmente negativa en las condiciones que se exponen en la parte experimental.

La presencia de radicales carboxílicos metilados situados simétricamente respecto al doble enlace etilénico en el fumarato de dimetilo, da lugar a una deformación del doble enlace por desplazamiento de sus electrones hacia los grupos carboxílicos, quedando con un potencial electrónico inferior al necesario para entrar en reacción con los radicales del peróxido

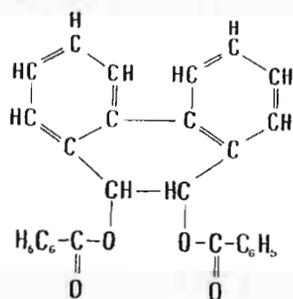
El mismo efecto es producido por la presencia de dos halógenos situados simétricamente respecto al doble enlace, como en el caso del dibromo-acetileno.

Ello permite deducir que la acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre los enlaces etilénicos **viene condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del doble enlace.**

## 5. Acción sobre el fenantreno.

Ofreció interés el estudio de la acción del peróxido de benzoilo en presencia de yodo sobre el fenantreno.

Los ensayos hechos en tubo de ensayo cerrado a la llama pusieron de manifiesto que el fenantreno se comporta como los compuestos de naturaleza olefínica frente al peróxido de benzoilo en presencia de yodo. De ensayos hechos en mayor escala se separó el producto de adición del peróxido sobre el fenantreno, que fue reconocido como el **9,10-dibenzoil-oxi-fenantreno**:

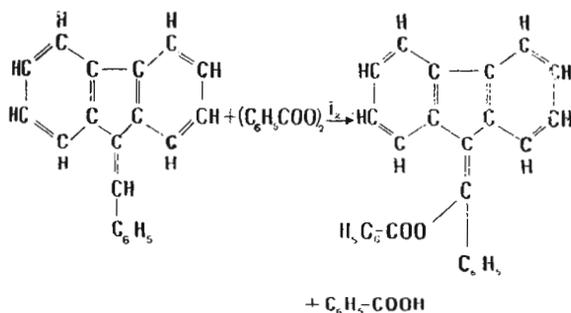


La reacción se orienta predominantemente hacia la formación de este producto.

6. **Acción sobre el 1, 2, 3-TRIFENIL-PROPENO, y sobre el BENZAL-9-FLUORENO.**

La acción oxidante del peróxido de benzoílo en presencia de yodo se ha presentado especialmente interesante al actuar sobre olefinas especialmente ricas en sustituyentes aromáticos. En tales casos el doble enlace olefínico muestra un grado de saturación especial o "aromatización" y da con el peróxido derivados de sustitución, en un comportamiento semejante al seguido por los hidrocarburos bencénicos.

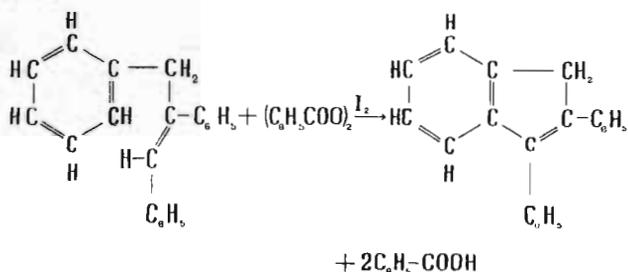
Así en el caso del benzal-9-fluoreno, la reacción se orientó fundamentalmente hacia la formación del derivado de sustitución, el  $\alpha$ -benzoil-oxi-9-benzal-fluoreno. De los ensayos efectuados se deduce que la reacción tiene lugar como sigue:



Esta reacción constituye el primer caso hasta ahora estudiado de sustitución no simétrica en el doble enlace etilénico por el radical benzoílo, por la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre un compuesto etilénico.

Es igualmente significativo el resultado obtenido al hacer actuar el peróxido en presencia de yodo sobre el 1, 2, 3-trifenilpropeno: los radicales peróxido, catalizados por el yodo actúan a la vez sobre el núcleo bencénico y sobre el doble enlace etilénico y dan lugar a una ciclación del hidrocarburo y a la formación del

1,2-difenil-indeno y ácido benzoico. La reacción puede formularse como sigue:



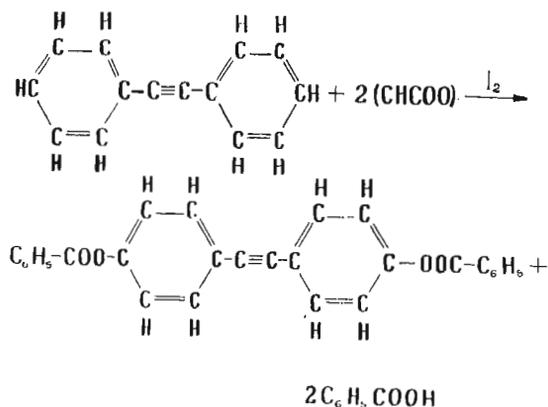
La reacción constituye un nuevo y singular tipo de acción oxidante por el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre enlaces etilénicos arilados.

Queda, pues, establecido que la acción del peróxido de benzoílo sobre los enlaces etilénicos está fundamentalmente condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del enlace etilénico.

## 8. Acción sobre el DIFENIL-ACETILENO.

La reacción entre el difenil acetileno y el peróxido de benzoílo en presencia de yodo se orientó fundamentalmente hacia la benzoíloxilación de los grupos fenilo en la posición para, de acuerdo con lo previsto según Perret y Perrot<sup>1</sup>, para los derivados benzenicos. No se observó oxidación alguna del enlace acetilénico. El 4,4'-dibenzoil-oxi-difenil-acetileno, producto de la reacción, se separó con facilidad.

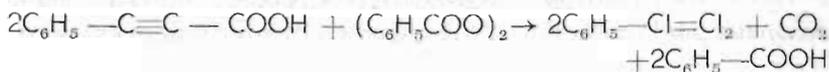
La reacción se puede escribir como sigue:



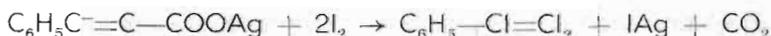
# ACCION OXIDANTE DEL PEROXIDO DE BENZOÍLO EN PRESENCIA DE YODO SOBRE EL ENLACE ACETILENICO DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANICOS

## 1. Acción sobre el ACIDO-FENIL-PROPIOLICO.

Como productos fundamentales de la reacción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo con el ácido fenil-propiólico, aparecen el triyodo-estírol, el ácido benzoico y el  $\text{CO}_2$ . De las proporciones de los mismos se deduce que la reacción tiene lugar como sigue:



Es significativo que el triyodoestírol aparece en la literatura obtenido por acción del yodo sobre la sal de plata del ácido fenil-propiólico en caliente.<sup>72</sup>

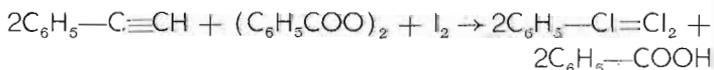


Los iones plata actúan en este caso de un modo semejante a como lo hacen los radicales del peróxido.

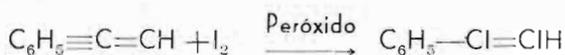
## 2. Acción sobre el FENIL-ACETILENO.

La acción sobre el fenil-acetileno presenta un interés similar al presentado en el caso del ácido-fenil-propiólico.

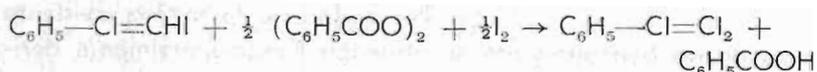
Como productos principales de la reacción en exceso de yodo aparecen el triyodoestírol y el ácido benzoico, pudiendo escribirse como sigue:



Se ha separado también en pequeña proporción el diyodo-estírol. Este producto se ha separado como producto principal poniendo a reaccionar solamente la cantidad de yodo necesaria para la formación del mismo. De esto se deduce que la reacción tiene lugar en dos fases consecutivas: Primeramente tiene lugar la formación del diyodo-estírol en una reacción que puede formularse como sigue:



Después el peróxido y el yodo actúan conjuntamente sobre el diyodo-estírol ya formado y lo transforman en triyodo-estírol:



Se ha separado también el p-benzoil-oxi-fenil-acetileno, previsto según Perret y Perrot<sup>4</sup>, por acción del peróxido en presencia de yodo sobre el núcleo bencénico. Como producto ofrece interés por no haber sido encontrado en la literatura de la Química Orgánica.

La acción del yodo sobre el fenil-acetiluro de plata da igualmente lugar a la formación del triyodo-estírol.

### 3. Acción sobre el éster dimetílico del ácido acetilén-dicarboxílico.

Este producto dió por la acción del yodo en presencia de peróxido de benzoílo, el éster dimetílico del ácido diyodo fumárico.

En cambio con el **éster metílico del ácido fenil-propiólico**, no se ha observado oxidación alguna del triple enlace.

Con el **acetileno** se ha observado una ligera oxidación: se han formado pequeñas cantidades de diyodoacetileno y triyodoacetileno.

## **Acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre el enlace acetilénico de algunos compuestos orgánicos.**

En la primera parte de este trabajo se exponen los resultados obtenidos al hacer actuar el peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre algunos compuestos etilénicos y bencénicos especialmente elegidos. La conclusión fundamental es que el comportamiento del doble enlace etilénico frente al peróxido de benzoílo en presencia de yodo está condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del doble enlace.

Los resultados obtenidos con los compuestos acetilénicos, son igualmente significativos: **Por acción de la mezcla oxidante peróxido de benzoílo-yodo se obtienen fundamentalmente derivados yodados de adición y de sustitución.** Así, en el caso del ácido fenil-propiólico y del fenil-acetileno se ha obtenido el triyodoestirolo, y con el éster dimetílico del ácido acetilén-dicarboxílico, el dimetil-éster del ácido diyodo-fumárico.

La oxidación del triple enlace a derivado yodado por acción de la mezcla oxidante peróxido de benzoílo-yodo da a entender, que el carbono tiene más afinidad por el yodo que por los radicales benzoil-oxi del peróxido. En ningún caso se ha observado benzoxilación del enlace acetilénico, que cabía esperar. Ello no quita mérito a este trabajo, que tiene el de haber estudiado por primera vez la acción del peróxido de benzoílo en presencia de yodo sobre los compuestos acetilénicos, y el de haber encontrado en el peróxido de benzoílo un catalizador eficaz para la yodación del triple enlace.

La reacción de oxidación del enlace acetilénico por el yodo en presencia del peróxido de benzoílo está igualmente condicionada por la naturaleza de los sustituyentes del enlace acetilénico. Así en el caso del fenil-propiolato de metilo y del difenil-acetileno, no se ha observado oxidación alguna del mismo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) A. PERRET Y R. PERROT.—*Helv. Chim. Acta*, 28, 558-75. (1945).
- (2) M. G. EVANS.—*Trans. Faraday Soc.*, 42, 101. (1946).
- (3) A. WOHL Y E. WERTYPOROCH.—*Ber.*, B64, 1.357, (1931).
- (4) P. W. SELWOOD Y R. M. DOBRES.—*J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3.860. (1950).
- (5) H. ERLINMEYER Y W. SCHÖNAUR.—*Helv. Chim. Acta*, 19, 338. (1936).
- (6) P. D. BARTLETT Y K. NOZAKI.—*J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1.686. (1946);  
69, 2.299. (1947).
- (7) W. E. CASS.—*J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1.976, (1946).
- (8) A. T. BLOMQUIST Y A. J. BUSSELLI.—*J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3883.  
(1951).
- (9) A. V. TOBOLSKY Y R. B. MESROBIAN.—*Org. Peroxides*, 84. (London,  
1954).
- (10) M. S. KHARSCH.—*J. Am. Chem. Soc.*, 63, 526. (1941).
- (11) D. H. HEY.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1966. (1934).
- (12) WIELAND Y RASUWAJEV.—*Ann.*, 480, 160 (1930).
- (13) A. V. TOBOLSKY Y R. B. MESROBIAN.—*Org. Peroxides*. (London, 1954).
- (14) P. W. SELWOOD Y R. M. DOBRES.—*J. Am. Chem. Soc.*, 72, 3.860 (1950).
- (15) H. WIELAND, T. PLOETZ Y H. INDEST.—*Ann.*, 532, 166, (1937).
- (16) H. WIELAND Y A. MEYER.—*Ann.*, 551, 249, (1942).
- (17) G. S. HAMMOND, J. T. RUDESSILL Y F. J. MODIC.—*J. Am. Chem. Soc.*,  
73, 3.929, (1951).
- (18) A. V. TOBOLSKY Y R. B. MESROBIAN.—*Org. Peroxides*, 88 (London,  
1954).
- (19) C. G. SWAIN, W. STOCKMAYER Y T. CLARKE.—*J. Am. Chem. Soc.*, 72,  
5.426. (1950).
- (20) A. PERRET Y R. PERROT.—*Helv. Chim. Acta*, 28, 561, (1945).
- (21) REYNHART.—*Research*, 46, 54 (1927).
- (22) CH. PREVOST.—*Cont. ren.*, 196, 1.129 (1933).
- (23) CH. PREVOST.—*Cont. ren.*, 197, 1.661, (1933).
- (24) SIMONINI.—*Monatsh*, 13, 320. (1892); 14, 81, (1893).
- (25) H. WIELAND.—*Ann.*, 446, 49, (1926).
- (26) HERCHBERG.—*Helv. Chim. Acta*, 17, 355. (1934).

- (27) BICKENBACH, *et al.* *B.*, 65, 1339. (1932).
- (28) BOKMULLER Y HOFFMAN.—*Ann.*, 519, 165. (1935).
- (29) USCHAKOV Y TRISTOV.—*Ber.*, 68, 824. (1935).
- (30) CH. PREVOST.—*Congreso Intern. Chim.*, 3, 318. (1939).
- (31) BIRKENBACH Y MEISENHEIMER. *B.* 69, 773. (1936).
- (32) *Ann.*, 446, 67 (1925).
- (33) LIEBERMANN Y SACHF.—*B.*, 24, 4, 112-18, (1881).
- (34) BEILSTEIN.—*Handb. d. Org. Chem.*, X, 426. (1927).
- (35) BEILSTEIN.—*Handb. d. Org. Chem.*, X, 427, (1927).
- (36) *Ann.*, 216, 252.
- (37) A. FEHRLI.—*B.*, 48, 1, 320-23. (1915).
- (38) PFEIFFER. *Lübe*, B., 63, 765. (1930).
- (39) *Syntheses Org.*, 2, 288. (1949).
- (40) *Syntheses Org.*, 2, 287 (1949).

**B) SECCION DE GEOLOGICAS**

# ESTUDIO GEOMORFOLOGICO DE LA CUEVA SUPERIOR DEL REGUERILLO (PATONES, MADRID)

por

JOAQUIN MONTORIOI. POU

## INTRODUCCION

En 1957, el Grupo de Exploraciones Subterráneas (G. E. S.) del C. M. Barcelonés fue invitado por la Sección de Espeleología del G. U. M. de Madrid, para efectuar conjuntamente el estudio de la Cueva del Reguerillo, importante formación espeleológica situada en el término de Patones, no lejos de Torrelaguna (Madrid). Si bien en el transcurso de la expedición no logró ultimarse la topografía de la cavidad, se hicieron importantes descubrimientos, especialmente en lo que se refiere a las vermiculaciones arcillosas y a las formas periglaciares hipogeas, cuyo resultado fue comunicado al II Congreso Internacional de Espeleología (Bari, 1958) (6) (7).

Además de la Cueva del Reguerillo, se visitaron otras cavidades (Cueva Superior del Reguerillo, Cueva del Túnel, Sima de la Solana del Peñascal, Cueva de la Escarihuela), de las cuales presentan especial interés geomorfológico la Cueva Superior del Reguerillo y la Cueva de la Escarihuela. Debido al escaso tiempo disponible para el reconocimiento de tales formaciones espeleológicas, ya que el objetivo principal de la expedición fue la Cueva del

Reguerillo, sólo pudo estudiarse detenidamente la primera de las dos cavidades citadas.

Teniendo en proyecto un estudio de conjunto del karst del Cerro de la Dehesa de la Oliva (en donde se desarrollan las cuevas y simas), no habíamos publicado los resultados adquiridos durante la expedición de 1957 (con la única excepción de las mencionadas comunicaciones sobre las vermiculaciones arcillosas y las formas periglaciares hipogeas), esperando hacerlo conjuntamente con las investigaciones realizadas durante una nueva expedición (cuya principal misión hubiera sido terminar la topografía de la Cueva del Reguerillo). No obstante, objetivos espeleológicos de mayor envergadura nos han desviado repetidamente del primitivo plan, de tal manera que la proyectada expedición se halla aplazada indefinidamente. Es por ello que hemos decidido publicar las observaciones realizadas en la Cueva Superior del Reguerillo, cavidad que fue estudiada y topografiada.

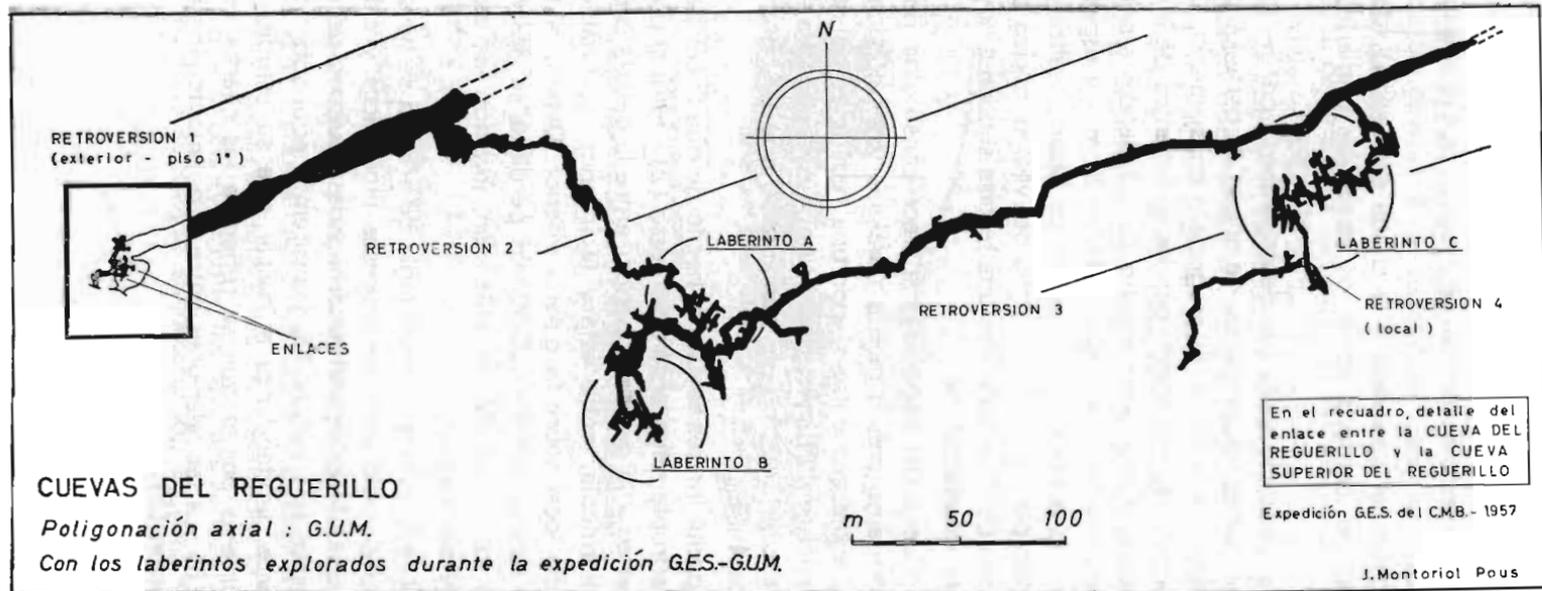
A manera de apéndice, añadimos una breve nota sobre la Cueva del Túnel. Se trata de una pequeña oquedad de escaso interés, pero, habiéndose llevado a cabo su estudio y topografía, hemos creído oportuno incluirla en el presente trabajo.

Pecaríamos de ingratitud si termináramos esta introducción sin expresar nuestro agradecimiento a don Ángel Hernanz, del G. U. M. de Madrid, y a don Oscar Andrés, del G. E. S. del C. M. Barcelonés, quienes colaboraron eficazmente con nosotros en el transcurso de todas las investigaciones realizadas.

### **I.—NOTA SOBRE LA CUEVA DEL REGUERILLO (Fig. 1).**

Existiendo dos intercomunicaciones entre la Cueva Superior del Reguerillo y la Cueva del Reguerillo, creemos será de interés exponer brevemente las principales características de la gran cavidad inferior. La caverna aparece desarrollada sobre una banca de calizas cretácicas, que forman una pequeña alineación montañosa entre las pizarras silúricas de las últimas estribaciones de la Sierra del Guadarrama y los materiales terciarios de la Meseta.

Se trata de una importante formación espeleológica, cosa que contrasta notablemente con lo reducido del área karstificada en que se asienta. Su origen hay que buscarlo en aguas alócto-



rias, provenientes del macizo paleozoico, que actuaron a través de pérdidas múltiples, localizadas en el talweg de un pretérito valle longitudinal (paralelo a la citada alineación), desarrollado a expensas del contacto entre los materiales primarios y secundarios.

Este pequeño valle fue desorganizado por la apertura de algunas gargantas transversales, de origen en parte kárstico, como la del Pontón de la Oliva. El progresivo encajamiento de esta última es puesto de manifiesto por los sedimentos de la Cueva de la Escarihuela, que se abre en uno de sus flancos a notable altura. Tales materiales, que llegan a tener 30 m. de espesor, se hallan constituidos por cantos rodados de pizarra, caliza y cuarcita, procediendo por lo tanto, en parte, del vecino macizo paleozoico. La formación debía enlazar con una terraza subaérea hoy día completamente desmantelada.

La Cueva del Reguerillo aparece constituida por tres galerías principales, más o menos paralelas y escalonadas en profundidad, enlazadas entre si por una red de complicados laberintos, parcialmente explorados. Aunque su topografía no se halla totalmente concluida, puede adelantarse que su desarrollo total es de unos 4 km.

Especial interés reviste el hecho de que la cavidad presente una cúadruple retroversión del curso (2): entre el pretérito talweg subaéreo y la galería superior; entre la galería superior y la galería intermedia; entre ésta y la inferior; y, finalmente, una retroversión local sobre la galería inferior. Debido al buzamiento de las calizas, 30° al S 20 W, las pérdidas se desarrollaron a través de los planos de estratificación, jugando las diaclasas un papel muy secundario.

Sobre la primitiva morfología de erosión se ha superpuesto una complicada serie de procesos litogénicos y clásticos, así como algunas fases lacustres localizadas, puestas de manifiesto por depósitos con varvas. No insistiremos aquí sobre tales tipos morfológicos, limitándonos a indicar que su estudio ofrece un elevado interés por lo que se refiere a las citadas morfologías (3) (4) (8) y a las relaciones entre la quimiolitogénesis y la termocirculación (5).

## II.—CUEVA SUPERIOR DEL REGUERILLO

### a) Situación. (Fig. 2).

La boca de la Cueva Superior del Reguerillo se abre solamente a 5 m. de la abertura de la gran caverna inferior. Ambos pórticos son fácilmente localizables por abrirse en la base de un pequeño escalón que forman las calizas cretácicas. No lejos de las bocas, en la porción superior del Cerro de la Dehesa de la Oliva, se llevaron a cabo varias estaciones de diaclasas. El sistema longitudinal aparece constituido por individuos N40E, pre-



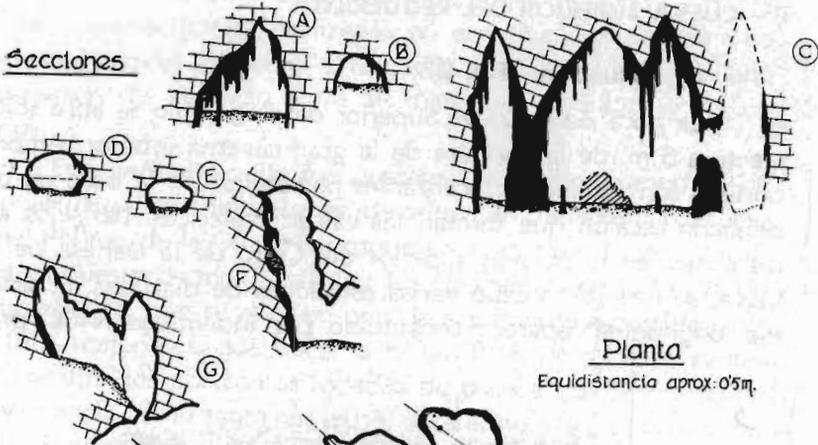
Situación relativa de las bocas de las dos cavidades

sentando notable rigidez. El sistema transversal ofrece, en cambio, fuertes declinaciones, de hasta 15-20° a ambos lados del rumbo promedio que es el E35N. El intervalo es, en ambos sistemas, de 1-1,5 m. En general, los individuos en aspa aparecen poco desarrollados.

### b) Espeleografía y espeleomorfología. (Fig. 3).

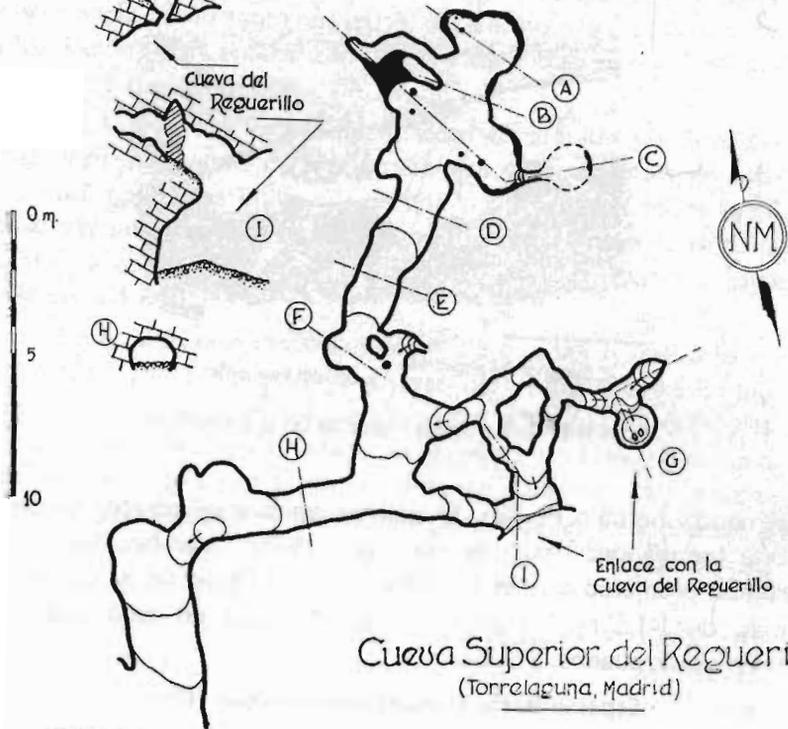
Aunque se trata de una cueva de muy modestas proporciones (60 m. de recorrido total), las muy acusadas diferencias morfológicas que se observan entre las diversas zonas de la misma, hacen necesario subdividir su descripción en diversos apartados.

Secciones



Planta

Equidistancia aprox: 0'5m.



Cueva Superior del Reguerillo  
(Torrelaguna, Madrid)

Topografía: O. Andrés, A. Hernanz  
Morfología: J. Montoriol

Entrada

## 1.—SISTEMA DE HUSOS VERTICALES

### Sistema N.

En el extremo septentrional de la cavidad existe una pequeña salita (7 m. por 5 m. y 6 m. de altura máxima) con un proceso litogénico extraordinariamente desarrollado (estalactitas, con algunas excéntricas, estalagmitas, columnas y revestimientos parietales) que enmascara bastante la primitiva morfología. El piso se halla ocupado por un potente depósito de sedimentos arcillosos que fosiliza gran parte del perfil de la oquedad, lo cual desfigura su primitivo aspecto morfológico.

Sin embargo, un detenido examen de la salita pone de manifiesto que ésta es el resultado de la coalescencia lateral de una serie de husos (1), dispuestos sobre dos planos paralelos y un plano ortogonal que intersecta con ambos. Sobre el plano más septentrional aparece una sola cavidad fusiforme, con la mayor parte de su perfil vertical fosilizado por las arcillas (sección A). El plano paralelo contiene cuatro husos anastomosados, el más oriental de los cuales resulta impenetrable debido a los macizos reconstructivos obstruyentes. A pesar del enmascaramiento por la quimiolitogénesis y los sedimentos, la sección según el plano que los contiene es altamente demostrativa (sección C).

### Sistema E.

Tal zona aparece constituida por dos pequeños husos (3 m. y 4,5 m. de eje) de desarrollo verdaderamente esquemático, ya que faltan en absoluto los enmascaramientos por arcillas o litogénesis. Las dos oquedades fusiformes enlazan con una red de estrechos conductos pero, además, el mayor de ellos desemboca, por el mismo extremo de su vértice inferior, en la primera sala de la Cueva del Reguerillo (sección G).

## 2. CONDUCTOS DE EVACUACION

### Galería principal

Se trata de la galería que enlaza la boca de la cavidad con el sistema N. de husos verticales (su eje, hasta el fondo de la salita terminal, mide 32 m.; su anchura oscila de 1 m. a 2,5 m.)

El piso aparece constantemente ocupado por sedimentos arcillosos, mezclados con materiales clásticos de pequeño tamaño que fosilizan parte del perfil transversal de la galería (secciones H, E, D), por lo cual ésta ofrece, en general, una altura muy reducida (1-1,25 m.). Hacia la mitad del conducto, gracias a un pretérito aporte lateral puesto de manifiesto por una coada litogénica, la altura se eleva hasta 4,5 m. (sección F).

En el tramo próximo a la salita terminal, las formas reconstructivas parietales ponen de manifiesto la existencia de un pretérito nivel hídrico estable, que alcanzaba de 0,5 a 0,7 m. de altura sobre el piso (secciones D, E). Se trata de una minúscula zona en que el agua quedaba retenida debido a la convergencia de pendientes. A 15 m. del punto terminal aparece el rebosadero que condicionaba el nivel del agua, pudiéndose observar el perfecto enrase del mismo con los niveles que aparecen en las concreciones parietales.

A partir del punto en que existe el pequeño aporte de la sección F, y en dirección a la boca, van desapareciendo las formas quimiolitogénicas, mientras que los signos de erosión van en aumento, hasta aparecer verdaderos agujeros taladrados en la roca.

### **Conductos occidentales**

Esta zona de la cavidad aparece constituida por un conjunto de estrechos conductos (su anchura es casi siempre inferior a 1 m.) que enlazan la porción central de la galería principal con la primera sala de la Cueva del Reguerillo (sección I) y con el sistema W. de husos verticales (19 m. de longitud).

No se aprecia a lo largo de los tubos la menor muestra de quimiolitogénesis, mientras que, por el contrario, puede observarse una enérgica morfología de erosión.

#### **c) Espeleogénesis**

Las acusadas diferencias morfológicas entre las diferentes zonas de la cueva, son índice de un complejo mecanismo espeleogénico. Las citadas diferencias son de dos clases: 1) Tipo funcional; 2) Tipo morfogerontológico.

## 1. TIPO FUNCIONAL

**Sistema de husos verticales.**—A través de ellos (o de las pretéritas soluciones de continuidad sobre las que se han estructurado), las aguas infiltradas en el lapiaz de la plataforma superior, descendieron hasta el nivel de la Cueva Superior del Reguerillo.

**Conductos horizontales o subhorizontales**—Actuaron como conductos de evacuación de las aguas aportadas por los sistemas de husos, canalizándolas hacia el exterior o hacia la Cueva del Reguerillo.

## 2. TIPO MORFOGERONTOLOGICO

Si atendemos al grado de madurez morfológica, la cueva aparece dividida en dos porciones completamente diferentes.

**Galería Principal - Sistema N. de husos verticales.**—Es esta la zona mayormente evolucionada de la cavidad. Los sedimentos litogénicos y arcillosos descritos en el apartado correspondiente son un claro índice de ello.

**Conductos occidentales - Sistema E. de husos verticales.**—Zona con morfología juvenil, según pone de manifiesto la litogénesis casi nula y el piso prácticamente sin sedimentos. Por todas partes aparece la roca desnuda, torturada por enérgicos signos de erosión.

Resumiendo pues, la Cueva Superior del Reguerillo consta de cuatro zonas con las siguientes características.

		Tipo morfogerontológico	
		Evolucionado	Juvenil
Tipo funcional	Conducción vertical	<b>Husos del sistema N.</b>	<b>Husos del sistema E.</b>
	Evacuación horizontal	<b>Galería principal</b>	<b>Conductores occidentales</b>

De todo ello podemos deducir las siguientes fases en su evolución morfológica.

**Fase A.**—Las aguas infiltradas a través de las formas kársticas las aguas que circulan por el conjunto Sistema N. de husos-fundidad a través de las diaclasas, las cuales evolucionan, en ciertos puntos de la masa caliza, hacia pequeñas cavidades inversas fusiformes. Condiciones litológicas y microtectónicas hacen que las aguas colectadas sigan un camino horizontal, fraguándose el conducto de evacuación. Por sucesivas coalescencias laterales se engendra la salita terminal.

**Fase B. 1)** Posteriormente al mecanismo descrito, y mientras las aguas que circulan por el conjunto Sistema N. de husos Galería principal han sufrido una cierta reducción, otras infiltraciones engendran las pequeñas cavidades inversas del sistema E. Estos aportes hídricos fraguan una serie de conductos, desembocando en la primera sala de la Cueva del Reguerillo( la comunicación directa del huso más meridional aún no se había establecido.

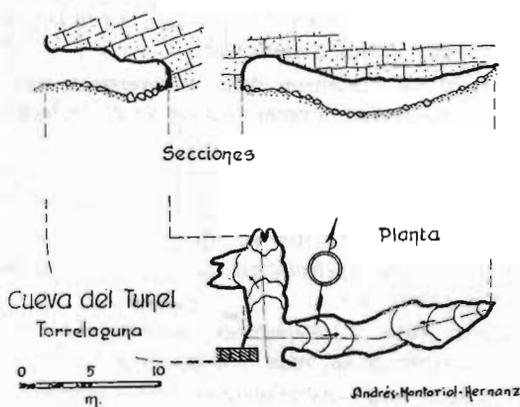
2) Debido al buzamiento de las calizas cretácicas, tienen lugar, hacia la parte central de la galería principal, diversas pérdidas en dirección SE., buscando las aguas un nivel de base local inferior, que aparece constituido por la citada primera sala de la Cueva del Reguerillo, cuyo piso se halla varios metros por debajo de la boca de la Cueva Superior del Reguerillo. El agua acaba por labrar diversos conductos que empalman con los fraguados por el sistema E. de husos verticales, desembocando, por tanto, en la citada sala inferior. Finalmente, a su vez, el huso más meridional acaba perforando el pequeño tabique que lo separaba de la caverna inferior.

**Fase C.**—Se produce una gran disminución en las infiltraciones. La zona Sistema N.—Galería principal recibe mínimos aportes hídricos: el conjunto evoluciona lentamente hacia su morfología senil. La zona Sistema W.—Conductos occidentales se ve totalmente privada de aportes hídricos: la evolución morfológica del conjunto queda abortada. La Cueva Superior del Reguerillo ha alcanzado su aspecto actual.

### APENDICE III.—CUEVA DEL TUNEL. (Fig. 4).

Se trata de una pequeña cavidad (su longitud apenas alcanza 27 m.), desarrollada en las vertientes meridionales del Cerro de la Dehesa de la Oliva. Su boca, orientada al SSE., es fácilmente localizable por abrirse contigua a un muro artificial que la tapa en parte.

La cueva aparece constituida por dos galerías que se cortan ortogonalmente casi en la misma boca, estructuradas sobre dos diaclasas asimismo perpendiculares. La galería NNW., instalada a contraestrato, mide 9 m. de longitud y la ENE., que se des-



arrolla más o menos ortogonal al buzamiento, 16 m. de longitud. En la porción terminal de la primera existe una minúscula salita de 5 m. de anchura. La bóveda se eleva hasta 2,5 m. de altura.

El piso aparece totalmente ocupado por sedimentos arcillosos mezclados con algunos productos macroclásticos. En la galería oriental los productos del piso se hallan totalmente sueltos, pero en la salita las formas litogénicas desarrolladas a partir de la diaclasa, se resuelven en algunas columnas que se asientan sobre las reducidas coladas que recubren parte de los sedimentos.

En las paredes pueden observarse algunos signos de erosión débiles. Estos faltan, por el contrario, en los alrededores de la boca, que se presenta como una abertura accidental.

El origen de la pequeña oquedad hay que buscarlo en infiltraciones de tipo puramente local.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) MAUCCI, W.—L'ipotesi dell'erosione inversa come contributo allo studio della speleogenesi. *Bollettino della Società Adriatica di Scienze Naturali*, vol. XLVI, 60 pp., 26 figs. Trieste 1952.
- (2) MAUCCI, W.—Il fenomeno della retroversione nella morfogenesi degli inghiottitoi. *Atti del VII Congresso Nazionale di Speleologia*, mem. III, pp. 221-236, 15 figs. Como 1956.
- (3) MONTORIOL POUS, J.—Los procesos clásticos hipógeos. *Rassegna Speleológica Italiana*, anno III, fasc. 4, pp. 119-129, 7 figs., 10 fots. Como 1951.
- (4) MONTORIOL POUS, J.—Nuevas observaciones sobre los procesos clásticos hipógeos. *Rassegna Speleológica Italiana*, anno VI, fasc. 3 pp. 103-114, 5 figs., 2 fotos. Como 1954.
- (5) MONTORIOL POUS, J.—Relaciones entre la quimiolitogénesis y la termocirculación. *Speleon*, T. X, núm. 1-2, pp. 33-43, 2 figs. Oviedo, 1959.
- (6) MONTORIOL POUS, J.—Sobre algunas formas periglaciares desarrolladas en la Cueva del Reguerillo. *Actes deuxième Congrès International de Spéléologie*, T. I, Sec. 1, pp. 128-134, 2 figs. Bari, 1961.
- (7) MONTORIOL POUS, J.—Sobre el origen de las vermiculaciones artillosas. *Deuxième Congrès International de Spéléologie*. Bari (en publicación).
- (8) MONTORIOL POUS, J. y THOMAS CASAJUANA, J. M.—Sobre la abundancia relativa, en las formaciones hipógeas, e estalactitas y estalagmitas, con algunas consideraciones sobre la morfología de las mismas. *Uranica. Boletín de la Sociedad Astronómica de España y América y de la Unión Nacional de Astro-omía y Ciencias afines*, núm. 235, 8, pp. 3 figs. Tarragona, 1956.

# ESTUDIO MORFOGENICO DE ES BOFADOR SANTA MARIA, MALLORCA

por

JOAQUIN MONTORIOL PONS

## INTRODUCCION

Durante el verano de 1960, bajo nuestra dirección, el Grupo de Exploraciones Subterráneas (G. E. S.) de la sociedad de Ciencias Naturales C. M. Barcelonés, llevó a cabo una campaña de prospecciones, exploraciones y estudios geoespeleológicos en los alrededores de la bahía de Palma de Mallorca (Baleares). Los resultados fueron óptimos, realizándose investigaciones en cavidades de notables dimensiones y elevado interés científico. Algunos de los resultados obtenidos fueron comunicados al **Symposium Internazionale di Varenna sui riempimenti naturali di grotte** (1960) (6) debido a su interés para el conocimiento de las alternancias, en profundidad, de los procesos litogénicos y clásicos (3) (4). La totalidad de los estudios efectuados en las cavernas exploradas, serán expuestos en un trabajo que tenemos en preparación.

Sin embargo, además de las cavidades situadas propiamente en los alrededores de la bahía de Palma, se reconocieron formaciones espeleológicas situadas en el interior de la isla. De

Entre ellas cabe destacar Es Bofador, cavidad justamente célebre por contener un excepcional yacimiento de **Myotragus balearicus**. **BATE.**

La primera exploración de esta cueva-sima fue realizada por miembros del G. E. S. del C. M. B., durante la expedición de 1955, quienes descubrieron el citado yacimiento. Durante los años 1956 y 1957, el G. E. S. del C. M. B. llevó a cabo nuevos reconocimientos con objeto de recoger restos de **Myotragus**, que pueden ser admirados, convenientemente montados, en la Sección de Paleontología del Museo de la Ciudad de Sabadell. Posteriormente la cavidad recibió numerosas visitas, a pesar de lo cual no se había realizado su estudio geoespeleológico. Es por ello que aprovechamos nuestro desplazamiento a Mallorca, para realizar un nuevo descenso a la cueva-sima, efectuando su levantamiento topográfico y recogiendo los datos que han servido para la redacción del presente trabajo. Hallándose Es Bofador distante de las demás cavidades estudiadas en el transcurso de la campaña y no guardando la menor relación con ellas, hemos decidido darlo a conocer separadamente.

Antes de terminar esta introducción, debemos citar a don Jorge de Mier y a don Francisco Monmany, sin cuya eficaz colaboración no hubieran podido llevarse a cabo las investigaciones realizadas.

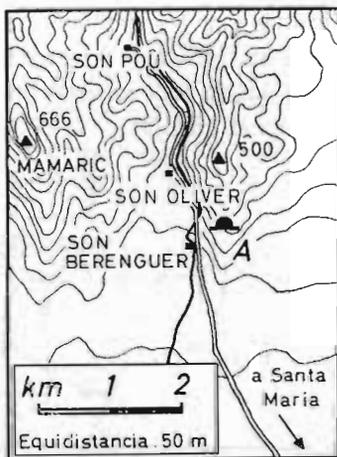
### **SITUACION** (Figs. 1, 2, y 3).

La boca de la cavidad se abre a la izquierda hidrográfica del torrente de Son Pou, a 400 m. del mismo y a 250 m. sobre el nivel del mar. Para dirigirse a la cueva-sima hay que abandonar el camino carretero Santa María -Son Pou a la altura de Son Berenguer (fig. 1), o sea cerca del punto en que el torrente de Son Pou abandona las últimas estribaciones de la Serra Nord y penetra en la llanura aluvial.

La situación de la cavidad en relación con la geología regional puede apreciarse en la fig. 2, basada en los trabajos de Fallot (2). Las calizas en las que aparece desarrollada la sima buzan 50° al N30E. La dirección y el valor del buzamiento varía

aigo según los lugares; así al pie del cerro en donde se abre la caverna, los estratos buzan 30-40° al N30E, mientras que en el fondo de la cavidad el buzamiento es de 40° al N10E. La cueva

Fig 1 Situación topográfica de Es Bofador. En A. boca de la cueva-sima.



aparece estructurada sobre los planos de estratificación, de tal manera que las diaclasas han jugado un papel practicamente nulo en su génesis.

El buzamiento ha comunicado, además, un típico carácter a la morfología de las zonas subhorizontales que se hallan al

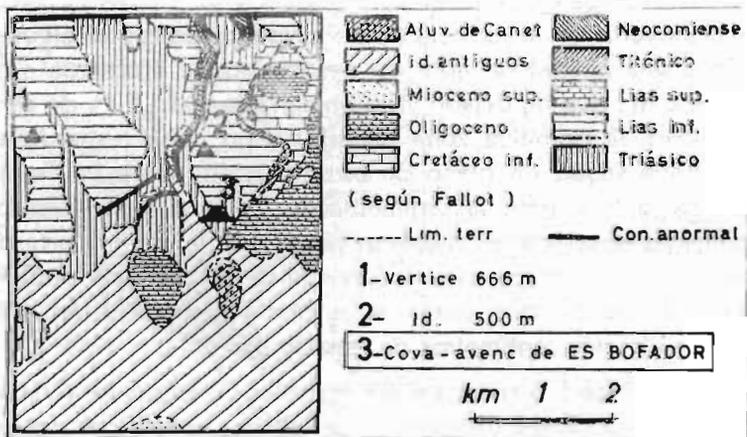


Fig 2 Situación de la cavidad en relación con la geología regional

pie del cerro. En efecto, la intersección de los paquetes de estratos con la superficie topográfica ha dado lugar a una disposición en superficie quebrada distribuída en bandas, en las que las zonas en relieve aparecen constituidas por las calizas triásicas y las zonas deprimidas por las arcillas que se han acumulado allí. Como es natural, los cultivos y árboles frutales están acumulados en las bandas arcillosas, lo cual imprime un curioso aspecto al pequeño paisaje local (fig. 3).

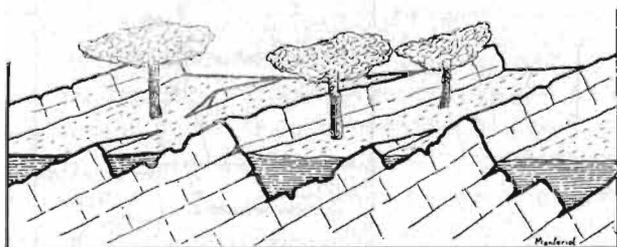


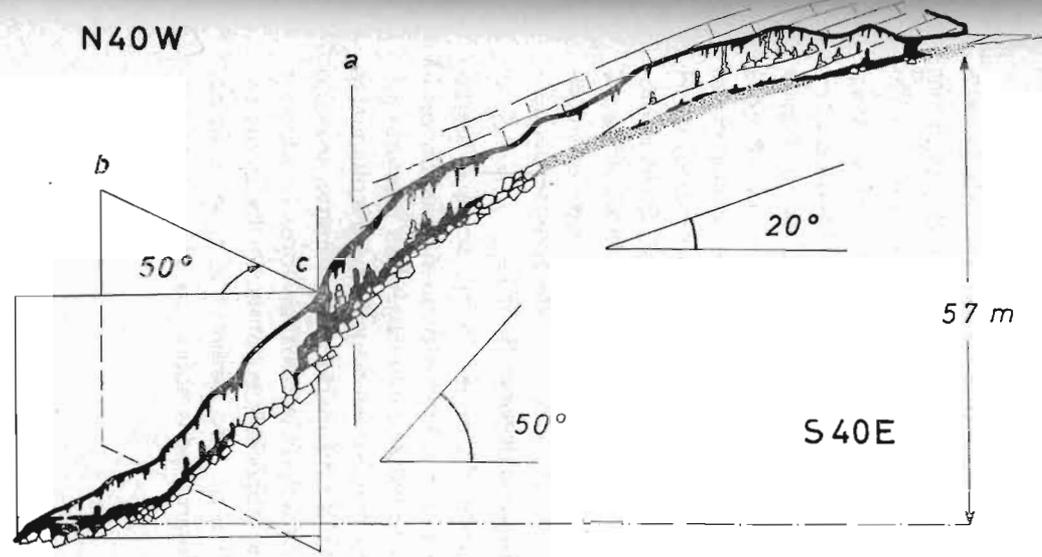
Fig. 3 Ver explicación en el texto

#### **ESPELEOGRAFIA Y ESPELEOMORFOLOGIA** (Fig. 4)

La boca de la cavidad, orientada al SE., era de muy difícil forzamiento, apareciendo constituída por un exíguo espacio libre entre la mesa de sedimentos arcillosos y las calizas que forman la bóveda. En la actualidad no presenta dificultad alguna, gracias a una agotadora labor de desobstrucción efectuada a lo largo de 6 m., que ha dejado libre un corredor de 1,5 m. de alto. En realidad, la primitiva zona de infiltración debió extenderse, estructurada según un plano de estratificación, sobre un frente de varios metros, pero la sedimentación arcillosa y los macizos litoquímicos obstruyentes acabaron taponando la mayor parte de la misma (el fenómeno estuvo a punto de borrar todo vestigio de entrada, puesto que, antes de la citada desobstrucción, sólo aparecían algunos centímetros de espacio libre).

En realidad, a pesar de sus notables dimensiones y de su aparente complicación topográfica, la caverna consta de una cavidad única, multipartida por un excepcional desarrollo de los

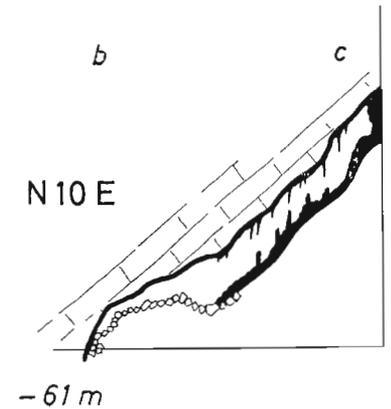
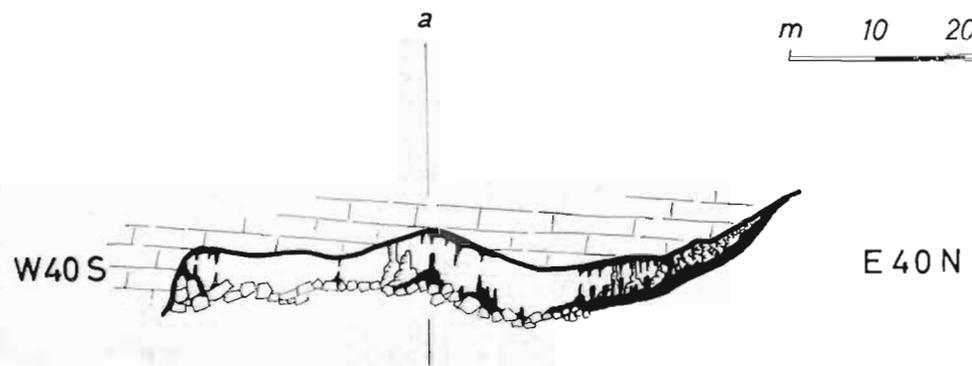
N40W



(SANTA MARIA, MALLORCA)

LEVANTADO POR  
**JOAQUIN MONTORIOL POUS**  
 CON LA COLABORACION DE  
**Jorge de Mier Gracia**

- |  |  |  |  |
|--|--|--|--|
|  | ESTALACTITAS, COLUMNAS Y ESTALAGMITAS (EN SECCION) |  | RAMPA DE MATERIALES CLASTICOS                  |
|  | IDEM FUERA DE SECCION                              |  | IDEM CEMENTADOS                                |
|  | GORO   |  | ARCILLAS Y COSTRAS LITOGENICAS ROTAS POR SIFON |
|  | GOLADA LITOGENICA                                  |  | EXCENTRICAS                                    |



procesos reconstructivos (su recorrido es de 430 m.). Esta oquedad forma una gran rampa de 132 m. de longitud real, cuyo punto terminal alcanza la profundidad de -61 m.

Su anchura es considerable, oscilando alrededor de los 50 m., pero alcanzando, en algunos puntos, casi 70 m. Sus límites laterales son imprecisos e irregulares, ya que la cavidad sufre un progresivo acuñaamiento, habiéndose acumulado en las zonas deprimidas gran cantidad de materiales clásticos, a los que se han superpuesto abundancia de formas quimiolitogénicas. Es por ello —y por creer que no presentaba ningún interés para el estudio morfogénico— que en la fig. 4 hemos prescindido de la planimetría, dando únicamente la sección boca-fondo (N40W), un detalle del punto más profundo (sección N10E) y una sección transversal (E40N) por el punto más ancho.

A lo largo de la sección principal, la altura de la bóveda oscila entre 4 m. y 7 m., existiendo, no obstante, zonas mucho más deprimidas.

La parte superior de la rampa, hasta -16 m., ofrece poca inclinación, alternando zonas subhorizontales con otras algo inclinadas, y presentando en promedio una pendiente de 20°. El proceso reconstructivo ha alcanzado notable desarrollo, pudiéndose observar una gran riqueza de forma (estalactitas, estalagmitas, columnas, concreciones parietales, coladas). El piso sufre, en el sentido de la pendiente, la siguiente transición: a) Coladas litogénicas compactas; b) Coladas litogénicas fracturadas por la solifluxión de los sedimentos arcillosos subyacentes, que aparecen visibles en muchos puntos; c) Arcillas (en esta zona se encuentra el yacimiento de **Myotragus balearicus BATE**).

La zona intermedia, de -16 m. a -44 m., aparece fuertemente inclinada y cortada por numerosos pequeños saltos verticales (promedio 50°). Las formas quimiolitogénicas alcanzan un gran desarrollo, ofreciendo macizos estalagmíticos y columnares muy robustos. El piso se halla constituido por un fuerte acúmulo de materiales clásicos de considerable tamaño, libres en algunos puntos y fosilizados por la litogénesis en otros. En todos los casos, el proceso reconstructivo ha sido posterior al quimioclástico, pues las formas axiales desarrolladas sobre los bloques presen-

tan sus ejes orientados según la vertical. (En algunos puntos en donde aparecen formas ligeramente desviadas, se observan asimismo resquebrajaduras de las costras litoquímicas, lo cual prueba que ambos fenómenos van ligados a una reciente soliflucción de los materiales subyacentes).

Hacia la mitad de la zona descrita, aparece la más amplia sección transversal de la cavidad (ver sección W40S-E40N). Particular interés reviste su extremo NE., ya que presenta un proceso litogénico completamente diferente del que existe en el resto de la caverna. En efecto, en vez de las formas robustas puede apreciarse una fantástica profusión de concreciones gráciles, con extraordinaria cantidad de estalactitas excéntricas y algunas isotubulares. Muchas de las excéntricas nacen directamente y horizontalmente de los macizos reconstructivos parietales, a pesar de lo cual poseen canal central perfectamente desarrollado. (Aquí no puede observarse ningún caso de nacimiento directo y horizontal de una excéntrica a partir de la pared caliza, pero en algunos casos en que lo habíamos observado (7), carecían de canal central). En esta zona existen también algunos gours, en los que puede observarse el mecanismo que ha dado origen al revestimiento de la cubeta: a) Formación de finas películas de carbonato cálcico que flotan sobre la superficie del agua; b) Crecimiento en espesor que provoca su caída en el fondo; c) Formación, en el fondo, de una masa compacta estratificada (se aprecia, de arriba hacia abajo, la sucesión: 1- Películas sueltas superpuestas; 2- Películas semisoldadas; 3- Masa compacta estratificada).

En la zona terminal de la rampa (de -44 m. a -61 m.) la pendiente sufre una paulatina disminución, acabando por presentar el piso una disposición horizontal o subhorizontal. El fin de la parte penetrable de la caverna viene determinado por el acuñamiento de los materiales clásticos contra los estratos que forman la bóveda. En el extremo N40W (-57 m.) los sedimentos clásticos se hallan totalmente enmascarados por la litogénesis que pone de manifiesto la existencia de antiguos pequeños depósitos hídricos, mientras que en el extremo N10E (-61 m.) los productos clásicos aparecen libres y, en algunos puntos, dispuestos a contrapendiente.

## ESPELEOGENESIS (Figs. 5, 6 y 7)

Antes de estudiar la morfogénesis general de la cueva-sima, queremos analizar con detalle el mecanismo que ha provocado la acumulación de productos clásticos a partir de la ruptura de pendiente de la cota -44 m. En otra ocasión intentamos esclarecer el citado mecanismo (5), pero creemos necesario aportar nuevas sugerencias.

### a) Sobre la acumulación de productos clásticos a partir de las rupturas de pendiente.

Son muchas las cavidades en rampa que presentan, a lo largo de su desarrollo, una o más rupturas de pendientes, presentándose en casi todas ellas (si se trata de oquedades morfológicamente evolucionadas) acúmulos de materiales clásticos a partir de los tramos mayormente inclinados. La primera vez que nos llamó

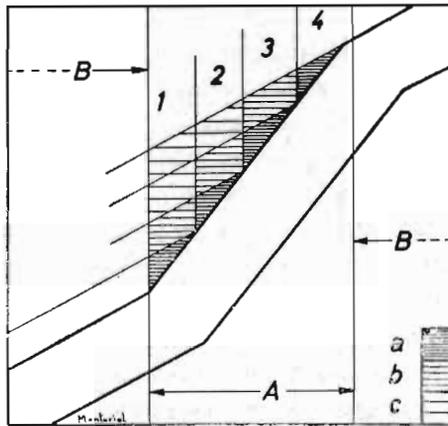


Fig 5 Ver explicación en el texto

la atención la disposición citada fue en la Cova de la Rabosa (5), en donde el fenómeno, al existir más de un cambio de pendiente, se repetía. Entonces creimos que la explicación total del hecho residía en el ángulo que formaba el plano de la oquedad con el plano del buzamiento. En efecto, las zonas menos inclinadas coincidían con el buzamiento, mientras que las más inclinadas intersec-

taban sucesivos planos de estratificación, lo que daba lugar a una disposición cantilevar (1) de los estratos, consecuencia de lo cual era la producción de procesos clásticos locales al quedar en falso los extremos dirigidos hacia la boca. No obstante, creemos que el mecanismo, contrariamente a lo que creímos en un principio, no se desarrolla, al menos corrientemente, a partir de su escalón único. Basta observar la esquematización geométrica de la fig. 5. Supongamos que un cierto volumen de roca (zona A) es litológicamente débil (físico-química y microtectónicamente), hallándose entre zonas resistentes (zonas B), de tal manera que existe una rampa única de fuerte inclinación que interesa la zona débil (A) (desarrollada precisamente a expensas de ella). Si consideramos la banda vertical 1, vemos que la porción en disposición cantilevar del primer estrato ( $a_1$ ) es muy exígua, no hallándose en suficiente desequilibrio. Lo mismo podemos decir de las porciones  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ , correspondientes a las bandas verticales 2, 3 y 4. Si consideramos el segundo estrato (lo seguimos de abajo hacia arriba), sólo estará en desequilibrio (débil debido a su poca longitud) la porción  $a_2$ , puesto que la  $b_1$  descansa sobre la corta prolongación inferior, aminorándose la tensión al alejarnos de la zona hueca. Igual ocurrirá en las porciones  $b_2$ ,  $b_3$ , y, con mayor razón en las  $c_1$ ,  $c_2$ , etc. Debido al poco desarrollo de los volúmenes  $a$ , no llegará a producirse hundimiento ninguno (naturalmente, prescindiendo de la existencia de un posible proceso quimioclástico general que interese toda la cavidad).

Después de cuanto acabamos de decir, veamos, geoméricamente esquematizado (fig. 6), el mecanismo clástico a partir de tres pequeños escalones primitivos (se produciría a partir de otro número cualquiera), localizados en la zona débil A (fig. 6-1) situada entre las zonas resistentes B. Las zonas rayadas designadas  $a$ , son las que quedan en disposición geométrica suficiente para el hundimiento, mientras que las zonas rayadas designadas  $b$ , quedan en situación geoméricamente insuficiente para provocar el hundimiento. Después del desprendimiento de las porciones  $a$ , quedan en disposición favorable las situadas inmediatamente encima, y así sucesivamente, prosiguiendo el fenómeno según puede apreciarse en figs. 6-2, 6-3, 6-4 y 6-5. Así pues, al

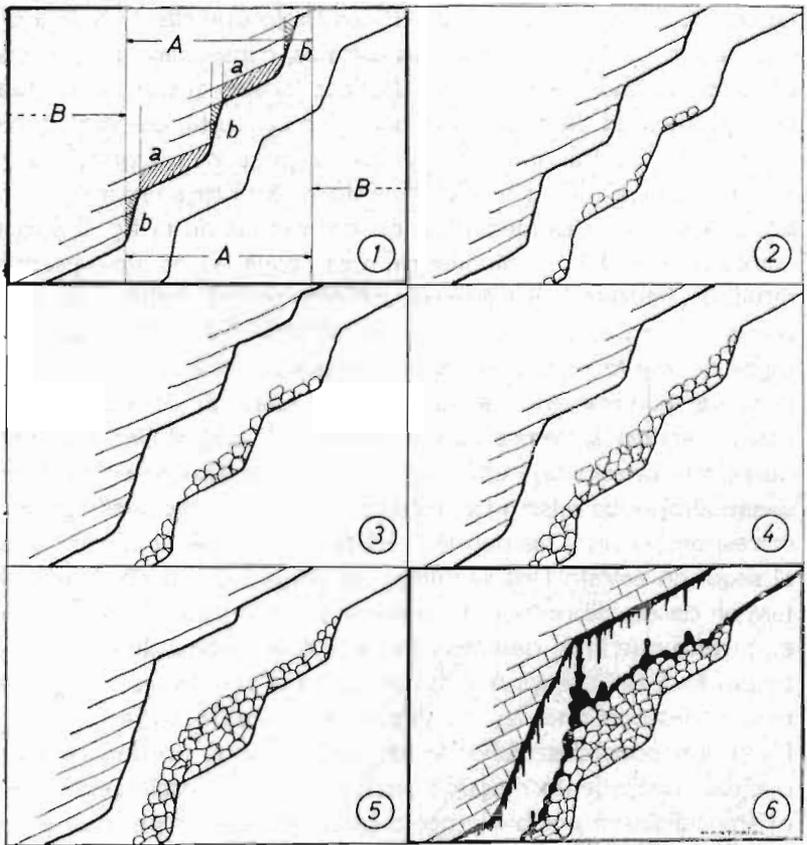


Fig 6 Ver explicación en el texto

final, habrán desaparecido los tres escalones, apareciendo una rampa única y cesando el mecanismo por haberse alcanzado la disposición de la fig. 5 (hacia arriba y hacia abajo de la rampa —zonas B— no se producen hundimientos, a pesar de que en el límite inferior de la misma queda una gran porción de estrato en disposición cantilevar, ya que las condiciones litológicas no son favorables, lo que queda puesto de manifiesto por el hecho de que allí acababan los primitivos escalones).

Obsérvese que los sucesivos aportes de materiales clásticos son mayores en la parte en donde se localiza la nueva ruptu-

ra de pendiente, lo cual hace que si bien el suelo autóctono de la caverna continúa presentando el triple escalón (ahora fosilizado), el piso visible, al igual que el techo, ofrece un escalón único, debido a la sedimentación clástica compensadora (o sea que, a medida que nos acercamos al borde de la ruptura de pendiente del piso, el estrato clástico aumenta en potencia, cosa que hemos comprobado directamente introduciéndonos, dificultosamente, entre los bloques). Siendo la zona débil favorable a las infiltraciones, en la zona del escalón se desarrollará corrientemente un abundante proceso litogénico, presentando, al final, el aspecto de la fig. 6-6.

Como es natural, parte de los materiales clásticos se precipitan rampa abajo, con lo cual tales productos se extienden hasta puntos muy inferiores a los que ha tenido lugar el proceso descrito (en el caso concreto de Es Bofador, hasta el fondo de la cavidad). Esta soliflucción hará que la disposición de los materiales clásticos al término de todo el mecanismo, no tenga exactamente la disposición teórica de la fig. 6-6, sino la de la fig. 7, con una ruptura de pendiente de menor valor y una distribución de la rampa clástica según A-A'. Ello imprimirá a la oquedad la siguiente disposición tridimensional (que se comprueba en la inmensa mayoría de las rampas hipogeas evolucionadas) ( ver fig. 7): 1 y 1') Altura promedio de la cavidad en la zona considerada (correspondiente a la existencia antes de los procesos clásticos); 2) Altura máxima, localizada en el punto en que comienza la mayor pendiente de la bóveda (producida por el hecho de que la soliflucción ha anulado la sedimentación clástica compensadora); 3) Altura mínima, situada en el punto en que la bóveda pierde la fuerte inclinación (producida por la irrupción en tal lugar de los productos clásticos procedentes del escalón). (Como es natural, tales puntos pueden aparecer desplazados hacia arriba o hacia abajo, por un menor o un mayor valor de la soliflucción).

#### b) **Morfogénesis general**

Aparte del mecanismo descrito en el apartado anterior, la evolución morfológica de Es Bofador no ofrece complicación alguna, reduciéndose a las siguientes fases.

**Fase 1 - Génesis de la oquedad.**—Su origen hay que buscarlo en infiltraciones difusas a través de los planos de estratificación, que dieron lugar a fenómenos de erosión-corrosión. Tales infiltraciones siguieron el buzamiento hasta alcanzar una zona

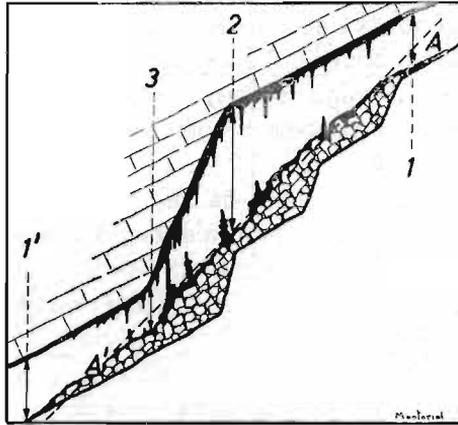


Fig. 7 Ver explicación en el texto

litológicamente débil (química o mecánicamente), a partir de la cual se hundieron a través de pequeños resaltes, siguiendo una pendiente media superior a la de los planos de estratificación.

**Fase 2 - Proceso quimioclástico.**—Preferentemente localizado en la zona de mayor pendiente media, gracias al mecanismo descrito en el apartado correspondiente.

**Fase 3 - Sedimentación arcillosa.**—Localizada en las zonas subhorizontales o de escasa pendiente.

**Fase 4 - Proceso litogénico.**—Se trata del último proceso en la evolución de la caverna, por cuanto fosiliza tanto los sedimentos arcillosos como los productos quimioclásticos (Las arcillas y las formas reconstructivas estuvieron a punto de obstruir totalmente la entrada de la cavidad).

(Fenómenos subactuales) - **Soliflucción.**—Resquebrajamiento de las coladas quimiolitogénicas por soliflucción de los sedimentos subyacentes.

## EDAD

Englobando las arcillas el ya citado yacimiento de **Myotragus balearicus BATE**, mamífero que vivió preferentemente durante el cuaternario antiguo de las Baleares, los procesos erosivos, corrosivos y quimioclásticos debieron desarrollarse durante el Terciario, mientras que la sedimentación arcillosa y los procesos quimiolitogénicos debieron tener lugar durante el Cuaternario.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) DAVIES, W. E.—Mechanics of cavern breakdown. *Bulletin of National Speleological Society*, n. 13 pp. 36-43, 6 figs., 5 fots. Washington, 1951
- (2) FALLOT, P.—Etude géologique de la Sierra de Majorque. *Edit. Bergeranger*, 480 pp., 18 láms., 214 figs., 3 map. París, 1922.
- (3) MONTORIOL POUS, J.—Los procesos clásticos hipógeos. *Rassegna Speleologica Italiana*, anno IV, pp. 109-129, 5 figs., 2 fots. Como 1951.
- (4) MONTORIOL POUS, J.—Nuevas observaciones sobre los procesos clásticos hipógeos. *Rassegna Speleologica Italiana*, anno VI, pp. 103-114, y figs., 2 fots. Como 1954.
- (5) MONTORIOL POUS, J. y ANDRÉS BILLET, O.—Estudio geoespeleológico de varias cavidades del borde oriental de la Sierra del Boix. *Speleon*, T. VI, núm. 4, pp. 257-277, 7 figs. Oviedo, 1955.
- (6) MONTORIOL, J. et ERASO, A.—Etude de plusieurs cas d'alternance en profondeur des morphologies lithogéniques et clastique. *Atti del Symposium Internazionale di Varenne sui riempimenti naturali di Grotte*, mem. V, *Rassegna Speleologica Italiana*, 16 pp., 12 figs. Como 1961.
- (7) THOMAS CASAJUANA, J. M. y MONTORIOL POUS, J.—Estudio geoespeleológico de las formaciones hipógeas de Sa Teulada. *Speleon*, T. III, número 4, pp. 159-181, 7 figs. Oviedo, 1952.

(\*) ANTEPROYECTO DEL PARQUE Y MUSEO DEL  
CUATERNARIO DE ASTURIAS (PRESENTADO AL  
INSTITUTO DE ESTUDIOS ASTURIANOS)

por

J. A. MARTINEZ ALVAREZ

Los fenómenos y acontecimientos geológicos más recientes dentro de la escala del tiempo geológico, es decir, las causas de las últimas modificaciones de la corteza terrestre y lo que sobre ella se dispone, se estudian agrupacionalmente, dentro de la nomenclatura temporal geológica, en la denominada era **Cuaternaria**. La importancia, no solamente geológica sino informativa humana, que ésta era cuaternaria tiene, nace de la consideración del enraizamiento directo que en la misma tienen, no ya los problemas geológicos del por qué de la forma actual de multitud de parajes terrestres, sino los más palpitantes relacionados con la actualidad de la fauna terrestre e incluso con el nexo histórico del hombre.

---

\* Este anteproyecto, favorablemente acogido por el Instituto de Estudios Asturianos quien se encarga actualmente de conseguir los medios para su realización, constituye una interesante idea la cual "Speleon" no puede silenciar por lo que la redacción de la misma solicitó del autor y mencionado I. D. E. A. el permiso correspondiente para la publicación y debida difusión entre los lectores de nuestra Revista.

Esta fenomenología cuaternaria tiene en Asturias, una representación excepcional en variedad e incluso en calidad, en multitud de casos. Amplias zonas con huellas glaciares, periglaciares y cársticas, en el aspecto meramente geológico; multitud de yacimientos con fósiles de su fauna amén de importantísimos yacimientos prehistóricos, constituyen la prueba aplastante a la aseveración hecha.

Entendemos que este tesoro del que el suelo de Asturias es depositario y que fraccionadamente se colecciona, según el sentido clásico, en los museos provinciales, debería de ser agrupado en su totalidad en un organismo con sentido de era histórica. Según este punto de vista creemos en la necesidad de fomentar el nacimiento de lo que titulamos "PARQUE Y MUSEO DEL CUATERNARIO DE ASTURIAS". Apreciando como la misión de poner en marcha esta idea incumbe al organismo de cultura provincial Instituto de Estudios Asturianos, me permito sugerir a este organismo la consideración del ANTEPROYECTO DEL PARQUE Y MUSEO DEL CUATERNARIO DE ASTURIAS, cuya explicación expongo a continuación.

### **IDEA CENTRAL**

Crear un **Museo y Parque** natural de todos los aspectos de la denominada era cuaternaria.

El **Museo** estaría ubicado en una cavidad natural buscada expresamente. En la misma se exhibiría el material geológico y prehistórico del caso.

El **Parque** se localizaría en una parcela alrededor de la cavidad. En el mismo se reproduciría la fauna de la época y escenas humanas más habituales.

### **FINES GENERALES**

- Los podemos cifrar substancialmente en los tres siguientes:
- Montar un órgano educativo e informativo para el público en general, único en esta modalidad.
  - Poder hacer germinar a su alrededor un núcleo investigador de problemas de esta índole en la región.

—Facilitar a la región un elemento, que se puede sumar dignamente a los atractivos para el turismo nacional e internacional de Asturias.

### **CARACTERISTICAS DEL PARQUE**

Ocuparía la entrada de la cavidad y alrededores inmediatos de la cueva.

En la entrada de la cueva se reproducirían, en esculturas superficialmente plastificadas, escenas humanas familiares de la época.

En los alrededores, en esculturas también plastificadas, se procedería a la reproducción de los principales representantes de la fauna cuaternaria de la región.

### **CARACTERISTICAS DEL MUSEO**

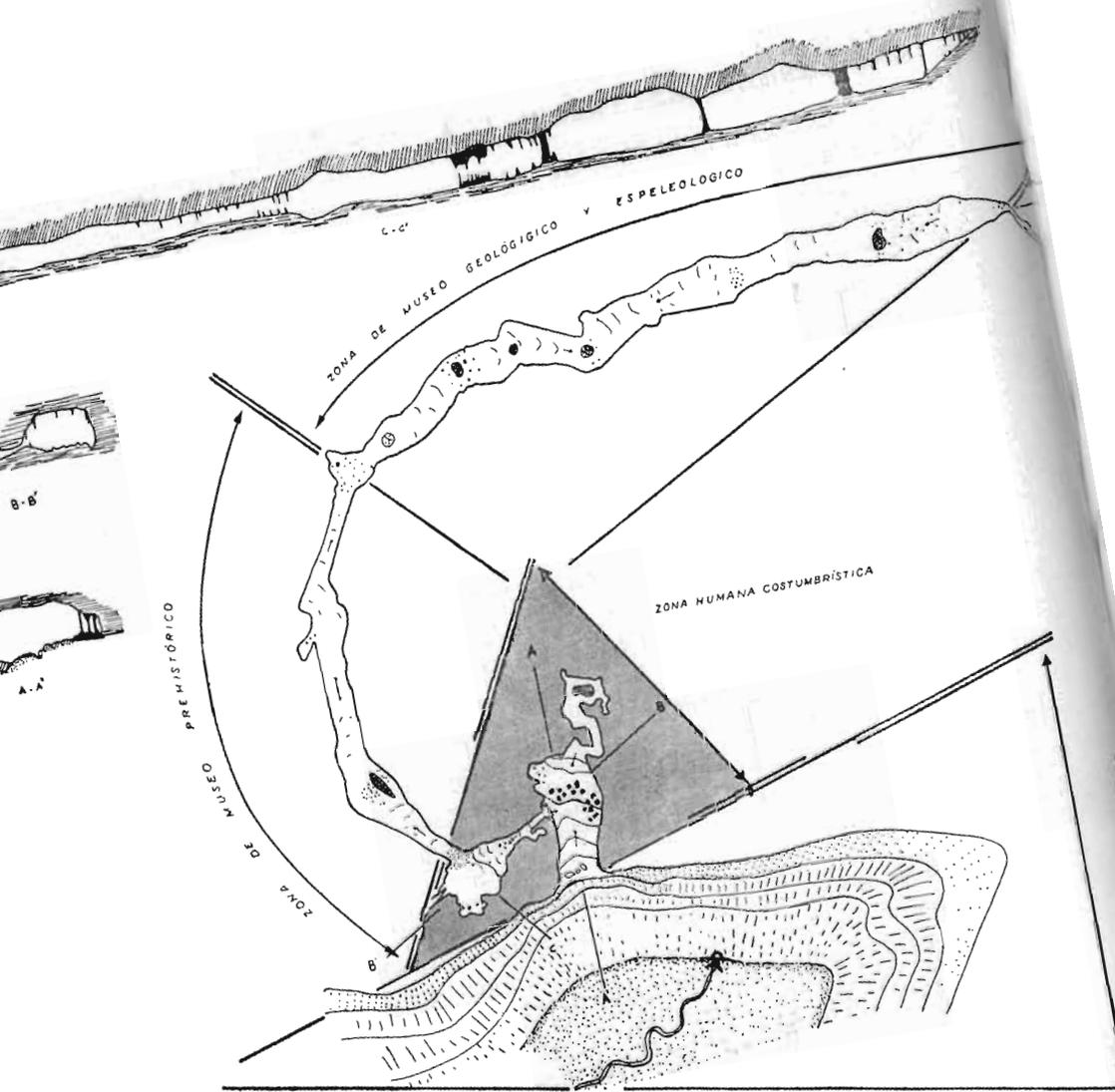
Ocuparía la parte más profunda de la cavidad y tendría doble faceta expositivo-educativa en los aspectos geológico y prehistórico.

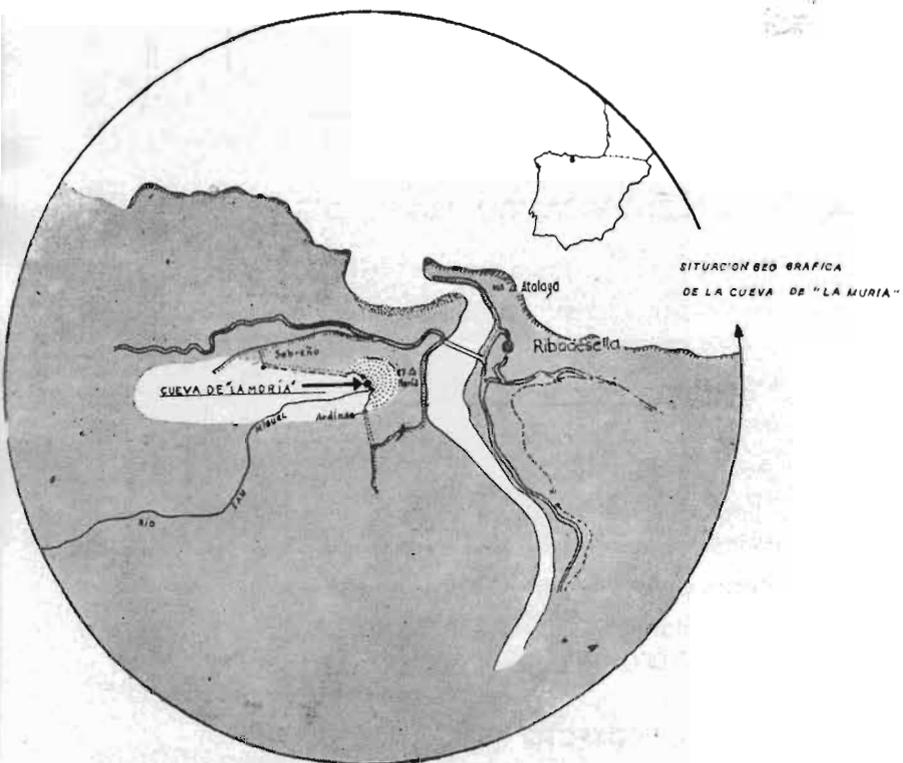
En la zona del museo dedicada a la prehistoria, se recogería una representación de la industria y arte de la época acompañada de los correspondientes paneles explicativos. Los materiales aquí expuestos se recubrirían en su totalidad con una ligera capa de plástico con el fin de evitar su deterioro. Se precisaría para el montaje de esta zona la colaboración de un prehistoriador.

En la zona geológica, se recogerían reconstrucciones y fragmentos auténticos de la fauna cuaternaria, al tiempo que los correspondientes paneles explicativos. Todo el material se dispondría, de la misma forma, plastificado superficialmente.

### **LOCALIZACION DEL MUSEO Y PARQUE DEL CUATERNARIO DE ASTURIAS**

Proponemos como lugar idóneo para la localización de este Parque y Museo del Cuaternario, la cueva denominada de "La Moria" y sus alrededores. Esta se encuentra localizada en las cercanías de Ribadesella. (Véase gráfico).





ANTEPROYECTO DEL :

"PARQUE Y MUSEO DEL CUATERNARIO DE ASTURIAS"  
 - EN LA CUEVA DE "LA MORIA"-RIBADESELLA-

por : J. A. Martínez Álvarez - Oviedo 1962

Su autenticidad cuaternaria desde el punto de vista prehistórico y geológico; su magnitud y sequedad al tiempo que su localización cerca de carreteras y al pie de un núcleo de población y turístico importante, la hacen la más adecuada para este fin entre no pocas por nosotros conocidas y estudiadas.

### **NECESIDADES ECONOMICAS DEL PROYECTO**

Los principales gastos a realizar son los siguientes:

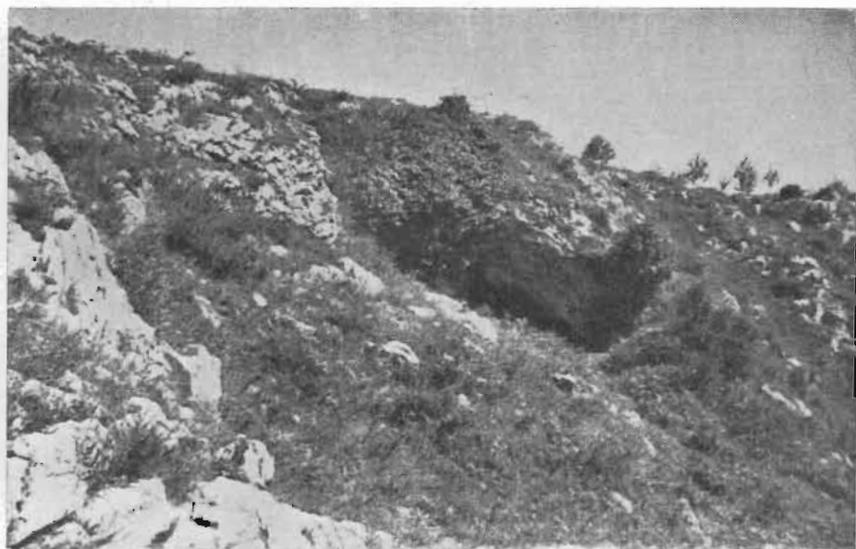
- Adaptación del camino hasta la cueva para hacerlo transitable en coche.
- Instalación eléctrica y acondicionamiento de la cavidad.
- Arreglo económico con el propietario de los terrenos de la cavidad.
- Modelado de las figuras de fauna y humanas para el Parque.
- Montaje del Museo en sus dos zonas.

El coste global y provisional de este Parque y Museo lo ciframos en 1.000.000 de pesetas.

### **DESARROLLO DEL PROYECTO**

Exigiría la elaboración de un proyecto en firme y la colaboración de geólogos y prehistoriadores para el montaje del mismo. El Instituto de Geología Aplicada dependiente de la Universidad, junto con el Servicio de Investigaciones Arqueológicas y Prehistóricas de la Diputación Provincial de Oviedo, entendemos que son los organismos provinciales idóneos para desarrollar el proyecto en su aspecto general.

Teniendo en cuenta que en su día puede y debe ser este organismo una fuente de ingresos proponemos así mismo, que tales ingresos sean dedicados a fomentar un centro de estudios geoespeleológicos en la región.



Vista de la entrada de la cavidad en la que se proyecta instalar el Museo del Cuaternario de Asturias.



Vista, desde la entrada de la cavidad, de los alrededores de la misma en los que se instalará el Parque del Cuaternario de Asturias

# ALGUNOS DATOS SOBRE LA SEDIMENTACION DEL CRETACICO DE OVIEDO

por

LUIS SANCHEZ DE LA TORRE (\*) Y MARIA LUISA BARRERO (\*\*)

## Abstract

A petrographic study was made of sedimentary rocks (sandstone, limestone and claystone) of Cretaceous age on the Manjoya (Oviedo, Spain). The sediments were deposited on littoral environments in variable depth. The source areas of the detrital sediments were principally of metamorphic rocks of low grade, neighbouring and strong topographic relief.

## INTRODUCCION

Las prácticas de sedimentología durante el curso de 1960-61, se organizaron de tal forma que los alumnos pudieran obtener algunas consecuencias genéticas de las muestras empleadas en ellas. Tales prácticas se prestan bien a este fin, puesto que no requieren el estudio de técnicas complicadas, ni el manejo de aparatos complejos. Quizás sea la distinción de las especies mineralógicas al microscopio, en grano la parte que requiere conocimientos prácticos previos; pero los alumnos de cuarto curso de geológicas ya poseen algunos de ellos, y además se contaba con

---

(\*) Adjunto de Petrología.

(\*\*) Ayudante de clases prácticas de Sedimentología.

una colección de minerales tipo que facilitaba su estudio. El resto de las prácticas (lavado, peso de fracciones, morfometría, separación de minerales pesados, determinación de índices, etc.) son en realidad técnicas que no precisan labor previa de aprendizaje dilatado.

El trabajo fue organizado en forma de equipo; pero, para que cada alumno realizara las diferentes partes de las prácticas, se agruparon de dos en dos y se trabajó de forma rotatoria sobre las diferentes muestras. Es probable que este método haya influido sobre los resultados obtenidos, debido a los distintos errores personales y a criterios que no pueden ser rigurosamente idénticos sobre todo en morfometría. Pero era imprescindible que cada alumno realizara todas las operaciones.

Una vez terminado el trabajo de laboratorio se discutieron los resultados obtenidos y los dos autores de esta nota se encargaron de redactarla y dárla a la publicidad, ya que se encontraron algunos resultados concisos sobre la sedimentación del material estudiado. Por otra parte se tiene el propósito de seguir estudiando las mismas formaciones geológicas en otros puntos, en años sucesivos.

Queda, pues, bien claro que los datos expuestos aquí, se deben a todos los alumnos de sedimentología del curso 1960-61. Los autores y el catedrático de la asignatura, ordenaron las prácticas, dirigieron los trabajos y coordinaron y resumieron los resultados.

## **I DE LAS MUESTRAS**

La selección del material sobre el que se iba a trabajar, no presentaba grandes dificultades. La existencia en los alrededores de Oviedo de un Cretácico en estado de diagénesis poco avanzado, brindaba una oportunidad magnífica. Por otra parte, la cartografía previa del área (1, 2) permite seguir los tramos longitudinalmente para trabajos en años sucesivos. Dentro de este Cretácico, la carretera de Oviedo a Pola de Lena en las inmediaciones de La Manjoja, presenta un lugar óptimo sobre todo teniendo en

cuenta los frecuentes areneros y canteras que permiten obtener muestras frescas y abundantes. La serie del Cretácico en este tramo es como sigue: (1)

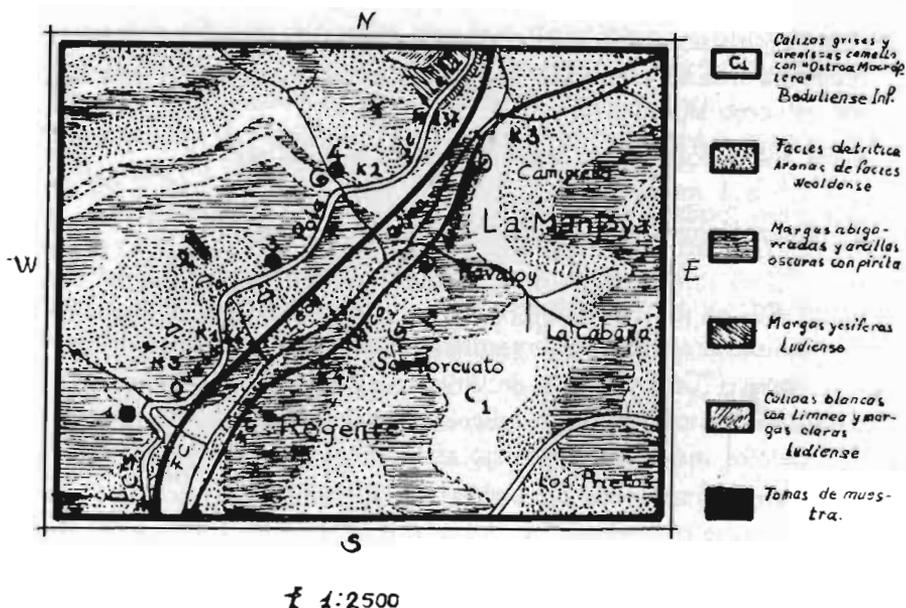
A.—Calizas dolomíticas amarillentas en bancos de 0,5 a 1 metro .....	15 a 20 m.
B.—Calizas amarillentas de lumaquelas con ostrei- dos .....	1,5 a 2 m.
C.—Margas y arcillas abigarradas .....	10 a 12 m.
D.—Calizas arenosas de lumaquelas con restos de peces ("Coleodus") y equínicos .....	1 m.
E.—Areniscas rojizas compactas, con restos de ve- getales indeterminables .....	2 m.
F.—Arenas amarillentas, con estratificación cruzada de facies wealdense .....	15 a 20 m.
G.—Arcillas azuladas .....	6 m.
H.—Areniscas amarillentas muy compactas .....	5 a 6 m.

Sobre este Cretácico se tomaron las muestras procurando que pertenecieran a areniscas, calizas y arcillas ya que son los tres tipos de rocas más representativos de la serie, al mismo tiempo que su estudio requiere métodos de trabajo algo diferentes.

La localización exacta va indicada en las figuras 1 y 2, y su relación con la serie del Cretácico es como sigue:

<u>Muestras</u>	<u>Tramo de la serie</u>
4-a	B
2-a	C
2-b y 3-a	D
2-e, 2-c y 2-d	F
1-a y 1-b	G

No se recogieron muestras ni de la base ni del techo de la formación en aquel lugar así como tampoco del tramo E por presentar mala exposición. En cambio de otras se tomaron varias en razón a que no aparecían completamente homogéneas. La descripción de las muestras en el campo puede resumirse así:



### Areniscas.

- 1-b Areniscas marrones, compactas con cemento ferruginoso, intercaladas en las arcillas negro-azuladas de la base de la facies wealdense detrítica.
- 2-c Arenas sin cementar, a unos 8 metros por debajo de la caliza 2-b, correspondientes a las arenas de facies wealdense, con estratificación cruzada y "Graded bedding", de 1,5 a 2 metros de desarrollo vertical, con granos de hasta 1,5 a 2 cm. de diámetro en la parte más inferior, mientras que hacia lo alto pasa insensiblemente a arena más fina. La muestra representa la zona media.
- 2-d Arena del mismo punto que la anterior pero de la zona más baja, consecuentemente con grano grueso de 1,5 cm. de diámetro medio.
- 2-e Arena de la misma formación en su parte más alta. Es de grano muy fino. Las tres muestras del tramo F se tomaron en sentido vertical y en la parte de mayor desarrollo del lentejón arenoso.



### **Calizas.**

- 2-b Calizas de la base de las arcillas 2-a, a 0,5 m. por debajo del contacto.
- 3-a Caliza del mismo tramo que la anterior, de la parte más alta de la formación y tomada en la cuneta de la carretera, bajo una capa de margas.
- 4-a Caliza del tramo B en su parte más inferior, está pues estratigráficamente separada de las dos anteriores por el tramo de margas y arcillas abigarradas. La muestra se tomó junto al lavadero.

### **Arcillas.**

- 1-a Arcillas negras, compactas con granos y nódulos de pirita, forman la base de las areniscas poco compactas de la muestra 1-b.

2-a Arcillas margosas, grises oscuras, situadas sobre la caliza 2-b. La marcha seguida en el laboratorio para su estudio es la normal, sacada de la bibliografía que se indica al final de esta nota. Conviene, sin embargo, hacer algunas aclaraciones, sobre todo en lo referente a las técnicas seguidas sobre las arenas.

Las mallas utilizadas fueron AFNOR, con agitación a mano, pero completa, lo que lleva por consecuencia bastante tiempo.

Para el lavado químico se siguieron dos métodos diferentes, según la composición de la muestra. El primero es el ácido, que ataca a algunos minerales pesados y destruye el apatito, si existe, pero que elimina muy bien el cemento ferruginoso; este método se siguió en el caso de la 1-b. El segundo fue mediante hiposulfito sódico y tartrato amónico que no daña los minerales pesados, elimina peor el hierro del cemento, a pesar de formarse un complejo soluble del ferroso con el tartrato.

En los trabajos de morfometría se siguieron los esquemas de Powers (3) y Cailleux (7) y en la separación de la fracción pesada se empleó bromoformo, si bien una pequeña cantidad de moscovita y sericita, pasó con los minerales pesados, quizás por fenómenos de tensión superficial, debido a una agitación insuficiente.

ciente para el tamaño de estas partículas. Por último para establecer el índice de cuarzo-feldespatos se utilizó el clorobenceno.

En las muestras de calizas se realizó un análisis químico por complexometría, no se estudiaron los insolubles, ni se determinó en ellos su composición mineralógica, ni su morfometría

Para las arcillas el trabajo estuvo encaminado exclusivamente hacia la granulometría. Después de un tamizado en malla de 0,05 mm., se disgregó la fracción fina y se calculó el diámetro de cada fracción, obtenidos en distintos tiempos de sedimentación,

por la fórmula de Stokes  $V = \frac{2}{9} \cdot \frac{D - D_0}{n} g$

## II RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LAS ARENAS

### Muestra 1-b

#### 1. Granulometría.

Se parte de 104,4 gr. que se lavan por el método ácido. La pérdida de lavado, óxidos de hierro y carbonatos del cemento, junto con la fracción limo, representa el 40 por 100 de la muestra, siendo el 60 por 100 restante la fracción arenosa.

La composición detrítica de la roca es:

Gravas ( $\phi$ mayor de 5 mm.) .....	4,4 %
Arena gruesa ( $\phi$ entre 5 y 0,5 mm.) .....	28,0 %
Arena media a fina ( $\phi$ menor de 0,5 mm.)	67,6 %

Dentro de la fracción gravas es importante el señalar que el 1,2 % está formada por nódulos ferruginosos que no engloban la fracción detrítica más fina, y que al mismo tiempo han sufrido un desgaste neto por erosión durante el transporte. Por esto han de considerarse como cantos de óxidos de hierro y no como nódulos diagenéticos. El 3,2 % restante de la fracción gravas está formado por cantos de cuarcitas arenosas, no muy compactas.

La fracción de arena media a fina da después del tamizado el resultado siguiente de granulometría. Tabla I.

TABLA I

N.º de tamiz	Peso (° o)	Peso acumulado (° o)
27	4,44	36,84
26	8,24	45,08
25	6,77	51,85
24	5,28	57,13
23	15,37	72,50
22	9,95	82,45
21	5,52	87,97
20	5,31	93,28
19	1,56	94,84
18	2,65	97,49
17	1,48	98,97
16	1,01	99,98
	<u>67,58 %</u>	<u>99,98 %</u>

## 2. Morfometría.

La mayoría de los granos son de carácter anguloso y casi la totalidad son transparentes. Sólo en la fracción grava, y en los tamaños mayores de arena gruesa, tenemos algunos granos con tendencia a la redondez y ligeramente translúcidos. No hay granos eolizados y la mayoría son del tipo de los "no usados" En los tamaños mayores de 0,25 mm. aparecen granos brillantes correspondientes a los tipos de subredondeados y redondeados.

Los valores obtenidos se expresan en el diagrama de la figura 3.

## 3. Minerales pesados.

Se separaron en tres fracciones, obteniendo los siguientes pesos:

Mallas	Fracción ligera	Fracción pesada
27-25	11,850 gr.	0,022 gr.
24-21	22,125 gr.	0,117 gr.
20-17	6,954 gr.	0,107 gr.

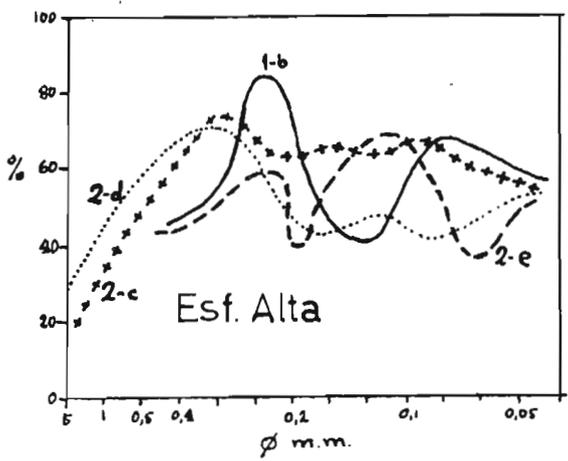
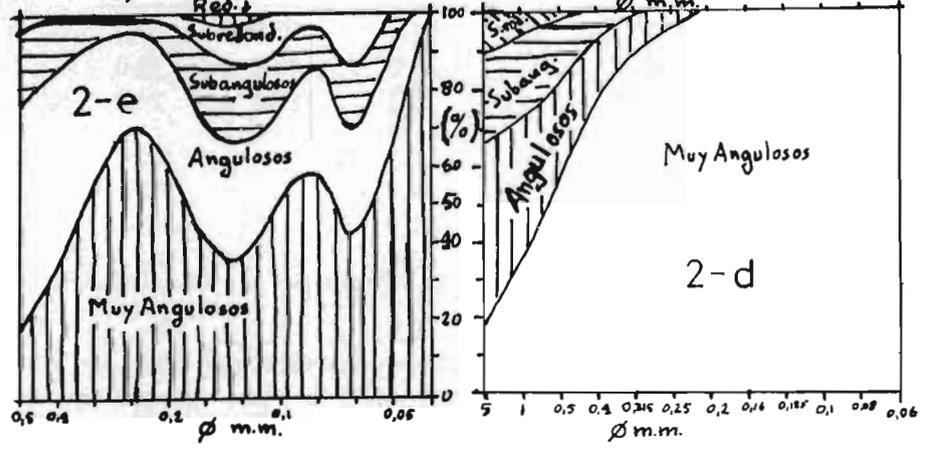
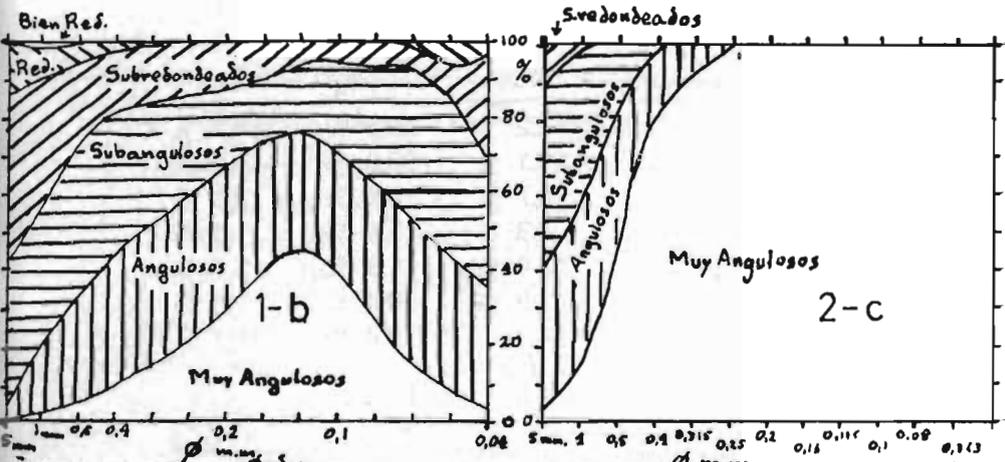


fig. 3

En la fracción pesada se identificaron los minerales siguientes:

Minerales	27-25	24-21	20-17
Opacos .....	53,2 %	59,5 %	57,7 %
Turmalina .....	20,1 %	20,0 %	14,8 %
Estaurolita .....	6,7 %	6,3 %	2,6 %
Dístena .....	3,3 %	1,6 %	1,5 %
Moscovita .....	13,4 %	11,8 %	5,8 %
Hornblenda ...	3,3 %	0,4 %	1,5 %
Zircón .....		0,4 %	16,1 %

En la fracción ligera la composición es:

	27-25	24-21	20-17
Cuarzo .....	64,0	23,0	57,0
Feldspatos .....	31,0	48,0	19,0
Moscovita .....	5,0	29,0	24,0

### Muestra 2-c.

#### 1. Granulometría.

Se parte de 604,8 gr. que se tamizan por la malla de 0,5 mm. antes del lavado.

A la fracción mayor de 0,5 mm. corresponden 187,1 gr. y a los tamaños menores de 0,5 mm. 417,7 gr., que representan el 31,5 % y 68,5 % respectivamente.

La fracción mayor de 0,5 mm. se tamiza por la malla de 1 mm. y se hace una separación manual para los tamaños mayores de 5 mm.

Los valores obtenidos son:

Diámetro	% peso
mayor de 5 mm.	1,1 %
" " 1 mm.	14,0 %
" " 0,5 mm.	16,4 %
menor de 0,5 mm.	68,5 %

La fracción de arena menor de 0,5 mm. se lava con ácido clorhídrico con una pérdida del 5 por 100 que corresponde a la fracción limo más cemento o película ferruginosa de los granos.

La composición detrítica del sedimento es:

Mayor de 1 mm.	Gravas .....	15,1 %
1 a 0,5 mm.	Arena gruesa .....	16,4 %
0,5 a 0,01	Arena fina .....	63,5 %
Menor de 0,04	Limo .....	5,0 %

La fracción tamizada da los siguientes valores de granulometría (fig. 4-5).

<u>N° de tamiz</u>	<u>Peso gr. (°%)</u>	<u>Peso acumulado</u>
27	17,0	48,5
26	25,7	74,2
25	9,4	83,6
24	3,3	86,9
23	6,23	93,13
22	1,75	94,8
21	1,48	96,36
20	1,54	97,90
19	1,00	98,90
18	0,96	99,86
17	—	—

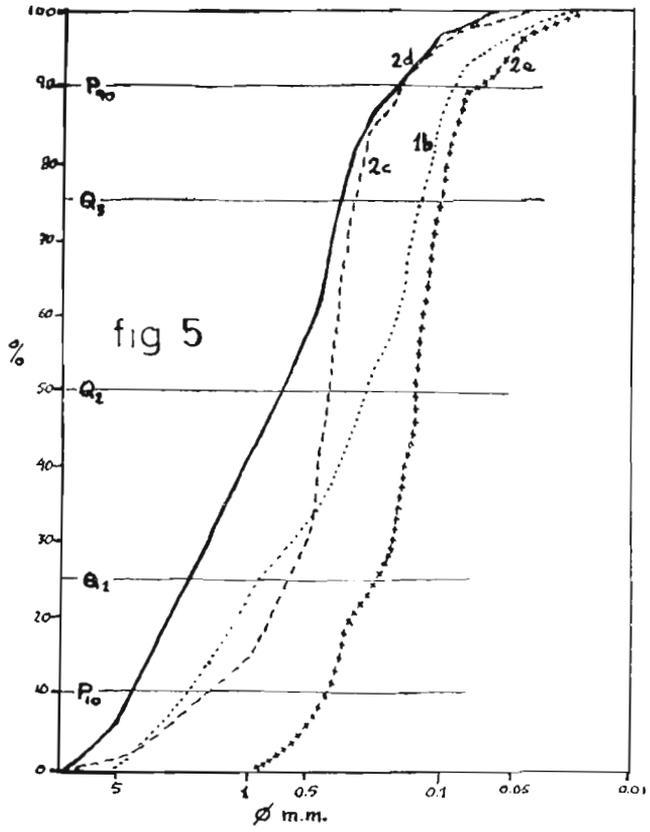
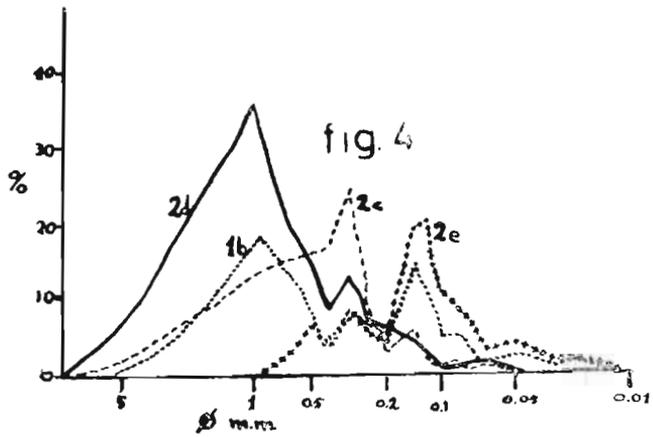
## 2 Morfometría.

Los granos son de tendencia angulosa, y los valores obtenidos se han representado en la fig. 3.

## 3. Minerales pesados.

Se separan en tres fracciones dentro de la serie de arena fina, obteniendo los resultados siguientes:

<u>Mallas</u>	<u>Fracción ligera</u>	<u>Fracción pesada</u>
27-25	4,633 gr.	0,003 gr.
24-22	4,445 gr.	0,004 gr.
21-18	1,869 gr.	0,007 gr.



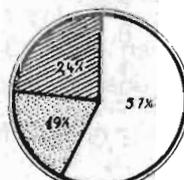
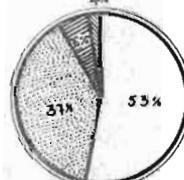
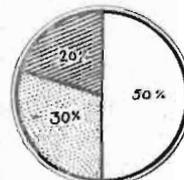
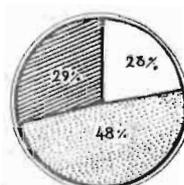
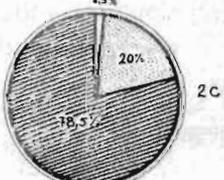
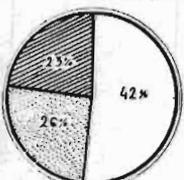
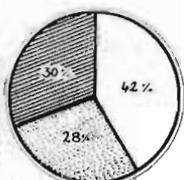
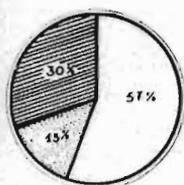
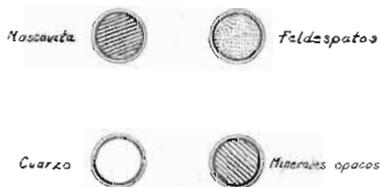
La composición mineralógica de las fracciones es:

Fracción pesada:

Minerales	27-25	25-22	21-17
Opacos .....	21,0	42,6	68,9
Turmalina .....	35,0	27,3	8,3
Estaurolita .....	9,0	15,4	3,0
Moscovita .....	—	—	14,8
Distena .....	35,0	12,1	—
Apatito .....	—	0,7	—
Andalucita .....	—	0,3	—
Rutilo .....	—	—	1,2
Hornblenda .....	—	1,6	—
Zircón .....	—	—	1,8

fig 6

Mineralogía de Fracciones ligeras



1b

2e

2c

1b

Fracción ligera:

Cuarzo .....	51	1,5	53
Feldspatos .....	26	20	37
Moscovita .....	23	78,5	6 (")

(") Hay presente un 4 % de minerales opacos.

### Muestra 2-d

Se parte de 628 gr. que se lavan con hiposulfito y nos dan los siguientes valores de la granulometría:

Gravas diámetro mayor de 5 mm. ....	6,2 %
Arena gruesa, de 5 a 1 mm. ....	35,8 %
Arena media, de 1 a 0,5 mm. ....	16,6 %
Arena fina, menor de 0,5 mm. ....	11,4 %
Limo, menor de 0,04 mm. ....	3,0 %

La granulometría de la fracción de arena fina es:

<u>N.º de tamiz</u>	<u>Peso %</u>	<u>P. acumulado</u>
27	8,3	66,9
26	12,8	79,7
25	6,9	86,6
24	2,1	88,7
23	4,1	92,8
22	2,15	94,95
21	1,54	96,49
20	1,4	97,89
19	1,8	99,69
18	0,83	100,52
	<hr/>	<hr/>
	41,92	100,52

### 2. Morfometría.

Los resultados son similares a los anteriores y se expresan en la fig. 3 no aparecen granos redondeados y todos presentan una tendencia angulosa.

### 3. Minerales pesados.

Se determinan en una sola fracción, con el resultado siguiente:

Fracción pesados (0,66 % )

Opacos .....	45,0
Turmalina .....	10,4
Estauroлита .....	12,0
Distena .....	3,4
Apatito .....	3,8
Sillimanita .....	0,5
Casiterita .....	0,5
Andalucita .....	3,4
Monacita .....	5,7
Rutilo .....	2,3
Hornblenda .....	1,1
Moscovita .....	7,0

Fracción ligera.

Cuarzo .....	57,0
Feldespatos .....	13,0
Moscovita .....	30,0

**Muestra 2-e**

Se parte de 64,1 gr. que nos da la siguiente granulometría.

De 1 mm. a 0,5 mm	6,4 %	—
Malla 27	4,4	10,8
26	8,8	19,26
25	5,3	24,9
24	4,6	29,5
23	19,3	48,8
22	20,6	69,4
21	10,8	80,2
20	8,2	88,4
19	3,4	91,8
18	4,6	96,4
17	2,1	98,5
16	2,0	100,5

## 2. Morfometría.

Los granos son casi todos angulosos, sin encontrarse una cantidad importante de redondeados. El resultado va también en la fig. 3.

## 3. Minerales pesados.

Se hacen tres fracciones con la arena media a fina con el siguiente resultado:

Fracción pesados.

<u>Mallas</u>	<u>Ligeros</u>	<u>Pesados</u>		
27-25	5,762	0,004		
24-21	16,448	0,119		
20-17	5,017	1,870		

<u>Minerales</u>	<u>27 25</u>	<u>24 21</u>	<u>20,17</u>
Opacos .....	30,7	43,6	59,6
Turmalina .....	5,8	29,8	15,1
Estaurolita .....	—	8,9	2,8
Distena .....	—	3,5	—
Moscovita .....	63,5	11,2	20,7
Rutilo .....	—	—	0,1
Hornblenda .....	—	33,0	—
Zircón .....	—	—	1,7

Fracción ligeros.

Cuarzo .....	42,0	44,0	50,0
Feldespatos .....	28,0	41,0	30,0
Moscovita .....	30,0	15,0	20,0

### III ESTUDIO DE LAS CALIZAS

Se han estudiado las muestras 2-b y 3-a, correspondientes a un mismo nivel estratigráfico, y la 4-a de un nivel superior.

El análisis químico se ha realizado por Complexometría, y los resultados obtenidos son:

	2-b	3-a	4-a
CO <sub>3</sub> Ca .....	59,6 %	59,0 %	43,7 %
(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CaMg ....	1,4 %	1,4	2,8
Fe O .....	Trazas	0,5	1,8
Insolubles .....	39,0 %	39,1	51,7

La composición de las muestras corresponde a calizas impuras. Los insolubles de las muestras 2-b, 3-a pertenecen a la fase arcillosa, mientras que la muestra 4-a contiene ya una importante cantidad de arena fina. Son pues calizas formadas en medio litoral con fuerte aporte detrítico.

El aumento en dolomita primaria de la muestra 4-a parece indicarnos un acercamiento a los bordes de la cuenca según Strakhov (9). El aumento en el porcentaje de insolubles y la aparición de la fase arenosa fina apoya esta idea.

#### IV ESTUDIO DE LAS ARCILLAS

Se parte de 3,8 gr. de arcilla triturada y se tamiza por la malla de 0,04 mm.; la fracción de arena es de 1,5755 gr. y la arcilla pesa 2,1855 gr. En porcentajes representa 41,8 % y 58,2 % respectivamente.

Vemos se trata de una roca con un considerable aporte detrítico, que podríamos clasificar como una arcilla arenosa que además presenta un marcado carácter ácido pues al añadirle la solución de pH. 9,8 pasa a pH. 8.

Los valores obtenidos en la fracción arcilla son:

Tomas	Tiempo	Altura	Peso vaso vacío	Peso vaso arcilla	Arcilla
1	0 min.	200 mm.	35,0250	35,0654	0,0360
2	5	198	39,2720	39,3081	0,0317
3	10	195	30,0123	30,0450	0,0283
4	15	190	28,5140	28,5420	0,0236
5	20	185	41,6017	41,6275	0,0214
6	30	180	38,2844	38,3094	0,0206
7	60	175	43,4937	43,5184	0,0203

Tomas	Tiempo	Altura	Peso vaso vacío	Peso vaso y arcilla	Arcilla
8	90	168	11,4317	11,4548	0,0187
9	150	164	11,3730	11,3948	0,0174
10	247	160	11,5893	11,6103	0,0166
11	402	155	38,2844	38,3067	0,0179
12	1292	151	35,0654	35,0870	0,0172
13	1597	146	39,2736	39,2940	0,0160
14	1884	142	27,5163	27,5376	0,0169
15	2870	138	30,0142	30,0338	0,0152
16	4310	133	41,6011	41,6228	0,0163
17	8720	129	35,0230	35,0417	0,0143

(Se ha hecho una corrección de 0,0044 gr. para restar el pirofosfato).

Una vez tabulados los pesos de las fracciones obtenidas en cada toma, se ha calculado la velocidad de caída y el diámetro de cada fracción utilizando el diagrama de CROWTHER (14) tomando para la densidad de la arcilla el valor de 2,70 y la temperatura de trabajo de 15 grados.

Los resultados obtenidos se tabulan junto al peso de cada fracción expresado en porcentajes:

Diámetro (mm.)	% acumulado (gr)
0,04	58,2
0,031	51,2
0,021	46,5
0,018	38,3
0,015	34,5
0,011	33,3
0,0085	32,9
0,0065	30,2
0,0055	28,1
0,0040	26,9
0,0032	28,9
0,0017	27,7
0,0015	25,8

<u>Diámetro (mm.)</u>	<u>% acumulado (gr.)</u>
0,0014	27,4
0,0011	24,5
0,00085	26,4
0,00060	23,0

Los valores inferiores son ya muy confusos, por lo que la curva en este tramo se ha suavizado.

Estos datos se transforman en una curva acumulativa, donde se reserva un espacio para la fracción arenosa. Unidas ambas se obtiene la curva del depósito (fig 8). A partir de aquí se calculan los parámetros estadísticos de la misma manera que en las arenas:

$$Q_1 = 0,0006 \text{ mm.} \quad Q_2 = 0,028 \text{ mm.} \quad Q_3 = 0,045 \text{ mm.}$$

$$P_{10} = 0,0004 \text{ mm.} \quad P_{90} = 0,06 \text{ mm.}$$

que indica una clasificación deficiente de los elementos detríticos, sobre todo en la zona de tamaño más pequeño.

Representa esta facies un medio similar a los anteriores, más profundo y de corrientes más débiles.

## V INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

### 1. Granulometría.

Se tomaron como límites de las fases arenosas los siguientes tamaños:

Fase gruesa mayor de 1 mm.

Fase media entre 1 y 0,5 mm.

Fase fina entre 0,5 y 0,15 mm.

Fase muy fina entre 0,15 y 0,05 mm.

Al construir las curvas de frecuencia (fig. 4) aparecen dos máximos indicadores de un transporte y una clasificación poco evolucionados. Las curvas corresponden a áreas de transporte fluvial, donde el depósito directo viene señalado por el máximo de la fase más gruesa según Pomerol (4).

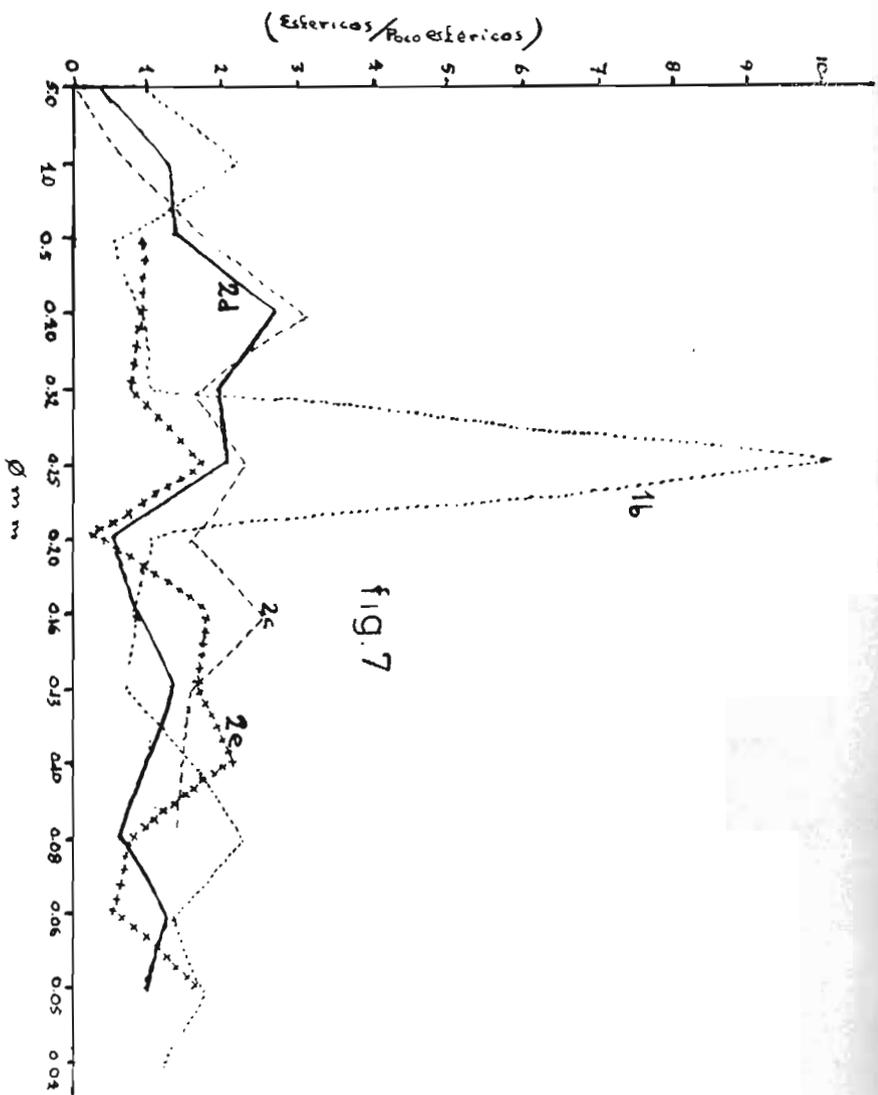


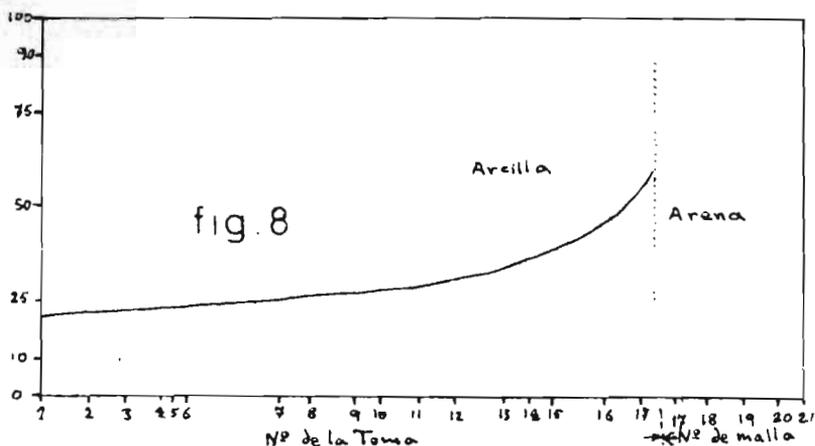
fig. 7

El primer máximo se forma a partir de las fases gruesa y media, que en los sedimentos con "graded bedding" puede desplazarse a la fina. El segundo máximo corresponde a la fase fina y muy fina.

A medida que el primer máximo se hace menos patente se acentúa el valor del segundo. Esta modificación se presenta en los estadios finales de cada fase de sedimentación.

En las arenas de facies Wealdense, muestras 2-e, 2-c y 2-d, parece comprobarse esta modalidad de sedimentación, en un medio litoral, que sin embargo no llega a borrar los rasgos impresos en el transporte fluvial.

La fase gruesa, que representa el primer máximo, corresponde a la sedimentación fluvial rápida, mientras que el segundo máximo, perteneciente a las fases finas, representa la sedimentación tardía de materiales, simultáneamente transportados y que han quedado en suspensión por algún tiempo.



Dentro del "graded bedding", de la facies Wealdense se puede apreciar como los máximos respectivos van trasladándose hacia diámetros más finos, a medida que transcurre la sedimentación. El transporte corresponde a un régimen estacional o mejor aún de oleadas, originando la estratificación cruzada que se observa en el campo.

La muestra 1-b presenta los dos máximos muy separados y muy acusados, y parece indicarnos un régimen similar pero de zonas más profundas.

Los valores estadísticos calculados en cada muestra a partir de las curvas acumuladas, (fig. 5), nos permiten dar una mejor definición del medio. (Cuadro A). Los valores de Cuartiles y Deciles nos señalan de forma inmediata un medio litoral marginal para las muestras 2-e, 2-c, y 2-d, y menos claro para la 1-b.

### **Índice de clasificación, $Q_1/Q_3$**

Su significación independiente del tamaño, y los valores señalan una clasificación deficiente.

### **Asimetría, $Q_1Q_3/Q_2^2$**

En las muestras 2-e, 2-c y 1-b es menor de 1, con el máximo desplazado hacia los tamaños gruesos, solo en las muestras 2-d, el valor es mayor de 1, aunque con pequeña diferencia. En general no se observa un arrastre posterior que afecte la granulometría de las muestras.

### **Índice de clasificación $\sqrt{Q_3/Q_1}$ (6)**

Este índice nos señala una clasificación moderada, no tan buena como los datos dados por Trask para areniscas.

### **Diagrama genético, (Roukhine) (7)**

Sólo una muestra, la 1-b, posee una situación clara en este diagrama. Corresponde a arenas depositadas por movimientos fuertes, oscilantes, del agua. En este medio se depositan las arenas litorales y también las de aguas poco profundas formadas en condiciones de fuerte agitación. La profundidad no suele sobrepasar una decena de metros.

Las muestras 2-e, 2-c y 2-d se sitúan en los bordes del diagrama, por su alto valor de tamaño medio de grano. Tienden a dar puntos en la región de arenas depositadas en zonas de corrientes.

CUADRO A

Valores	Muestras			
	2-e	2-c	2-d	1-b
$Q_1$ .....	0,24	0,65	2,10	0,90
$Q_2$ .....	0,15	0,40	0,70	0,24
$Q_3$ .....	0,11	0,30	0,38	0,12
$P_{10}$ .....	0,40	1,90	4,00	2,00
$P_{90}$ .....	0,07	0,17	0,17	0,09
Indice de clasificación	2,18	2,16	5,53	7,50
$Q_1/Q_3$	(0,46)	(0,46)	(0,18)	(0,13)
Clasificación	6,15	11,17	23,50	22,20
$P_{10}/P_{90}$	(0,16)	(0,09)	(0,043)	(0,045)
Asimetría				
$Q_1 Q_3 / Q_2$	0,176	0,488	1,140	0,450
Asimetría				
$Q_1 - Q_3 / 2$	0,65	0,175	0,86	0,39
Clasificación				
$\sqrt{Q_1 / Q_3}$	1,48	1,47	2,35	2,74
Asimetría				
$\log. Q_1 Q_3 / Q_2^2$	0,068	0,086	0,212	0,274

## 2. Morfometría.

La presencia casi exclusiva de granos angulosos, "no usados" de Cailleux (8), nos indican un transporte corto, no mayor de 200-300 Km., de tipo fluvial sin complicaciones, y que durante la preparación de los materiales no hubo episodios eólicos. Los

granos redondeados brillantes aparecen en pequeña cantidad, menos del 10 por 100, en los tamaños mayores. Los gráficos de las muestras 1-b, y 2-e, parecen indicar que las fracciones finas tienen algunos elementos de otros ciclos sedimentarios anteriores, correspondientes a areniscas de grano fino. (Fig. 3).

Los valores de cada una de las muestras, para los diferentes tamaños, del cociente entre el número de granos de esfericidad alta y el de esfericidad baja se da en el diagrama de la figura 7, que nos permite ver como la muestra 1-b tiene una génesis muy diferente frente a las 2-c, 2-d y 2-e. Esta diferencia puede deberse a diferentes condiciones del transporte o de la roca madre.

En el gráfico inferior de la fig. 3, se han señalado los % de granos de esfericidad alta, y su variación con el tamaño de grano.

En la muestra 1-b, la fase gruesa mayor de 1mm, nos da un ligero dominio de los granos esféricos frente a los poco esféricos. Si la adquisición de la forma se hubiera debido al transporte, la esfericidad debería ser mayor en la fase gruesa, por esto nos inclinamos a admitir que es la roca madre quien ha impuesto la forma. Es decir que el aporte puede proceder de rocas plutónicas o filonianas ácidas de grano fino, o de una roca sedimentaria poco metamorfizada, de tipo de arenisca fina.

En las muestras 2-d, 2-c, y 2-e, no hay dominio de un tipo especial de granos solo un valor moderado de los granos esféricos en la fase media parece señalar, no solo la igualdad de aporte de estas arenas, sino también que en gran parte, los granos de cuarzo pueden proceder de rocas de metamorfismo débil, tales como micacitas o pizarras cuarzosas. Esta interpretación se puede admitir sin reparos ya que los granos de cuarzo son angulosos. Strakov, (9).

### 3. Mineralogía.

Las composiciones mineralógicas de las fracciones ligeras se han representado en la fig. 6. Corresponden a asociaciones estables o medianamente estables, con una tendencia a inestable en la fase media. Estas asociaciones parecen indicar un origen a par-

tir de rocas sedimentarias y metamórficas. La inestabilidad debemos atribuirla a una deposición muy rápida y a un transporte muy corto (9).

El valor del índice de erosión, representado por la relación de cuarzo a feldspatos, nos da una evolución muy restringida, que en algunas muestras es casi nula. Lo que está de acuerdo con la inestabilidad mineralógica.

#### **Fracción pesada.**

La asociación mineralógica de esta fracción para las diferentes muestras es:

	Muestra 2-c			Muestra 2-e			Muestra 1-b			
	2-d	27-25	24-22	21-17	27-25	24-21	20-17	27-25	24-21	20-17
Opacos .....	45.0	21.0	42,6	69.9	30,7	43,6	59,6	53,2	59.5	57,7
Estaurolita .	12.8	9.0	15.4	3.0	—	8.9	2.8	6.7	6.3	2.6
Turmalina .	10.4	35.0	27,3	8,3	5.8	29,6	15,1	20,1	20,0	14,8
Distena .....	3.4	35.0	12,1	—	—	3,5	—	3,3	1,6	1,6
Moscovita ..	—	—	—	14,8	63,5	11,2	20,7	12,4	11,8	5,8
Apatito .....	8.0	—	0,7	—	—	—	—	—	—	—
Sillimanita	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Casiterita ..	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Andalucita .	3.4	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—
Monacita ...	3.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rutilo .....	2.3	—	—	1,2	—	—	0.1	—	—	—
Hornblenda.	1.1	—	1.6	—	—	3.0	—	3.3	0.4	1.5
Zircón .....	—	—	—	1,8	—	—	1,7	—	0,4	16.1

Las relaciones de fracción ligera a pesada en las muestras estudiadas fue:

Mallas	1-b	2-c	2-e	2 d
27-25	538	1140	1440	—
24-21	189	101	139	145
20-17	65	266	269	—

De la observación atenta de estos dos cuadros puede deducirse inmediatamente una distinción neta entre la 1-b y el resto de las muestras, que debemos atribuir a diferencias tajantes en la roca madre de donde procedían los elementos sedimentarios. De acuerdo con Pettijohn, y Krumbein, Codecido y Hutton (10,11. y 12) la fuente de los materiales de la 1-b es en parte de rocas plutónicas

ácidas mientras que el resto hay que atribuirlo a una zona de metamorfismo regional de bajo o medio grado, desarrollado sobre rocas de secuencia pelítica o cuarzo pelítica. La mineralogía de la 2-d se muestra también muy interesante: la gama de los pesados es más extensa que en el resto y presenta un alto contenido en Apatito, Anda!ucita y Monacita que parece indicar un mayor grado de metamorfismo que para la 2-c y 2-e, cuando menos desde el punto de vista térmico.

Los minerales que figuran agrupados como opacos son en su mayor parte de pirita limonita y magnetita que se consideran (con algunos reparos) como detríticos y no autógenos. Ya al hablar de la granulometría de la muestra 1-b indicábamos que parte del óxido de hierro había que considerarlo como procedente de la roca madre. Otra suposición sería admitir que los sedimentos se formaron en un medio reductor que dio lugar a granos de pirita y esta se alteró posteriormente a óxidos de Fe, pero el no englobar estos granos de óxidos otros minerales detríticos parece apoyar más bien el primer supuesto. Esta idea está de acuerdo con un transporte rápido y corto.

Como resumen general de todo lo que llevamos dicho encontramos que el tramo del Cretácico estudiado corresponde a sedimentos depositados en medio litoral, de variable distancia al borde de las aguas y bajo la acción de fuertes corrientes. Los elementos detríticos fueron transportados por corrientes fluviales desde zonas próximas a la costa en las que existe un relieve vigoroso y que estaban constituidas por rocas de metamorfismo regional de bajo o medio grado entre las que aparecían algunos episodios plutónicos.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—LLOPIS LLADO, N.—Sobre el Cretáceo de los alrededores de Oviedo. Monografías geológicas, VI. (1957), Oviedo. Mem. Inst. Geol. Min. España, tomo LVII. (1956).
- 2.—LLOPIS LLADO, N.—Mapa geológico de los alrededores de Oviedo.
- 3.—POWERS, M. C.—A new roundness scale for sedimentary particles. Dip. Prov. de Oviedo, (1950).  
Jour. Sed. Petr., pp. 117-119, (1953).
- miocenes. entre Paris et la Manche. Bull. Soc. Geol. France, ser. ta sér., t. I.
- 4.—POMEROL, CH.—Origine et mode de dépôt des "sables granitiques" pp. 251-263. (1951).
- 5.—VATAN, A.—Rev. Gén. Hydraulique, núm. 54, pp. 302. (1949).
- 6.—TRASK.—Origin and environment of source sediments of petroleum. Gulf. Pub. Co., (1932).
- 7.—GAILLEUX.—La Era Cuaternaria problemas y métodos de estudio. Mem. y Com. del Insti. Geol. Barcelona (1956).
- 8.—ROUKHINE, L. B.—Le méthode granulometrique d'étude des sables. Edt. Univ. Leningrado, (1947).
- 9.—STRAKOV, N. M.—Méthodes d'étude des Roches Sédimentaires. Moscou, (1957). (Trad. du B. R. G. G. M.).
- 10.—KRUMBEIN and PETTJOHN.—Manual of Sedimentary Petrography. (1938).
- 11.—FEO CODECIDO, G.—Técnica para el estudio de los minerales pesados y su aplicación a la estratigrafía de Venezuela. Geos, núm. 4, pp. 5. (1960).
- 12.—OSBORNE HUTTON, C.—Mineralogy of beach sand between Halfmoon and Monterey Bays. Calif. Div. of Min's. Spec. Rep. 59. (1959).
- 13.—VATAN, A.—Petrographie Sedimentaire.
- 14.—CROWTHER, E. M.—Proc. Ist. Int. ongr. Soil. Sci., part. II, pp. 399-404, (1927).

## BIBLIOTECA

### REVISTAS QUE SE RECIBEN HABITUALMENTE EN LA BIBLIOTECA DE CIENCIAS (SECCION DE GEOLOGICAS)

ABHANDLUNGE DER SENCKENBERGISCHEN NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT.—Frankfurt, desde el año 1955.

ABHANDLUNGE DER HESSISCHEN LANDESAMTES FÜR BODENFORSCHUNG.—Wiesbaden, desde el año 1950.

ACERO Y ENERGIA.—Desde el año 1955.

ACTA GEOGRAFICA.—París, desde el año 1959.

ANALES DE EDAFOLOGIA Y FISIOLOGIA VEGETAL.—Desde el año 1942.

ANALES DE LA ACADEMIA ARGENTINA DE GEOGRAFIA.—Desde el año 1957.

ANALES DEL MINISTERIO DE COMERCIO E INDUSTRIA DE LA NACION.—Perú, desde el año 1957.

ANNALES DE SPELEOLOGIE.—París, desde el año 1949.

ANALES DE LA UNIVERSIDAD DE SANTO DOMINGO.—Desde el año 1949.

ANNALES DE L'ECOLE SUPERIEURE DES SCIENCES.—Dakar, desde el año 1954.

ANNALES GEOLOGIQUES DE MADAGASCAR.—Desde el año 1959.

ANNALES UNIVERSITATIS SARAVIENSIS.—Desde el año 1952.

ANNALES GEOLOGIQUES DES PAYS HELLENIQUES.—Desde el año 1947.

ANNALI DI RECERCHE E STUDI DI GEOGRAFIA.—Italia, desde el año 1954.

ANNUAIRE DU COMITE GEOLOGIQUE.—Bucarest, desde el año 1958.

ANZEIGER.—Wien, desde el año 1955.

ATTI DELLA ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI.—Roma, desde el año 1952.

ATTI DELL'ISTITUTO GEOLOGICO DELLA UNIVERSITA DI PAVIA.—Desde el año 1949.

ARKIV FOR MINERALOGI OCH GEOLOGI.—Suecia, desde el año 1947.

BERICHTE DER NATURFORSCHENDEN GESELLSCHAFT.—Friburg, desde el año 1951.

BOLETIN DEL INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO DE ESPAÑA.—Desde el año 1874.

BOLETIN DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE HISTORIA NATURAL.—Desde el año 1901.

BOLETIN DEL MINISTERIO DE OBRAS PUBLICAS.—Desde el año 1954.

BOLETIN DE INFORMACION DE DISTRIBUCION DE AGUAS EN ESPAÑA Y EN EL EXTRANJERO.—Desde el año 1955.

BOLETIN INFORMATIVO DEL INSTITUTO NACIONAL DEL CARBON.—Desde el año 1952.

BOLETIN MENSUAL CLIMATOLOGICO DEL SERVICIO METEOROLOGICO NACIONAL.—Desde el año 1950.

BOLETIN DE LA SOCIEDAD DE HISTORIA NATURAL DE BALEARES.—Desde el año 1950.

BOLETIN DE LA SOCIEDAD VENEZOLANA DE CIENCIAS NATURALES.—Desde el año 1953.

BOLETIN DE GEOLOGIA.—Venezuela, desde el año 1949.

BOLETIN DE GEOLOGIA.—Colombia, desde el año 1958.

BOLETIN GEOGRAFICO.—Brasil, desde el año 1945.

BOLETIN DE LA SOCIEDAD GEOLOGICA DEL PERU.—Desde el año 1947.

BOLETIN INFORMATIVO DE LA DIRECCION NACIONAL DE MINERIA.—Perú, desde el año 1957.

BOLETIN DO MUSEU E LABORATORIO MINERALOGICO E GEOLOGICO.—Lisboa, desde el año 1943 al 1950 y desde el 1954.

BOLLETTINO DEL SERVIZIO GEOLOGICO D'ITALIA.—Desde el año 1946.

BOLLETINO DELLA SOCIETA ADRIATICA DI SCIENZE NATURALI IN TRIESTE.—Desde el año 1940.

BOLLETINO DELLA SOCIETA GEOGRAFICA ITALIANA.—Desde el año 1948.

BOLLETINO DELLA SOCIETA GEOLOGICA ITALIANA.—Desde el año 1940.

BOLLETINO DEI MUSEO CIVICO DI STORIA NATURELLE DE VENEZIA.—Desde el año 1955.

BONNER GEOGRAPHISCHE ABHANDLUNGEN.—Bonn, desde el año 1950.

BREVIOIRA GEOLOGICA ASTURICA.—Desde el año 1950.

BREVIOIRA (MUSEUM OF COMPARATIVE GEOLOGY).—Cambridge, desde el año 1952.

BULLETIN INDIANA DEPARTMENT OF CONSERVATION.—Desde el año 1951.

BULLETIN GEOLOGICAL SURVEY.—Washington, desde el año 1950.

BULLETIN GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA.—Desde el año 1951.

BULLETIN STATE GEOLOGICAL SURVEY.—Urbana, desde el año 1950.

BULLETIN (UNIVERSITY OF KANSAS).—Desde el año 1949.

BULLETIN KENTUCKY GEOLOGICAL SURVEY.—Desde el año 1949.

BULLETIN OF THE AMERICAN MUSEUM OF NATURAL HISTORY.—New York, desde el año 1951.

BULLETIN DE LA SOCIETE SPELEOLOGIQUE DE GRECE.—Desde el año 1951.

BULLETIN DE LA COMMISSION GEOLOGIQUE DE FINLANDE.—Desde el año 1946.

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL INSTITUTIONS OF THE UNIVERSITY OF UPPSALA.—Desde el año 1956.

BULLETIN DIVISION OF MINES.—California, desde el año 1946.

BULLETIN OKLAHOMA GEOLOGICAL SURVEY.—Desde el año 1939.

BULLETIN OF THE MUSEUM OF COMPARATIVE ZOOLOGY.—Cambridge, desde el año 1948.

BULLETIN GEOLOGIQUE.—Sarajevo, desde el año 1958.

BULLETIN DE LA SOCIETE DES SCIENCES ET DES LETTRES DE LODZ.—Desde el año 1953.

BULLETIN OF THE MINERAL RESEARCH AND EXPLORATION INSTITUTE OF TURKEY.—Desde el año 1954.

BULLETIN OF THE RESEARCH COUNCIL OF ISRAEL.—Desde el año 1957.

BULLETIN MINISTRY OF DEVELOPMENT GEOLOGICAL SURVEY.—Jerusalén, desde el año 1958.

BULLETIN D'INFORMATION DE LA FEDERATION SPELEOLOGIQUE DE LA BELGIQUE.—Desde el año 1961.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ GEOLOGIQUE DE BELGICA.—Desde el año 1950.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ D'HISTOIRE NATURELLE DE TOLOUSE.—Desde el año 1947.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ GEOLOGIQUE DE FRANCE.—Desde el año 1923.

BULLETIN DU MUSEUM D'HISTOIRE NATURELLE DE MARSELLE.—Desde el año 1950.

BULETYN PERYGLACIALNY.—Polonia, desde el año 1954.

CAHIERS GEOLOGIQUES.—Seyssel, desde el año 1950.

CALIFORNIA JOURNAL OF MINES AND GEOLOGY.—Desde el año 1950.

CARTE GEOLOGIQUE DE RECONNAISSANCE A L'ERCHELLE DU 1: 500.000.—Africa, desde el año 1953.

CIENCIA.—México, desde el año 1940.

CIRCULAR OKLAHOMA GEOLOGICAL SURVEY.—Desde el año 1939.

CIRCULAR STATE GEOLOGICAL SURVEY.—Urbana, desde el año 1955.

COMBUSTIBLE.—Desde el año 1950.

COMPTE RENDU SOMMAIRE DES SEANCES DE LA SOCIÉTÉ GEOLOGIQUE DE FRANCE.—Desde el año 1923.

COMUNICAÇÕES DOS SERVIÇOS GEOLOGICOS DE PORTUGAL.—Desde el año 1940.

DECHENIANA.—Bonn, desde el año 1955.

DIE ERDE.—Berlín, desde el año 1950.

DIE KOHLE.—Wien, desde el año 1951.

DIRECTORY SERIES (INDIANA DEPARTMENT OF CONSERVATION).—Desde el año 1948.

ECLOGAE GEOLOGICAE HELVETIAE.—Desde el año 1951.

FORTSCHRITTE IN DER GEOLOGIE VON RHEINLAND UND WESTFALEN.—Desde el año 1959.

- ESTUDIOS GEOLOGICOS.—Desde el año 1945.
- ESTUDIOS GEOGRAFICOS.—Desde el año 1940.
- ESTUDOS, NOTAS E TRABALHOS DO SERVIÇO DE FOMENTO MINEIRO.—Porto, desde el año 1945.
- GEOGRAPHICAL REVIEW.—New York, desde el año 1950.
- GEOGRAPHISCHEN INSTITUUT DER UNIVERSITAT KIEL.—Desde el año 1950.
- GEOGRAPHISCHEN SEHRESBERICHT AUS OSTERREICH.—Wien, desde el año 1952.
- GEOGRAFSKI SLASNIK.—Zegreb, desde el año 1949.
- GEOLOGISCH INSTITUUT UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM.—Desde el año 1956.
- GEOLOGISCHE RUNDSCHAU.—Stuttgart, desde el año 1955.
- GEOLOGISCHE JAHRBUCH.—Hannover, desde el año 1943
- GEOLOGICKE PRACE.—Bratislava, desde el año 1956.
- GEOLOSKI VJESNIK.—Zegreb, desde el año 1952.
- GROTTE.—Torino, desde el año 1959.
- JAHRBUCH DER GEOLOGISCHEN BUNDESANSTALT.—Wien desde el año 1950.
- JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH.—Virginia, desde el año 1950.
- LAS CIENCIAS.—Desde el año 1934.
- LA CHRONIQUE DES MINES D'OUTRE-MER ET DE LA RECHERCHE MINIERE.—París, desde el año 1956.
- LE GROTTTE D'ITALIE.—Desde el año 1941.
- LEIDSE GEOLOGISCHE MEDEDELINGERN.—Holanda, desde el año 1951.
- LES CAHIERS DE TUNISE.—Desde el año 1953.
- LES CAHIERS D'OUTRE-MER.—Bordeaux, desde el año 1948.
- L'INFORMATION GEOGRAPHIQUE.—París, desde el año 1956.
- MATERIALY STAROZYTNE.—Warzawa, desde el año 1950.
- MEDELEELINGEN VAN DE GEOLOGISCHE STICHTING.—Holanda, desde el año 1944.
- MEMORIAS Y COMUNICACIONES DEL INSTITUTO GEOLOGICO.—Barcelona, desde el año 1956.
- MEMORIAS E NOTICIAS.—Coimbra, desde el año 1954.
- MEMOIRS OF THE FACULTY OF SCIENCE.—Fukuoka, desde el año 1954.
- MEMOIR (GEOLOGICAL SURVEY OF CANADA).—Desde el año 1950.
- MEMORIE E STUDI GEOGRAFICI.—Torino, desde el año 1950.

- MITTEILUNGEN DER GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT IN WIEN.—Desde el año 1956.
- MITTEILUNGEN DER HOHLENKOMMISSION.—Wien, desde el año 1953.
- MITTEILUNGEN.—Austria, desde el año 1954.
- MITTEILUNGEN AUS DEM GEOLOGISCHEN STAATSINSTITUT IN HAMBURG.—Desde el año 1949.
- MITTEILUNGEN DER GEOGRAPHISCHEN GESELLSCHAFT IN MUNCHEN.—Desde el año 1954.
- MINERAL INFORMATION SERVICE (STATE OF CALIFORNIA).—Desde el año 1950.
- MINERAL REPORT (OKLAHOMA GEOLOGICAL SURVEY).—Desde el año 1947.
- MINERIA Y METALURGIA.—Desde el año 1947.
- MUNIBE.—Desde el año 1949.
- NORGES GEOLOGISKE UNDERSOKELSE.—Oslo, desde el año 1949.
- NORSK GEOLOGISK TIDSSKRIFT.—Oslo, desde el año 1949.
- NOROIS.—Poitiers, desde el año 1955.
- NOTES ET MEMOIRES DEU SERVICE GEOLOGIQUE DU MAROC.—Desde el año 1948.
- NOTIZBLATT DES HESSISCHEN LANDESAMTES FUR BODENFORSCHUNG ZU WIESBADEN.—Desde el año 1950.
- PETROLE PROGRES.—París, desde el año 1955.
- PIRINEOS.—Desde el año 1949.
- PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF NATURAL SCIENCES OF PHILADELPHIA.—Desde el año 1951.
- PROCEEDINGS OF THE SPELEOLOGICAL SOCIETY.—Bristol, desde el año 1954.
- PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD DE CHILE.—Desde el año 1956.
- PUBLICACIONES DE LA COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA.—Buenos Aires, desde el año 1959.
- PUBLICATIONS UNIVERSITY OF CALIFORNIA.—Desde el año 1951.
- PUBLICATIONS UNIVERSITY OF KANSAS.—Desde el año 1957.
- PUBLICATIONS DE L'INSTITUT DE GEOGRAPHIE DE CLERMONT-FERRAND.—Desde el año 1951.

PUBLICATIONS FROM THE INSTITUTS OF MINERALOGY, PALEONTOLOGY AND QUATERNARY GEOLOGY.—Suecia, desde el año 1951.

PUBLICATION DE L'INSTITUT D'ETUDES ET DE RECHERCHES MINIERES EN TURQUIE.—Desde el año 1951.

PUBLICATION CAVE RESEARCH GROUP OF GREAT BRITAIN.—Desde el año 1950.

PUBBLICAZIONES EDITA SOTTO GLI AUSTICI DEI CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE.—Padova, desde el año 1949.

PUBBLICAZIONES ISTITUTO DI GEOLOGIA.—Milano desde el año 1956.

PUBBLICAZIONES ISTITUTO DI GEOLOGIA, PALEONTOLOGIA E GEOGRAFIA FISICA DELLA UNIVERSITA DI MILANO.—Desde el año 1953.

RASSEGNA SPELEOLOGICA ITALIANA.—Desde el año 1950.

RAPPORT PRELIMINAIRE DU SERVICE DE LEVES GEOLOGIQUES.—Québec, desde el año 1951.

RAPPORT GEOLOGIQUE.—Québec, desde el año 1952.

REVISTA DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES DE MADRID.—Desde el año 1951.

REVISTA DEL MUSEO ARGENTINO DE CIENCIAS NATURALES "BERNARDINO RIVADAVIA".—Desde el año 1950.

REVISTA DA FACULDADE DE CIENCIAS.—Lisboa, desde el año 1952.

REVUE DU NORD.—Lille, desde el año 1959.

REVUE GEOGRAPHIQUE DES PYRINEES ET DU SUD-OUEST.—Toulouse, desde el año 1950.

REVUE DE GEOGRAPHIE ALPINE.—Grenoble, desde el año 1945.

REVUE DE GEOMORPHOLOGIE DINAMIQUE.—París, desde el año 1950.

SBORNIK CESKOSLOVENSKE SPOLECNASTI ZEMEPISNE.—Checoslovaquia, desde el año 1957.

SCIENCES DE LA TERRE.—Nancy, desde el año 1953.

SENCKENBERGIANA.—Frankfurt, desde el año 1950.

SILESIA ANTIQUA.—Wroclaw, desde el año 1959.

SOCIEDADE DE GEOGRAFIA DE LISBOA.—Desde el año 1950.

SOCIETE SPELEOLOGIQUE ET PREHISTORIQUE DE BORDEAUX.—Desde el año 1948.

SOUS LE PLANCHER.—Dijon, desde el año 1955.

- SPELEO CLUB DE PARIS.—Desde el año 1957.
- SPELEON.—Desde el año 1950.
- SPECIAL REPORT.—California, desde el año 1950.
- STALACTITE.—Suiza, desde el año 1956.
- SVENSK GEOGRAFISK ARSBOK.—Suecia, desde el año 1949.
- TERUEL.—Desde el año 1949.
- THE ASTROPHYSICAL JOURNAL.—Desde el año 1959.
- THE NEWS.—Pennsylvania, desde el año 1954.
- THE QUATERLY JOURNAL OF THE GEOLOGICAL SOCIETY OF LONDON.—Desde el año 1950.
- THE JOURNAL OF GEOLOGY.—Chicago, desde el año 1948.
- TRANSACTIONS AMERICAN GEOPHYSICAL UNION.—Washington, desde el año 1950.
- TRAVAUX DU LABORATOIRE DE GEOLOGIE.—Lyon, desde el año 1921.
- TRAVAUX DU LABORATOIRE DE GEOLOGIE DE LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE.—Desde el año 1958.
- VESTNIK CESKOSLOVENSKE SPOLECNOSTI ZOOLOGICKE.—Desde el año 1957.
- VIE ET MILIEU.—París, desde el año 1950.
- WIADOMOSCI ARCHEOLOGICZNE.—Warszawa, desde el año 1957.
- ZEITSCHRIFT DER DEUTSCHEN GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT.—Stuttgart, desde el año 1948.

## OTRAS PUBLICACIONES NO COMPLETAS DE LAS QUE EXISTEN NUMEROS SUELTOS

- ACTA GEOGRAPHICA.—París.
- ACTA GEOLOGICA.—Yugoeslavia.
- ACTES DU DEUXIEME CONGRES INTERNATIONAL D'ETUDES PYRENEENNES.—Toulouse.
- ALTAMIRA (REVISTA DEL CENTRO DE ESTUDIOS MONTAÑEROS.—Santander.
- ALLOCUTIONS PRONONCEES A L'OCCASION DU JUBILE SCIENTIFIQUE DE CHARLES JACOB.
- ANALES DE LA REAL ACADEMIA ESPAÑOLA DE HISTORIA NATURAL.

ANNALES DE LA ESCUELA DE PERITOS AGRICOLAS Y SUPERIOR DE AGRICULTURA Y DE LOS SERVICIOS TECNICOS DE AGRICULTURA.—Barcelona.

ANNALES DE OBRAS PUBLICAS.

ANNALES DE LA SOCIETE GEOLOGIQUE DE BELGIQUE.

ANNALES DEU LABORATOIRE SOUTERRAIN DE HAN-SUR-SESSE.—Liege.

ANNALES GEOLOGIQUES DU SERVICE DE MINES.—Madagascar.

ANNALES OF GEOMORPHOLOGIE.—Berlin.

ANNALES DE GEOGRAPHIE.—Paris.

ANNALES DE LA SOCIETE DES SCIENCES NATURELLES DE TOULON ET DU VAR.

ANNALES DE STRATIGRAPHIE ET DE PALEONTOLOGIE. Paris.

ANNALES DE L'UNIVERSITE DE LYON.

ANNALES DE LA FEDERATION PYRENEENNE D'ECONOMIE MONTAGNARDE.—Toulouse.

ANNALES DES MINES OU RECUEIL DE MEMOIRES SUR D'EXPLOITATION DES MINES.—Paris.

ANNALES SCIENTIFIQUES DE FRANCHE-COMTE.—Besançon.

ANNALES HEBERT ET HUAG.—Paris.

ANNUAIRE HYDROLOGIQUE DE LA FRANCE.—Paris.

ARCHIVOS DEL INSTITUTO DE ACLIMATACION.—Almería.

ARCHIVOS DEL INSTITUTO DE ESTUDIOS AFRICANOS.

ASSOCIATION SPELEOLOGIQUE DE L'EST.—Vesoul.

BOLETIN DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA.

BOLETIN INFORMATIVO (ACTIVIDADES EUROPEAS EN PALEONTOLOGIA DE VERTEBRADOS).—Sabadell.

BOLETIN DEL SEMINARIO DE ESTUDIOS DE ARTE Y ARQUEOLOGIA.—Valladolid.

BOLETIN DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTE DE BARCELONA.

BOLETIN DE MINAS Y METALURGIA.

BOLETIN DEL INSTITUTO DE GEOLOGIA.—México.

BULLETIN MENSUEL DU SPELEO-CLUB DE PARIS.

BULLETIN DES SERVICES DE LA CARTE GEOLOGIQUE DE LA FRANCE.

BULLETIN DU SERVICE DE LA CARTE GEOLOGIQUE D'ALSACE ET DE LORRAINE.—Strasbourg.

- BULLETIN SCIENTIFIQUE DE BOURGOGNE.—Dijon.  
 BULLETIN DE LA SECTION DE GEOGRAPHIE.—Paris.  
 BULLETIN DU SPELEO-CLUB DE BELGIQUE.  
 BULLETIN D'INFORMATION DE LA COMMISSION DE TOPOGRAPHIE ET DE TOPONYMIE DE LA FEDERATION SPELEOLOGIQUE DE BELGIQUE.  
 BULLETIN GEOLOGIQUE DE LA NOUVELLE-CALEDONIE.  
 BULLETIN DE L'INSTITUT EQUATORIAL DE RECHERCHES ET ETUDES GEOLOGIQUES ET MINIERES.  
 BULLETIN CALIFORNIA DIVISION OF MINES AND GEOLOGY.  
 BULLETIN OF THE GEOLOGICAL INSTITUTION.—Upsala.  
 BULLETIN STATE OF DELEWARE.  
 CONFERENCIAS Y RESEÑAS CIENTIFICAS DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE HISTORIA NATURAL.  
 CRONICA CIENTIFICA.  
 DEUTSCHE ATLANTISCHE EXPEDITION "METEOR"  
 DIE GRIECHISCHEN LANDSCHAFTEN.—Frankfurt.  
 DIE STAATEN UND LANDER DER ARDE.—Hannover.  
 ECONOMIC GEOLOGY.—Urbana.  
 ETUDES CORSES.—Montpellier.  
 FOLIA QUATERNARIA.—Polonia.  
 FORSCHUNGEN UND SCHRITTE.—Berlín.  
 FRANKFURTER GEOGRAPHISCHE HEFTE.—Frankfurt.  
 GEOLOGIA COLOMBIANA.  
 GEOLOGICAL AND GEOPHYSICAL RESEARCH.—Athenas.  
 GEOLOGIJA RAZPRAVE IN POROCILA.—Ljubljana.  
 GEOLOGISCHE RUNDSCHAU.—Stuttgart.  
 HOJA DEL MAPA GEOLOGICO DE ESPAÑA DEL INST. GEOL. Y MINERO.  
 ILERDA.—Lérida.  
 INVESTIGACION Y PROGRESO.  
 JAPANESE JOURNAL OF GEOLOGY AND GEOGRAPHY.  
 Tokyo.  
 JASKINE POLSKI.—Varsovia.  
 JOURNAL OF THE GRAVEN POTHOLE BLUB.—Inglaterra.  
 JOURNAL OF SEDIMENTARY PETROLOGY.—Urbana.  
 LA CHRONIQUE DES MINES COLONIALES.—París.

LES CAHIERS DE SPELEOLOGIE - ARQUEOLOGIE PREHISTOIRE ET TECHNIQUE SOUTERRAINES DE L'EST DE FRANCE.—Vesoul.

MEMORIAL DES SCIENCES PHYSIQUES.—Paris.

MEMOIRES DE LA SOCIETE GEOLOGIQUE DU NORD.—Lille.

MEMOIRES POUR SERVIR A L'EXPLICATION DE LA CARTE GEOLOGIQUE DE LA FRANCE.

MEMOIRES DU MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE.—Paris.

MEMOIRES DU SERVICE DE LA CARTE GEOLOGIQUE D'ALSACE ET DE LORRAINE.—Strasbourg.

MEMOIRES DE LA SOCIETE GEOLOGIQUE DE FRANCE.

MEMOIRES DE L'INSTITUT GEOLOGIQUE DE L'UNIVERSITE DE LOUVAIN.

MEMOIRS OF THE FACULTY OF SCIENCE AND AGRICULTURE.—Formosa.

MEMORIAS DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS Y ARTES DE BARCELONA.

MEMORIAS DE LA REAL SOCIEDAD ESPAÑOLA DE HISTORIA NATURAL.

MEMORIAS DE LA FEDERACION SPELEOLOGIQUE DE BELGIQUE.

MEMOIRS OF THE RAJPUTANA UNIVERSITY.

MISCELANEA ALMERA.

MITTEILUNGEN AUS DEN DEUTSCHEN SCHUTZGEBIETE. Berlin.

MITTEILUNGEN VON FORSCHUNGREISENDEN UND SELEHRTEN AUS DEN DEUTSCHEN SCHUTZGEBIETEN.—Berlin.

NOTES BIOSPEOLOGIQUES.—Paris.

NOUVELLES ARCHIVES DU MUSEUS D'HISTOIRE NATURELLE DE LYON.

OKLAHOMA GEOLOGICAL SURVEY.

PUBLICACIONES EXTRANJERAS SOBRE GEOLOGIA DE ESPAÑA.

PUBLICACIONES DEL INSTITUTO DE BIOLOGIA APLICADA.

PUBLICACIONES DEL MINISTERIO DEL AIRE.

PUBLICACIONES DEL COMITE NACIONAL DE SONDEOS.

PUBLICACIONES DE LA ASESORIA JURIDICA.

PUBLICACIONES DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN.

PUBLICATIONS DE L'ASOCIATION DES INGENIEURS DE LA FACULTE POLYTECHNIQUE DE MONS.

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE LA SARRE.

PUBLICATION GEOLOGICAL INSTITUTE.—Jerusalém.

PUBLICATIONS DU SERVICE DE LA CARTE GEOLOGIQUE DE L'ALGERIE.

PUBLICATIONS COMITE DE GEOGRAPHIE DE MAROC.

PUBBLICAZIONI DELL'ISTITUTO DI GEOGRAPHIA DELLA UNIVERSITA DI ROMA.

PUBBLICAZIONI DELL'ISTITUTO DI GEODESIA E GEOFISICA DELLA UNIVERSITA DI PADOVA.

PUBBLICAZIONI DEI CENTRO DI STUDI PER LA GEOLOGIA DELL'APPENINO.

PYRENEES.—Lourdes.

RECUEIL DES TRAVAUX DES LABORATOIRES DE BOTANIQUE, GEOLOGIE ET ZOOLOGIE DE LA FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER.

REGIA AUTONOME DES PETROLES.—Paris.

REPORT OF INVESTIGATIONS.—Kentucky.

RESSEGNA SPELEOLOGICA ITALIANA.

REVISTA MINERA, METALURGICA Y DE INGENIERIA,

REVISTA DE GEOFISICA.

REVISTA ESPAÑOLA DE BIOLOGIA.

REVISTA DEL MUSEO DE LA PLATA.

REVISTA MINERA, GEOLOGIA Y MINERALOGIA.—Buenos Aires.

REVISTA BRASILEÑA DE GEOGRAFIA.

REVUE DE L'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.—Paris.

REVUE DE GEOGRAPHIE PHYSIQUE ET DE GEOLOGIE DYNAMIQUE.—Paris.

SCIENZA ET LAVORO.—Italia.

SOCIETE MERIDIONALE DE SPELEOLOGIE ET DE PREHISTOIRE.

SPECIAL PUBLICATION.—Kentucky.

SPELOLOG.—Zagreb.

STANFORD OF UNIVERSITY PUBLICATIONS.

STUDIA SPELEOLOGICA.—Italia.

TERUEL.

THE GEOLOGICAL MAP OF ISRAEL.  
THE NATIONAL GEOGRAPHIC MAGAZINE.—Washington.  
TRABAJOS DEL INSTITUTO DE CIENCIAS NATURALES JO-  
SE DE ACOSTA.

URANIA (Revista de Astronomía y Ciencias afines).

VESNIK CESKOSLOVENSKE SPOLECNOSTI ZOOLOGICKE.  
ZEITSCHRIFT DER GESELLSCHAFT FÜR ERDKUNDE ZU  
BERLIN.

ZEPHYRVS (Universidad de Salamanca).

REVISTA  
DE LA  
FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE OVIEDO (ESPAÑA)

REDACCION:

SECCION DE QUIMICAS

DIRECCION. *Prof. Dr. Siro Arribas Jimeno.*

SECRETARIA: *Srta. C. Alvarez Bartolomé.*

SECCION DE GEOLOGICAS

DIRECCION: *Prof. Dr. M. Crusafont Pairo.*

SECRETARIA: *Dr. J. A. Martínez Alvarez.*

La suscripción anual es de 100 pesetas para España y de 150 pesetas para el extranjero (comprendidos los gastos de envío).