

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Geológicas
Departamento de Cristalografía y Mineralogía

**CARACTERIZACION DE LOS PROCESOS HIDROTERMALES EN LAS
MINERALIZACIONES DE ANTIMONIO DE MARI ROSA Y EL JUNCALON
(ZONA CENTRO IBERICA MERIDIONAL)**

Lorena Ortega Menor
Madrid, 1993

Tesis presentada en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía por Dña. LORENA ORTEGA MENOR para la obtención del grado de Doctor en Ciencias Geológicas por la Universidad Complutense de Madrid.

Directora: Dra. Dña. ELENA VINDEL CATENA

Dpto. Cristalografía y Mineralogía

RESUMEN

La Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico contiene una serie de depósitos filonianos de antimonio de edad tardihercínica. Entre ellos, Mari Rosa y El Juncalón (distantes unos 200 Km) muestran tanto similitudes como características bien contrastadas que los hacían adecuados para un estudio tipo. Estos depósitos se localizan en el núcleo de anticlinales hercínicos y están espacialmente relacionados con intrusiones graníticas tardihercínicas. Las rocas encajantes de las mineralizaciones son metagrauvascas y pizarras de edad Rifeense Superior (Mari Rosa) a Vendense (El Juncalón) y pertenecen a la denominada Serie del Domo Extremeño, una secuencia conocida también como Alcudense Inferior o Complejo Esquisto Grauváquico (s.l.). Estas rocas registran tres episodios de plegamiento y esquistosidad asociada, la primera (D_1, S_1) relacionada con la orogenia Cadomiense, mientras que la segunda (D_2, S_2) y la tercera (D_3, S_3) son hercínicas. El metamorfismo regional es de bajo grado (facies de esquistos verdes) y ha sido generalmente adscrito a la fase D_2 aunque la importancia de la fase D_1 no puede ser totalmente descartada.

Las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón muestran estilos estructurales contrastados. Mari Rosa presenta dos tipos de venas: a) Vp, venas paralelas a la esquistosidad principal S_2 y b) Vo, venas oblicuas a ésta. Las últimas son en realidad pequeñas bolsadas de estibina masiva alojadas en zonas de dilatación de cabalgamientos de bajo ángulo. Estas estructuras no se observan en El Juncalón, donde la mineralización se encuentra localizada en fallas subverticales de desgarre. La paragénesis mineral se desarrolla en tres etapas hidrotermales. En Mari Rosa está caracterizada por los siguientes episodios: 1) arsenopirita; 2) estibina-(oro) y 3) pirita-pirrotina-galena-esfalerita-calcopirita-tetraedrita-boulangerita-estibina. De estos el segundo episodio es el único relevante y dió lugar a la precipitación de estibina masiva. En El Juncalón sólo la segunda etapa condujo a la formación de estibina. El primer y tercer episodio fueron estériles (sólo cuarzo). La alteración hidrotermal en Mari Rosa es de menor importancia y consiste en una débil sericitización, cloritización y carbonatización. Desde un punto de vista químico, este proceso de alteración está caracterizado por un aumento en la relación K_2O/Na_2O , un descenso de la relación $SiO_2/volátiles$ y un incremento en Sb, Mo, Au y N en la proximidad de las venas mineralizadas. Una tendencia similar se observa en El Juncalón. Por otra parte, se han encontrado correlaciones muy altas entre Sb y Mo en ambos depósitos.

Los fluidos hidrotermales asociados pertenecen al sistema composicional $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4-N_2$, con la excepción de que el CO_2 está ausente en las áreas mineralizadas de El Juncalón. Estos fluidos evolucionaron con un paulatino enfriamiento desde temperaturas de circulación iniciales cercanas a $400^\circ C$ en los estadios tempranos a temperaturas en torno a $150^\circ C$ en los estadios tardíos de los depósitos. Al mismo tiempo, se produjo un aumento progresivo del contenido en agua de los fluidos, así como un incremento relativo de N_2 frente a CH_4 y/o CO_2 en su fracción volátil. Este nitrógeno se originó probablemente en aureolas de metamorfismo de contacto por la liberación de amonio presente en rocas pelíticas. En Mari Rosa, la precipitación masiva de estibina es el resultado de un proceso de ebullición desarrollado a $300^\circ C$ y 0.9-1 Kb. La desmezcla del fluido fué inducida por caídas bruscas de presión en zonas de dilatación (Vo) durante el movimiento de fallas inversas. Las condiciones de presión estimadas corresponden a un régimen litostático, lo que implica una profundidad de formación de la mineralización de 3.5-4 Km. Por lo que se refiere a El Juncalón, la precipitación de estibina tuvo en torno a $250^\circ C$, como consecuencia del enfriamiento progresivo del fluido.

La composición isotópica de azufre en estibina en torno a 0‰, la elevada correlación de Sb con Mo y las notables relaciones espaciales apoyan la existencia de una relación genética entre las mineralizaciones de antimonio y las intrusiones graníticas del área. La presencia de cantidades menores de Mo en el depósito de Mari Rosa sugieren un cierto solape en la distribución de metales en torno al batolito de Albuquerque.

ABSTRACT

The Central Iberian Zone of the Hesperian Massif hosts a series of Sb-vein type deposits of late Hercynian age. Among them, Mari Rosa and El Juncalón (some 200 km distant) display similar and also contrasting features which make them suitable for a case study-type research. These deposits crop out within the cores of Hercynian anticlines and are spatially related to late-Hercynian granitic intrusions. Host rocks of the mineralizations are metagreywackes and slates of Upper Riphean (Mari Rosa) to Vendian (El Juncalón) age. These rocks belong to the so-called Domo Extremeño series, a sequence also known as the Lower Alcuadian or Schist Greywacke Complex (s.l.). The rocks record three episodes of folding and associated schistosity, the first one (F_1, S_1) can be related to the Cadomian compressions, while the second (F_2, S_2) and third (F_3, S_3) are of Hercynian age. Metamorphism is low grade (green schists facies) and has been generally ascribed to the F_2 phase even though the importance of F_1 cannot be totally ruled out.

The veins of Mari Rosa and El Juncalón display contrasting structural styles. Mari Rosa has two types of veins: a) Vp, veins parallel to the S_2 schistosity and b) Vo, veins crosscutting S_2 . The latter are in fact small lensoid bodies of massive stibnite hosted within dilation zones occurring along low-angle compressional faults. These structures are not found at El Juncalón where the mineralization occurs along subvertical strike-slip faults. The mineral paragenesis developed along three hydrothermal episodes. At Mari Rosa it is characterized by the following episodes: 1) arsenopyrite, 2) stibnite-(gold) and 3) pyrite-pyrrhotite-galena-sphalerite-chalcopirite-tetrahedrite-boulangerite-stibnite. Of these only the second episode was of some importance and led to the deposition of massive stibnite. At El Juncalón only the second stage resulted in stibnite deposition. The first and the third stages were barren (quartz). Hydrothermal alteration at Mari Rosa is of minor importance and consists of a mild sericitization, chloritization and carbonatization. Under the chemical point of view this alteration process is characterized by an increase in the ratio K_2O/Na_2O , a decrease in the ratio $SiO_2/volatiles$, and an increase of Sb, Mo, Au and nitrogen near to the veins. A similar trend is observed at El Juncalón. Very high Sb-Mo correlations are found in both ore deposits.

Fluids associated to ore deposition lie in the $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4-N_2$ compositional system, with the exception of CO_2 , absent in El Juncalón mineralized areas. They evolved with a progressive cooling from initial circulation temperatures close to $400^\circ C$ in the early stages to around $150^\circ C$ in the late episodes. Along with it, the composition evolution is characterized by a progressive increase in the global water content of the fluids, along with an increase in relative proportion of N_2 respect to CH_4 and CO_2 in their volatile fraction. Nitrogen in these fluids probably originated in contact metamorphic aureoles due to the release of ammonium stored in pelitic rocks. At Mari Rosa, massive stibnite deposition resulted from a boiling process developed at $300^\circ C$ and 0.9-1 Kb. Unmixing of the fluid was induced by sudden pressure drops in Vo dilational jogs during the low-angle faults movement. Pressure conditions are estimated to be lithostatic, which implies a depth of 3.5-4 Km for ore-deposition. Regarding El Juncalón, cooling of the fluid was the driving mechanism for stibnite deposition around $250^\circ C$.

Sulfur isotopic composition of stibnite around 0‰, high correlation of the Sb-Mo pair, and striking spatial relationships support a genetic link between the antimony mineralizations and the granitic intrusions in the area. The presence of minor amounts of Mo in Mari Rosa suggests some telescoping in the metal distribution aureoles around the Albuquerque batholith.

AGRADECIMIENTOS

Al finalizar este trabajo de investigación quisiera expresar mi agradecimiento a aquellas personas que con sus sugerencias y ayuda han contribuido de un modo u otro en su forma definitiva.

En primer lugar, a la Dra. Elena Vindel por la dirección de esta Tesis y el apoyo prestado durante el transcurso de esta investigación.

Asimismo, a la Dra. Rosario Lunar, Directora del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, las facilidades prestadas para la realización de este estudio.

Al Dr. P. Gumiel, por la información aportada sobre las mineralizaciones de antimonio españolas y en particular sobre la mina Mari Rosa. También quisiera agradecer a la Dra. Josefina Sierra y al Dr. J. Mangas por su ayuda en el aprendizaje de la técnica de microtermometría de inclusiones fluidas, en los comienzos de este trabajo. A los Dres. M. Doblás y R. Oyarzun por sus sugerencias en la interpretación geológica de la zona de estudio. A los Dres. E. Cardellac y T. Fallick, por la determinación de los isótopos de azufre y al Dr. J. Lillo por su aportación de ideas sobre este tema.

Asímismo, agradecer a mis compañeros del Departamento de Cristalografía y Mineralogía, y en particular a Encarna Quílez, su colaboración durante este tiempo.

I sincerely acknowledge the assistance of Dr. C. Ramboz and Dr. A.M. van den Kerkhof, who explained me the fluid inclusions behaviour and phase diagrams in the very beginning of this work. Dr. C. Beny and Dr. E. Burke are also acknowledged for the Raman probe determinations.

Dr. Jacques Touret deserves a special mention, his kindness and enthusiasm were most valuable. His advice, suggestions and critical comments in the interpretation of fluid inclusion data surely were a major contribution to this research.

Last but not least, I would like to thank the people from the Geology Department of the University of Southampton to whom I am very much indebted: Prof. Bob Nesbitt and Dr. Steve Roberts made possible my stay in So'ton and all the facilities available. Thanks also to Dr. I.W. Croudace for his instruction and assistance with geochemical analyses and Posy Boella for her help and patience during the lab work (and for her cooking advices and recipies!). The "brat pack" provided me some happy momments in that time and some of them still do, particularly Jim Mc Gowan, Pablito Tricker, Roberto Xavier and Cathy Chinn. A special mention to Chris Eden for his friendship and hospitality in England (¿Que pasa contigo hombre?).

Finalmente, gracias a Marcos por el cariño y el esfuerzo compartido durante estos años.

Objetivos y plan de trabajo	1
 PARTE I. GENERALIDADES	
 1. Cuadro geológico regional	
1.1. Introducción	4
1.2. Estratigrafía	6
1.2.1. Serie preordovícica	6
1.2.2. Serie paleozoica	8
1.3. Estructura	9
1.3.1. Deformaciones prehercínicas	10
1.3.1.1. Deformación Cadomiense (D ₁)	10
1.3.1.2. Ciclo Caledónico (s.l.)	11
1.3.2. Deformaciones hercínicas	12
1.3.2.1. Primera fase de deformación hercínica	12
1.3.2.2. Segunda fase de deformación hercínica	13
1.3.3. Tectónica tardihercínica y posthercínica	13
1.4. Metamorfismo	15
1.4.1. Metamorfismo regional	15
1.4.2. Metamorfismo de contacto	16
1.5. Rocas ígneas	16
 2. Yacimientos de Sb en el Macizo Hercínico Europeo	
2.1. Introducción	18
2.2. Distribución mundial de los yacimientos de antimonio	21
2.3. Yacimientos de Sb en el Macizo Hercínico Europeo	26
2.3.1. Francia	27
2.3.2. Península Ibérica	31
2.3.3. Otros depósitos	38
2.4. Metalogenia del Sb en el Macizo Hercínico Europeo	40
 3. Inclusiones fluidas: base teórica	
3.1. Introducción	44
3.2. Comportamiento de los fluidos con CO ₂ -CH ₄ -N ₂	46
3.2.1. Comportamiento microtermométrico	47
3.2.2. Sistemas de un solo componente	50
3.2.3. Sistemas de dos componentes	50
- CO ₂ -CH ₄	52
- CO ₂ -N ₂	54
- CH ₄ -N ₂	60
3.2.4. Sistemas de tres componentes: CO ₂ -CH ₄ -N ₂	63
3.3. Comportamiento de los fluidos con H ₂ O-NaCl	64
3.4. Comportamiento de los fluidos con H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ -N ₂	66
3.4.1. Región de baja temperatura: clatratos	69
3.4.2. Región de alta temperatura: intervalos de inmiscibilidad	73
- H ₂ O-CO ₂ -NaCl	73

- H ₂ O-CH ₄ -NaCl	75
- H ₂ O-N ₂ -NaCl	75
- H ₂ O-CO ₂ -CH ₄ -N ₂ -NaCl	79
3.5. Interpretación de los datos en función de P y T: Ecuaciones de estado	79
3.6. Inmiscibilidad: criterios de reconocimiento	82

PARTE II. ESTUDIO DE LA MINERALIZACION DE Sb DE MARI ROSA

4. Geología local y mineralización

4.1. Introducción	87
4.2. Rocas encajantes	91
4.2.1. Metagrauvas	91
4.2.2. Filitas	92
4.2.3. Pizarras negras	93
4.3. Metamorfismo	95
4.4. Características estructurales	97
4.4.1. Rasgos principales	97
4.5. Rocas ígneas	102
4.6. Mineralización	103
4.6.1. Labores mineras	103
4.6.2. Estructuras mineralizadas	105
4.6.2.1. Venas paralelas a la esquistosidad (Vp)	106
4.6.2.2. Venas oblicuas a la esquistosidad (Vo)	109
4.6.2.3. Relaciones temporales de las venas con la deformación regional	113
4.6.3. Asociación y sucesión mineral	116
4.6.3.1. Etapa 1: As-Fe	120
4.6.3.2. Etapa 2: Sb-(Au)	120
4.6.3.3. Etapa 3: Fe-Cu-Sb-Pb	123
4.7. Alteración de las rocas encajantes	127
4.7.1. Alteración asociada a las venas Vp	127
4.7.2. Alteración asociada a las venas Vo	128

5. Geoquímica de las rocas encajantes

5.1. Introducción	130
5.2. Características geoquímicas regionales	131
5.2.1. Elementos mayores	131
5.2.2. Elementos traza	136
5.3. Geoquímica de las zonas mineralizadas	141
5.3.1. Elementos mayores	142
5.3.2. Elementos traza	148
5.3.2.1. Venas mineralizadas	148
5.3.2.2. Rocas encajantes	154
5.3.3. Recapitulación y conclusiones	169
5.4. Geoquímica de nitrógeno y carbono	173
5.4.1. Evolución de C y N durante la diagénesis y el metamorfismo	174
- Evolución del carbono orgánico	175
- Evolución del nitrógeno	176
5.4.2. Distribución de N y C orgánico en el área de Mari Rosa	178

5.4.3. Conclusiones	186
5.5. Isótopos de azufre	187
6. Estudio de inclusiones fluidas	
6.1. Introducción	190
6.2. Tipos de inclusiones y resultados microtermométricos	192
6.2.1. Inclusiones tipo I	193
6.2.2. Inclusiones tipo II	197
6.2.3. Inclusiones tipo III	207
6.2.4. Inclusiones tipo IV	210
6.3. Interpretación de los datos microtermométricos	212
6.3.1. Inclusiones tipo I	213
6.3.2. Inclusiones tipo II	220
6.3.3. Inclusiones tipo III	221
6.3.4. Inclusiones tipo IV	224
6.4. Distribución y cronología de las inclusiones	226
6.5. Evolución del fluido	234
6.5.1. Discusión	234
6.5.2. Historia evolutiva	240
6.6. Comparación con otras mineralizaciones de antimonio del dominio hercínico europeo	242
7. Comparación con otra mineralización de Sb: El Juncalón	
7.1. Introducción	245
7.2. Geología y mineralización	246
7.2.1. Situación geológica	249
7.2.2. Rocas encajantes	255
- Pizarras y grauvacas	256
- Areniscas	259
- Brechas filonianas	260
7.2.3. Características de la mineralización	262
7.2.3.1. Asociación mineral	263
7.2.3.2. Etapas de mineralización	265
7.3. Geoquímica de las rocas encajantes	266
7.3.1. Elementos mayores	267
7.3.2. Elementos menores	273
7.3.3. Nitrógeno y carbono orgánico	280
7.3.4. Isótopos de azufre	285
- Composición isotópica de estibina	285
- Pirita procedente de pizarras negras	286
- Fuente de azufre en la estibina y su relación con la pirita del encajante	288
7.4. Estudio de inclusiones fluidas	288
7.4.1. Tipos de inclusiones y características microtermométricas	289
- Inclusiones tipo A	289
- Inclusiones tipo B	294
- Inclusiones tipo C	295
- Inclusiones tipo D	297
- Inclusiones tipo E	299
7.4.2. Cálculos microtermométricos: salinidad y densidad	299
7.4.3. Historia evolutiva de los fluidos	301

7.4.4. Comparación con las fases fluidas presentes en Mari Rosa . . .	305
7.5. Conclusiones	307

8. Discusión

8.1. Introducción	311
8.2. Estructura y fluidos: relaciones de interdependencia de los fenómenos mineralizadores	312
- Significado de las venas Vo	313
- Significado de las venas Vp	314
8.3. Paragénesis mineral	315
- Etapa I: As-Fe	316
- Etapa II: Sb-(Au)	316
- Etapa III: Fe-Cu-Sb-Pb	317
8.4. Composición del fluido	318
- Relación CO ₂ /CH ₄	319
- Variación del contenido en nitrógeno del fluido	322
8.5. Condiciones termobarométricas	323
8.6. Transporte y precipitación de la estibina	325
8.7. Las rocas graníticas y la mineralización: ¿algo más que una relación espacial?	327

9. Conclusiones	330
---------------------------	-----

PARTE III. ANEXOS

Anexo I. Recogida y tratamiento de muestras	333
Anexo II. Fluorescencia de rayos X	337
Anexo III. Absorción Atómica en Horno de Grafito	348
Anexo IV. Analizador Elemental	353
Anexo V. Isótopos de azufre	355
Anexo VI. Microtermometría de inclusiones fluidas	356
Anexo VII. Microsonda Raman	357
Anexo VIII. Cálculo del volumen molar de una inclusión compuesta por CH ₄ -N ₂ -(CO ₂): Aplicación a las inclusiones tipo II	359
Anexo IX. Cálculo teórico de la composición global de una inclusión tipo II contemporánea con una inclusión tipo III	360
Anexo X. Cálculo de isocoras para inclusiones tipo III	361

Bibliografía	364
------------------------	-----

Indice de Figuras	378
-----------------------------	-----

Indice de Tablas	384
----------------------------	-----

PARTE I

GENERALIDADES

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

En la Península Ibérica hay contabilizados más de sesenta indicios de antimonio, de los cuales los más frecuentes corresponden a mineralizaciones filonianas de pequeñas dimensiones encajadas en rocas sedimentarias precámbricas y paleozoicas. Este tipo de mineralizaciones se concentran fundamentalmente en la parte meridional de la Zona Centro-Ibérica y se caracterizan por asociaciones minerales muy simples, constituídas mayoritariamente por estibina y cuarzo, aunque en algunos casos también se ha citado la presencia de oro nativo. Estos depósitos se encuentran relacionados espacialmente con rocas graníticas tardihercínicas, muy abundantes en este sector del Macizo Hespérico, habiéndose apuntado la posibilidad de una relación genética entre algunas mineralizaciones y las rocas ígneas (Gumiel, 1982; 1983). No obstante, hasta el desarrollo de esta investigación no existían estudios específicos que permitiesen explicar la formación de estas mineralizaciones.

El objetivo de este trabajo es el estudio detallado de uno de estos depósitos (Mari Rosa) con el fin de caracterizar el proceso mineralizador. Para ello se han estudiado distintos aspectos que incluyen: 1) Descripción geológica y mineralógica del depósito; 2) Estudio geoquímico de la serie encajante y de la mineralización; 3) Estudio de inclusiones fluidas para caracterizar el fluido hidrotermal y las condiciones fisicoquímicas del proceso; y 4) Análisis isotópico de azufre para establecer las posibles relaciones genéticas.

La mineralización de antimonio de Mari Rosa está situada en el borde sur-occidental de la Zona Centro-Ibérica (sector español) y pertenece al grupo de mineralizaciones señaladas anteriormente. La elección de este depósito se debió a varios factores. En primer lugar presenta características comunes a otras mineralizaciones de antimonio de esta región: se trata de un depósito de tipo filoniano, encajado en metapelitas precámbricas, próximo al batolito de Albuquerque y cuya paragénesis metálica está constituída mayoritariamente por estibina, con trazas de oro. Esta mineralización fué explotada de forma intermitente hasta el año 1982 y consta de tres galerías en buen estado de conservación, lo que ofrece condiciones de

afloramiento muy favorables. Además de las similitudes con otras mineralizaciones de antimonio del área, Mari Rosa presenta también algunas particularidades que hacen muy interesante su estudio. La más importante es el carácter masivo de la estibina que aparece junto con cuarzo formando bolsadas en estructuras de bajo ángulo. Esto le convierte en un depósito de pequeñas dimensiones pero de muy alta ley en antimonio.

Para contrastar las conclusiones obtenidas en Mari Rosa, se decidió llevar a cabo un estudio comparativo con otra mineralización de antimonio de la Zona Centro-Ibérica meridional. La mineralización escogida fue El Juncalón, situada al Sur de los Montes de Toledo. Este depósito se encuentra en un contexto geológico similar al de Mari Rosa, encajado en rocas precámbricas y relacionado espacialmente con cuerpos graníticos no aflorantes y subaflorantes. La paragénesis metálica es monomineral de estibina, no masiva, y se encuentra en un filón subvertical de dirección N110°E, típicamente tardihercínica. En este sentido, el depósito de El Juncalón sigue pautas más próximas a las de la mayoría de mineralizaciones de antimonio de este sector del Macizo Hespérico.

La comparación de los resultados de Mari Rosa y El Juncalón se consideró de gran interés ya que permite comprobar la extensión regional del modelo de proceso hidrotermal establecido en el primer caso.

Esta memoria se ha dividido en tres partes: Parte I, Generalidades; Parte II, Estudio de la mineralización de antimonio de Mari Rosa, y Parte III, Anexos. La Parte I comprende tres capítulos. En el capítulo 1 se ha realizado una introducción sobre el marco geológico regional en el que se insertan las mineralizaciones estudiadas. En el capítulo 2 se recogen algunas características básicas del antimonio, como mineralogía, tipos de yacimientos, distribución mundial, etc., haciéndose especial referencia a los depósitos de antimonio situados en el Macizo Hercínico europeo y su metalogenia. Por último, en el capítulo 3 se revisa el estado de los conocimientos en inclusiones fluidas de sistemas complejos de tipo $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$, al que pertenecen los fluidos encontrados en este estudio.

La Parte II se refiere al estudio específico de la mineralización de antimonio de Mari Rosa y su comparación con el depósito de El Juncalón. En el capítulo 4 se

describe la geología local de Mari Rosa, así como las características de las estructuras mineralizadas, paragénesis metálica y alteración hidrotermal. El **capítulo 5** está dedicado a un estudio geoquímico exhaustivo de las rocas encajantes, determinando la composición regional y su variación en relación con los procesos hidrotermales en el entorno de la mineralización y las correlaciones entre distintos elementos. En el **capítulo 6** se exponen los resultados de inclusiones fluidas, referidos a composición, temperatura y evolución de los fluidos asociados con la precipitación de metales. Una vez caracterizada la mineralización de antimonio de Mari Rosa, en el **capítulo 7** se describe el estudio llevado a cabo en El Juncalón siguiendo la misma metodología que en el caso anterior, comparandose finalmente los resultados obtenidos en ambos depósitos. En el **capítulo 8** se discuten distintos aspectos de los capítulos anteriores, enfocados a establecer un modelo genético para las mineralizaciones. Por último, se resumen las **conclusiones** obtenidas en este trabajo.

En la **Parte III, Anexos**, se recogen la metodología de trabajo seguida en los trabajos de laboratorio. La microscopía electrónica de barrido y los análisis químicos de roca total fueron llevados a cabo en el Departamento de Geología de la Universidad de Southampton (Reino Unido). Las técnicas de análisis empleadas fueron las siguientes: Fluorescencia de RX para el análisis de elementos mayores y trazas; Absorción Atómica en Horno de Grafito para el análisis de oro; y Análisis Elemental para la determinación de nitrógeno y carbono.

El estudio de inclusiones fluidas fué realizado mediante microtermometría en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense y en el Departamento de Geología de la Universidad de Southampton (Reino Unido). Los análisis de microsonda Raman se llevaron a cabo en los laboratorios del BRGM en Orleáns (Francia) y del Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad Libre de Amsterdam (Holanda). Por último, las determinaciones isotópicas de azufre fueron realizadas en la Universidad de Yale (U.S.A.) y en el Scottish Reactor Center de Glasgow (Reino Unido).

Capítulo 1

CUADRO GEOLOGICO REGIONAL

- 1.1. *Introducción*
- 1.2. *Estratigrafía*
 - 1.2.1. *Serie preordovícica*
 - 1.2.2. *Serie paleozoica*
- 1.3. *Estructura*
 - 1.3.1. *Deformaciones prehercínicas*
 - 1.3.1.1. *Deformación Cadomiense (D_1)*
 - 1.3.1.2. *Ciclo Caledónico (s.l.)*
 - 1.3.2. *Deformaciones hercínicas*
 - 1.3.2.1. *Primera fase hercínica (D_2)*
 - 1.3.2.2. *Segunda fase hercínica (D_3)*
 - 1.3.3. *Tectónica tardihercínica y posthercínica*
- 1.4. *Metamorfismo*
 - 1.4.1. *Metamorfismo regional*
 - 1.4.2. *Metamorfismo de contacto*
- 1.5. *Rocas ígneas*

1.1. Introducción

La parte meridional de la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico (Julivert et al., 1974) corresponde aproximadamente a la antigua Zona Luso-Occidental Alcúdica definida por Lotze (1945) y está constituida por un zócalo hercínico, con materiales que abarcan desde el Precámbrico Superior hasta el Carbonífero, al que se superponen localmente depósitos neógenos y cuaternarios.

Esta zona está limitada al Sur (Fig. 1.1.) por el Corredor Blastomilonítico de Badajoz-Córdoba, una zona de cizalla dúctil hercínica de dirección NW-SE y de grandes dimensiones: de 5 a 15 Km de anchura media y más de 300 Km de largo (Abalos y Eguiluz, 1992). Esta banda está limitada por las fallas de Azuaga y Hornachos y constituye una zona de debilidad cortical de gran envergadura que marca la transición entre las Zonas de Ossa Morena y Centro Ibérica del Macizo Hespérico (Arthaud y Matte, 1975; Chacón y Pascual, 1977; Le Fort y Ribeiro, 1980; Burg et al., 1981;

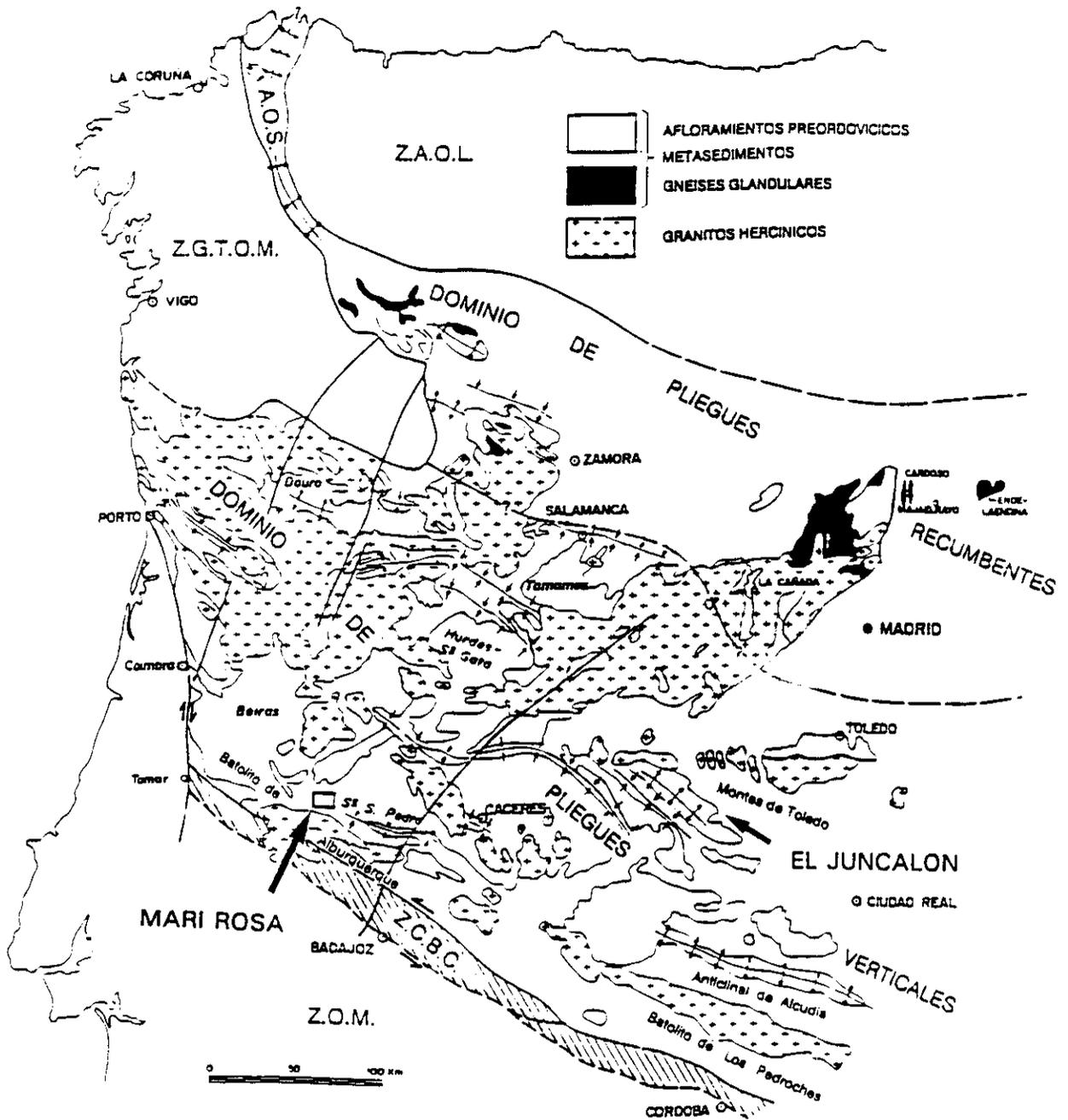


Fig. 1.1. Esquema geológico-estructural de la Zona Centro Ibérica, con el Dominio de Pliegues Recumbentes al N y el Dominio de Pliegues verticales al S (Basado en Díez Balda et al., 1990). Sólo se ha representado el basamento hercínico. La mineralización de Mari Rosa está situada al N del batolito de Alburquerque, en la parte sur-occidental de la Zona Centro Ibérica; El Juncalón se encuentra al S de los Montes de Toledo, en el anticlinal de Valdelacasa. Z.A.O.L.: Zona Astur Occidental Leonesa; A.O.S.: Anticlinorio de Olla de Sapo; Z.G.T.O.M.: Zona de Galicia Tras Os Montes; Z.O.M.: Zona de Ossa Morena; Z.C.B.C.: Zona de Cizalla de Badajoz-Córdoba.

Abalos y Eguiluz, 1992).

A continuación se describen las características geológicas de la parte meridional de la Zona Centro Ibérica y en particular las del sector SW, donde se sitúa el área de estudio de Mari Rosa (Fig. 1.1.).

1.2. Estratigrafía

Desde un punto de vista estratigráfico la parte SW de la Zona Centro Ibérica se caracteriza por la existencia de grandes afloramientos de rocas precámbricas, la ausencia de Cámbrico Medio y Superior y por el carácter transgresivo del Ordovícico Inferior. Se distinguen dos grandes grupos de rocas: un conjunto de materiales preordovícicos, conocidos como Complejo Esquisto Grauváquico (CEG) o Alcudiense, sobre los que se dispone en discordancia angular y erosiva una serie paleozoica que abarca desde el Ordovícico Inferior hasta el Carbonífero Inferior (Fig. 1.2.).

El límite inferior de este conjunto no se ha reconocido en la Zona Centro Ibérica; no obstante, al N de Ossa Morena se encuentran materiales equivalentes al CEG que descansan con discordancia angular sobre un zócalo Precámbrico previamente deformado, metamorfozido y granitizado (S. José et al., 1990).

1.2.1. Serie preordovícica

Está constituida por una potente sucesión de varios miles de metros de materiales detríticos, en la que se encuentran intercalaciones, en general poco importantes, de rocas carbonatadas y rocas volcánicas riodacíticas. La mayor parte de este conjunto se ha denominado tradicionalmente Complejo Esquisto Grauváquico s.l., si bien los conocimientos actuales permiten distinguir tres grandes Grupos Sedimentarios preordovícicos, separados entre sí por discordancias y que afloran de forma desigual en la Zona Centro-Ibérica meridional. De más antiguo a más moderno

Cuadro geológico regional

			LITOLOGIA	DENOMINACION	CORRESPONDENCIA
CARBONIFERO	Viseense		Calizas y pizarras	Calizas y pizarras de Valdelascasas	
	Tounaisiense		Tobas, breccias andesíticas, areniscas y calizas	Fm. Perna-Valdealiso	
DEVONICO	Frasniense-Fametiense		Cuarcitas, pizarras y areniscas, intercalaciones de diabasas y riolitas	Fm. La Graña-Sta. Leocadia Cuarcita Fm. Peñaquemada-Perdices	} Grupo Volcánico Superior (Almadén)
	Siegeniense-Givetense		Cuarcitas y pizarras, con intercalaciones de calizas	Fm. La Vibora	
	Gediniense-Siegeniense		Cuarcitas		
	SILURICO	Ludlow-Gediniense		Alternancia de pizarras y areniscas	
Landoverly-Wenlock			Pizarras	Pizarras de Aceitunilla	Alternancia vulcano-sedimentaria (Almadén)
Llandovery			Cuarcitas	Cuarcita Valdelasmanos	Cuarcita de Criadero
ORDOVICICO	Caradoc-Ashgill		Areniscas y pizarras	Pizarras de Valdesouce	} Pizarras de Muro Bancos Mixtos
	Llandeilo-Caradoc		Cuarcitas	Cuarcita Torrico	
	Llanvirn-Llandeilo		Pizarras y areniscas	Pizarras Élice	} Capas Pochico
	Arenig		Cuarcitas Areniscas y pizarras rojas	Cuarcita Armoricana Capas Rojas Basales	
PRECAMBRICO-CAMBRICO	Vendiense		Conglomerados o porfiroides	Fm. Urra	
	Rifeense Superior		Alternancia de pizarras y grauwacas	Compl. Esquisto Grauváquico ó Alcudiense Inferior	

Fig. 1.2. Columna estratigráfica esquematizada del sector SW de la Zona Centro-Ibérica, área de la Sierra de San Pedro. Se ha incluido además la correspondencia con unidades de la misma edad presentes en otros puntos de la Zona Centro Ibérica, fundamentalmente en el Valle de Alcuña y Almadén. Basada en datos de Gutiérrez Marco et al. (1990) y Gumiel y Gallego (1991a). Sin escala vertical.

estas tres unidades son las siguientes (ITGE, 1993):

- Serie del Domo Extremeño (Alcudiense Inferior).
- Serie de Ibor-Navalpino.
- Serie de Valdelacasa.

En el SW de Cáceres, los materiales preorodóvicos aflorantes corresponden a la Serie del Domo Extremeño, correlacionable con el Alcudiense Inferior (Tamain, 1972; S. José et al., 1990) y con la parte inferior del Complejo Esquisto Grauváquico (Teixeira, 1955). Este conjunto está constituido por alternancias de pizarras y grauvacas de gran monotonía litológica cuya potencia total puede alcanzar hasta 10.000 m (S. José, 1983) y su edad se considera como Rifeense Superior (Ortega y González Lodeiro, 1986; Quesada et al., 1987; S. José et al., 1990; Díez Balda et al., 1990; ITGE, 1993). Esta serie muestra características turbidíticas y corresponde a depósitos sinorogénicos de tipo flyschoides que pasan, por cambio lateral de facies, a una serie vulcanosedimentaria aflorante en la Zona de Ossa Morena (Quesada et al., 1987).

Sobre esta unidad aflora localmente en la zona un nivel de conglomerados o porfiroides muy deformados correspondientes a la Formación Urra de probable edad Vendense (Gumiel y Gallego, 1991a). No obstante, en los Montes de Toledo y áreas adyacentes, por encima del Alcudiense Inferior o Serie del Domo Extremeño se dispone una secuencia de litologías más variadas que las anteriores que incluyen episodios carbonatados y terrígenos y que corresponden a las Series de Ibor-Navalpino (Alcudiense Superior) y de Valdelacasa (S. José, 1983, 1984; S. José et al., 1990; ITGE, 1993). Estos materiales aparecen discordantes sobre el Alcudiense Inferior y su edad es respectivamente Vendense y Vendense terminal-Cámbrico.

1.2.2. Serie paleozoica

En el área de estudio esta serie aflora fundamentalmente en la Sierra de San Pedro y el sinclinal de La Codosera. En ella se distinguen los siguientes conjuntos

(Gutiérrez Marco et al., 1990; Gumiel y Gallego, 1991a):

- Ordovícico-Silúrico. La base está constituida por potentes tramos cuarcíticos correspondientes a la Cuarcita Armoricana, reconocible en toda la región. No obstante, por debajo de ella pueden aparecer localmente tramos de conglomerados, cuarcitas y pizarras de tonos rojizos equivalentes a la serie Lie de Vin (Tamain, 1972). Sobre la Cuarcita Armoricana se dispone una serie de filitas, pizarras, areniscas y cuarcitas similar a las series descritas en el Valle de Alcudia (Tamain, 1972) y en el Sinclinal de Almadén (Ortega, 1988) (Fig. 1.2.).

- Devónico-Carbonífero Inferior. Se trata de una sucesión de cuarcitas y pizarras, en la que localmente se encuentran tramos carbonatados y niveles volcánicos intercalados. En esta serie se observan además unidades vulcanosedimentarias de edad Dinantiense consistentes en tobas y brechas andesíticas, areniscas y calizas, con algunos niveles de liditas y que afloran en la Sierra de San Pedro (Gutiérrez Marco et al., 1990). Por encima de esta secuencia aparecen niveles carbonatados y pizarras correspondientes al Carbonífero Inferior-Medio.

Los materiales paleozoicos fueron depositados en un ambiente de plataforma somera y representan depósitos preorogénicos, aunque ocasionalmente pueden llegar a tener un carácter sinorogénico temprano en el techo de la secuencia (Carbonífero Medio).

1.3. Estructura

Desde un punto de vista estructural, el sector Sur de la Zona Centro Ibérica forma parte del denominado Dominio de Pliegues Verticales (Fig. 1.1.) definido por Díez Balda et al. (1990). La estructura de la zona se debe fundamentalmente a la Orogenia Hercínica si bien existen evidencias importantes de deformaciones anteriores.

1.3.1. Deformaciones prehercínicas

Su existencia se deduce fundamentalmente de la aparición de dos importantes discontinuidades angulares en la secuencia sedimentaria: una inferior intraprecámbrica debida a la Orogenia Cadomiense y otra superior situada entre los materiales preordovícicos y las series paleozoicas postcámbricas y que marca el inicio del ciclo Caledónico (s.l.). Además, la existencia en la zona de pliegues preordovícicos atravesados por la esquistosidad hercínica (Bascones y Martín Herrero, 1982; Roda, 1986) y venas de cuarzo replegadas alrededor de pliegues apretados (Sanderson et al., 1991 a,b) son también indicativos de una fase orogénica previa.

1.3.1.1. Deformación Cadomiense (D_1)

La deformación intraprecámbrica se reconoce por la existencia de una discontinuidad entre la Serie del Domo Extremeño (Alcudiense Inferior) y la de Ibor-Navalpino (Alcudiense Superior) (Bouyx, 1970; Ortega y González Lodeiro, 1986; Ortega et al., 1988; ITGE, 1993). Esta discontinuidad no se ha observado al SW de Cáceres, donde probablemente sólo aflora el Alcudiense Inferior (Díez Balda et al., 1990), pero es visible en áreas más orientales de la Zona Centro Ibérica (Montes de Toledo, Valle de Alcuía, etc).

Según Díez Balda et al. (1990), la deformación cadomiense habría producido en el dominio Centro Ibérico un plegamiento débil con ausencia de esquistosidad y metamorfismo. Sin embargo, en el Corredor Blastomilonítico de Badajoz-Córdoba situado en el límite sur de esta zona se ha observado la existencia de una esquistosidad S_1 relicta en el interior de blastos de andalucita y en granates con texturas helicíticas, junto con un metamorfismo de grado variable (Abalos y Egiluz, 1992). Esta esquistosidad temprana, asociada a un metamorfismo de bajo grado, también han sido reconocidos en la zona de estudio (este trabajo). La edad de la deformación Cadomiense ha sido estimada como Vendiense Inferior o Vendiense Medio (Ortega y

González Lodeiro, 1986; Quesada et al., 1987).

1.3.1.2. Ciclo Caledónico (s.l.)

La base del Ordovícico en la Zona Centro Ibérica está definida por una importante discontinuidad que separa el Paleozoico postcámbrico de las series más antiguas del Precámbrico Superior y Cámbrico Inferior, sobre las que aquel se dispone con discordancia angular y erosiva. Esta discontinuidad, que comprende varias discontinuidades menores, es el resultado de movimientos epirogénicos localizados en el Cámbrico Superior (Quesada et al., 1987; Sanderson et al., 1991 a, entre otros) y ha sido tradicionalmente asignada a la fase sárdica de deformación (Lotze, 1956). Sin embargo, en la actualidad se considera que dicha discontinuidad representa más bien el límite entre dos hiperciclos tectonosedimentarios, el ciclo Cadomiense o Asíntico y el ciclo Caledono-Hercínico (Hammann et al., 1982; Pillola y Gutiérrez Marco, 1988; Gutiérrez Marco et al., 1990).

El ciclo orogénico Caledónico (s.s.) se desarrolla en el periodo Ordovícico-Devónico Medio y da lugar a cadenas de plegamiento en Norteamérica, Escandinavia y en las Islas Británicas. Sin embargo, en la Europa continental y tras el ciclo Cadomiense se instaura un régimen distensivo (Autran y Cogne, 1980) que se prolonga hasta bien avanzado el ciclo Caledónico (Sawkins y Burke, 1980). Concretamente, en la Península Ibérica este ciclo tiene características netamente extensionales (Caledónico s.l., Doblás y Oyarzun, 1990) que se reflejan en la secuencia sedimentaria por sucesivas discontinuidades estratigráficas, acompañadas por importantes intercalaciones volcánicas y vulcanosedimentarias (Dallmeyer y Pieren, 1987; Gutiérrez Marco et al., 1990). En este periodo extensional se generan además importantes depósitos volcanogénicos como el yacimiento de mercurio de Almadén (Hernández, 1984; Pieren y Dallmeyer, 1989) y el depósito de antimonio de San Antonio, Badajoz (Gumiel, 1982).

1.3.2. Deformaciones hercínicas

Son las responsables de la estructura principal de esta zona, la cual está constituida por amplias antiformas ocupadas por los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico que alternan con estrechos sinclinales donde aflora la serie paleozoica (Fig. 1.2.). Esta estructura es el resultado de la superposición de dos fases de deformación hercínicas que se desarrollan en la parte Sur de la Zona Centro Ibérica entre el Carbonífero y el Pérmico Inferior, si bien en la Zona de Ossa Morena el primer evento hercínico tiene lugar ya en el Devónico Medio (Quesada et al., 1987).

1.3.2.1. Primera fase de deformación hercínica (D_2)

Es la fase más intensa y genera grandes pliegues subverticales con longitudes de onda de varios Km y de dirección predominantemente NW-SE. Asociada al plegamiento se desarrolla además una esquistosidad S_2 subvertical de plano axial, muy penetrativa en materiales pelíticos, aunque se hace más grosera en tramos de cuarcitas.

La inclinación de los pliegues D_2 es variable, siendo posible encontrar en estas zonas ejes verticales en las secuencias preordovícicas debido a fenómenos de interferencia con el plegamiento prehercínico, mientras que en las series paleozoicas postcámbricas los pliegues muestran ejes generalmente subhorizontales. Esta fase de deformación corresponde por tanto al segundo episodio compresivo regional (D_2), después del plegamiento cadomiense (D_1).

Con posterioridad a la primera fase hercínica se reconoce localmente una fase de deformación caracterizada por el desarrollo de grandes cizallas subhorizontales (Díez Balda, 1982; Díez Balda et al., 1990). Esta fase se encuentra restringida al sector NW del dominio de Pliegues Verticales (área de Salamanca) y no ha sido reconocida en la parte meridional de la Zona Centro Ibérica (Quesada et al., 1987).

1.3.2.2. Segunda fase de deformación hercínica (D₃)

Esta fase de deformación produce pliegues de grandes dimensiones con dirección ESE-WNW y plano axial subvertical, con el consiguiente apretamiento de las estructuras de la fase anterior (Quesada et al., 1987; Díez Balda et al., 1990). Este plegamiento va acompañado por una esquistosidad S₃ que coincide aproximadamente en orientación con la esquistosidad S₂ anterior y es considerablemente más débil que ésta por lo que sólo se reconoce localmente.

Probablemente asociado con esta fase, se desarrolla un importante sistema de cizallas subverticales con movimiento sinistral. Estas cizallas son las responsables del replegamiento de estructuras D₂ como el sinclinal de Herrera del Duque y el anticlinal de Esteras y otros sinclinales con geometría curvada en Z presentes en la zona (Roiz, 1979; Quesada et al., 1987; Ortega, 1988; Díez Balda et al., 1990). Las evidencias de movimientos de cizalla sinestrales son especialmente abundantes en el borde SW de la Zona Centro Ibérica, hacia el límite con la Zona de Ossa Morena. En este sector (área de La Codosera) los pliegues D₃ muestran una marcada asimetría, con flancos cizallados y estirados y vergencia sinistral, lo que se atribuye a una deformación en régimen transpresivo, con movimiento sinistral mas acortamiento (Sanderson et al., 1991 a,b). Estas características se acentúan hacia la Banda de Cizalla de Badajoz-Córdoba, donde se localiza la mayor componente de desgarre. Este Corredor Blastomilonítico habría acomodado desplazamientos transcurrentes sinestrales de hasta 300 Km durante la evolución tectónica hercínica (Abalos y Eguiluz, 1990; 1992).

1.3.3. Tectónica tardihercínica y posthercínica

El periodo tardihercínico corresponde a la transición desde el ciclo Hercínico s.s. al Alpino y se corresponde con el intervalo Estefaniense - Pérmico Inferior (Arthaud y Matte, 1975; Ubanell, 1982; Doblas, 1991). Esta tectónica ha sido estudiada fundamentalmente en el Sistema Central (dominios de Gredos y Guadarrama) donde se han distinguido tres episodios tectónicos que comprenden un evento extensional

temprano tras el que se desarrollan dos eventos transcurrentes (Doblas, 1991). El primer evento corresponde al colapso gravitacional del orógeno hercínico a través de detachments extensionales (Doblas et al., 1988; Doblas, 1991; Concha et al., 1992; Lillo et al., 1992). Por su parte, el último de los episodios transcurrentes corresponde al desarrollo de cizallas frágiles subverticales de dirección NE-SW y conjugadas propuesto por Arthaud y Matte (1975) y reconocible en la mayor parte del Macizo Ibérico.

En el SW de la Zona Centro Ibérica los únicos efectos reconocidos hasta el momento de la tectónica tardihercínica consisten en una fracturación frágil de dirección NE-SW y NW-SE (Bascones y Martín Herrero, 1982). Estas directrices corresponden al episodio de Arthaud y Matte (1975) anteriormente citado. Además, al Sur del batolito de Albuquerque se desarrolla una tectónica en "dominó" con fracturas cuya dirección varía de N-S a NW-SE en relación con el movimiento sinistral de la Banda de Cizalla de Badajoz-Córdoba (Sanderson et al., 1991 a,b; Roberts et al., 1992).

La tectónica posthercínica (Alpina s.l.) afecta a este sector del Macizo Hercínico de forma muy atenuada, generando fracturas que en muchas ocasiones corresponden a la reactivación de antiguas fallas del zócalo. De acuerdo con Quesada et al. (1987) se distinguen dos tipos de fracturas:

- Fracturas desarrolladas durante el proceso de rifting que dió lugar al Atlántico actual y que con frecuencia presentan diques básicos asociados. Su representante más significativo es la Falla de Alentejo-Plasencia, de dirección SW-NE.

- Fracturas normales, asociadas al ciclo Alpino s.s., que compartimentan la zona en cuencas donde tiene lugar la sedimentación fluvial neógeno-cuaternaria.

1.4. Metamorfismo

La parte meridional de la Zona Centro Ibérica está caracterizada por un metamorfismo regional que alcanza el grado bajo en sus condiciones máximas de presión y temperatura. Sólo en las aureolas de metamorfismo de contacto desarrolladas en torno a cuerpos graníticos se encuentran asociaciones metamórficas de mayor temperatura.

1.4.1. Metamorfismo regional

El metamorfismo ligado al ciclo orogénico Cadomiense tiene poca incidencia en los depósitos sinorogénicos flyschoides del Alcudiense Inferior (Complejo Esquisto Grauváquico) presentes en este sector de la Zona Centro Ibérica, y con frecuencia ha pasado desapercibido. Este episodio metamórfico afecta con mayor intensidad al zócalo precámbrico infrayacente que aflora en la Zona de Ossa Morena, donde muestra características barrowianas, con condiciones variables de temperatura y presiones intermedias (Quesada et al., 1987). En el Corredor Blastomilonítico de Badajoz-Córdoba se alcanzan condiciones de metamorfismo de alto grado con presiones intermedias y elevadas (Unidad Alóctona; Abalos y Eguluz, 1992).

Por lo que se refiere al metamorfismo hercínico, es contemporáneo con la primera fase de deformación hercínica (D_2) y está representado en la zona por rocas de grado bajo y muy bajo. Las máximas condiciones de metamorfismo están caracterizadas por asociaciones minerales típicas de facies de esquistos verdes, con clorita-moscovita y desarrollo incipiente de biotita en los tramos más profundos expuestos del Complejo Esquisto Grauváquico, mientras que en los niveles más altos de la secuencia estratigráfica se encuentran rocas sin metamorfismo apreciable (Quesada et al., 1987). Al Sur de esta zona, la Banda de Cizalla de Badajoz-Córdoba registra un metamorfismo hercínico asociado a la primera fase de grado bajo y medio que trastoca ligeramente las asociaciones previas existentes (Abalos y Eguluz, 1992).

1.4.2. Metamorfismo de contacto

Todo el conjunto metamórfico anterior está intruído por diversos plutones graníticos emplazados durante el Paleozoico Superior que desarrollan aureolas de metamorfismo de contacto de extensión variable. De acuerdo con Quesada et al. (1987) estas aureolas presentan en general una zona interna en las inmediaciones del contacto, de dimensiones reducidas y que incluso puede estar ausente, que corresponde a la zona de corneanas piroxénicas, con paragénesis de alto grado. A continuación se desarrolla una zona intermedia de corneanas hornbléndicas con cordierita y andalucita que está presente en casi todos los casos. Por último, en las zonas más alejadas del plutón se encuentran rocas con blastesis de micas y albita, que dan lugar a las típicas pizarras mosqueadas.

En la zona de estudio, la intrusión del batolito de Albuquerque, con posterioridad a la segunda fase de deformación hercínica, genera un metamorfismo de contacto en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico con paragénesis de cordierita-andalucita-moscovita-biotita (facies de corneanas hornbléndicas) en las zonas internas de la aureola y de moscovita-biotita-albita-cuarzo (facies de corneanas con albita-epidota) en las zonas externas. En el sector de la mineralización, los materiales aflorantes no muestran evidencias de estar afectados por este metamorfismo térmico, si bien es cierto que las paragénesis de menor temperatura del mismo pueden coincidir con las de metamorfismo regional de bajo grado presentes en estas rocas.

1.5. Rocas ígneas

Uno de los rasgos más destacados de la Zona Centro Ibérica en su sector meridional es la abundancia de plutones graníticos emplazados durante el Paleozoico Superior en los dominios metamórficos epizonales del Complejo Esquisto Grauváquico. Según Corretgé (1983) y Quesada et al. (1987) se trata en general de batolitos zonados en los que se distinguen dos facies principales, una predominante de granitos

biotíticos porfídicos ricos en cordierita y otra más diferenciada constituida por granitos aplíticos. Otras facies más básicas (cuarzodioritas y gabros) son muy restringidas y sólo adquieren importancia en algunos dominios del batolito de Los Pedroches (Corretgé, 1983).

Desde un punto de vista geoquímico el rasgo más llamativo de este grupo de rocas ígneas es según Quesada et al. (1987) la falta de carácter orogénico que presentan, predominando las rocas de tendencia alcalina y calcoalcalina.

En la zona de estudio las rocas ígneas están representadas por el batolito de Nisa-Alburquerque, un cuerpo granítico de morfología aboudinada que intruye en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico con dirección NW-SE (Fig. 1.1.), si bien en Portugal corta materiales paleozoicos. Su emplazamiento se produce con posterioridad a la segunda fase hercínica, ya que corta las estructuras de las dos fases de deformación (D_2 y D_3) y aparece afectado por la fracturación tardía (Roberts et al., 1991). En cuanto a su edad, los datos geocronológicos indican que se trata de un granito Westfaliense terminal / Estefaniense (dataciones **Rb/Sr**: 286 ± 3.6 M.a., Roberts et al., 1991; **K/Ar**: 287 ± 10 M.a. (moscovita) y 293 ± 10 M.a. (biotita), Pehna y Arribas, 1974). Este cuerpo intrusivo corresponde al grupo de granitos tardi- y post-orogénicos que afloran en todo el Macizo Hespérico y cuyo emplazamiento habría tenido lugar bajo un régimen distensivo (Serrano Pinto et al., 1987; López Plaza y Martínez Catalán, 1987).

Por último cabe destacar la existencia de un buen número de mineralizaciones asociadas espacialmente con este cuerpo granítico. Estas consisten en indicios de U y P intrabatolíticos y de Sn, W y Li peribatolíticos, mientras que en zonas más alejadas se encuentran también depósitos de Sb y Pb-Zn (Gumiel, 1982; Quesada et al., 1987; Gumiel y Arribas, 1990).

Capítulo 2

YACIMIENTOS DE Sb EN EL MACIZO HERCINICO EUROPEO

- 2.1. *Introducción*
- 2.2. *Distribución mundial de yacimientos de antimonio*
- 2.3. *Yacimientos de Sb en el Macizo Hercínico Europeo*
 - 2.3.1. *Francia*
 - 2.3.2. *Península Ibérica*
 - 2.3.3. *Otros depósitos*
- 2.4. *Metalogenia del Sb en el Macizo Hercínico Europeo*

2.1. Introducción

El antimonio es un metal conocido desde muy antiguo y su uso se remonta al menos a 4.000 años a.C. Su explotación a escala industrial comienza a mediados del siglo pasado, siendo China, Bolivia, Méjico y la República Sudafricana los productores tradicionales de antimonio, bien como metal principal o como subproducto de la fundición de metales de base. La producción mundial en 1990 fué de 65.000 T de Sb metal (Masters, 1992), siendo compartida por China (47,5%), la C.E.I. (14%), Bolivia (12,5%), la República Sudafricana (7%), Estados Unidos (4,5%), y Méjico (4%). España extrajo 20 T de Sb en 1989 y posteriormente detuvo la producción.

Los usos industriales del antimonio son de tres tipos (Perichaud, 1980; Hutchison, 1983; Masters, 1992):

- Trióxido de antimonio, el más importante de los compuestos de antimonio, se usa principalmente como componente ignífugo en diversos materiales, en la vulcanización del caucho, en pintura, en plásticos y textiles. También se emplea en la industria del vidrio y cerámica. Estas aplicaciones suponen el 70% de los usos del antimonio.

- El antimonio metal se utiliza en aleaciones con Pb, como endurecedor, empleándose en soldadura, en baterías de arranque-ignición, municiones, tuberías y bombas extractoras resistentes a la corrosión en la industria química, láminas para techar, equipos de comunicaciones, etc.
- Los sulfuros de antimonio se emplean en pirotecnia y en municiones.

Debido a sus usos militares, el antimonio se ha considerado como un metal estratégico. En la actualidad se observa un descenso en el uso del metal en aleaciones, manteniéndose firme la demanda de trióxido de antimonio.

En la naturaleza el antimonio rara vez se presenta como elemento nativo debido a su fuerte afinidad por el S y por elementos metálicos como Cu, Pb y Ag. Generalmente aparece formando tres tipos de minerales: sulfuros, óxidos y sulfoantimoniuros (Tabla 2.1.). Entre todos ellos, la principal mena de antimonio es la estibina (Sb_2S_3) y en menor proporción, tetraedrita ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) y jamesonita ($Pb_4FeSb_6S_{14}$). Los yacimientos de antimonio suelen presentar una mineralogía muy simple y son frecuentes las paragénesis monominerales con estibina, en ganga de cuarzo. No obstante, este sulfuro también puede ir acompañado de otros minerales metálicos, siendo las asociaciones más comunes por orden de abundancia las siguientes (Ziserman y Serment, 1976):

- Sb solo o prácticamente solo: como estibina
- Sb asociado con Pb-Zn: con minerales como galena, esfalerita, pero más comúnmente con sulfoantimoniuros de plomo
- Sb asociado con Au-As-Fe: con arsenopirita y pirita (a menudo auríferas), y ocasionalmente oro nativo; menos frecuente con oropimente y rejalgar
- Sb asociado con Hg: con cinabrio
- Sb asociado con W: sobre todo como scheelita
- Sb asociado con Cu: con sulfoantimoniuros del tipo cobres grises, bournonita, famatinita y calcoestibina, junto con calcopirita

MINERALES DE Sb		
Sulfuros	Estibina	Sb_2S_3
	Bertierita	Sb_2S_3FeS
Oxidos	Kermesita	Sb_2S_2O
	Valentinita	Sb_2O_3
	Senarmontita	Sb_2O_3
	Cervantita	$Sb_2O_4 \pm H_2O$
	Estibiconita	$Sb_2O_4 \pm H_2O$
Sulfoantimoniuros	Fulopita	$Pb_3Sb_8S_{15}$
	Zinkenita	$Pb_6Sb_{14}S_{27}$
	Boulangerita	$Pb_5Sb_4S_{27}$
	Semseyita	$Pb_9Sb_6S_{21}$
	Plagionita	$Pb_5Sb_8S_{17}$
	Jamesonita	$Pb_4FeSb_6S_{14}$
	Bournonita	$PbCuSbS_3$
	Gudmundita	$FeSbS$
	Ullmanita	$NiSbS$
	Willyamita	$(Ni,Co)SbS$
	Calcoestibina	$CuSbS_2$
	Famatinita	Cu_3SbS_4
	Tetraedrita	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$
Livingstonita	$HgSb_4S_8$	
Otros	Auroestibina	$AuSb_2$

Tabla 2.1. *Minerales de antimonio más comunes en la naturaleza*

En términos relativos, los yacimientos de antimonio no son muy numerosos y sólo una treintena se consideran de importancia a escala global (Fig. 2.1.). Estos son (Perichaud, 1980):

- De más de 100.000 T de Sb: Hsi Kuan Shan (China); Murchinson Range (República Sudafricana); Chang Shing Ling, Pan Shi y Ho Chi (China); Kadamdjai (URSS); San José (Méjico) y Chilcobija (Bolivia).

- De 40.000 a 100.000 T de Sb: Caracota (Bolivia); Yellow Pine (USA); La Lucette, Brioude-Massiac (Francia); Dubrava (Checoslovaquia); Soyatal (Méjico).

- De 20.000 a 40.000 T de Sb: Bujanovac, Krupanj (Yugoslavia); Los Tejocotes, El Antimonio (Méjico); Turhal, Yenice-Sagir (Turquía); Aïn-Kerma, Hammam M'Bayls (Argelia); Marruecos Central; Costerfield (Australia), Espíritu Santo (Bolivia); Tafone (Italia); Lake George, Sullivan (Canadá); Ichinokawa (Japón).

2.2. Distribución mundial de los yacimientos de antimonio

Según su situación geotectónica, Perichaud (1980) distingue dos grandes grupos de yacimientos (Fig. 2.1.):

1. Yacimientos aislados en plataformas continentales antiguas. A este grupo corresponden los yacimientos del dominio sudafricano (Ej. Murchison Range), los yacimientos del escudo canadiense (Ej. Lake George) y los yacimientos australianos (Ej. Costerfield).

2. Yacimientos más o menos relacionados con cadenas orogénicas alpinas. Son los yacimientos más numerosos y según la naturaleza de la roca encajante se dividen en tres grupos:

A.- Yacimientos en núcleos antiguos marginales con respecto a las cadenas alpinas. Son en realidad términos de transición con respecto a los yacimientos situados en escudos continentales antiguos. Están encajados en materiales paleozoicos o proterozoicos, pertenecientes a un zócalo cratonizado no afectado prácticamente por la orogenia alpina. Se trata de yacimientos filonianos o estratiformes, esencialmente hercínicos, aunque puede haber removilizaciones o nuevos aportes mesozoicos. En este grupo se encuentran los numerosos yacimientos de Hunan (China) y algunos yacimientos del dominio mediterráneo, en particular de Francia, España y Marruecos.

B.- Yacimientos situados en el zócalo de cadenas alpinas. Se trata de depósitos encajados en núcleos de materiales paleozoicos, generalmente poco metamorfizados, situados en el interior de cadenas alpinas. Las mineralizaciones pueden ser hercínicas o terciarias. A este grupo corresponden los yacimientos bolivianos, y algunos yacimientos checoslovacos y yugoslavos.

C.- Yacimientos encajados en cadenas alpinas. Son yacimientos recientes encajados en formaciones calcáreas jurásicas o cretácicas, en intrusiones de granitoides terciarios y asociados con rocas volcánicas. Ejemplos de este tipo son los yacimientos estratiformes mejicanos asociados a ciertos niveles calcáreos (tipo San José) o yacimientos filonianos en Estados Unidos (Ej. Yellow Pine) o la mina Senator (Turquía), relacionada con sinters silíceos volcánicos neógenos.

Los criterios de clasificación de estos yacimientos han sido diversos, desde meramente descriptivos (naturaleza de las rocas encajantes, situación geotectónica, parágenesis metálicas, entre otros) hasta genéticos (temperatura de formación, relación con rocas ígneas, etc). Entre las clasificaciones propuestas cabe destacar dos:

- Routhier (1963). Clasifica los yacimientos de antimonio en función de su relación genética con rocas ígneas. Para ello se basa en el hecho de que estos depósitos aparecen con frecuencia relacionados espacialmente con rocas plutónicas, subvolcánicas o volcánicas. No obstante, en su clasificación incluye un grupo de depósitos encajados en rocas sedimentarias sin relación visible con rocas ígneas.
- Ziserman y Serment (1976). Su clasificación es de tipo geoestructural, atendiendo a la situación de los yacimientos de antimonio en cadenas orogénicas antiguas (precámbricas y paleozoicas) ó en cadenas recientes (mesozoicas y cenozoicas). Establece además varias subdivisiones según el tipo de rocas encajantes, si bien existen numerosos depósitos que encajan en más de un tipo litológico.

CLASIFICACION DE YACIMIENTOS DE Sb (ROUTHIER, 1963)

I. Rocas sedimentarias, sin relación visible con rocas ígneas

1. Tipo filones o impregnaciones con estibina y cinabrio en formaciones esquistos-arenosas y/o carbonatadas plegadas y fracturadas. Ejemplos: Hsi-Kuang Shan (China)
Ain-Kerma (Argelia)

II. Asociados a plutones

Intraplutónicos

2. Tipo filoniano con cuarzo y estibina, a menudo auríferos. Ejemplos: Magurka y Dubrava (Checoslovaquia)
Bujanovac (Yugoslavia)

Periplutónicos

3. Tipo filoniano con estibina y generalmente pirita, arsenopirita (a menudo aurífera) en relación espacial con microgranitos. Entre ellos el *Tipo Hercínico* es el más característico (meso a epitermal). Ejemplos: Macizos Central y Armoricano (Francia)
Marruecos Central

4. Tipo filoniano BPGC (\pm completo) y sulfosales con estibina a veces predominante. Ejemplos: Coeur d'Alene (USA)
Andes orientales (Bolivia)

III. En relación con rocas volcánicas o subvolcánicas

5. Tipo filoniano con estibina, a veces aurífera, y sulfuros, con frecuentes reemplazamientos en los bordes. En facies de esquistos verdes. Origen volcánico. Ejemplo: Cam Lode y Petrol Lode (Zimbawe)

6. Tipo filoniano con Au y Ag, con sulfosales y algunas veces con estibina en lavas, tobas y formaciones sedimentarias asociadas. *Tipo de cadena reciente*, telescopado. Ejemplos: Casapalca (Perú)
Méjico

IV. En relación espacial con serpentinitas u otras rocas ultrabásicas y básicas

7. Tipo filoniano y en masas irregulares, con estibina, sulfuros, arsenopirita aurífera y carbonatos (calcita). Ejemplo: Murchison Range (República Sudafricana)

Tabla 2.2. Resumen de la clasificación de yacimientos de Sb de Routhier (1963). Incluye ejemplos de yacimientos donde se obtiene Sb, ya sea como producto principal o como subproducto. Ej. Coeur d'Alene (yacimiento de Ag-Pb-Zn).

CLASIFICACION DE YACIMIENTOS DE Sb (ZISERMAN Y SERMENT, 1976)

A. Yacimientos en cadenas recientes mesozoicas o cenozoicas

Encajados en rocas mesozoicas o cenozoicas o en antiguos núcleos reactivados por orogenias recientes

A1-A2. Encajados en pizarras y esquistos y/o en areniscas y rocas similares

- Yacimiento tipo:* - Distrito de Potosí-Tupiza (Bolivia)
Otros ejemplos: - El Antimonio (Méjico)
- Turhal, Yeni Gumüs, Dudas (Turquía)

A3. Encajados en rocas carbonatadas

- Yacimiento tipo:* - Distrito San Luis de Potosí (Méjico)
Otros ejemplos: - San José, Los Tejocotes, Soyatal (Méjico)
- Aïn Kerma, Hamman N'Bayls, Dj Debar (Argelia)
- Tafone (Italia)

A4. Encajados en granitos

- Yacimiento tipo:* - Yellow Pine (USA)
Otros ejemplos: - Bujanovac, Tanda (con Mo), Cemernica (Yugoslavia)
- Dubrava (Cárpatos)

A5. Encajados en rocas volcánicas ácidas e intermedias

- Yacimiento tipo:* - Lojane (Yugoslavia)
Otros ejemplos: - Yenice Sagir (Turquía)
Transiciones con otros tipos:
- Los Tejocotes (Méjico) Tipo A3-A5
- Krupanj (Yugoslavia) Tipo A3-A5
- Bujanovac (Yugoslavia) Tipo A4-A5

A6-C6. Encajados en rocas básicas y ultrabásicas

- Ejemplo:* - Turhal (Turquía)

B. Yacimientos situados en orógenos antiguos paleozoicos o precámbricos

B1-B2. Encajados en pizarras y esquistos y/o areniscas y rocas similares

- Yacimiento tipo:* - La Lucette (Francia)
Otros ejemplos: - Pan Chi (China)
- Nikitovka (Ucrania)
- Costerfield (Australia)
- Marruecos Central

B3. Encajados en rocas carbonatadas

- Yacimiento tipo:* - Kadamdjai (Fergana, URSS)
Otros ejemplos: - Murchison Range (Rep. Sudafricana)
- Villarbacú (España)

B5. Encajados en rocas volcánicas ácidas e intermedias

- Yacimiento tipo:* - Broken Hill (Australia)

C. Yacimientos situados en coberteras plegadas de orógenos antiguos

C1-C2. Encajados en pizarras y esquistos y/o areniscas y rocas similares

- Yacimiento tipo:* - Hsi Kuan Shan (China)
Otros ejemplos: - Distrito de Hunan (China)
- Murchison Range, parte (Rep. Sudafricana)
- Macizo Central francés, parte
- Bretaña (Francia)

C3. Encajados en rocas carbonatadas

- Yacimiento tipo:* - Murchison Range (Rep. Sudafricana)
Otros ejemplos: - Ho Chi (China)
-

Tabla 2.3. Resumen de la clasificación de yacimientos de Sb de Ziserman y Serment (1976).

Las líneas generales de estas dos clasificaciones se recogen en las tablas 2.2. y 2.3. respectivamente. En ellas se incluyen ejemplos de los yacimientos más importantes de cada tipo definido.

2.3. Yacimientos de antimonio en el Macizo Hercínico Europeo

La cadena hercínica europea (Fig. 2.2.) se extiende desde la Península Ibérica hasta el Macizo de Bohemia en Checoslovaquia, pasando por Cornwall (SW de Gran Bretaña), los Macizos Armoricano y Central (Francia), los Vosgos y la Selva Negra (Alemania). Se caracteriza por afloramientos de rocas metamórficas de baja presión y grado variable, intruídas por numerosos plutones tardihercínicos.

En la mayoría de los casos, los yacimientos de antimonio están localizados en zonas de orogénesis, y ocasionalmente, dentro de zonas de cizalla, reflejando un importante control estructural (Mossman et al., 1991). En el caso de los yacimientos estratiformes, suelen estar relacionados con rocas volcánicas de distinta naturaleza. Por lo que se refiere a los depósitos filonianos, están generalmente asociados a fallas tardías transcurrentes ó a intrusiones félsicas que se emplazan a lo largo de suturas tardías. Están situados en el basamento precámbrico ó paleozoico. En cuanto a su paragénesis se agrupan fundamentalmente en tres tipos (Perichaud, 1980; Bril y Perichaud, 1983; Mossman et al., 1991):

- Yacimientos estratiformes de Sb-W-Hg. Son los más tempranos y están restringidos a la Península Ibérica y a los Alpes orientales.
- Yacimientos filonianos de Sb-Au-(As), con estibina masiva, situados en torno a granitos tardihercínicos.
- Yacimientos filonianos de Sb-Pb-Zn, con sulfosales predominantes, y tardíos con respecto a los anteriores.

En el macizo hercínico europeo, los principales yacimientos de antimonio se localizan en Francia y España, aunque existen depósitos menores en otros puntos. Además, en el ámbito hercínico mediterráneo, Marruecos cuenta también con un número importante de este tipo de yacimientos.

2.3.1. Francia

Los yacimientos de antimonio se concentran principalmente en dos regiones productivas: el Macizo Armoricano y el Macizo Central (Fig. 2.3.), que han constituido el 90% de la producción francesa de antimonio hasta finales de los años 70 (Perichaud, 1980). En el Macizo Armoricano las mineralizaciones no son muy numerosas, siendo las más importantes las minas de La Lucette (Mayenne) y de Rochetréjoux (Vendée). El yacimiento más significativo desde un punto de vista económico es La Lucette, con 42.000 T de Sb y 8.3 T de Au producidas a finales de los años 70, lo que representa el 34,5% de la producción total francesa de antimonio hasta esa fecha (Perichaud, 1980). Por lo que se refiere al Macizo Central, se distinguen varios distritos de antimonio, siendo el más importante el de Brioude-Massiac, y en menor medida, Cévennes, Limousin, Pontgibaud, etc.

En general se trata de pequeños filones discontinuos encajados en su mayoría en series metamórficas epizonales o catazonales paleozoicas y en menor medida en granitos y series vulcanosedimentarias (Serment, 1978; Fouquet, 1980; Perichaud, 1980; Bril y Perichaud, 1986; Boiron, 1987). Estos depósitos se encuentran en las proximidades de importantes zonas de cizalla extensionales tardihercínicas (Fig. 2.3.).

En cuanto a su mineralogía cabe destacar dos tipos de yacimientos: aquellos de antimonio solo, con estibina como mineral principal, y aquellos en los que las sulfosales son predominantes.

Al primer grupo pertenecen la mayoría de los yacimientos importantes, que además suelen ser auríferos. En estos depósitos se observa en general un episodio

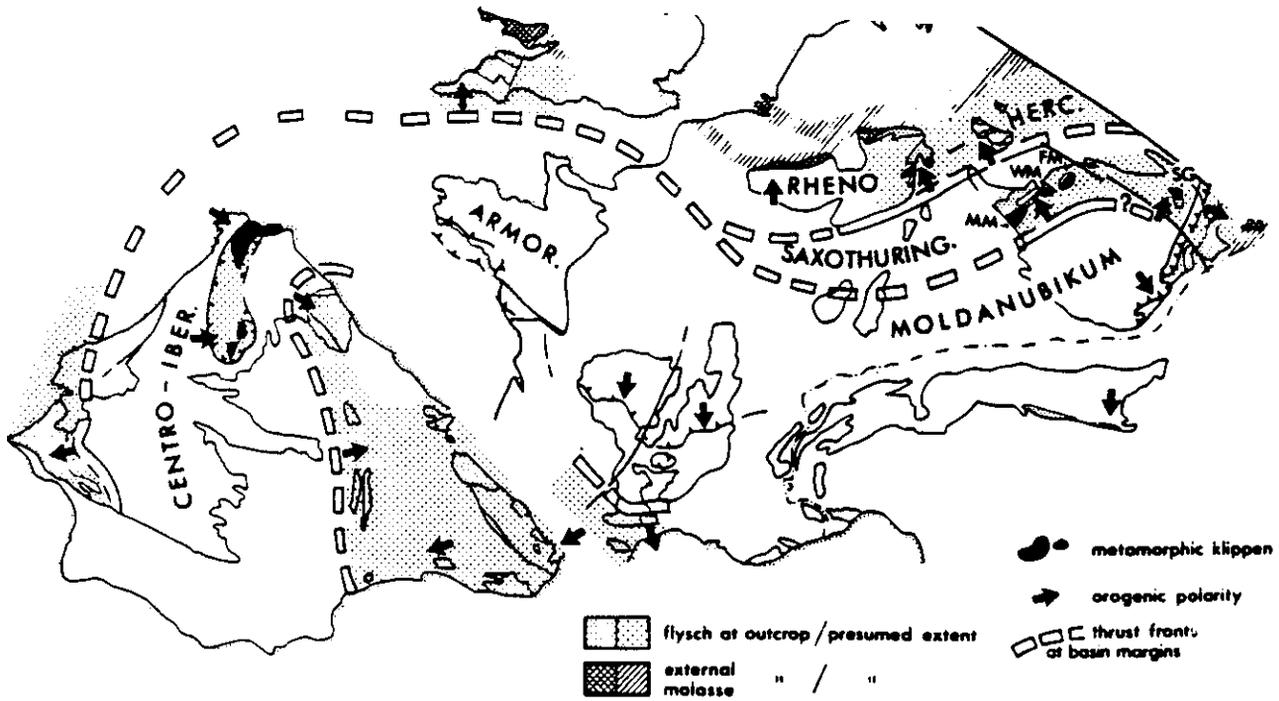


Fig. 2.2. Esquema tectónico del cinturón hercínico de Europa Occidental (Francke, 1985).

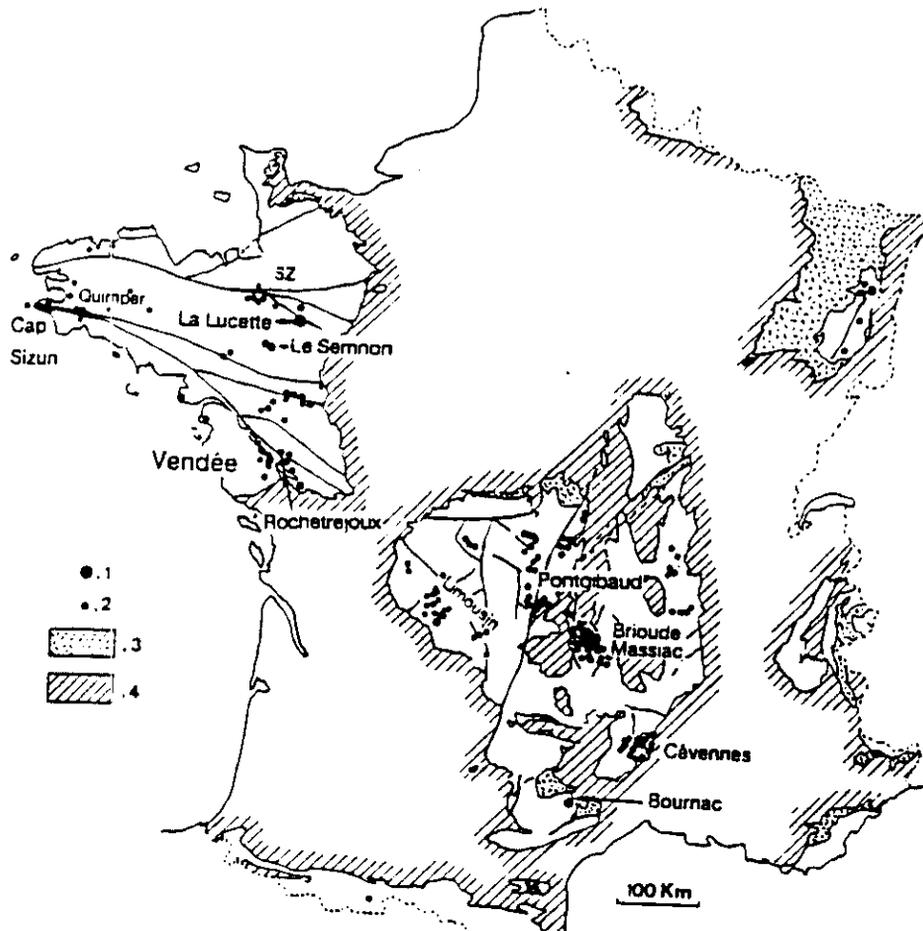


Fig. 2.3. Depósitos de antimonio en el basamento Paleozoico francés.

temprano de mineralización, de As-Fe (arsenopirita y pirita), seguido por episodios intermedios con sulfuros y/o sulfosales de Pb, Cu y Zn (Tabla 2.4.). La estibina precipita de forma masiva sólo en el último episodio hidrotermal (Munoz et al., 1992). Los datos de inclusiones fluidas indican la existencia de fluidos acuoso-carbónicos en el estadio hidrotermal inicial, pasando a fluidos acuosos en los estadios sucesivos (Tabla 2.4., Munoz et al., 1992, a partir de datos de otros autores). El episodio de precipitación de estibina tiene lugar entre 250 y 160°C, estimándose unas condiciones máximas de presión de 0,1 Kb, lo que supone una profundidad de formación en torno a 1.000 m.

La edad de estas mineralizaciones se sitúa a finales del Carbonífero, principios del Pérmico y su formación tiene lugar en relación con la evolución tectónica extensional tardihercínica del Orógeno Varíscico francés (Munoz et al., 1992). Según estos autores, la deposición de la estibina sería sincrónica con la iniciación de las cuencas extensionales estefanienses que caracterizan el colapso del orógeno hercínico francés. Las zonas de cizalla frágil extensionales habrían actuado como vías de canalización de fluidos hidrotermales formándose venas someras de estibina masiva como consecuencia de una caída brusca en las condiciones de P y T de fluidos ricos en antimonio próximos a la superficie.

Por otra parte, los yacimientos con sulfosales predominantes tienen menor interés que los yacimientos anteriores desde un punto de vista económico. La mineralización corresponde a sulfoantimoniuros de la serie de la boulangerita y de la jamesonita, con otros minerales asociados tales como arsenopirita, pirita, esfalerita y oro (Bril y Perichaud, 1986). Este grupo de yacimientos se consideran tardíos con respecto a los anteriores y su edad se podría situar en torno al Lías (Bril y Perichaud, 1986; Marcoux y Bril, 1986; Marcoux et al., 1988). Pertenecen a este grupo algunas mineralizaciones de Pb-Sb en distritos como el de Pontgibaud (ej. filón de Borderies) o el distrito de Brioude Massiac, en el Macizo Central.

	DISTRICT	HOST-ROCKS		VEINS AGE	PARAGENESIS	MICROTHERMOMETRIC DATA	
		Nature	Age			T _h (°C)	Composition
N A S S. A R M O R I C A N	CAP SIZUN/ QUIMPER ($<100t$)	leucogranites gneisses		Stephanian [5]	St1: Fe-As St2: Zn-Pb-Cu St3: Sb [5]		H ₂ O-NaCl($<5t$) [5]
	LA LOCETTE (42,000t)	shales & sandstones	Silurian	Late Variscan [16]	St1: Fe-As-(Au) St2: Cu-Zn St3: Sb-(Au)[15]		
	LE SZENON (500t)	shales & diabase		Late Variscan [4]	St1: Fe-As St2: Fe-Sb St3: Sb [4]		
	ROCHETTEJOUX (16,500t)	epimetamorphic clastics & volcanites	Brioverian	Stephanian/ Autunian [8]	St1: Fe-As-Co St2: Zn-Pb-Cu St3: Sb [8]		
N A S S. I P F C E N T R A L	BRIOUDE-MASSIAC (39,000t)	gneisses		Late Variscan [9,13]	St1: Fe-As St2: Zn-Fe-Sb St3: Sb [13,3]	St1: 300-400 St3: 200-240	H ₂ O-CO ₂ -NaCl(1-5t) H ₂ O-NaCl(0-3t) [2]
	PONTGIBAUD ($<2000t$)	micaschists	Cambro- ordovician	-299 \pm 8 MY [7] -297 \pm 9 MY [7] -313 \pm 5 MY [9]	St1: Fe-As St2: Zn-Pb-Cu St3: Sb [9]	St1: 280-340 St3: 170-260	H ₂ O-CO ₂ -NaCl($<5t$) H ₂ O-NaCl($<5t$) [9]
	LIMOUSIN (2000t)	gneisses		Late Variscan [12]	St1: Fe-As St2: Sb [13]	St2: 150-200	H ₂ O-NaCl($<5t$) [1]
	CEVENNES (4000t)	epimetamorphic clastics	Cambro- ordovician	Westphalian [14]	St1: Fe-As St2: Zn St3: Sb [14]		
	MONTAGNE NOIRE (Bournac:600t)	epimetamorphic clastics & granites	Cambrian	Late Variscan [12] -299 \pm 12 MY [6]	St1: Fe-As St2: Zn St3: Pb-Cu-Sb St4: Sb [10]	St1: 280-380 St4: 190-240	H ₂ O-CO ₂ -NaCl(6t) H ₂ O-NaCl(6t) [11]

Tabla 2.4. Resumen de datos geológicos, mineralógicos y microtermométricos de depósitos de estibina masiva en los Macizos Armoricano y Central (Francia). En Munoz et al. (1992), a partir de datos de diversos autores.

2.3.2. Península Ibérica

La mayoría de los depósitos de antimonio de la Península Ibérica están localizados en el Macizo Hespérico y especialmente en la Zona Centro Ibérica (Fig. 2.4). También existen algunos pequeños indicios de antimonio en núcleos hercínicos del orógeno Alpino (Cordillera Ibérica y Pirineos) y en la cobertera discordante. La mina San Antonio (Albuquerque, Badajoz), situada en la Zona Centro Ibérica, constituye la mineralización de antimonio más importante de la Península desde un punto de vista económico y estuvo en explotación hasta finales de los años 80.

La metalogenia de los yacimientos de antimonio en la Península Ibérica ha sido estudiada por Gumiel (1983) y Gumiel y Arribas (1987). En base a su morfología, estos autores distinguen tres tipos de depósitos:

A) **Venas o filones** de pequeña extensión, generalmente con morfologías lenticulares donde la estibina aparece formando bolsadas. Aunque no existe control litológico, estas venas aparecen frecuentemente localizadas en rocas Precámbricas, sobre todo en Extremadura y en el Valle de Alcuía. Son el grupo más abundante de depósitos y a él pertenecen las mineralizaciones de **Mari Rosa, Portoviejo y El Juncalón** estudiadas en este trabajo (indicios 25, 26 y 34 respectivamente en la figura 2.4.).

B) **Depósitos estratoligados**, que aparecen en pizarras calcáreas o arenosas y en cuarcitas, con intercalaciones de rocas volcánicas. Los cuerpos mineralizados son estratiformes, aunque en ocasiones pueden aparecer como venas debido a la removilización a favor de fracturas. Este tipo de mineralizaciones se encuentran fundamentalmente en la Zona Centro Ibérica, encajando en su mayoría en materiales del Ordovícico Inferior (indicios de Sierra Morena) y en menor medida en el Silúrico (mina La Balanzona) y en el Devónico (mina San Antonio). El depósito de Villarbacú, en rocas calcáreas del Ordovícico de la Zona Astur-Occidental Leonesa, y otros pequeños indicios de la Zona Cantábrica también pertenecen a este grupo.

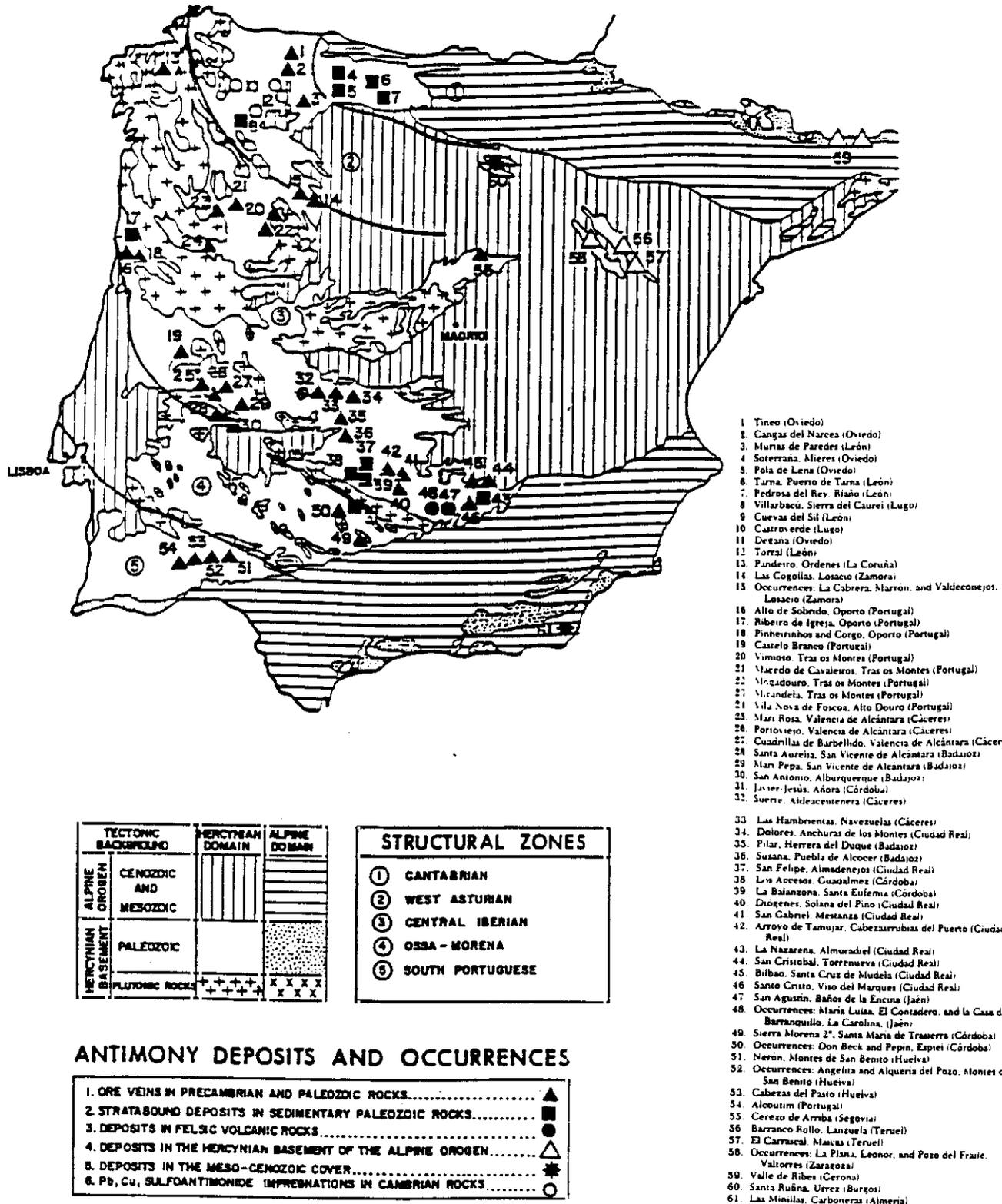


Fig. 2.4. Depósitos e indicios de antimonio en la Península Ibérica (Gumiel y Arribas, 1987).

C) **Depósitos de antimonio en rocas subvolcánicas y volcánicas.** En el primer caso se trata de diques ácidos que atraviesan materiales carboníferos y que corresponden a un magmatismo hipoabisal tardihercínico. La mineralización se encuentra tanto en los diques, rellenando grietas y fisuras, como impregnaciones en las rocas encajantes. Los ejemplos más importantes de este tipo se sitúan en el distrito de Pb de La Carolina (Jaén) y están localizados diques riódacíticos encajados en esquistos y grauvacas de edad Carbonífero Inferior (Culm). Otro ejemplo representativo de este tipo de mineralizaciones son los indicios de As-Sb-Au de Burón (valle de Riaño), en pórfidos dioríticos y cuarzo-dioríticos que atraviesan materiales Westfalienses (Paniagua et al., 1987). Por último, si bien se encuentra fuera del Macizo Hespérico, cabe citar en este grupo el indicio de Las Minillas en Almería, como ejemplo de mineralización en rocas volcánicas. Se trata de una mineralización, probablemente filoniana (Pineda, 1984), de estibina y barita encajada en andesitas cenozoicas. Esta constituye el único indicio de antimonio en la Península Ibérica situado en materiales terciarios y está relacionado con el vulcanismo mioceno del SE español.

El control estructural de estos depósitos es bastante importante, predominando las direcciones E-W en el conjunto del Macizo Hespérico, y sobre todo en las zonas externas de este orógeno. En la Zona Centro Ibérica se mantiene esta dirección en los márgenes (NW de Portugal y Sierra Morena) pero en las áreas centrales (Extremadura y Valle de Alcuía) las orientaciones más frecuentes corresponden a direcciones NE-SW (N30°E) y en menor medida, E-W y NNW-SSE.

Las asociaciones minerales presentes en la Península Ibérica son fundamentalmente de tres tipos:

1) Sb-(Au), con estibina como mineral principal

Es el tipo de mineralización más abundante. Aparece en depósitos filonianos en materiales Precámbricos y Paleozoicos y en rocas subvolcánicas tardihercínicas y volcánicas miocenas. La ganga está constituida fundamentalmente por cuarzo y, en ocasiones, por carbonatos. La estibina puede estar acompañada por cantidades menores de otros sulfuros tales como arsenopirita, pirita, bertierita, esfalerita,

calcopirita y tetraedrita. Todos ellos son anteriores a la estibina, distinguiéndose en general un episodio temprano de arsenopirita-pirita, seguido en ocasiones por otro de sulfuros de Cu y Zn. Por último se produce la precipitación masiva de estibina que constituye, por tanto, un mineral tardío en la paragénesis. En este sentido, las mineralizaciones de antimonio de la Península Ibérica son similares a las existentes en los Macizos Armoricano y Central en Francia (Munoz et al., 1992). En algunas ocasiones, estos depósitos de antimonio son auríferos, observándose que las mineralizaciones más ricas en oro se encuentran en el borde NW de la Zona Centro Ibérica, en el distrito Dúrico-Beirao, Portugal (Couto et al., 1990), aunque existen buenos valores en las mineralizaciones extremeñas de Mari Rosa, Portoviejo y Pilar (Gumiel y Arribas, 1987).

Este tipo incluye varios de los grupos paragéneticos establecidos por Gumiel (1983) y Gumiel y Arribas (1987) y que son: cuarzo-estibina, cuarzo-estibina-oro, carbonatos-cuarzo-estibina-esfalerita-oro, cuarzo-estibina-esfalerita y cuarzo-estibina-cobre.

2) *Sb-W-Hg, con estibina y scheelita ó cinabrio*

Este tipo de asociación está representada a nivel mundial tanto por la paragénesis estibina- scheelita-cinabrio, como por los pares estibina-scheelita o estibina-cinabrio y es típica de yacimientos estratoligados del Paleozoico inferior (Maucher, 1976). En la Península Ibérica esta paragénesis se encuentra en depósitos estratoligados en series paleozoicas. La asociación estibina-scheelita es característica de las mineralizaciones encajantes en materiales del Devónico, siendo el principal ejemplo la mina San Antonio. Por lo que se refiere a la asociación estibina-cinabrio, sólo se ha encontrado en la zona Cantábrica, en indicios localizados en materiales carboníferos. Por último, los depósitos estratoligados del Ordovícico del área de Sierra Morena, con estibina sola, también se consideran pertenecientes a esta asociación, constituyendo el caso paragenético más simple de estibina sin cinabrio ni scheelita.

3) Sb-Pb-(Cu), con sulfosales predominantes

Este tipo de asociación es minoritaria en la Península Ibérica y aparece en impregnaciones de calizas cámbricas en la Zona Astur-Occidental Leonesa, en algunos indicios de la Cordillera Ibérica y en la mina de Santa Rufina, situada en la cobertera carbonífera discordante de la Sierra de la Demanda. La mineralogía está constituida principalmente por sulfoantimoniuros de Cu y Pb como tetraedrita, bournonita y boulangerita, pudiendo ir acompañados por otros sulfuros como calcopirita, galena, esfalerita, pirita y, localmente, cantidades menores de cinabrio o estibina. Excepto en el caso de las impregnaciones de la Zona Astur-Occidental Leonesa, los minerales de la ganga suelen ser cuarzo y baritina.

Dentro de este grupo se podría considerar como un caso particular aquellas mineralizaciones filonianas de Pb-Ag, con galena como mineral principal, acompañada por minerales de antimonio, generalmente sulfosales. En esta categoría se encuentran la mina Diógenes (Ciudad Real, España) y la mineralización de Ribeiro da Castanheira (distrito Dúrico-Beirao, Portugal; Couto et al, 1990). En ambos casos la mineralización principal está constituida por galena, además de esfalerita en el ejemplo portugués, acompañadas por sulfoantimoniuros tipo bournonita, boulangerita, semseyita, tetraedrita, etc. En el caso de la mina Diógenes, existe además una fase tardía de estibina minoritaria.

Respecto al origen de las mineralizaciones de antimonio en la Península Ibérica Gumiel (1983) y Gumiel y Arribas (1987) consideran que en su conjunto pueden ser explicadas en relación con procesos magmáticos directos o indirectos.

Las mineralizaciones estratoligadas de tipo Sb-W-Hg son singenéticas y están relacionadas con el **vulcanismo preorogénico** que tuvo lugar en todo el Macizo Hespérico durante el Paleozoico inferior y medio, especialmente en el Silúrico, Devónico y Carbonífero Inferior. Según Maucher (1976), los depósitos estratoligados de Sb-W-Hg son característicos de series vulcano-sedimentarias metamorfizadas y tienen su máximo desarrollo en el Paleozoico Inferior.

El resto de mineralizaciones de antimonio de la Península están en su mayoría relacionadas espacialmente con **rocas intrusivas tardihercínicas**. En muchos casos muestran una distribución zonal en la que los depósitos de estibina aparecen en la aureola externa, lejos de los granitos a los que se asocian. Ejemplos de esta zonalidad son los depósitos de **Mari Rosa, Portoviejo**, Cuadrillas de Barbellido, Santa Aurelia y Mari Pepa respecto al batolito de Albuquerque (Fig.2.4., ver también Fig. 4.2. en el capítulo 4) (Gumiel et al., 1976; Gumiel, 1983; Gumiel y Arribas, 1987) y los de Alto do Sobrido, Ribeiro da Igreja, Pinheirinhos y Corgo (distrito Dúrico-Beirao, Portugal) respecto al granito Entre-os-Rífos (Portugal et al., 1971; Couto et al., 1990) (Fig. 2.5.). En otros caso la asociación espacial con granitos no es tan evidente, si bien deben estar relacionados con cuerpos intrusivos no aflorantes y tardíos. La mineralización de **El Juncalón** (Ciudad Real), entre otras, se encuentra probablemente en esta situación. Estos depósitos de antimonio constituyen mineralizaciones filonianas mesotermales de estibina o estibina-oro y se forman durante un corto periodo a finales del Carbonífero. El papel de los granitos en el proceso puede consistir bien en la introducción de las soluciones s.s. (magmatismo directo) o pueden haber simplemente removilizado depósitos antiguos estratoligados del Paleozoico inferior y medio (magmatismo indirecto).

Por lo que se refiere a los filones de Pb-Ag con sulfosales de antimonio, estos se consideran como representativos de un episodio metalogénico posterior a las mineralizaciones de Sb-(Au) (Couto et al., 1990), por comparación con otros distritos del Macizo Central (Brioude Massiac, Bril, 1983; Les Borderies, Marcoux et al., 1988; entre otros). La presencia de antimonio en estos depósitos en forma de sulfosales localmente abundantes representa la contaminación en profundidad de los fluidos con Pb por los depósitos de antimonio preexistentes (Bril y Perichaud, 1983). Por semejanza con el Macizo Central francés, la edad de estas mineralizaciones se podría considerar liásica (Marcoux y Bril, 1986; Marcoux et al., 1988).

Por último, las mineralizaciones encajadas en materiales subvolcánicos carboníferos y volcánicos cenozoicos habrían sido originadas respectivamente por el **magmatismo tardihercínico y mioceno** con el que están espacialmente relacionadas.

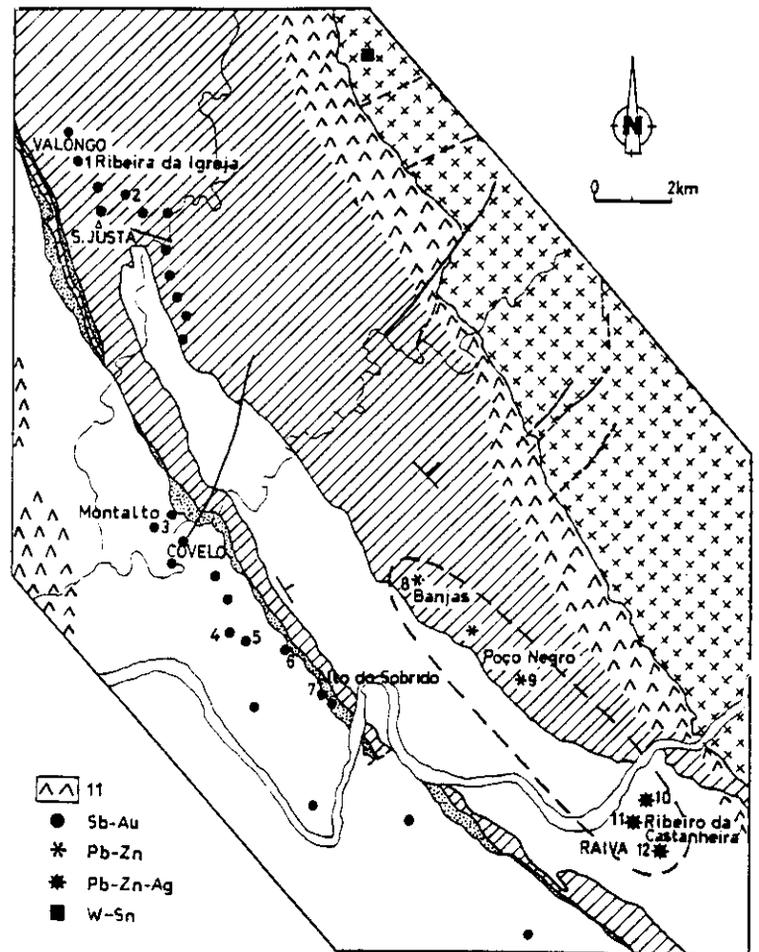
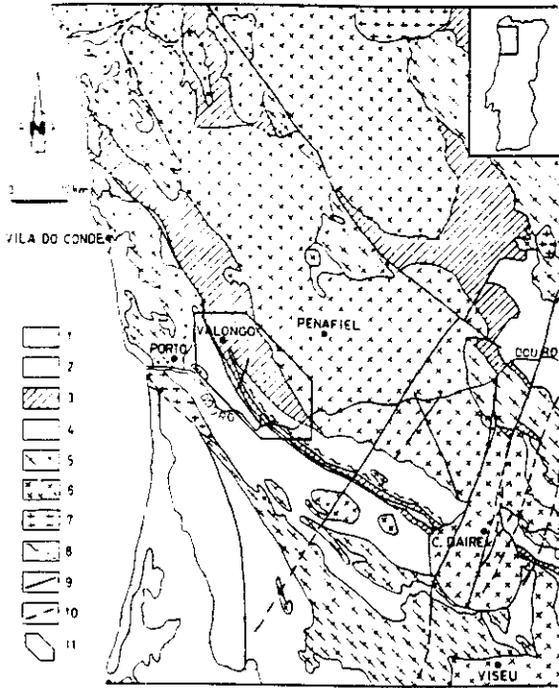


Fig. 2.5. Distrito antimonífero de Dúrcio-Beirao (Portugal). Depósitos situados en torno al granito de Entro-os Rios: 1. Ribeiro da Igreja; 2. Vale do Inferno; 3. Montalto; 4. Pinheirinhos; 5. Tapada; 6. Ribeiro da Serra; 7. Alto do Sobrido. (Couto et al., 1990).

2.3.3. Otros depósitos

Por lo que se refiere a Europa, otras mineralizaciones significativas desde un punto de vista económico se encuentran en núcleos hercínicos en Cerdeña, Alpes orientales y Turquía. Se trata de depósitos estratoligados de Sb-W-Hg en materiales silúricos (Holl y Maucher, 1976). La estibina es siempre el mineral principal, junto con scheelita y sulfuros subordinados. Las rocas encajantes corresponden a esquistos grafiticos, con niveles metavolcánicos intercalados. La mineralización de estibina está como finas laminaciones o en fisuras y venas, por removilización de los niveles estratificados. Están relacionadas con un vulcanismo bimodal desarrollado durante el Paleozoico inferior. Junto con las mineralizaciones españolas, forman parte de una importante provincia metalogénica mediterránea de mineralizaciones estratoligadas de Sb-W-Hg (Maucher, 1976).

Por otra parte, en el Macizo de Bohemia, en el límite entre la Zona Moldanúbica y la Saxo-Turíngica (Fig. 2.2.), se encuentran mineralizaciones de antimonio y de Au-Sb-As, con sulfosales de Pb en proporciones variables (Dill, 1988). Son mineralizaciones asociadas a planos de cabalgamiento, desarrolladas durante el Carbonífero Inferior. Las condiciones de formación, según resultados preliminares de inclusiones fluidas, serían entre 300-400°C y a partir de fluidos hipersalinos (20% eq.NaCl).

También se han reconocido algunas mineralizaciones de antimonio en el borde noroccidental del Orógeno hercínico europeo (Fig. 2.6.). En el S de Irlanda existen una serie de depósitos filonianos con tetraedrita, sulfuros y cantidades menores de molibdenita (Evans, 1976). Estos filones encajan en materiales devónicos y están espacialmente relacionados con granitos tardihercínicos. En el SW de Inglaterra se encuentran también pequeñas venas con sulfoantimoniuros y oro nativo atravesando una serie devónica vulcano-sedimentaria (Stanley et al., 1989).

Por último, Marruecos Central, situado en el ámbito hercínico mediterráneo, constituye otra área importante con abundantes yacimientos de antimonio (Fig 2.7.).

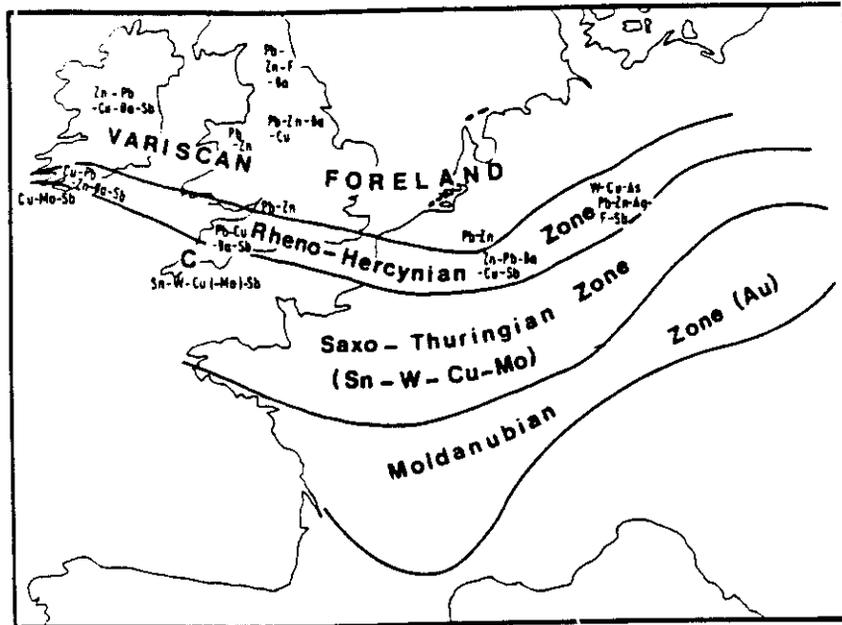


Fig. 2.6. Situación de mineralizaciones de antimonio en el S de Irlanda y SW de Inglaterra y su posición en la provincia metalogénica Varíscica. En Evans (1976).

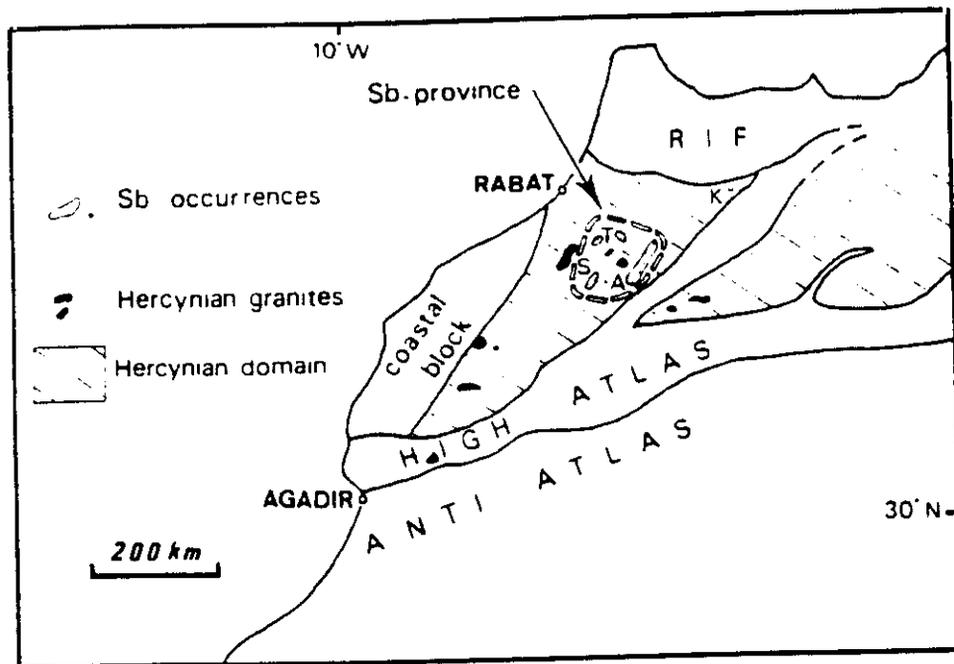


Fig. 2.7. Esquema de situación de mineralizaciones de antimonio en Marruecos Central (en Mossman et al., 1991). Las principales áreas son las formaciones paleozoicas de Azarar (A), Tafoudeit (T) y Samala (S). Otros indicios menores se encuentran en el macizo de Tazzeke (K).

Los yacimientos antimoníferos más importantes se sitúan en formaciones paleozoicas asociados con microgranitos hercínicos en la zona norte de Marruecos Central (Mossman et al., 1991). En particular, la Formación Azarar contiene más de 60 indicios de antimonio. En este distrito se desarrolla una mineralización de estibina que es tardía con respecto a episodios de mineralización previos constituidos por una asociación hipotermal de wolframita-scheelita-arsenopirita y otra mesotermal de Pb-Zn. Al N de esta provincia existe otro distrito de mineralizaciones de estibina y pequeños indicios de sulfoantimoniuros de Pb, también asociados a intrusiones graníticas.

2.4. Metalogenia del antimonio en el Macizo Hercínico europeo

La historia metalogénica del antimonio en el Macizo Hercínico europeo comienza en el Paleozoico inferior con la formación de los depósitos estratoligados de Sb-W-Hg desde el Ordovícico hasta el Carbonífero en toda la provincia mediterránea (España, Italia, núcleos hercínicos de los Alpes orientales y Turquía). Estos depósitos muestran un fuerte control litológico, asociándose a series vulcano-sedimentarias metamorfizadas y se desarrollan en un periodo de tiempo bien definido. En la mayoría de los casos muestran ciertas características epigenéticas, lo que llevó a considerarlos inicialmente como depósitos filonianos (filones-capas) epigenéticos de origen epitermal. Sin embargo, se trata de depósitos singenéticos si bien pueden haber sufrido una removilización, fundamentalmente de Sb y Hg, durante los procesos de diagénesis y metamorfismo, lo que ha modificado las texturas primarias (Maucher, 1976). Estos yacimientos están genética, temporal y espacialmente relacionados con un vulcanismo submarino bimodal y la actividad hidrotermal asociada al mismo y son contemporáneos con las series vulcano-sedimentarias en las que encajan (Maucher, 1976; Holl y Maucher, 1976; Holl, 1977). La distribución de diferentes asociaciones minerales (cinabrio, cinabrio-estibina, estibina-scheelita ó scheelita) según los depósitos muestra la existencia de una zonalidad de Hg, W y Sb que es el reflejo de las diferentes fuentes de aporte de metales y las características específicas del magmatismo asociado, en relación con la situación geotectónica de los yacimientos (Holl, 1977).

Con posterioridad a este periodo, y ya durante la deformación hercínica, se forman localmente (ej. Macizo de Bohemia) depósitos de antimonio asociados a importantes planos de cabalgamiento. Su génesis está relacionada con la anatexia incipiente que se genera por la tectónica de mantos de corrimiento (Dill, 1988).

A finales de la Orogenia Hercínica se produce la intrusión masiva de cuerpos graníticos durante el Carbonífero Superior y principios del Pérmico (tardihercínico). En este periodo se forman los depósitos filonianos mesotermales de estibina y estibina-oro situados en su mayoría en Francia y en la Península Ibérica. Corresponden a filones con una paragénesis casi monomineral de estibina con ganga de cuarzo y se forman rápidamente en fracturas inestables, dando bolsadas irregulares de mineralización (Bril y Perichaud, 1983). En esta categoría se encuentra incluida las mineralizaciones de **Mari Rosa** y **Portoviejo**, estudiadas en este trabajo. En Francia, la generación de estos yacimientos de antimonio se ha relacionado con el colapso extensional del edificio orogénico durante la etapa tardihercínica (Munoz et al., 1992).

En muchos casos, estos depósitos se sitúan alrededor de granitos tardihercínicos (Westfalienses en el Macizo Central, Francia, Perichaud, 1980; Estefano-Pérmicos en el límite SW de la Zona Centro-Ibérica en España, Roberts et al., 1991) y forman parte de una clara y definida zonación peribatolítica. La zonalidad viene marcada generalmente por mineralizaciones de Sn-W intrabatolíticas o próximas al batolito, y en aureolas concéntricas una zona de Au, una de Pb-Zn y la más externa, a varios km de la intrusión, de Sb.

La relación espacial observada entre mineralizaciones de antimonio y granitos puede implicar además una relación genética. En este sentido cabe considerar que los cuerpos intrusivos son indudablemente el motor de la circulación convectiva hidrotermal que se desarrolla en torno suyo, ya que constituyen una fuente muy importante de calor. En cuanto a su papel en el origen de los metales se pueden considerar dos posibilidades:

- 1) El granito es la fuente de los metales que son expulsados del mismo en el seno de fluidos tardi-magmáticos o hidrotermales. En esta situación, el Sb ocupa la parte externa de la aureola peribatolítica debido a su gran movilidad.

2) La circulación hidrotermal inducida por la intrusión, ya sea de fluidos de origen magmático como de otra procedencia, produce la removilización selectiva de elementos previamente concentrados en las rocas circundantes, y que constituyen un fondo geoquímico anómalo. Esta hipótesis ha sido propuesta para distintos yacimientos del Macizo Armoricano y Central francés (Bril y Perichaud, 1983; Marcoux et al., 1988). En España la concentración preexistente de antimonio podría estar formada por los depósitos de Sb-Hg-W estratoligados del Paleozoico inferior y medio.

En cualquiera de los dos casos, la existencia de una estrecha relación entre mineralizaciones de antimonio y granitos tardihercínicos es evidente y se pone de manifiesto en la aparición de numerosos yacimientos en situación peribatolítica.

La situación del antimonio en la parte más externa de las aureolas es debida a su gran movilidad, lo que hace que migre hacia las zonas más alejadas del foco magmático en la horizontal, pero sobre todo en la vertical (Perichaud, 1980). De aquí se deduce que las zonas más favorables para encontrar mineralizaciones de antimonio deben ser las partes apicales de las estructuras, es decir, los antiformalos. En este sentido cabe destacar el hecho de que la mayor parte de los depósitos existentes en la Zona Centro Ibérica se encuentran en núcleos precámbricos de anticlinales hercínicos. Por lo tanto, en un granito largamente aflorante sólo se observarán vestigios laterales de antimonio, mientras que el resto se habrá erosionado. Sin embargo, intrusiones más profundas no aflorantes pueden mostrar en superficie la aureola superior de mineralizaciones de antimonio. Esto puede explicar la existencia de un buen número de depósitos antimoníferos en la Península Ibérica sin relación aparente con rocas graníticas, ya que éstas se encuentran probablemente en profundidad.

Respecto a las mineralizaciones filonianas de sulfoantimoniuros, se consideran en general tardías con respecto a los filones de estibina anteriormente descritos (Perichaud, 1980; Bril y Perichaud, 1983; Couto et al., 1990). Estas mineralizaciones polimetálicas son de baja temperatura y se depositan lentamente por reaperturas y rellenos sucesivos de fracturas rígidas y duraderas, dando lugar a estructuras

bandeadas y crustificaciones (Ej. Mina Diógenes, Ciudad Real). En este caso los fluidos cargados en plomo atraviesan concentraciones previas de antimonio (filones de estibina), lo que permite la precipitación de sulfosales (Bril y Perichaud, 1983).

Probablemente en el mismo periodo tardío dentro del tardihercínico se forman las impregnaciones de rocas cámbricas por removilizaciones de antimonio. Estas últimas se producen como consecuencia del vulcanismo pérmico que se desarrolla en algunas de estas zonas (Ej. indicios en los alrededores de Ateca, Cordillera Ibérica, Gallego, 1986).

Por último, las mineralizaciones encajadas en rocas subvolcánicas tardihercínicas y en rocas volcánicas miocenas son contemporáneas con éstas y están genéticamente ligadas al mismo proceso magmático.

Capítulo 3

INCLUSIONES FLUIDAS: BASE TEORICA

- 3.1. *Introducción*
- 3.2. *Comportamiento de los fluidos con CO₂-CH₄-N₂*
 - 3.2.1. *Comportamiento microtermométrico*
 - 3.2.2. *Sistemas de un solo componente*
 - 3.2.3. *Sistemas de dos componentes*
 - CO₂-CH₄
 - CO₂-N₂
 - CH₄-N₂
 - 3.2.4. *Sistemas de tres componentes: CO₂-CH₄-N₂*
- 3.3. *Comportamiento de los fluidos con H₂O-NaCl*
- 3.4. *Comportamiento de los fluidos con H₂O-NaCl-CO₂-CH₄-N₂*
 - 3.4.1. *Región de baja temperatura: clatratos*
 - 3.4.2. *Región de alta temperatura: intervalos de inmiscibilidad*
 - H₂O-CO₂-NaCl
 - H₂O-CH₄-NaCl
 - H₂O-N₂-NaCl
 - H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl
- 3.5. *Interpretación de los datos en función de P y T: Ecuaciones de estado*
- 3.6. *Inmiscibilidad: criterios de reconocimiento*

3.1. Introducción

El estudio de inclusiones fluidas en yacimientos minerales ha contribuido significativamente a la caracterización de los fluidos mineralizadores y, por tanto, a la elaboración de modelos sobre su génesis. Los datos aportados por las inclusiones fluidas permiten la reconstrucción de las condiciones $P\bar{T}X\bar{V}$ de cristalización de los minerales huéspedes y su evolución a lo largo de la historia hidrotermal de un depósito.

Según la revisión histórica de Roedder (1984), la existencia de fluidos atrapados en las rocas se conoce desde antiguo, siendo la referencia más temprana conocida del siglo XI. Los primeros estudios analíticos datan de principios del siglo XIX, destacando de esta época los trabajos de Sorby (1858). Sin embargo, el verdadero progreso en la investigación en este campo llegó con el desarrollo de los equipos modernos de

microtermometría (Roedder, 1963; Poty et al., 1976), que permiten la observación microscópica de inclusiones fluidas durante procesos de enfriamiento y calentamiento y el registro de las temperaturas de cambios de fase. A ello se unió la aplicación de la espectroscopía Raman al análisis de inclusiones fluidas (Delhaye y Dhamelincourt, 1975; Rosasco y Roedder, 1975; Dhamelincourt, 1979) que permite determinar de forma cualitativa y cuantitativa un amplio número de compuestos sólidos, líquidos y gaseosos presentes en éstas.

El estudio de inclusiones fluidas en la caracterización de procesos geológicos se basa fundamentalmente en dos principios:

- 1) El fluido contenido en las inclusiones es una muestra representativa del fluido presente en la roca en el momento de su atrapamiento.
- 2) Las inclusiones no han sufrido cambios en su volumen y/o composición después de su atrapamiento, evolucionando como sistemas cerrados desde su formación.

Por lo tanto, las inclusiones fluidas son sistemas de composición y volumen constante (isocóricos), en las que las transiciones de fase ocurren a temperaturas que son características de ese sistema. Estas temperaturas pueden ser registradas mediante análisis microtermométricos en un rango entre -180 y $+600^{\circ}\text{C}$.

El procedimiento de trabajo en el estudio de inclusiones fluidas ha sido bien definido por diversos autores (Touret, 1987; van den Kerkhof, 1988a). Las inclusiones han experimentado una evolución isocora desde su atrapamiento, por lo que la densidad (o el volumen molar, $\bar{V} = P_{\text{mol}}/d$) es el parámetro clave para su interpretación geológica.

La primera parte del estudio está enfocada al cálculo de la densidad/volumen molar del fluido a partir de los datos obtenidos mediante microtermometría. Las medidas microtermométricas son básicamente de dos tipos: 1) temperaturas de fusión s.l. (T_f) que, en general, caracterizan la composición del fluido; y 2) temperaturas de homogenización (T_h) que son indicativas de la densidad del fluido en un sistema de

composición dada. La temperatura de homogenización total indica además la temperatura mínima de atrapamiento del fluido. Para el caso de sistemas con más de un componente, es necesario combinar los datos microtermométricos con los de microsonda Raman, con el fin de identificar las especies químicas presentes y determinar su proporción relativa. La interpretación de los parámetros obtenidos (TXV) en función de modelos de fase experimentales (ecuaciones de estado), permite la construcción de la isocora correspondiente y su extrapolación a regiones de temperatura y presión geológicas.

Las condiciones de presión y temperatura reales de atrapamiento definen un punto sobre la isocora anteriormente construida. Sin embargo, y por regla general, estos parámetros solo pueden ser determinados en combinación con otro geobarómetro o geotermómetro independientes. Un caso excepcional lo constituyen los procesos de inmiscibilidad o ebullición, donde P y T de atrapamiento coinciden con P y T de homogenización.

La mayoría de los fluidos presentes en procesos hidrotermales consisten en mezclas de proporción variable dentro del sistema C-O-H-N-sales. En inclusiones fluidas los componentes más estables suelen ser H₂O, CO₂, CH₄, N₂ y NaCl, y para su interpretación es necesario conocer el comportamiento físico-químico de estos sistemas. Por ello, a continuación se expone un resumen de los datos experimentales de PVT y diagramas de fase que se utilizan comúnmente en la interpretación de las medidas microtermométricas en los sistemas de interés.

Dado que en sistemas multicomponentes las mezclas de H₂O-NaCl y de CO₂-CH₄-N₂ aparecen como fases inmiscibles a temperatura ambiente, pueden considerarse como subsistemas aislados, por lo que se tratarán por separado para luego indicar las características del sistema en conjunto.

3.2. Comportamiento de los fluidos con $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$

Dióxido de carbono, metano y nitrógeno constituyen, junto con el agua, los tres componentes gaseosos principales en la corteza terrestre. La caracterización de inclusiones fluidas con esta composición sólo ha sido posible tras la aplicación de la microsonda Raman a este tipo de estudios.

3.2.1. Comportamiento microtermométrico

Hasta hace poco, el conocimiento de las transiciones de fase en sistemas con $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ se ha derivado de trabajos de tipo regional donde aparecen este tipo de inclusiones (Mullis, 1979; Guilhaumou et al., 1981; Kreulen y Schuiling, 1982; Ramboz et al. 1985; entre otros) y se limita a las composiciones observadas en cada caso.

Sin embargo, recientemente van den Kerkhof (1988a y b, 1990) ha presentado una clasificación de las transiciones de fase posibles que es el resultado de observaciones realizadas tanto en inclusiones naturales como artificiales entre -160°C y $+35^\circ\text{C}$ (Tabla 3.1 y 3.2. y Fig. 3.1). En principio, esta clasificación cubre cualquier composición en el sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ y volúmenes molares entre 30 y 300 cm^3 . En función de la transición final (homogenización o sublimación, respectivamente) se distinguen dos grupos: 1) Inclusiones tipo H, cuyo número máximo de transiciones de fase es 5 (H1-H5); y 2) Inclusiones de tipo S, con un máximo de 4 transiciones de fase (S1-S4); correspondiendo cada subtipo a un determinado rango de composiciones y volúmenes molares. De esta manera, el comportamiento completo de una inclusión durante un ciclo microtermométrico puede ser definido por la transición final de fase y el número total de transiciones observadas. Los casos mas comunes en muestras geológicas son los H1, H2, H3 y H4, con homogenización como última transición de fase observada. En general, la sublimación se ve favorecida a volúmenes molares bajos y altas concentraciones de CH_4 y/o N_2 (Burrus, 1981).

	phase transition	denotation
incipient melting ¹⁾	S+V → S+L+V	Ti L
	S+L → S+L+V	Ti V
(final) melting	S+L+V → L+V	Tm
partial homogenization ²⁾	S+L+V → S+V	Ths L
	S+L+V → S+L	Ths V
homogenization / metastable	L+V → V	Th V / Thm V
	homogenization L+V → L	Th L / Thm L
sublimation ("evaporation")	S+V → V	Ts V
	("dissolution") S+L → L	Ts L
eutectic melting	S1+S2+V → S1+L+V	Te

¹⁾ in earlier works of the author Ti V was denoted as Ti L, Ti L as Ti V. The modification was suggested by E. Roedder.

²⁾ = homogenization of liquid and vapour in the presence of solid CO₂.

Tabla 3.1. *Transiciones de fase en inclusiones con CO₂-CH₄-N₂ (van den Kerkhof, 1990).*

(II-type inclusions)										
S+L	-	S+L+V	-	S+L or S+V	-	S+L+V	-	L+V	-	L or V
H1								Th	L/V	
H2						Tm		Th	L/V	
H3				Ti V		Tm		Th	L/V	
H4			Ths	Ti L/V		Tm		Th	L(V)	
H5		Ti	Ths	Ti L	(←)	Tm		Th	L	

(S-type inclusions)										
		S+L+V	-	S+L	-	S+L+V	-	S+L or S+V	-	L or V
S1								Ts		
S2						Ths L/V		Ts		
S3				Ti L		Ths L		Ts		
S4		Ths L		Ti L		Ths L		Ts		
						Metastable	L+V	-		L or V
S1 to S4								Thm	L/V	

Tabla 3.2. *Clasificación del comportamiento microtermométrico en inclusiones de CO₂-CH₄-N₂ entre -180 y + 35°C (van den Kerkhof, 1990).*

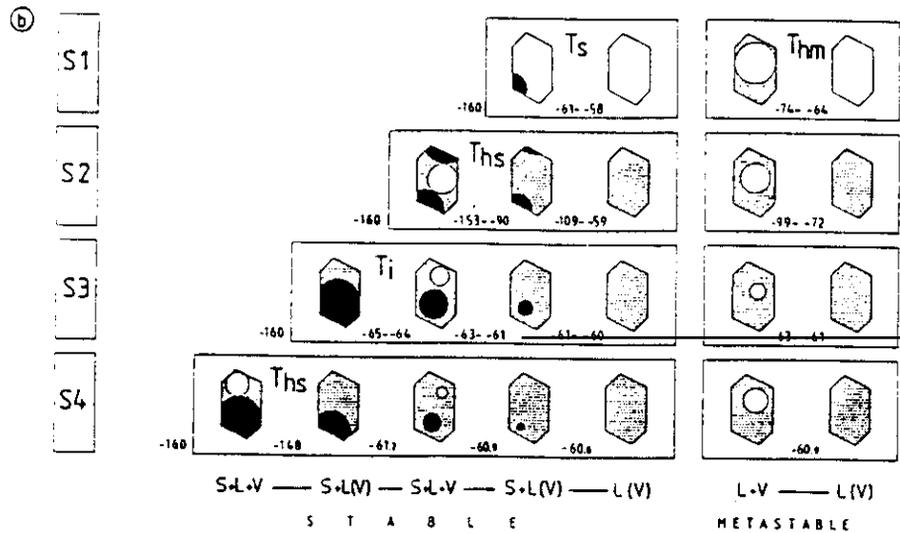
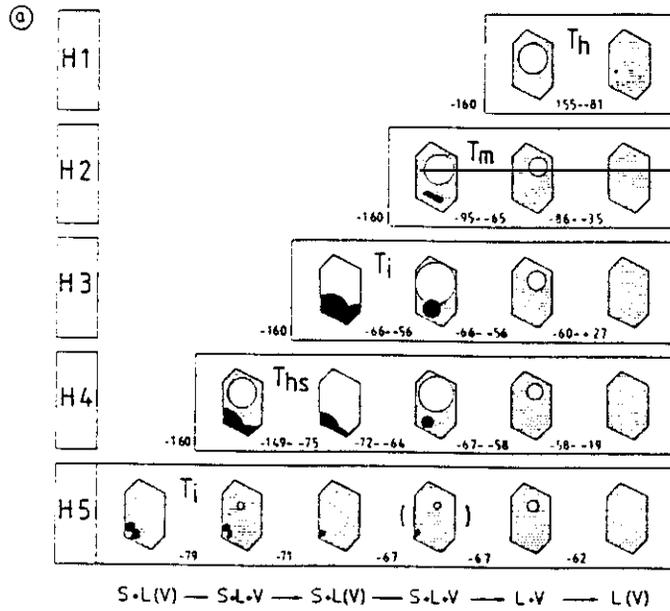


Fig. 3.1. Tipos de transiciones de fase en inclusiones de $CO_2-CH_4-N_2$ entre -160 y $+35^\circ C$ (van den Kerkhof, 1988 a y b). Negro: CO_2 sólido; punteado: fase líquida; blanco: fase vapor.

3.2.2. Sistemas de un solo componente

Los sistemas monocomponentes para CO_2 , CH_4 y N_2 se conocen relativamente bien (Swanenberg, 1980; Hollister y Burrus, 1981; Roedder, 1984). Estos sistemas puros se caracterizan por la fusión de las fases sólidas a la temperatura de su punto triple, mientras que las temperaturas de homogenización varían a lo largo de la curva de ebullición del sistema (coexistencia de L y V), dependiendo tan sólo de la densidad del fluido (Tabla 3.3.). Por tanto, la densidad puede determinarse directamente a partir de su T_h (Fig 3.2.). Los diagramas \overline{PVT} con las isocoras correspondientes a estos sistemas puros se pueden encontrar en van den Kerkhof (1988a) y están contruidos a partir de los datos disponibles en la bibliografía para un amplio rango de presión y temperatura.

	Punto triple		Punto crítico	
	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)
N_2	-210.0	0.13	-146.95	34.0
CH_4	-182.47	0.12	-82.62	45.96
CO_2	-56.57	5.18	31.06	73.8
H_2O	+0.015	6.11×10^{-3}	374.12	221.2

Tabla 3.3. *Puntos triples y puntos críticos de algunos sistemas monocomponentes. Datos de Allamagny (1976), en Mullis (1987).*

3.2.3. Sistemas de dos componentes

Estas mezclas se caracterizan por una miscibilidad total entre los dos componentes en las fases L y V e inmiscibilidad entre las fases sólidas, a excepción del sistema CH_4 - N_2 en el que CH_4 sólido y N_2 sólido son parcialmente miscibles (van den Kerkhof, 1988a). Además, los sistemas CO_2 - CH_4 y CO_2 - N_2 presentan "condensación

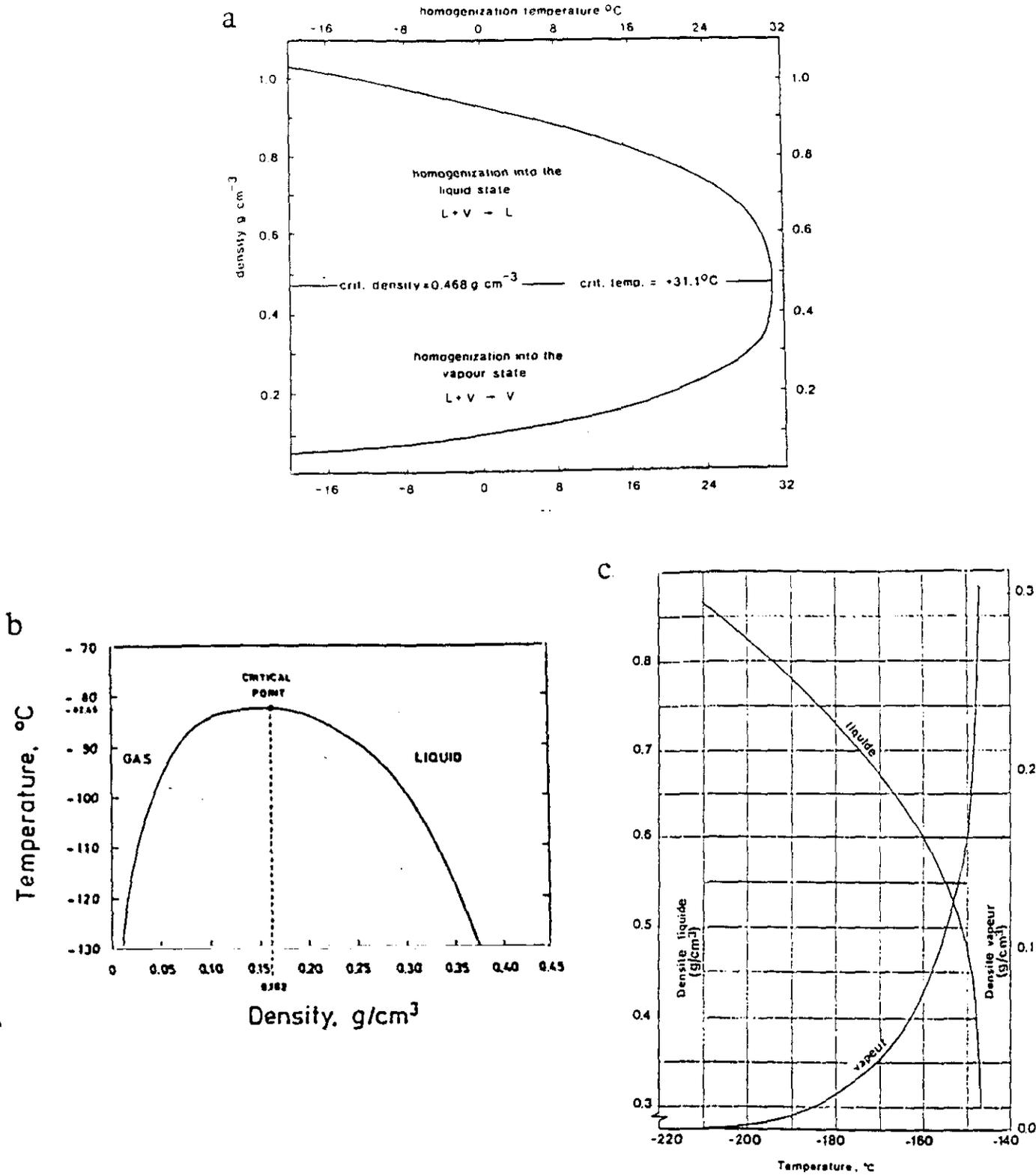


Fig. 3.2. Diagramas de cálculo de la densidad a partir de la T_h para: a) CO_2 (Valakovich y Altunin, 1968, en Shepherd et al., 1985); b) CH_4 (Zagorouchenko y Zhuravlev, 1970, en Mullis, 1987) y c) N_2 (Swanenberg, 1980).

retrógrada" que implica que en un determinado rango de T y \bar{V} , mayores T_h en fase vapor se corresponden con mayores volúmenes molares.

El sistema presenta una curva crítica y una curva triple que resultan respectivamente de la unión de los puntos críticos y triples de los dos componentes presentes en el fluido. Esto implica que: a) La T_f se sitúa entre los dos puntos triples correspondientes y depende de la composición y volumen molar de la mezcla; y b) La densidad puede ser calculada a partir de T_h si esta composición es conocida. En la mayoría de los casos, ésto es prácticamente imposible si no se combinan microtermometría y microsonda Raman.

Una descripción detallada de los diagramas PTX y \bar{V} TX, así como de las transiciones posibles en cada sistema puede encontrarse en van den Kerkhof (1988a).

Sistema CO_2 - CH_4

Las principales características de este sistema quedan reflejadas en el diagrama PTX de equilibrios de fase de van den Kerkhof (1988a) (Fig. 3.3.), análogo al propuesto previamente por Hollister y Burrus (1976) y Swanenberg (1979). La más importante es que la fusión de la fase sólida de CO_2 , situada sobre la curva de equilibrio invariante $S+L+V$ que une los dos puntos triples, se desplaza hacia temperaturas más bajas al aumentar la fracción molar de CH_4 (X_{CH_4}) en la mezcla. Por otra parte, las fases L y V coexistentes en presencia de CO_2 sólido no tienen la misma composición, sino que el CH_4 se concentra preferentemente en la fase vapor.

De acuerdo con van den Kerkhof (1988a,1990), las transiciones de fase más comunes en este sistema corresponden a los tipos H2, H3 y S2 (Fig. 3.1.). Los tipos H1, H4, H5 y S1 son poco frecuentes o raros, mientras que los comportamientos tipo S3 y S4 no se han observado en ningún caso. Un ejemplo de las asociaciones de fase posibles para el sistema CO_2 - CH_4 en una sección isocora de $\bar{V} = 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ se muestra en la figura 3.4a.

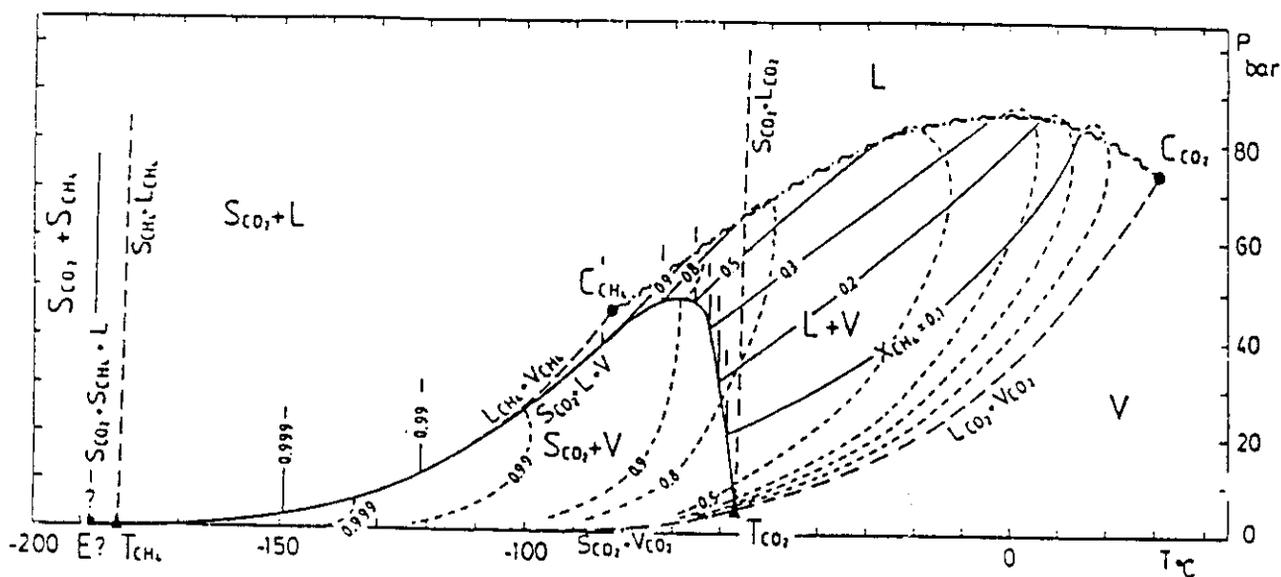


Fig. 3.3. Relaciones de fase en el sistema CO₂-CH₄ (van den Kerkhof, 1988a). T: punto triple; C: punto crítico.

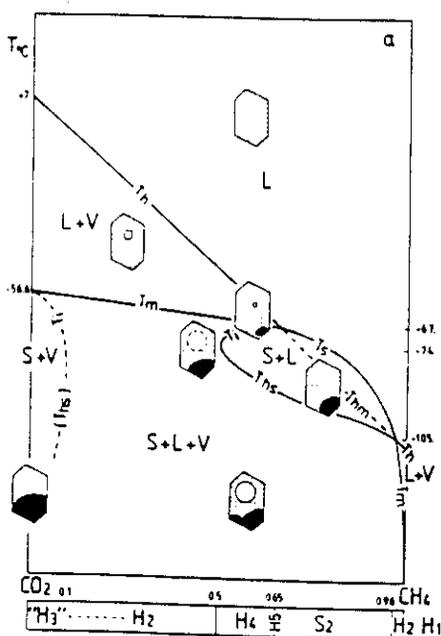


Fig. 3.4. Asociaciones de fase para $\bar{V} = 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para el sistema CO₂-CH₄ (van den Kerkhof, 1990).

Teniendo en cuenta el coeficiente de reparto de CH_4 entre L y V, se puede establecer la composición global de las inclusiones fluidas en este sistema a partir de las observaciones microtermométricas. Swanenberg (1979) propone el cálculo en función de $T_f\text{CO}_2$ y la relación volumétrica entre L y V. Sin embargo, este método está limitado a contenidos bajos de CH_4 ($X_{\text{CH}_4} \leq 0.3$) y su principal fuente de error es la determinación óptica del volumen relativo de las fases. Heyen et al. (1982) obtienen un cálculo más preciso combinando las $T_f\text{CO}_2$ y $T_h\text{CO}_2$ en un diagrama VX que cubre $T_f\text{CO}_2 > -61^\circ\text{C}$, $T_h > -20^\circ\text{C}$ y $X_{\text{CH}_4} < 0.5$ y es válido para un rango PT por debajo de 100 bars y 50°C (Fig. 3.5.). Por su parte, Herskowitz y Kisch (1984) emplean las mismas temperaturas en un diagrama aplicable a mezclas ricas en CH_4 ($X_{\text{CH}_4} > 0.5$) en las que $T_h < T_f\text{CO}_2$ (Fig. 3.6.). No obstante, Touret (1982) previene sobre el peligro de expresar la $T_f\text{CO}_2$ sólo en X_{CH_4} si no existen evidencias de la ausencia de otros componentes en la mezcla, ya que otros gases tales como N_2 , SH_2 y SO_2 , son miscibles con CO_2 y disminuyen la T_f .

El volumen molar (\bar{V}) se puede obtener también a partir de los gráficos de Heyen et al. (1982) y Herskowitz y Kisch (1984), para las condiciones ya especificadas. Otra posibilidad es el cálculo de \bar{V} a partir de T_h de acuerdo con van den Kerkhof (1988a, 1990), siempre que la composición de la inclusión sea previamente conocida (ej. mediante microsonda Raman). Los dos diagramas propuestos ($\bar{V}X$ y TX) resumen, al menos en parte, los datos de los dos trabajos anteriores y cubren todo el rango de composiciones y de T_h de la mezcla $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (Fig. 3.7.a y b). El diagrama TX resulta especialmente apropiado para calcular el volumen molar ya que permite representar conjuntamente los datos de microtermometría y de microsonda Raman.

Sistema $\text{CO}_2\text{-N}_2$

Este sistema presenta gran similitud con el sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ descrito anteriormente (Guilhaumou et al., 1981; Touret, 1982) y ha sido estudiado por Darimont (1986), Darimont y Heyen (1988) y de forma experimental por van den Kerkhof (1988a). Como en el caso anterior para el CH_4 , el N_2 se concentra

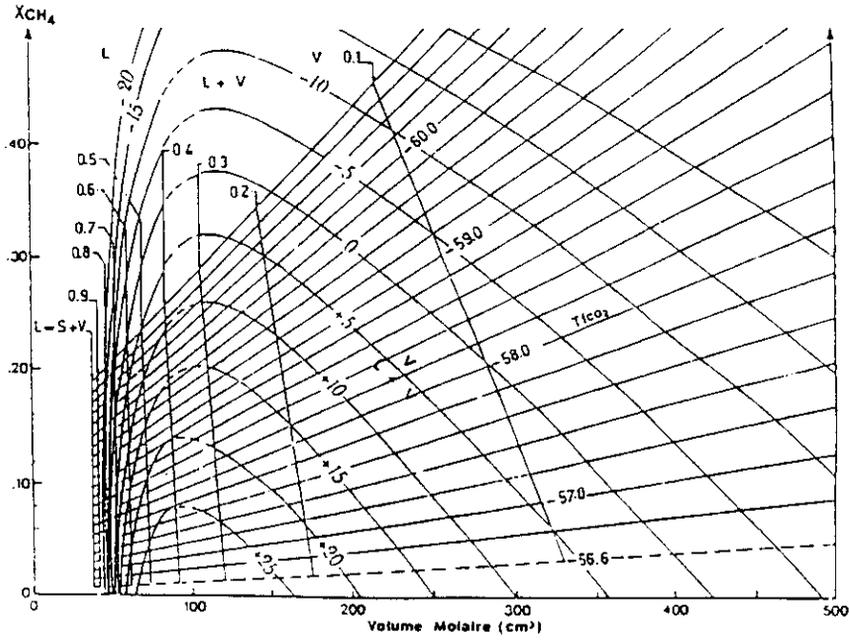


Fig. 3.5. Diagrama \bar{V} -X para mezclas CO₂-CH₄ de Heyen et al. (1982).

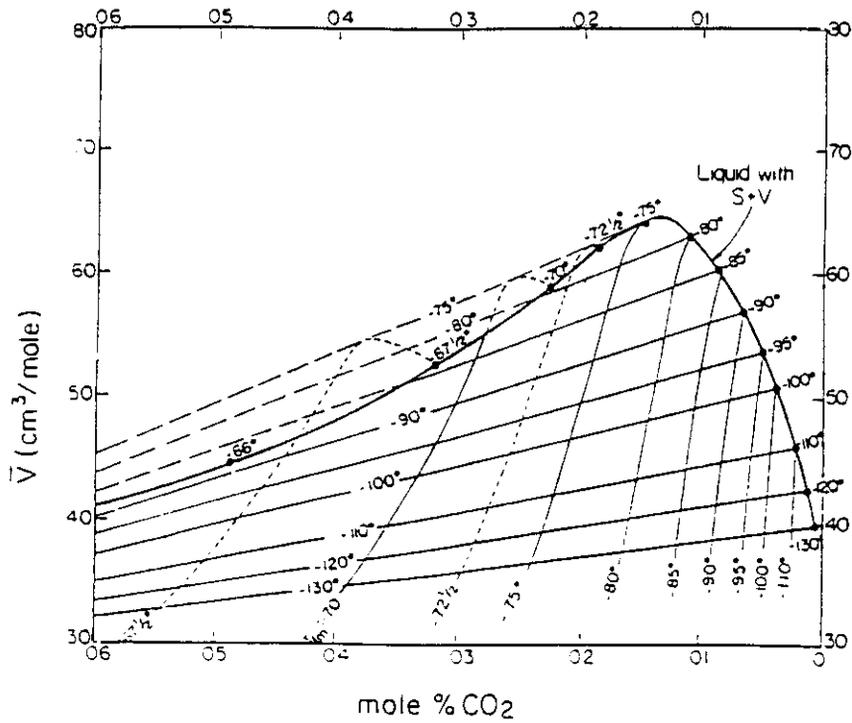


Fig. 3.6. Diagrama \bar{V} -X para el sistema CO₂-CH₄ de Herskowitz y Kisch (1984).

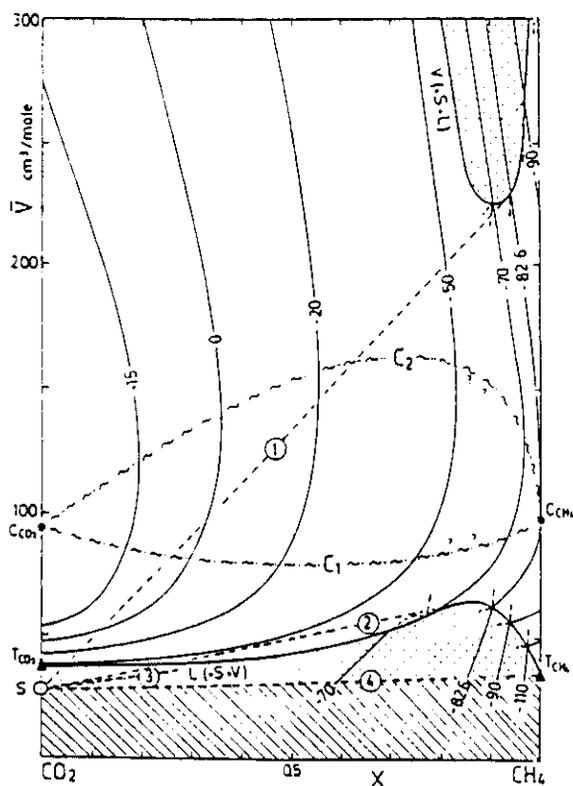


Fig. 3.7a. Diagrama V-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO_2-CH_4 .

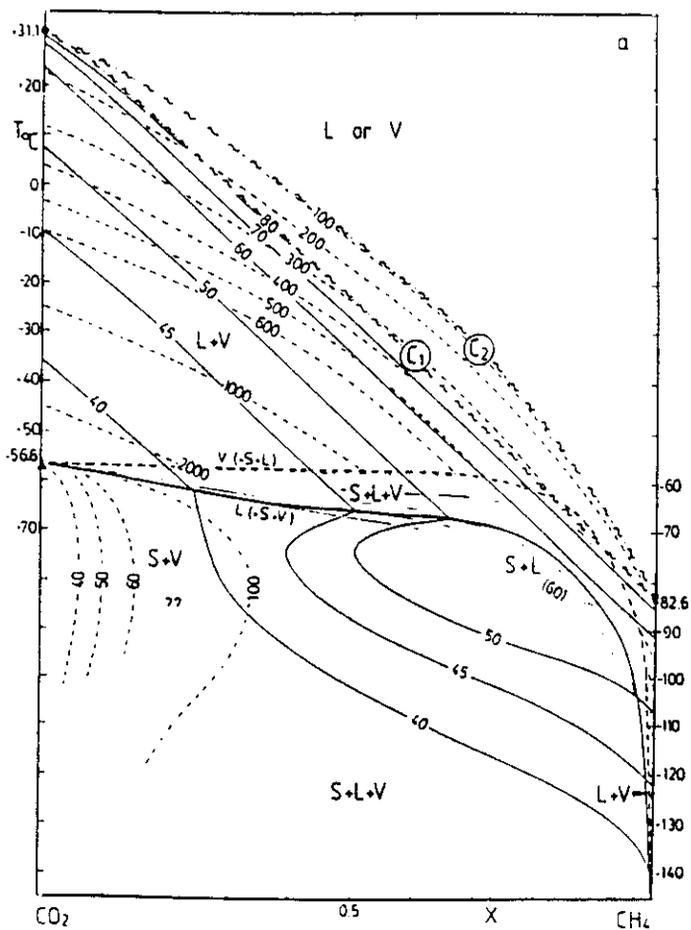


Fig. 3.7b. Diagrama T-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO_2-CH_4 . Línea continua: homogenización en líquido; línea cortada: homogenización en vapor.

preferentemente en la fase volátil (Fig. 3.8.). Sin embargo, presenta ciertas diferencias debidas fundamentalmente a que no existe una solubilidad completa entre CO_2 y N_2 , comportándose en este sentido como el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ (van den Kerkhof, 1988a, 1990).

En este sistema los tipos de transiciones de fase mas comunes son H3, H4 y S2, mientras que S1, S3 y S4 estan restringidas a volúmenes molares extremadamente bajos, y H2 y H5 no aparecen nunca (van den Kerkhof, 1988a, 1990). Un esquema de las transiciones de fase para un volumen molar de $50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ en el diagrama TX se presenta en la figura 3.9.

No se han encontrado en la literatura diagramas específicos para la determinación del contenido en N_2 en inclusiones a partir de medidas microtermométricas. El principal problema reside en el hecho de que, como ya se ha indicado anteriormente, diversos gases pueden disminuir la temperatura de fusión del CO_2 , por lo que la composición debe ser comprobada mediante microsonda Raman. De hecho, inclusiones pertenecientes a este sistema han sido interpretadas erróneamente como inclusiones de CO_2 puro y muy alta densidad (Touret y van den Kerkhof, 1986). Sin embargo, según los mismos autores, una característica microtermométrica que puede indicar mezclas de CO_2-N_2 es una segunda homogenización cercana o justo por debajo de -147°C para $\text{N}_2 > 30\%$.

Para inclusiones pertenecientes a este sistema, Guilhaumou et al. (1981) determinan las densidades parciales de CO_2 y N_2 y su fracción molar a partir de una estimación óptica del volumen de cada uno de los componentes a baja temperatura (CO_2 sólido). Esto es posible asumiendo que, dada la solubilidad prácticamente nula de CO_2 y N_2 , la fase fluida coexistente con CO_2 sólido es N_2 puro. Los resultados obtenidos por este método parecen concordantes con los de microsonda Raman en las mismas inclusiones.

Por otra parte, el volumen molar puede determinarse a partir del diagrama $\overline{V}XT$ obtenido por van den Kerkhof (1988a, 1990) a partir de datos experimentales propios, de Arai et al. (1971) y de Darimont (1986). En la sección $\overline{V}X$ (Fig. 3.10a.) se

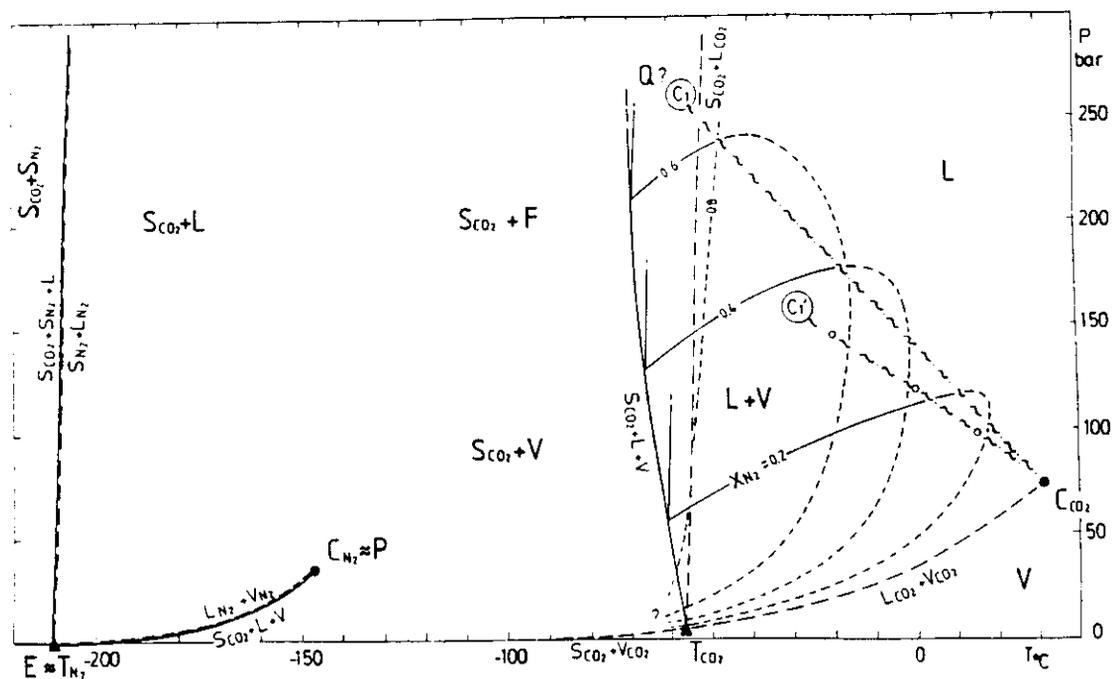


Fig. 3.8. Relaciones de fase en el sistema CO_2-N_2 (van den Kerkhof, 1988a). T: punto tripe; C: punto crítico.

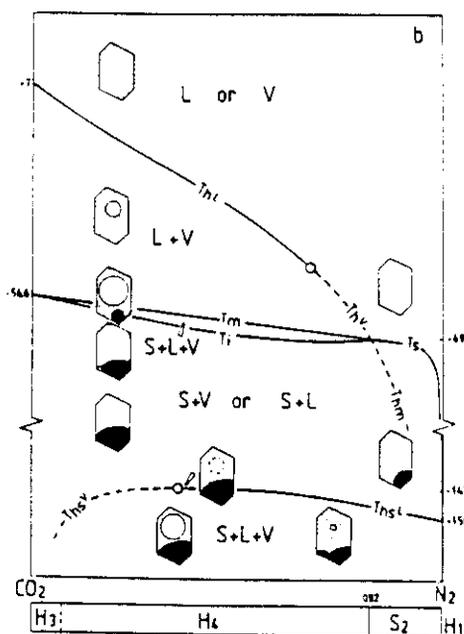


Fig. 3.9. Asociaciones de fase para $V = 50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para el sistema CO_2-N_2 (van den Kerkhof, 1990).

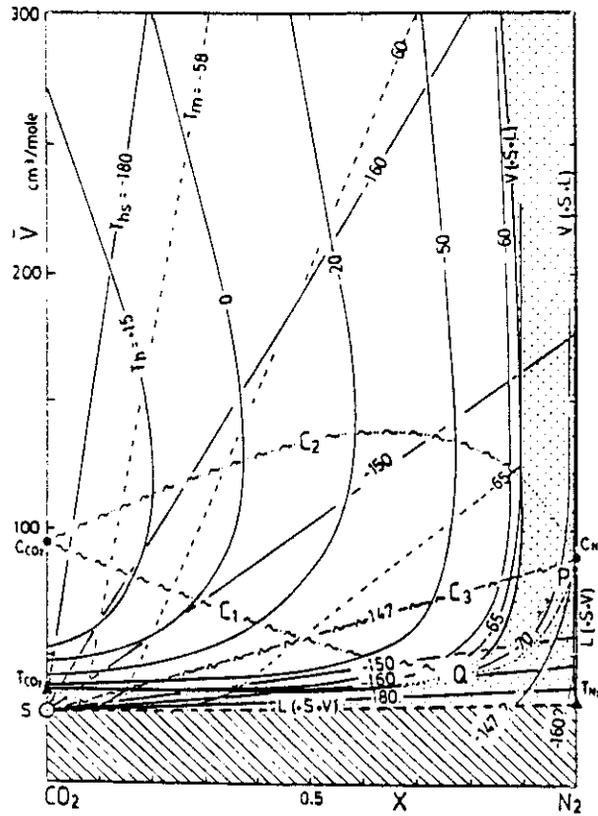


Fig. 3.10a. Diagrama \bar{V} -X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO_2 - N_2 .

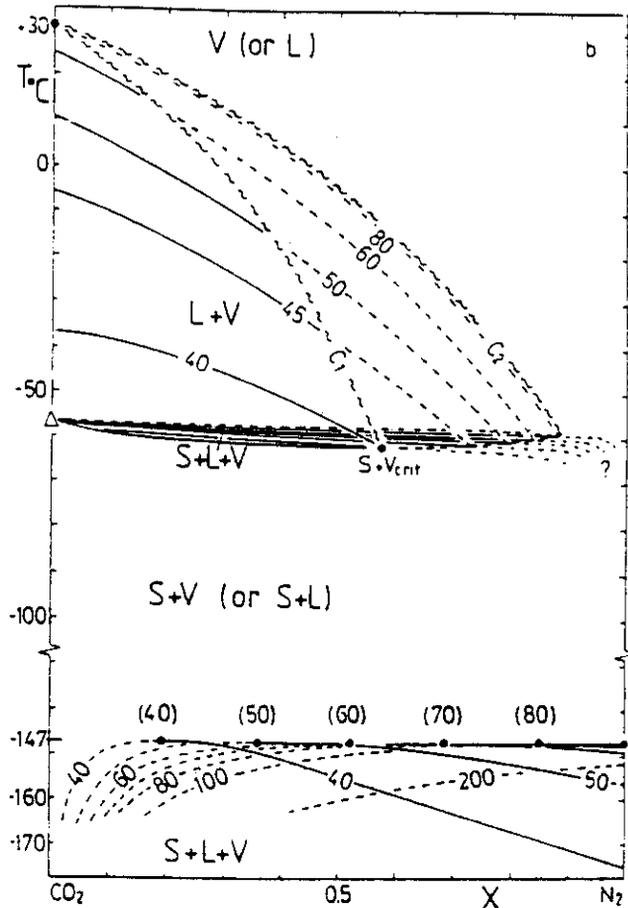


Fig. 3.10b. Diagrama T-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO_2 - N_2 .

representan distintas curvas correspondientes a T_{hp} (S+L+V→S+L o S+V), T_h y T_fCO_2 , observándose que la T_fCO_2 no depende sólo de la composición, sino que también disminuye para volúmenes molares bajos. La sección TX (Fig. 3.10b.) permite la proyección de datos de microtermometría y microsonda Raman, lo que facilita el cálculo del volumen molar. Hasta el momento, los datos aportados por este diagrama son los únicos disponibles para inclusiones ricas en N_2 .

Sistema CH_4-N_2

En este sistema las fases fluidas son totalmente miscibles mientras que las fases sólidas, al contrario que en los sistemas binarios descritos hasta ahora, son parcialmente miscibles. Los cambios de fase tienen siempre lugar por debajo de $-82.6^\circ C$ (temperatura crítica del CH_4) y sólo es posible observar las transiciones L+V → L o V, ya que las temperaturas de congelación no se pueden alcanzar con los equipos de microtermometría convencionales refrigerados con N_2 líquido. Por lo tanto, en principio su comportamiento microtermométrico se puede considerar siempre de tipo H1 (van den Kerkhof, 1988a). Temperaturas de fusión de N_2 han sido registradas por Kreulen y Schuiling (1982) utilizando helio líquido.

El volumen molar se puede calcular para inclusiones de composición y T_h conocida en los diagramas $\bar{V}X$ (Fig. 3.11a.) y TX (Fig. 3.11b.) de van den Kerkhof (1988a). En este último diagrama, la determinación es poco precisa en torno a las condiciones críticas ya que el volumen molar cambia drásticamente con la T_h en esta región. Swanenberg (1980) propone un método similar a partir de un diagrama TX.

Las isocoras correspondientes a la densidad previamente calculada parten del punto de intersección con la curva de ebullición (L+V) a la T_h determinada en un diagrama PT, del tipo de los construidos por Swanenberg (1980) o van den Kerkhof (1988a) (Fig. 3.12.).

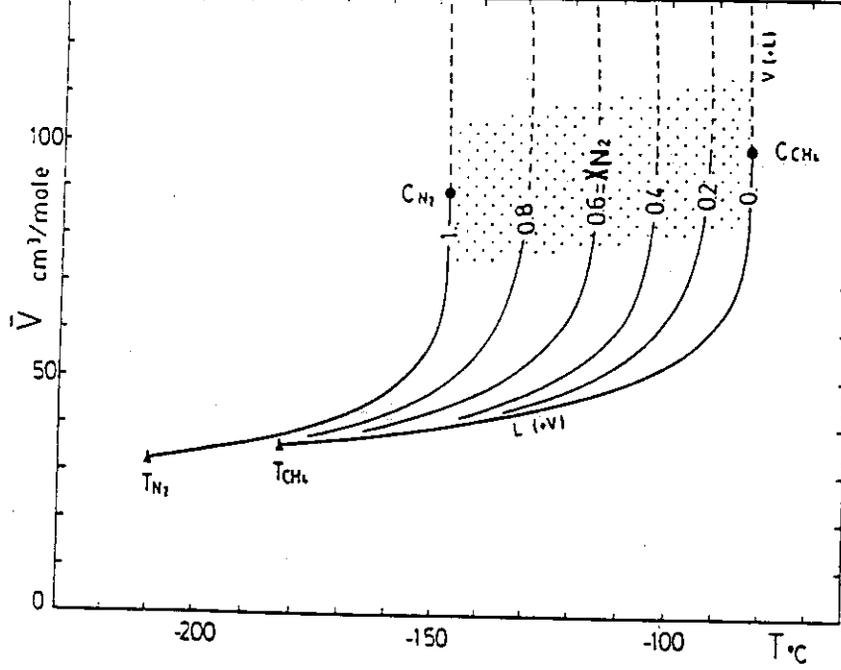


Fig. 3.11a. Diagrama \bar{V} - X de van den Kerkhof (1988a) para el sistema binario CH_4 - N_2 .

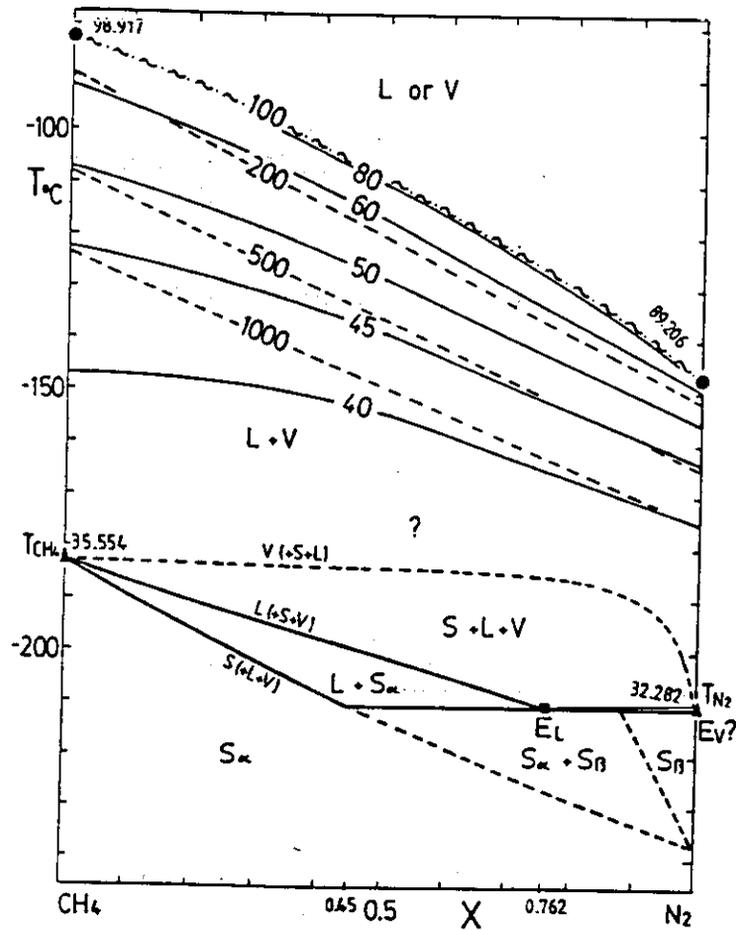


Fig. 3.11b. Diagrama T - X de van den Kerkhof (1988a) para el sistema binario CH_4 - N_2 .

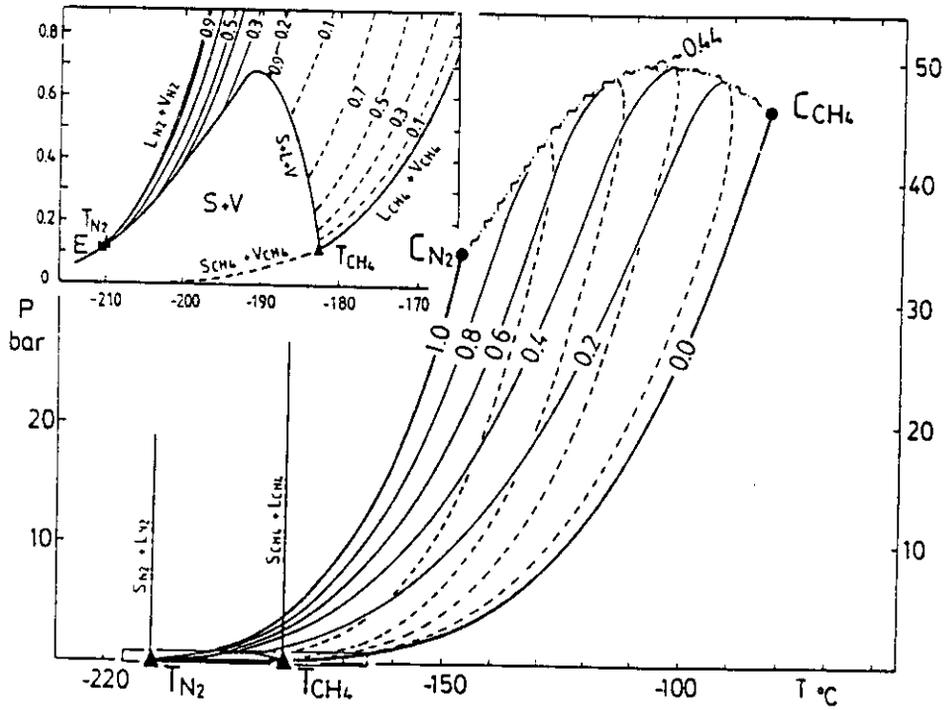


Fig. 3.12. Diagrama P-T para el sistema CH_4-N_2 (van den Kerkhof, 1988a).

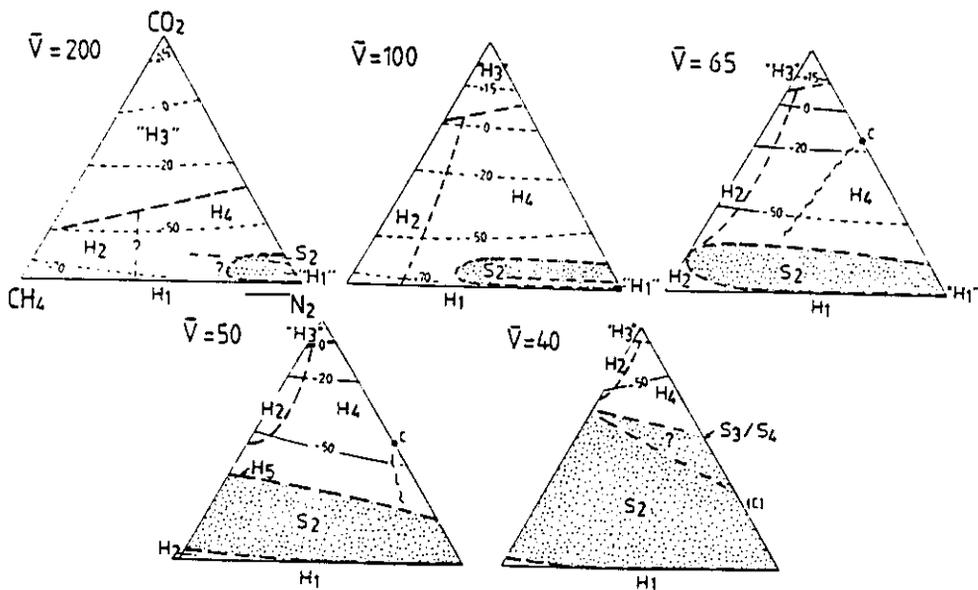


Fig. 3.13. Estimación del comportamiento microtermométrico en inclusiones de $CO_2-CH_4-N_2$ para volúmenes molares comprendidos entre 40 y 200 cm^3/mol (van den Kerkhof, 1988a).

3.2.4. Sistemas de tres componentes: CO₂-CH₄-N₂

No existen datos experimentales sobre el sistema ternario CO₂-CH₄-N₂, por lo que cualquier aproximación a este sistema debe hacerse mediante la extrapolación de los subsistemas binarios descritos anteriormente. De esta manera, el comportamiento microtermométrico de inclusiones con estas composiciones ha sido estimado de forma tentativa por van den Kerkhof (1988a, 1990) para diferentes valores del volumen molar (Fig. 3.13.).

Según este autor, los tipos de transiciones de fase más importantes son los S2 para inclusiones caracterizadas por $T_h < T_m$ y los tipos H2 y H4 para $T_h > T_m$. Las primeras son más importantes para inclusiones con bajo volumen molar y altos contenidos en N₂. Por lo que se refiere a las asociaciones tipo H, están restringidas a fluidos ricos en CH₄ para el caso de H2 y se observan fundamentalmente para volúmenes molares bajos, mientras que H4 corresponde a inclusiones ricas en N₂. Además, existe un rango de composiciones que muestran un comportamiento idéntico a los componentes puros: tipo H3 (similar a un fluido de CO₂ puro) y tipo H1 (similar a CH₄ y N₂ puros) por lo que la composición de las inclusiones necesita ser determinada por análisis Raman. La definición del campo ocupado por inclusiones con estos comportamientos depende fundamentalmente de las limitaciones ópticas, ya que se asume que una cantidad menor del 10% (vol.) de líquido en el primer caso y menos de 1% (vol.) de sólido en el segundo no pueden ser observados microscópicamente (van den Kerkhof, 1988a).

Para inclusiones que contengan CO₂ y CH₄, con N₂ minoritario, el volumen molar se puede calcular dentro del sistema CO₂-CH₄, considerando $CH_{4eq} = CH_4 + N_2$. Esto es posible para mezclas conteniendo menos del 5% de N₂, ya que las composiciones de L y V coexistentes expresado como %mol CH_{4eq} son similares a las de L y V de CO₂-CH₄ coexistiendo a la misma temperatura (Sarashina et al., 1971; Ramboz et al., 1985).

En fluidos compuestos principalmente por CH₄ y N₂, con CO₂ < 20%, se puede

realizar una estimación bastante precisa del volumen molar, asumiendo que todo el CO_2 presente en la inclusión está concentrado en la fase sólida para la temperatura de homogenización de la mezcla CH_4 y N_2 (van den Kerkhof, 1988a). Un ejemplo de cálculo según este método se recoge en el Anexo VIII.

3.3. Comportamiento de los fluidos con H_2O -NaCl

El agua pura tiene una temperatura de fusión de $+0.015^\circ\text{C}$ (punto triple) mientras que el punto crítico se sitúa a $+374.12^\circ\text{C}$ (Tabla 3.3.). La proyección de la T_H sobre la curva L-V en el diagrama PT (Fig. 3.14.) determina la densidad global e isocora correspondiente a ese fluido.

Sin embargo, los fluidos naturales rara vez están constituidos únicamente por agua pura sino que corresponden básicamente a soluciones salinas. Las especies iónicas disueltas más comunes son NaCl, y en menor medida KCl, CaCl_2 y MgCl_2 y se concentran preferentemente en la fase líquida. Estos sistemas acuoso-salinos se caracterizan por tener un mínimo eutéctico, que es propio de cada mezcla, y por la presencia a bajas temperaturas de hidratos de sal coexistiendo con hielo (Tabla 3.4.). Además, para el caso de soluciones saturadas se pueden encontrar a temperatura ambiente cristales de cloruros del catión correspondiente (halita, silvina, etc).

El sistema H_2O -NaCl es bien conocido, especialmente en comparación con otros sistemas acuoso-clorurados (Roedder, 1962, 1984; Potter y Brown, 1977; Potter et al., 1978; Crawford, 1981, entre otros). Sin embargo, las propiedades PVTX de soluciones compuestas por Na-K-Ca-Mg-Cl-Br- SO_4 - H_2O pueden estimarse con un error menor del 5% mediante una solución de NaCl con la misma depresión de la T_{hielo} (Clyne y Potter, 1977) por lo que normalmente la salinidad se expresa como equivalentes %NaCl en peso (%eqNaCl).

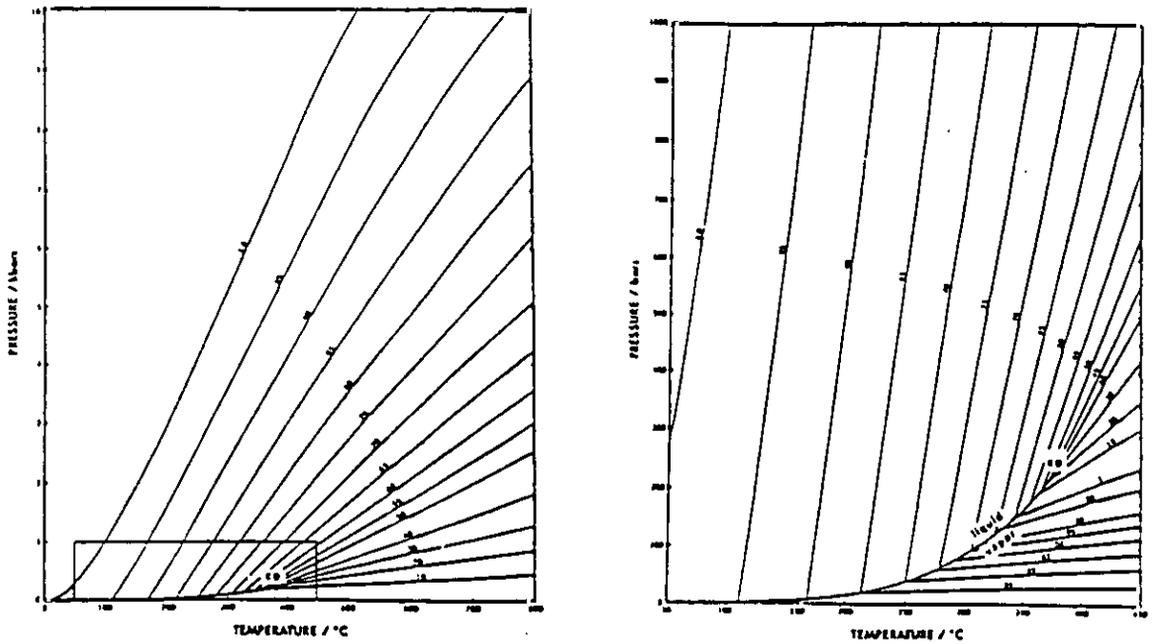


Fig. 3.14. Isocoras para H₂O (Fisher, 1976; en Crawford, 1981).

Salt system	Eutectic temperature (°C)	Solid phases
H ₂ O-NaCl-CaCl ₂	-55 (-52)	ice + NaCl.2H ₂ O + CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-MgCl ₂ -CaCl ₂	-52.2	ice + MgCl ₂ .12H ₂ O + CaCl ₂ .6H ₂ O
*H ₂ O-KCl-CaCl ₂	-50.5	ice + CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-CaCl ₂	-49.5	ice + CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	-37.0	ice + (K, Na) ₂ CO ₃ .6H ₂ O + K ₂ CO ₃ .6H ₂ O
H ₂ O-NaCl-FeCl ₂	-37.0	ice + NaCl.2H ₂ O + FeCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-FeCl ₂	-35.0	ice + FeCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-NaCl-MgCl ₂	-35.0	ice + NaCl.2H ₂ O + MgCl ₂ .12H ₂ O
H ₂ O-MgCl ₂	-33.6	ice + MgCl ₂ .12H ₂ O
*H ₂ O-NaCl-KCl	-23.5 (-22.9)	ice + NaCl.2H ₂ O
H ₂ O-NaCl-Na ₂ SO ₄	-21.7	ice + NaCl.2H ₂ O + Na ₂ SO ₄ .5H ₂ O
H ₂ O-NaCl-NaHCO ₃	-21.8	ice + NaCl.2H ₂ O + NaHCO ₃
H ₂ O-NaCl-Na ₂ CO ₃	-21.4	ice + NaCl.2H ₂ O + Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O
H ₂ O-NaCl	-21.2 (-20.8)	ice + NaCl.2H ₂ O
*H ₂ O-KCl	-10.6	ice
H ₂ O-NaHCO ₃ -Na ₂ CO ₃	-3.3	ice + NaHCO ₃ + Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O
H ₂ O-NaHCO ₃	-2.3	ice + NaHCO ₃
H ₂ O-Na ₂ CO ₃	-2.1	ice + Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O
H ₂ O-Na ₂ SO ₄	-1.2	ice + Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O

Eutectic temperatures as given by Borisenko (1977) except those values in brackets which refer to data quoted by Crawford (1981a).

*Data for KCl.nH₂O hydrate uncertain and therefore not included.

Tabla 3.4. Mínimos eutécticos e hidratos presentes a baja temperatura para distintos sistemas acuoso-salinos (Shepherd et al., 1985).

La salinidad de una solución subsaturada se puede obtener directamente a partir de la T_f hielo, ya que ésta depende de la concentración de iones en solución. Esta estimación se puede hacer gráficamente en el diagrama TX de Roedder (1962) (Fig. 3.15.) y viene dado por la intersección de la T_f hielo con la curva L-V del sistema $H_2O-NaCl$. La salinidad también se puede calcular a partir de una ecuación derivada del diagrama anterior (Potter et al.; 1978):

$$W_s = 0.00 + 1.76958 \Theta - 4.2384 \times 10^{-2} \Theta^2 + 5.2778 \times 10^{-4} \Theta^3 (\pm 0.028)$$

donde Θ = Depresión de la temperatura de fusión del hielo y W_s = %NaCl (peso) en la solución. Para soluciones sobresaturadas con %NaCl > 23.6, las inclusiones presentan típicamente cubos de halita cuya temperatura de fusión es directamente proporcional al %NaCl en solución, lo que permite calcular su salinidad (Fig. 3.16.).

La densidad en estos fluidos es determinada a partir de la salinidad de la solución y de la T_H , bien gráficamente según el método de Bodnar (1983) (Fig. 3.17.) o mediante los datos tabulados por Potter y Brown (1977).

La presencia de NaCl (punto crítico situado a 1500°C), al igual que otras sales, incrementa el punto crítico de la solución: de 374°C para el agua pura se pasa a > 800°C para salinidades en torno a 30-40% eq NaCl. Esto implica un gran aumento del intervalo de inmiscibilidad (Fig. 3.18.), pudiendo llegar a temperaturas magmáticas para soluciones salinas muy concentradas.

3.4. Comportamiento de los fluidos con $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-(NaCl)$

La solubilidad entre la fracción acuosa y los componentes volátiles en un fluido es muy limitada a bajas temperaturas. Por esta razón $H_2O-NaCl$ y $CO_2-CH_4-N_2$ aparecen respectivamente como fases inmiscibles a temperatura ambiente, aumentando la solubilidad de forma significativa al aumentar la temperatura. Esto permite distinguir dos regiones dentro de este sistema complejo: una correspondiente a bajas

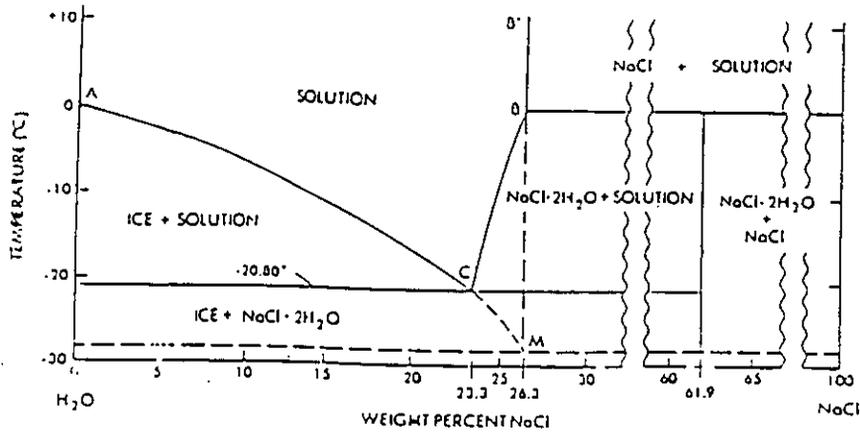


Fig. 3.15. Diagrama T-X para el sistema H₂O-NaCl (Roedder, 1984).

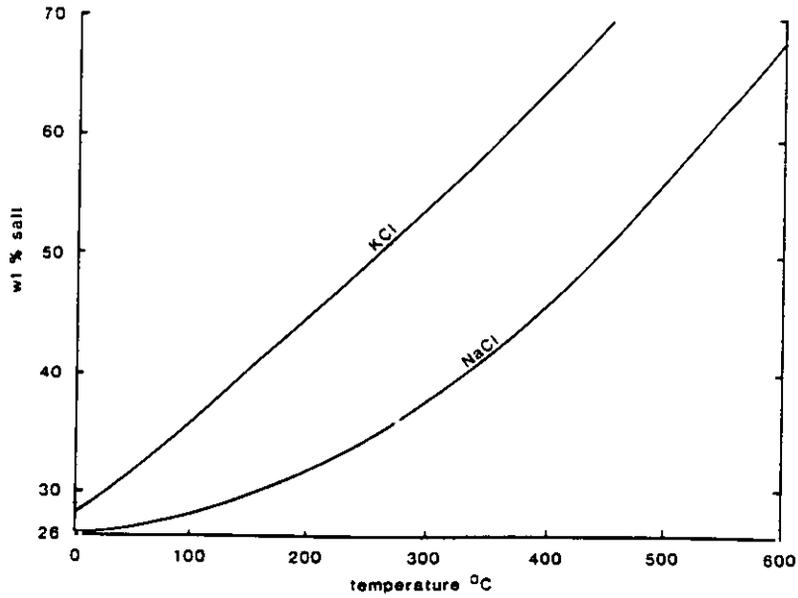


Fig. 3.16. Relación entre salinidad y T, de halita y de silvina (Shepherd et al., 1985).

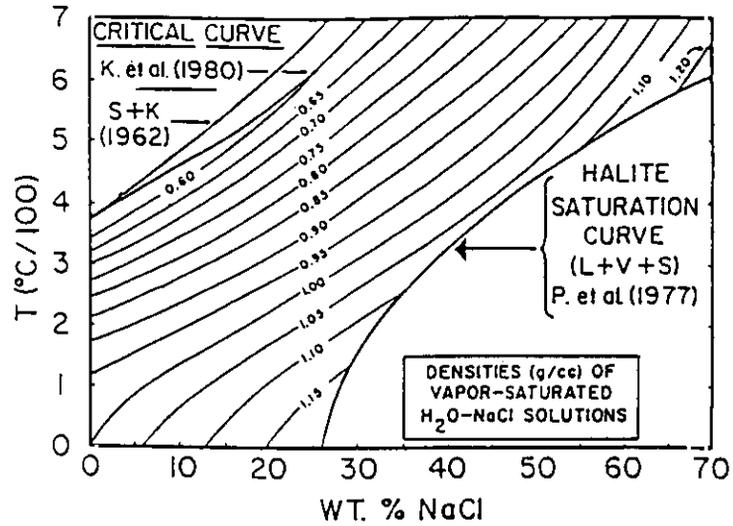


Fig. 3.17. Cálculo gráfico de la densidad a partir de T_H y salinidad para el sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ (Bodnar, 1983).

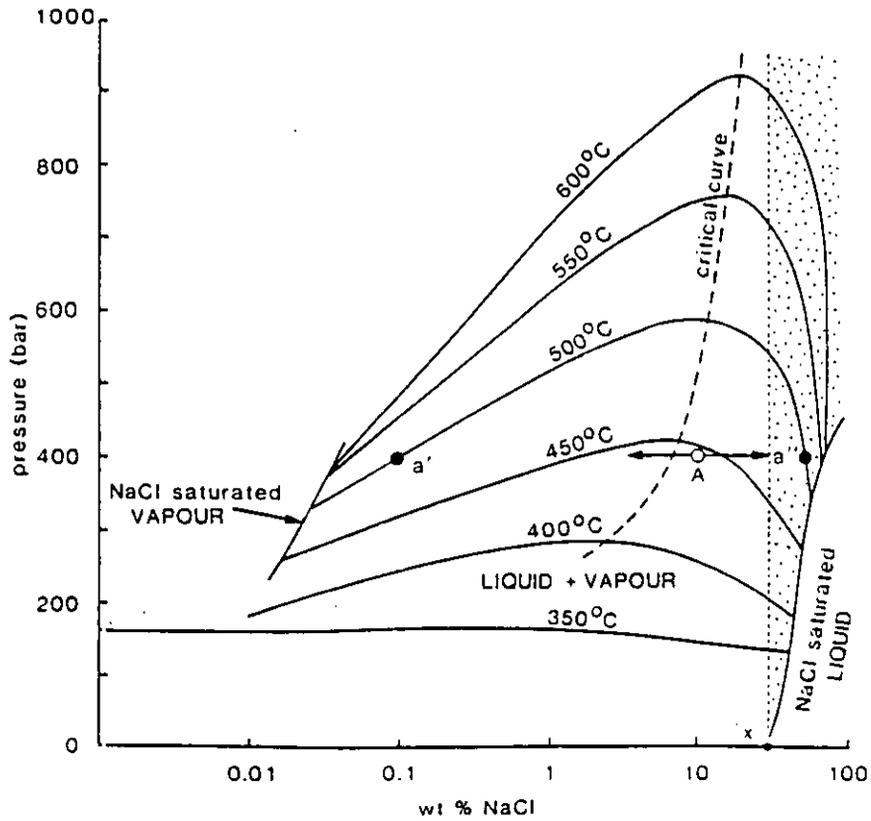


Fig. 3.18. Diagrama PTX para el sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl}$, mostrando los intervalos de inmiscibilidad y la composición de las fases coexistentes para distintas P y T (Shepherd et al., 1985).

temperaturas, en la que tienen lugar la mayoría de las transiciones de fase registradas por microtermometría, y otra a altas temperaturas, por encima de temperatura ambiente.

3.4.1. Región de baja temperatura: clatratos

El estudio microtermométrico de estos fluidos complejos se basa fundamentalmente en la asunción de que las partes acuosa y no acuosa de la inclusión se comportan como sistemas independientes. De este modo, se obtienen por separado los datos de composición y densidad de los dos subsistemas para luego caracterizar globalmente el conjunto. Sin embargo, durante los procesos de enfriamiento existe una fuerte interacción entre las fases con formación de compuestos intermedios denominados hidratos de gas o clatratos, lo que invalida total o parcialmente este supuesto (Ramboz, 1980).

Se denomina clatrato a aquellos compuestos que están constituidos por moléculas de una o más especies totalmente englobadas en una estructura formada por otra especie química (Jhaveri y Robinson, 1965). Cuando la estructura albergante está formada por agua el clatrato es denominado hidrato. Los hidratos de gas son, por tanto, compuestos sólidos no estequiométricos constituidos por una red cristalina metaestable de moléculas de H_2O en la que se incluyen moléculas de gas ligadas a la estructura por fuerzas de Van der Waals (Bik y Fomina, 1968). Su fórmula general es $M.nH_2O$, donde M corresponde al gas o mezcla de gases que forman el hidrato y el valor de n es variable, dependiendo del grado de relleno de las cavidades.

En sistemas multicomponentes, como el sistema $H_2O-CO_2-CH_4-N_2$, se forman hidratos complejos que se comportan como soluciones sólidas entre los hidratos puros de CO_2 , CH_4 y N_2 (Katz et al., 1959; Hollister y Burrus, 1976) y las temperaturas y presiones de disociación se sitúan entre las temperaturas y presiones respectivas de fusión de estos hidratos (Carlisle y Hodson, 1985).

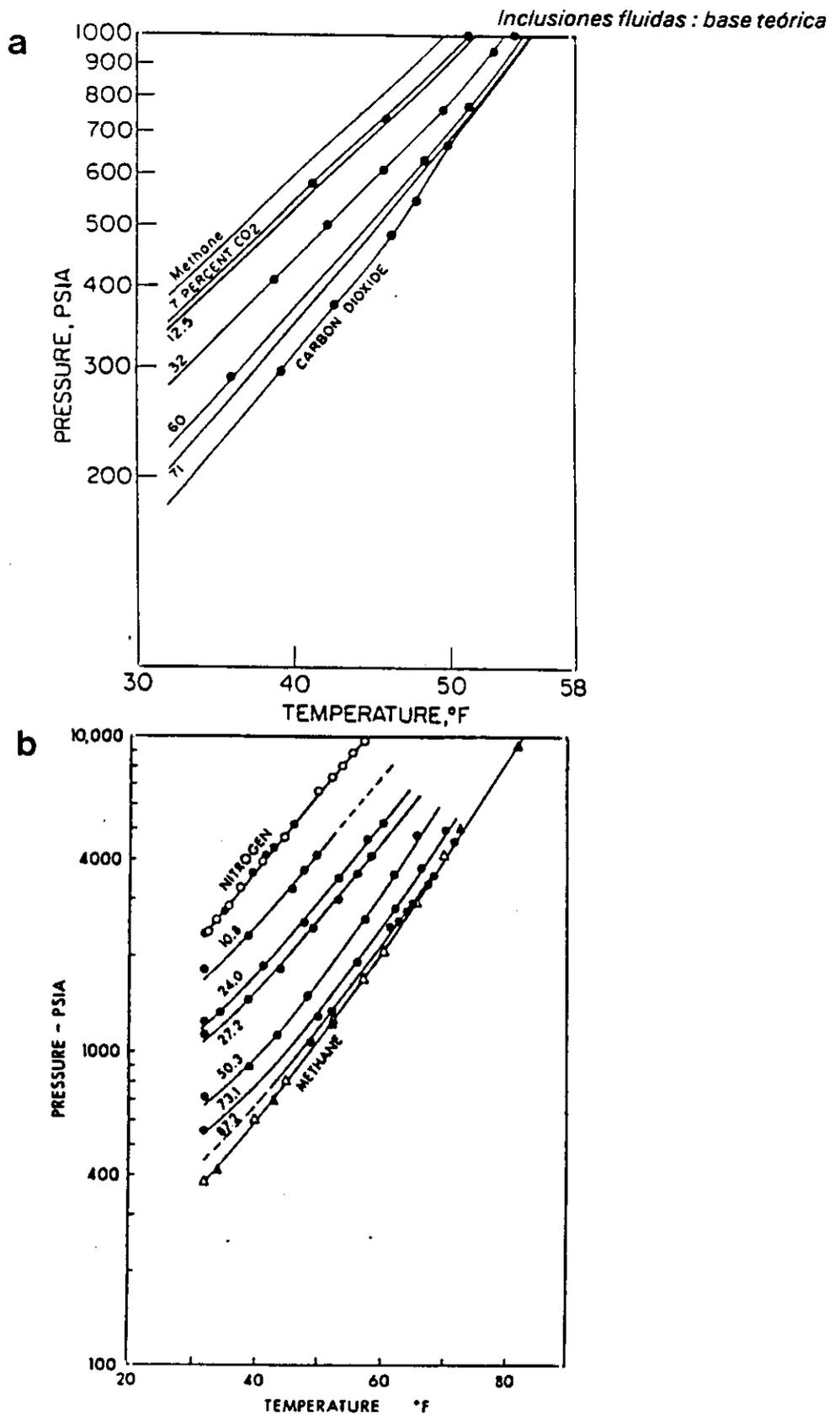


Fig. 3.19. Condiciones de formación del hidrato de gas en el sistema a) $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (Unruh y Katz, 1949) y b) $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (Jhaveri y Robinson, 1965).

Tomando como referencia el hidrato de CH_4 y para una presión dada, la presencia de CO_2 aumenta la $T_{f,Cl}$, mientras que el N_2 la hace bajar (Fig. 3.19 a y b). Así, para una $P = 100$ bares, la adición de $X_{\text{CO}_2} = 0.1$ produce un incremento de $T_{f,Cl}$ de $+1.5^\circ\text{C}$, mientras que para $X_{\text{N}_2} = 0.1$ es de -0.9°C (Carlisle y Hodson, 1985). Sin embargo, la incorporación de otros componentes a un sistema puro hace variar la presión del equilibrio L-V, como se deduce de los diagramas PT de sistemas binarios. Así, en el sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (Fig. 3.3.) y para una temperatura dada, la presión aumenta al aumentar la X_{CH_4} ; y lo mismo ocurre para los sistemas $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (Fig. 3.8.) y $\text{CH}_4\text{-N}_2$ (Fig. 3.12.) con el incremento de X_{N_2} (en el sistema $\text{CH}_4\text{-N}_2$, sólo para $X_{\text{N}_2} \leq 0.44$). En la práctica, esto se traduce en que, en presencia de L y V carbónicos, el hidrato de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ funde a mayor temperatura que el de CO_2 puro (Hollister y Burrus, 1976; Collins, 1979) y la misma tendencia cabría esperar de los hidratos de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ y $\text{CH}_4\text{-N}_2$, si bien en estos casos no se han encontrado referencias.

Entre los compuestos que sí producen el descenso de la temperatura de fusión del hidrato, para cualquier composición de gases, se encuentran los electrolitos de los cuales el más común en inclusiones fluidas es el Na_2Cl (Chen, 1972; Bozzo et al., 1973; Carlisle y Hodson, 1985). Su efecto, por tanto, se opone al de los gases citados anteriormente. Esto hace que sales y gases presentes en una inclusión puedan enmascararse entre sí, por lo que resulta prácticamente imposible estimar la composición de los hidratos, en particular, y de la inclusión, en general, a partir de los datos microtermométricos.

Por otra parte, los clatratos son compuestos muy puros, de tal manera que cuando cristalizan a partir de soluciones acuosas salinas, las sales quedan excluidas de la estructura (Bik y Fomina, 1968; Collins, 1979). Puesto que parte del agua presente en las inclusiones pasa a formar parte del clatrato, la concentración de sales en la solución acuosa restante es mayor que la inicial lo que se refleja en temperaturas de fusión del hielo anómalamente bajas. Por este motivo, no puede utilizarse esta temperatura para calcular la salinidad real de una inclusión cuando existen clatratos. Sin embargo, para inclusiones compuestas por $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ esta determinación se puede obtener a partir de $T_{f,Cl}$, siempre que ésta tenga lugar en presencia de CO_2L y CO_2V , según el método de Bozzo et al. (1973) y Collins (1979). El cálculo se realiza

a partir de la fórmula $W = 0.05286(10-T)(T + 29.361)$, donde $W = \%eq.NaCl$ y $T = ^\circ C$, y es válido para salinidades entre 0 y 16%eq.NaCl. No se conoce ningún método publicado hasta el momento para calcular la salinidad a partir de las temperaturas de transiciones de fase cuando se forman hidratos complejos, si bien Dubessy et al. (1991) apuntan algunos resultados preliminares en este sentido.

La formación de clatratos a bajas temperaturas también produce una alteración de la composición y del volumen molar de la parte no acuosa de las inclusiones. Esta variación depende en gran parte de la distribución preferencial de los distintos componentes volátiles que pasan a formar parte de los hidratos. Los datos encontrados en la literatura referidos al coeficiente de reparto entre fluido y clatrato son contradictorios. Algunos autores (Unruh y Katz, 1949; Parrish and Prausnitz, 1972; Carlisle y Hodson, 1985; Dubessy et al., 1989) indican que en mezclas con otros gases mas volátiles, el CO_2 se concentra preferentemente en la fase sólida, es decir, en el clatrato, mientras que gases como CH_4 y N_2 se enriquecen en la fase L y/o V. Sin embargo, Seitz et al. (1987) obtienen conclusiones opuestas para el caso de mezclas de CO_2 - CH_4 . En un trabajo más reciente, Seitz y Pasteris (1990) indican que el reparto entre CO_2 y CH_4 , al igual que entre CO_2 y N_2 , cambia en función de la temperatura, presión y de las proporciones relativas de los componentes, aunque en principio SH_2 y CH_4 se concentran en el clatrato más fácilmente que el N_2 . En cualquier caso, cuando de T_f y T_h de la fracción no acuosa tienen lugar en presencia de clatrato, su interpretación en términos de volumen molar puede conducir a resultados erróneos ya que la composición del fluido residual después de la formación del clatrato no corresponde a la registrada mediante espectroscopía Raman a temperatura ambiente.

En inclusiones donde es posible obviar estos problemas, se puede determinar los volúmenes molares de los dos subsistemas acuoso y no acuoso según los métodos expuestos anteriormente. La composición y volumen molar globales de la inclusión se obtienen entonces mediante el cálculo propuesto por Ramboz et al. (1985) y Mullis (1987).

3.4.2. Región de alta temperatura: intervalos de inmiscibilidad

La solubilidad entre agua y volátiles aumenta considerablemente con la temperatura. No obstante, aún en la región de alta temperatura ($T > 250^{\circ}\text{C}$) existen intervalos de inmiscibilidad completa que pueden afectar significativamente a los fluidos durante su atrapamiento en fases minerales.

Sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-(\text{NaCl})$

La solubilidad entre los dos componentes principales de este sistema es de 0.1 % H_2O en CO_2 líquido a 22.5°C y de 5.45% de CO_2 en H_2O a 31.1°C (Stone, 1943 y Wiebe y Gaddy, 1940, respectivamente). Esta solubilidad aumenta drásticamente con la temperatura y, es total por encima de un mínimo situado a 265°C y 2000 bars (Takenouchi y Kennedy, 1964). Según Kerrick y Jacobs (1981) a muy alta presión, se puede encontrar inmiscibilidad de nuevo a 400°C .

El conocimiento de las curvas solvus y los límites del campo de inmiscibilidad para éste y otros sistemas es de gran interés por sus implicaciones en las condiciones de atrapamiento de inclusiones fluidas. Para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, el diagrama PX corresponde a Takenouchi y Kennedy (1964) (Fig. 3.20a.) mientras que las isopletras han sido recogidas por Weisbrod (1984) (Fig 3.20b.).

La adición de NaCl al sistema produce una importante disminución de la solubilidad del CO_2 al aumentar la salinidad (Ellis y Golding, 1963; Takenouchi y Kennedy, 1965; ; Gehring et al., 1979, entre otros). El aumento en NaCl eleva el intervalo de inmiscibilidad del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: a 2 kb, la adición de 20 y 35 % NaCl (relativo a $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$) hace que el intervalo de inmiscibilidad se extienda hasta 500 y 700°C , respectivamente, para $X_{\text{CO}_2} = 0.3$ (Bowers y Helgeson, 1983a,b). El cambio en las isopletras del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ con la variación del contenido de CO_2 y NaCl ha sido discutida por Roedder (1984) a partir de datos de Gehring et al. (1979) y por Weisbrod (1984) a partir de datos de Gehring (1980) (Fig. 3.21.).

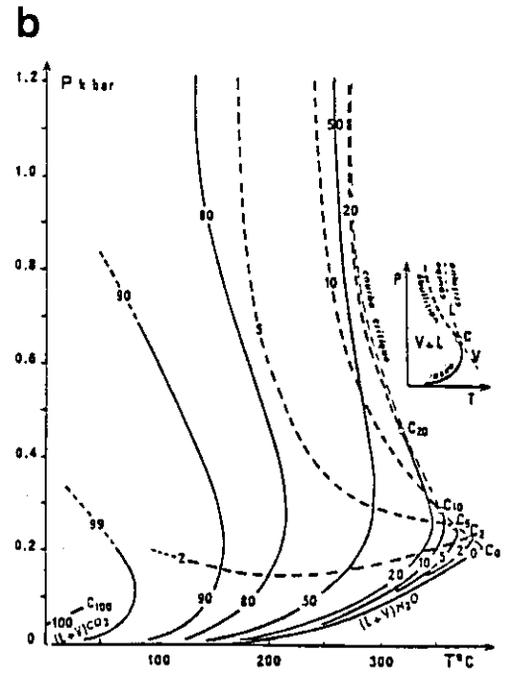
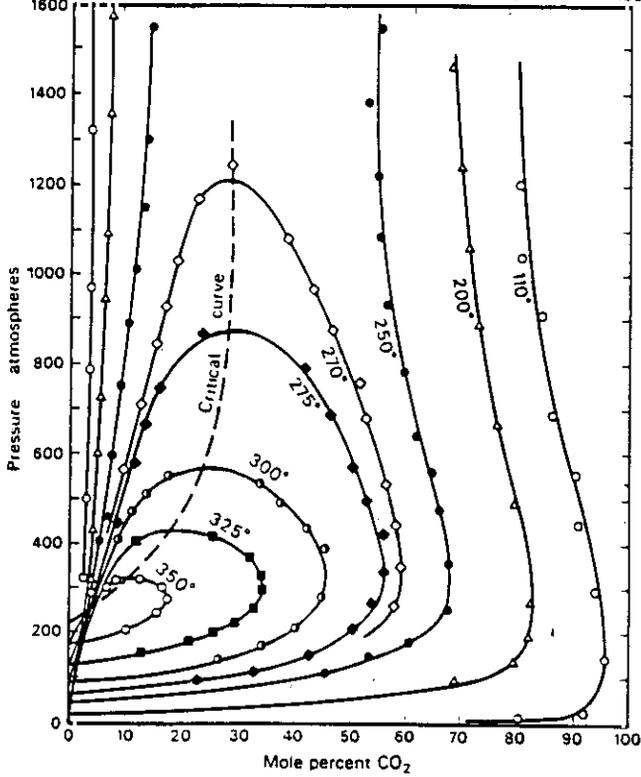


Fig. 3.20. a) Superficies solvus (Takenouchi y Kennedy, 1964) y b) isopletas indicando %moles de CO_2 (Weisbrod, 1984) para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$.

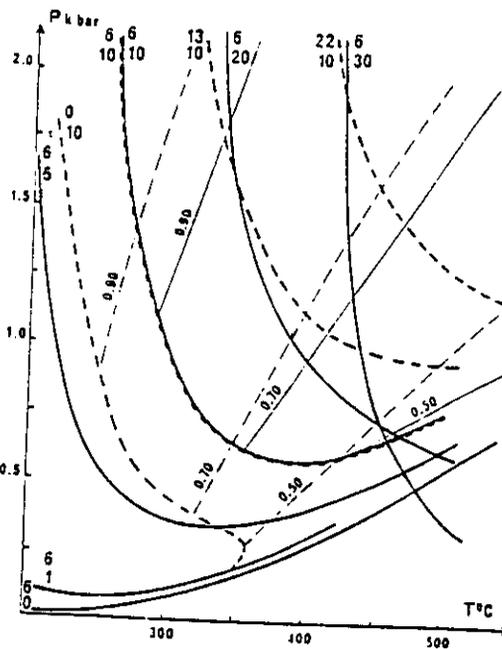


Fig. 3.21. Secciones isopletas y líneas isocoras para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ (Weisbrod, 1984). Composición expresada como %(peso)NaCl (n° superior) y %(molar) CO_2 (n° inferior).

Las curvas solvus y las isopletas del sistema han sido definidas por Japas y Franck (1985) (Fig. 3.24a. y 3.24b.), presentado una topología similar a los

Sistema H₂O-CH₄-(NaCl)

Los datos experimentales sobre solubilidad de CH₄ en H₂O han sido recopilados por Culberson y McKetta (1951), Bonham (1978), Haas (1978) y Price (1979) y para CH₄ en salmueras por O'Sullivan y Smith (1970), Haas (1978), Blount et al (1980), Hanor (1980) y Krader y Franck (1987). De estos trabajos se concluye que, en general, la solubilidad del CH₄ en agua decrece considerablemente con la disminución de la presión y la temperatura y con el aumento de la salinidad.

La curva solvus del sistema H₂O-CH₄ ha sido calculada por Welch (1973) en forma de isothermas en un diagrama PX (Fig. 3.22a.), mientras que las isopletras de XCH₄ (Fig. 3.22b.), calculadas a partir de los datos de este autor, corresponden a Guillot (1989). En este último diagrama, la intersección entre T_H y la isopletra correspondiente a la concentración de CH₄ permite estimar la presión mínima de atrapamiento de las inclusiones.

Para el mismo sistema, pero conteniendo NaCl, la curva solvus (Fig. 3.23a.) y los diagramas PT con las isopletras correspondientes han sido determinadas por Krader y Franck (1987). Las isopletras han sido obtenidas también por Guillot (1989) a partir del modelo de cálculo establecido por Barta y Bradley (1984) para un amplio rango de salinidades (Fig. 3.23b.).

Sistema H₂O-N₂-(NaCl)

Los datos sobre el sistema H₂O-N₂ son muy escasos y se basan en los trabajos de Japas y Franck (1985). Como en los casos anteriores, la solubilidad de N₂ en H₂O es muy baja a temperatura ambiente (<0.3%, Mullis, 1987); sin embargo, es completa para ambos componentes a elevadas presiones y temperaturas.

Las curvas solvus y las isopletras del sistema han sido definidas por Japas y Franck (1985) (Fig. 3.24a. y 3.24b.), presentado una topología similar a los

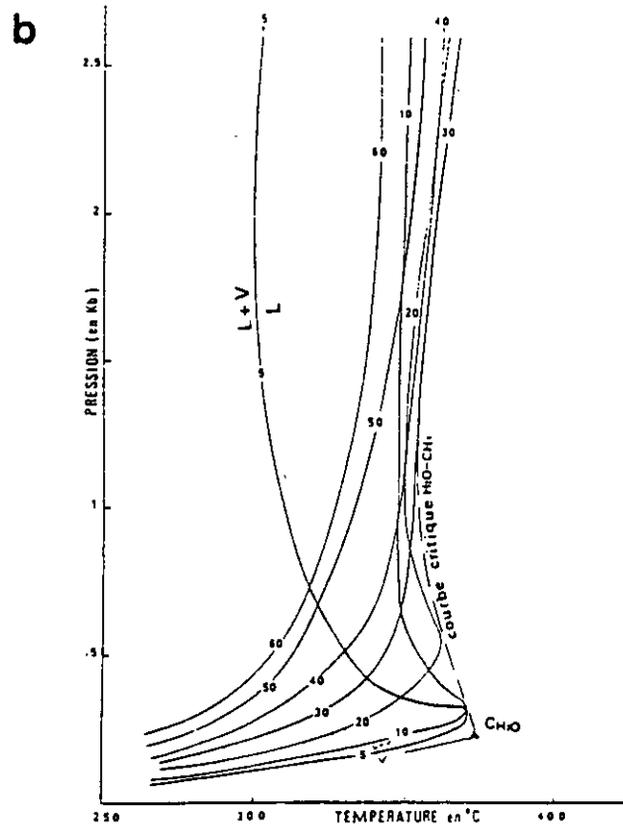
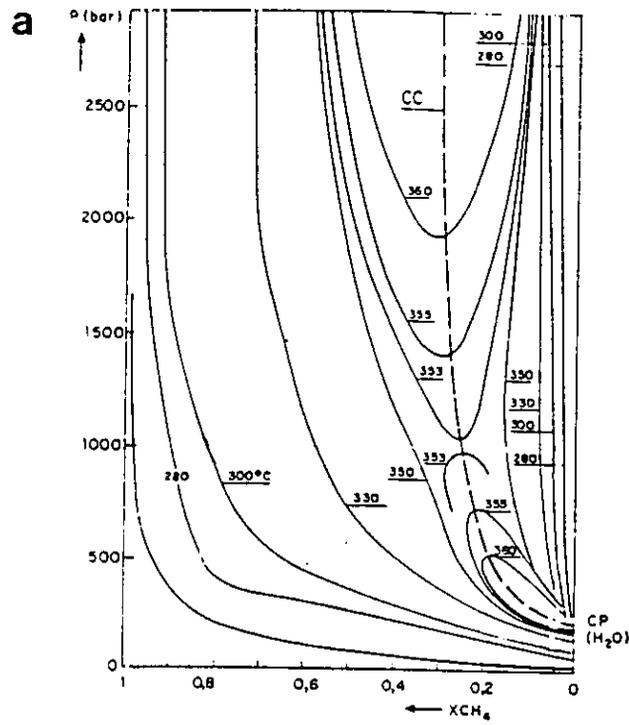


Fig. 3.22. a) Dominio de inmiscibilidad en un diagrama PTX ($T = ^\circ\text{C}$) (Welch, 1973) y b) isopletras (Guillot, 1989) para el sistema H₂O-CH₄.

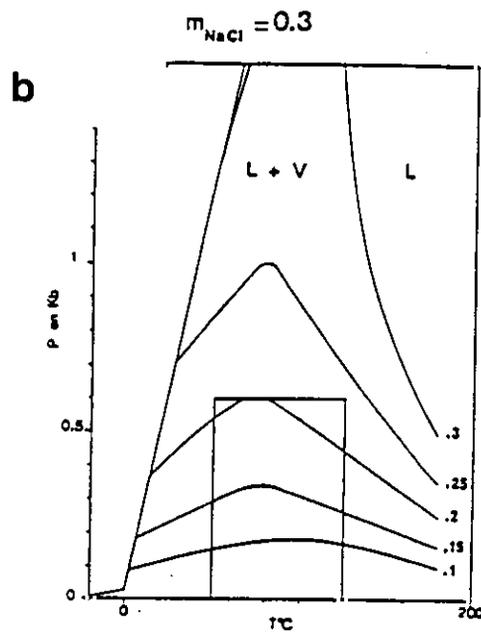
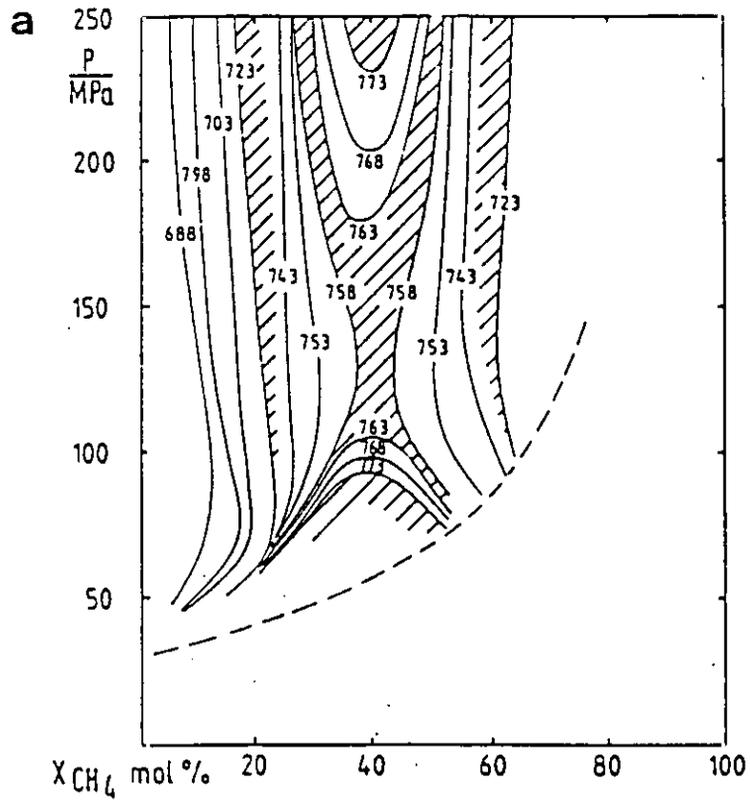


Fig. 3.23. a) Curva solvus para 8% NaCl (Krader y Franck, 1987) y b) isopletas para 1.89% NaCl (Guillot, 1989) en el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-\text{NaCl}$.

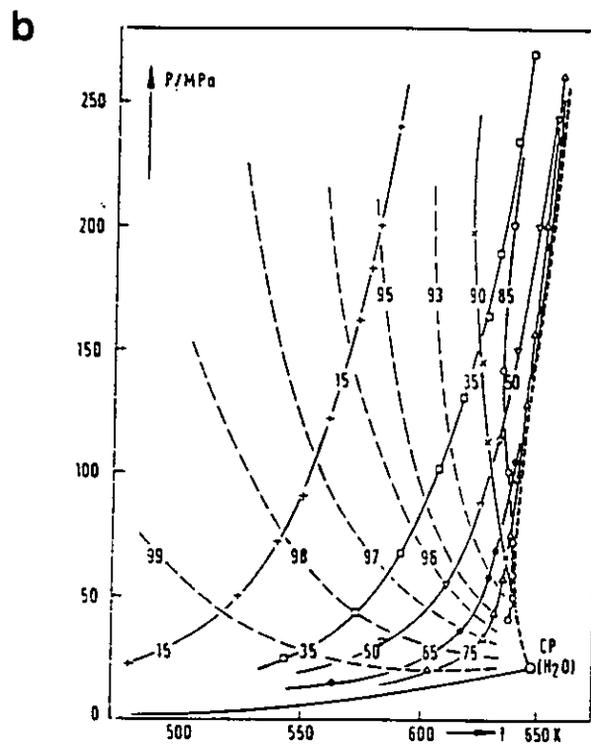
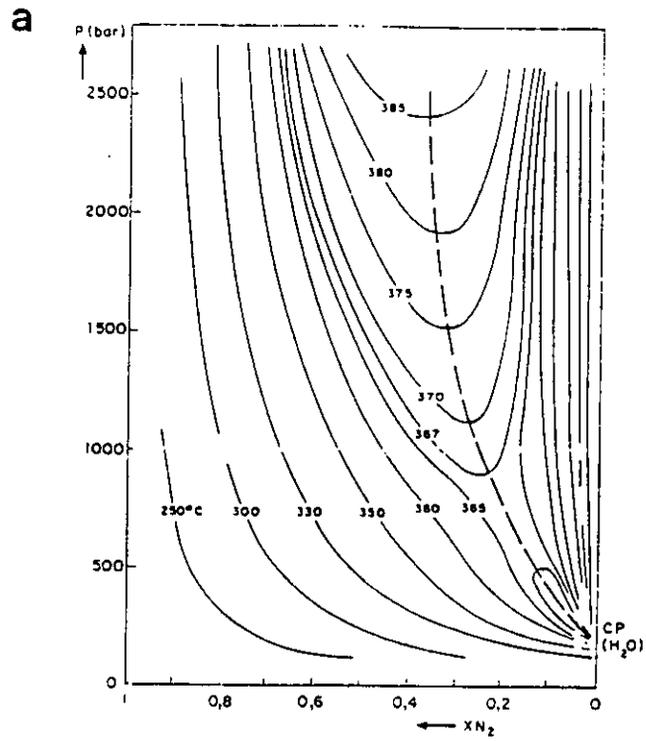


Fig. 3.24. Superficies de inmiscibilidad (a) (isotermas en $^{\circ}C$) e isopletas (b) para el sistema H_2O-N_2 (Japas y Franck, 1985).

diagramas correspondientes al sistema H_2O-CH_4 . No se han encontrado referencias acerca de la influencia del NaCl sobre este sistema binario, si bien ésta deber ser importante por comparación con el sistema H_2O-CH_4-NaCl . Dada la similitud de ambos sistemas a altas P y T, la fracción molar de CH_4 y N_2 en el sistema $CH_4-N_2-H_2O-NaCl$ puede ser expresada como fracción equivalente de CH_4 (Guillot, 1989, pg 65). En el caso del CO_2 , no es posible esta aproximación ya que las isopletras se desvían mucho de las de los otros componentes.

Sistema $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$

La posición de las superficies de inmiscibilidad no se conoce bien para sistemas multicomponentes. La adición de NaCl al sistema H_2O-CO_2 produce un aumento del límite superior de la curva solvus de $75^\circ C$ a 1 Kb para 6% NaCl (Takenouchi y Kennedy, 1965) y de $65^\circ C$ para 2.6% NaCl entre 1 y 2 Kb (Hendel y Hollister, 1981). Por otra parte, la introducción de CH_4 en el sistema H_2O-CO_2 también produce un aumento de hasta $80^\circ C$ del máximo del solvus para 1 Kb (Hollister y Burrus, 1976). Un efecto similar puede esperarse del N_2 teniendo en cuenta el paralelismo entre los sistemas H_2O-CH_4 y H_2O-N_2 a alta temperatura (Figs. 3.22a y 3.24a).

3.5. Interpretación de los datos en función de P y T: ecuaciones de estado

Un sistema químico está definido por 4 parámetros: presión (P), temperatura (T), volumen (V) y composición (X). Para una composición definida (fluidos homogéneos), el volumen es función de P y T y la relación entre estas variables viene dada por una ecuación de estado del tipo general $P = RT/V$ donde R es una constante. En inclusiones fluidas, con V y X constantes, las isocoras del sistema representan la ecuación de estado correspondiente a ese fluido.

Aunque se han propuesto numerosos tipos de ecuaciones de estado, la más usada en aplicaciones geológicas es la MRK (modified Redlich-Kwong equation, Redlich & Kwong, 1979) en diversas versiones. Fue introducida inicialmente por Holloway (1977) a partir de una modificación de Santis et al (1974). Es la más simple y es aplicable a un amplio rango de composiciones en sistemas complejos (Ej. C-O-H-N-S). La misma versión de MRK es utilizada por Swanenberg (1979, 1980). Modificaciones posteriores (Touret y Bottinga, 1979; Bottinga y Richet, 1981; Kerrick y Jacobs, 1981; Jacobs y Kerrick, 1981; Halbach y Chatterjee, 1982; Bowers y Helgeson, 1985; Brown y Lamb, 1989; entre otros) han tomado en muchos casos la ecuación de Holloway como base, añadiendo nuevos parámetros, lo que ha permitido un mayor ajuste a los datos experimentales, si bien esto limita su aplicación a las composiciones y a los rangos de P y T para los que están calculadas.

Otras ecuaciones empleadas en problemas geológicos son la ecuación de Heyen (Heyen 1980, 1981) para mezclas CO₂-CH₄ (Heyen et al, 1982) y CO₂-N₂ (Darimont, 1986 y Darimont y Heyen, 1988) y la ecuación de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976) empleada por Herskowitz y Kisch (1984) en el sistema CO₂-CH₄. Una breve revisión de los tipos de ecuaciones de estado anteriormente mencionadas puede encontrarse en van den Kerhof (1988a).

Por lo que se refiere a la existencia de datos experimentales y su extrapolación a altas temperaturas y presiones mediante el cálculo de isocoras, la información es abundante en algunos de los sistemas posibles dentro de la composición C-H-N-O-NaCl; sin embargo, no cubre todas las composiciones y rangos PT necesarios. A continuación se citan los trabajos más importantes en el tema, tanto por los datos que aportan en sí mismos como por la revisión y recopilación que realizan de los datos publicados con anterioridad en los distintos sistemas.

En sistemas básicamente no acuosos, las principales referencias se encuentran en Swanenberg (1979, 1980) y van den Kerhof (1988a). Swanenberg (1979, 1980) calcula las isocoras de los sistemas CO₂, CH₄, N₂, N₂-CH₄, CO₂-N₂ y H₂O-CO₂ a partir de los datos disponibles en la bibliografía, aplicando la ecuación MRK de Santis et al

(1974). Por su parte, van den Kerkhof (1988a) compila los datos termodinámicos disponibles para CO_2 , CH_4 , N_2 , $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, $\text{CO}_2\text{-N}_2$ y $\text{CH}_4\text{-N}_2$ construyendo las isocoras correspondientes a las especies puras, así como diagramas binarios combinando PTVX para los sistemas de dos componentes y su extrapolación a tres componentes. Para ello utiliza la ecuación de Heyen (1981) en la región de bajas T y P y Holloway (1977) en la región de alta T y P.

En cuanto a fluidos ricos en H_2O , Brown y Lamb (1989) proporcionan una revisión exhaustiva sobre los datos y cálculos disponibles en los sistemas H_2O , CO_2 y de las mezclas $\text{H}_2\text{O-CO}_2$, $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ y $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$. Estos autores analizan la capacidad de varias ecuaciones de estado en uso para reproducir de forma precisa las propiedades PTV previamente determinadas de forma experimental para los sistemas citados y a partir de este análisis, sugieren las ecuaciones más apropiadas en cada caso.

Otros sistemas como $\text{H}_2\text{O-CH}_4$ o $\text{H}_2\text{O-N}_2$ son menos conocidos y la información termodinámica disponible se reduce a datos experimentales en determinados rangos de P y T (Japas y Franck, 1985 y Welch, 1973, respectivamente) y es inexistente para las mismas mezclas conteniendo NaCl u otras sales. No se han encontrado en la bibliografía cálculos de isocoras específicos para estas composiciones, si bien se puede aplicar la ecuación general de Holloway (1977, 1981) para cálculos que no incluyan NaCl.

Existen al menos seis programas de ordenador para el cálculo de isocoras en inclusiones fluidas aplicando ecuaciones de estado. El programa propuesto por Holloway (1981) utilizando la ecuación MRK de Holloway (1977) permite el cálculo para cada composición en fluidos conteniendo H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , N_2 y H_2S . Los cálculos son razonablemente precisos por encima de 100°C para inclusiones no acuosas; sin embargo, para inclusiones conteniendo H_2O no es recomendable su extrapolación por debajo de 400°C (Holloway, 1981). Otros programas restringen su aplicación a combinaciones de H_2O , CO_2 y NaCl, utilizando la ecuación de Holloway en el caso de los programas de Nicholls y Crawford (1985) y Bowers y Helgeson (1985)

y la ecuación de Kerrick y Jacobs (1981) en el programa de Brown and Lamb (1989). Por su parte, el programa FLINCOR (Brown, 1989) incorpora básicamente los programas anteriores y resulta de gran utilidad ya que permite calcular isocoras de fluidos de diversa composición combinado con la posibilidad de escoger entre las distintas ecuaciones de estado publicadas para cada sistema. Por último, los programas FLINCS y CO2WAT (Cavarretta y Tecce, 1991), éste último basado en Nicholl y Crawford (1985), proporcionan un paquete muy útil para el tratamiento de distintos datos en inclusiones fluidas.

En este trabajo se ha utilizado el programa de cálculo FLINCOR, y más concretamente la ecuación de Holloway (1981) que incorpora este programa. Su empleo en las inclusiones encontradas en este estudio, con composiciones en el sistema $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$, tiene dos limitaciones principales. La primera es que no permite la incorporación de NaCl en los cálculos, si bien cabe señalar que las inclusiones estudiadas muestran generalmente una salinidad baja. Por otra parte, en inclusiones acuosas Holloway (1981) aconseja que su aplicación se realice para $T > 400^\circ C$. Sin embargo, para este estudio se ha calculado la isocora a partir de $300^\circ C$ en ciertas inclusiones, lo cuál se ha tenido en cuenta al interpretar los resultados obtenidos. A pesar de esto, su elección se basa en que se trata del único cálculo aplicable a las composiciones de los fluidos complejos encontrados.

3.6. Inmiscibilidad: criterios de reconocimiento

La ebullición o inmiscibilidad de fluidos está considerada como uno de los mecanismos más eficaces de precipitación de metales durante un proceso mineralizador. Las principales evidencias analíticas de su existencia provienen del estudio de inclusiones fluidas en distintos ambientes geológicos, especialmente en yacimientos de tipo pórfido (Roedder, 1971; Landis y Rye, 1974; Poty y Weisbrod, 1976; Etminan, 1977; Ramboz, 1979; Wilson et al, 1980). Inicialmente el termino ebullición fue utilizado en un sentido restringido para referirse a la inmiscibilidad de

líquido y vapor en sistemas puros (Roedder, 1971, 1984; Roedder y Bodnar, 1980). Sin embargo, Pichavant et al. (1982) extienden su utilización a sistemas multicomponentes y engloban bajo la denominación de inmiscibilidad distintos terminos utilizados anteriormente tales como ebullición, efervescencia, condensación, etc.

La inmiscibilidad se define como la coexistencia en equilibrio de dos fases de composición dada a lo largo de la superficie solvus del sistema constituido por el fluido previamente homogéneo (Pichavant et al., 1982; Touret, 1987). Por lo tanto, las condiciones para que se produzca un proceso de desmezcla están bien delimitadas y en este sentido la interpretación de los datos de inclusiones fluidas queda restringida al cumplimiento de una serie de premisas descritas por Ramboz et al., (1982) y Touret (1987). Los criterios de reconocimiento de un proceso de inmiscibilidad, según estos autores, son los siguientes:

1) Existencia de dos tipos de inclusiones contemporáneas. Las inclusiones de estos dos grupos presentan características bien contrastadas: unas son inclusiones predominantemente líquidas y de alta densidad, conteniendo cationes disueltos, mientras que las otras son esencialmente vapor, de baja densidad y concentran los volátiles. Estas inclusiones deben mostrar buenas evidencias de haber sido atrapadas al mismo tiempo.

2) Los dos tipos de inclusiones deben homogenizar en el mismo rango de temperatura, uno en L y otro en V. Esta temperatura de homogenización corresponde a la temperatura de atrapamiento y, si el sistema es suficientemente conocido la presión queda también determinada. Durante el calentamiento las presiones en los dos tipos de inclusiones antes de la homogenización son diferentes, sin embargo las presiones alcanzan el mismo valor (presión de atrapamiento) a la T_H . Por consiguiente, si uno de los tipos decrepita antes de homogenizar, el otro debe comportarse de forma parecida. Por lo tanto, la caracterización de un proceso de inmiscibilidad es especialmente interesante en la estimación de condiciones termobarométricas y evolución de fluidos en procesos geológicos (Weisbrod y Poty, 1975; Roedder y Bodnar, 1980; Weisbrod, 1984). Un ejemplo de ello se recoge en la figura 3.25.

3) Los dos tipos de inclusiones se ajustan al diagrama $PTX\bar{V}$ del sistema considerado. Según se deriva de la definición de inmiscibilidad, la composición y volumen molar de los dos grupos de inclusiones involucradas en un proceso de desmezcla son diferentes pero están relacionados entre sí. Estos parámetros vienen determinados por la coexistencia en equilibrio de los dos fluidos a lo largo de la superficie de inmiscibilidad del sistema correspondiente al fluido previamente homogéneo. Por lo tanto, la composición y el volumen molar obtenidos del estudio microtermométrico deben intersectar la curva solvus para la temperatura y presión de atrapamiento (igual a T_H y P_H).

Diversos autores (Pichavant et al, 1982; Roedder, 1984; Touret, 1987) han insistido en la necesidad de interpretar adecuadamente los datos de inclusiones fluidas en la identificación de procesos de inmiscibilidad: es imprescindible que se cumplan todas y cada una de las condiciones expuestas anteriormente. Touret (1987) hace una serie de consideraciones generales que pueden ser de gran utilidad:

A) Las inclusiones gaseosas no deben ser el resultado de una pérdida de líquido (leakage) posterior al atrapamiento. La composición y densidad puede ser un buen criterio de diferenciación ya que las inclusiones con fugas conservan la composición inicial, mientras que su densidad varía en un amplio rango de valores (Xavier et al., 1991). Sin embargo, las inclusiones ricas en gas procedentes de una desmezcla tienen una densidad bastante constante y son comúnmente menos salinas y concentran componentes más volátiles que las inclusiones líquidas coexistentes. Por otra parte, durante un proceso de ebullición, las inclusiones ricas en gas se distribuyen en alineaciones debido a la gran expansión del volumen molar, mientras que las inclusiones líquidas, menos móviles, permanecen en grupos.

B) La abundancia de inclusiones ricas en líquido y otras ricas en gas es muy variable de unas zonas a otras, pero ambas están bien representadas. Los histogramas de TH de ambas poblaciones de inclusiones son aproximadamente simétricos respecto al eje de la temperatura (Fig. 3.26.). Sin embargo, las homogenizaciones en vapor son generalmente difíciles de observar, lo que se traduce en medidas menos precisas.

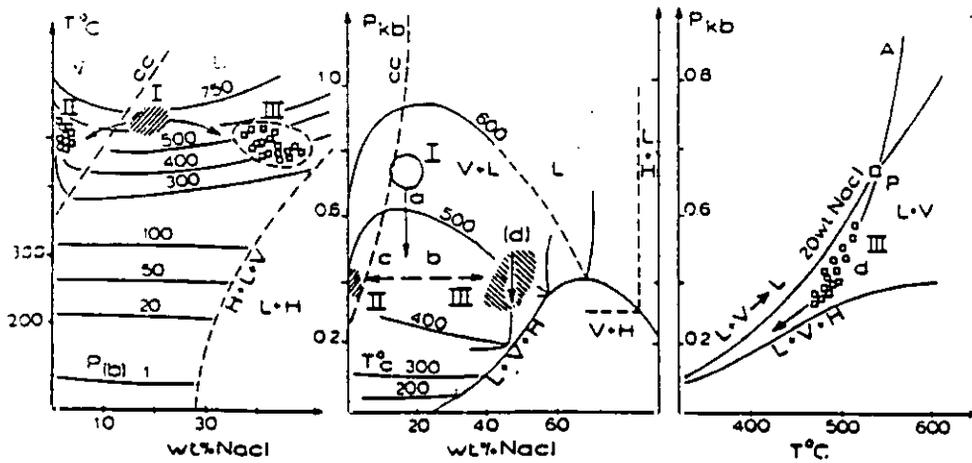


Fig. 3.25. Ejemplo de ebullición en un pórfido cuprífero, Shar-Shesme, Irán (Etminan, 1977, en Weisbrod, 1984 y Touret, 1987). La posición de los tres grupos de inclusiones (I, II y III) en los diagramas T-X y P-X del sistema H₂O-NaCl (izquierda y centro) sugiere que las inclusiones II y III provienen de la desmezcla del fluido I a 500°C y 0.5 kb (Touret, 1987). Las inclusiones tipo III sufren posteriormente una evolución "quasi-adiabática" con un incremento de la salinidad (derecha e izquierda) (Weisbrod, 1984).

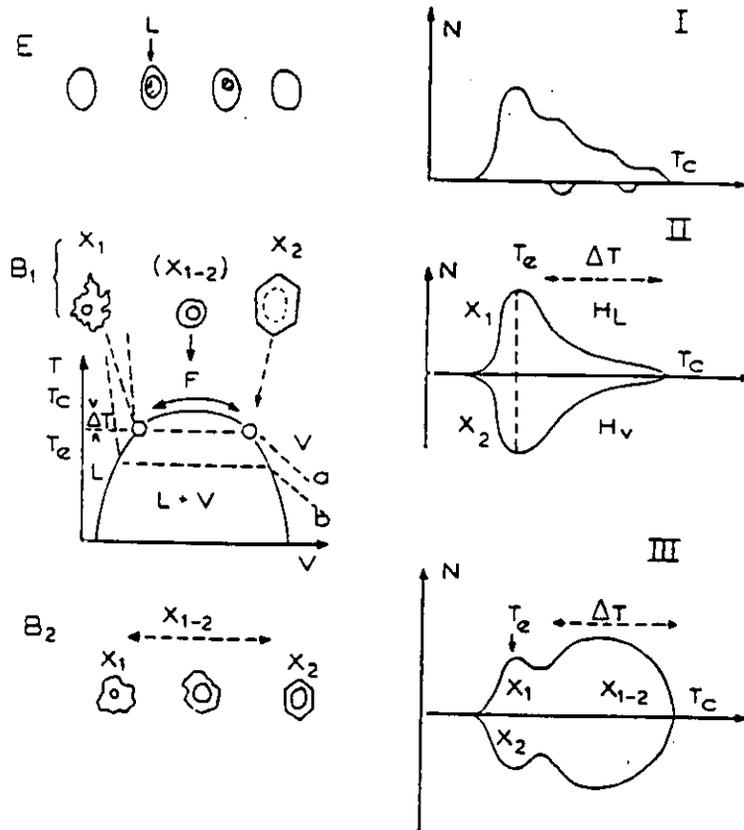


Fig. 3.26. Histogramas de T_H para a) inclusiones con fugas; b) inclusiones con ebullición moderada y c) ebullición violenta (Touret, 1987).

C) Existe un cierto número de inclusiones que han atrapado parte de las dos fases inmiscibles. Esto se refleja en relaciones volumétricas intermedias entre los tipos líquidos y gaseosos y en temperaturas de homogenización mayores que la de atrapamiento (Fig. 3.26.), lo que produce histogramas asimétricos hacia temperaturas más altas. Se pueden distinguir dos casos:

1) *Ebullición moderada* (slow boiling). Las fases líquido y vapor están bien separadas y existen pocas inclusiones mixtas. La microfracturación inducida por el proceso de inmiscibilidad no es importante. La presión y temperatura de atrapamiento pueden ser definidas adecuadamente.

2) *Ebullición violenta* (tumultuous boiling). La fase gaseosa circula de forma virulenta por la roca produciendo una intensa fracturación. En este caso se atrapan gran cantidad de inclusiones mixtas por lo que es difícil caracterizar cuantitativamente el proceso (determinación de P y T de atrapamiento).

Por último, Ramboz et al. (1982) y Touret (1987) señalan que la coexistencia de dos fluidos de distinta composición que no están en equilibrio a lo largo del solvus no pueden tener su origen en un proceso de inmiscibilidad. Sin embargo, si existen buenas evidencias de que ambos se han atrapado al mismo tiempo, el proceso debe corresponder a una mezcla de fluidos, posiblemente de distinto origen. En el caso de fluidos miscibles, la existencia de mezcla es difícil de establecer. Sin embargo, si los dos fluidos implicados son inmiscibles, el proceso es fácilmente reconocible: en rocas metamórficas de alto grado, la aparición esporádica de cubos de NaCl en inclusiones de CO₂ indica una mezcla mecánica de ambos fluidos ya que el CO₂ puro no puede transportar o disolver NaCl (Touret, 1987).

La mezcla de fluidos es un mecanismo poco citado a partir del estudio de inclusiones fluidas (Denis et al., 1980; Ramboz, 1980), sin embargo debe ser tan extendido e importante como lo es el de inmiscibilidad (Touret, 1987).

PARTE II

**ESTUDIO DE LA MINERALIZACION DE
ANTIMONIO DE MARI ROSA**

Capítulo 4

GEOLOGIA LOCAL Y MINERALIZACION

- 4.1. *Introducción*
- 4.2. *Rocas encajantes*
 - 4.2.1. *Metagrauvacas*
 - 4.2.2. *Filitas*
 - 4.2.3. *Pizarras negras*
- 4.3. *Metamorfismo*
- 4.4. *Características estructurales*
 - 4.4.1. *Rasgos principales*
- 4.5. *Rocas ígneas*
- 4.6. *Mineralización*
 - 4.6.1. *Labores mineras*
 - 4.6.2. *Estructuras mineralizadas*
 - 4.6.2.1. *Venas paralelas a la esquistosidad (Vp)*
 - 4.6.2.2. *Venas oblicuas a la esquistosidad (Vo)*
 - 4.6.2.3. *Relaciones temporales de las venas con la deformación regional*
 - 4.6.3. *Asociación y sucesión mineral*
 - 4.6.3.1. *Etapa 1: As-Fe*
 - 4.6.3.2. *Etapa 2: Sb-(Au)*
 - 4.6.3.3. *Etapa 3: Fe-Cu-Sb-Pb*
- 4.7. *Alteración de las rocas encajantes*
 - 4.7.1. *Alteración asociada a las venas Vp*
 - 4.7.2. *Alteración asociada a las venas Vo*

4.1. Introducción

La mina Mari Rosa se encuentra situada a unos 14 Kms al NW de Valencia de Alcántara (Cáceres), en las proximidades del Regato de las Hoyas, afluente del Río Alburrel. Se sitúa en la Hoja 674-675 (Sever-Santiago de Alcántara) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000 (Fig. 4.1.). A unos 1,5 Kms al W de Mari Rosa se encuentran otros indicios de actividad minera, de pequeñas dimensiones, conocidos con el nombre de Portoviejo y que también se han incluido en este estudio. El acceso a la zona tiene lugar por una carretera local que sale desde Valencia de Alcántara en dirección NW y que lleva a Herrera de Alcántara.

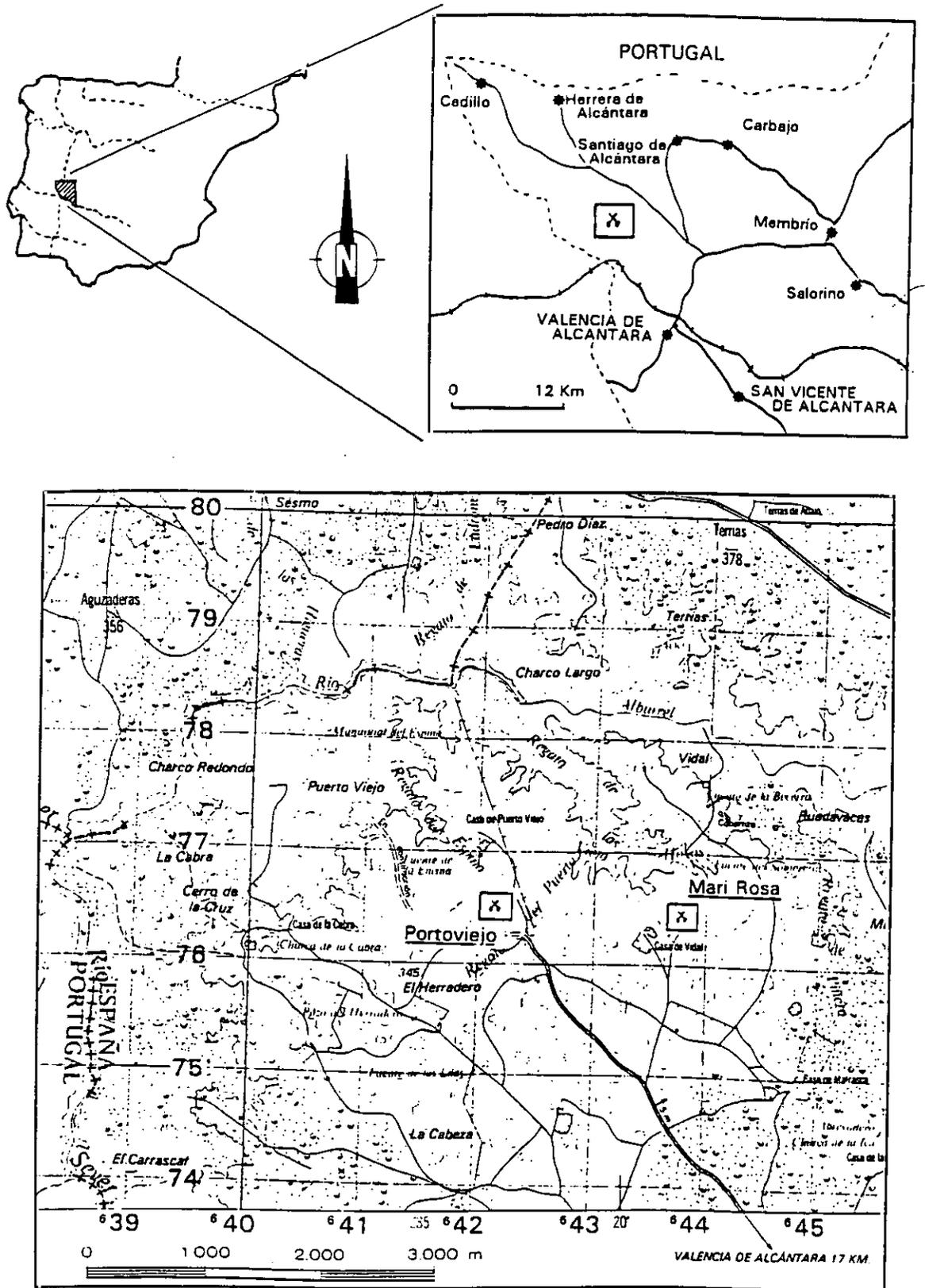


Fig. 4.1. Situación geográfica de las mineralizaciones de Mari Rosa y Portoviejo.

Desde un punto de vista geológico la mineralización de antimonio de Mari Rosa se encuentra en el Macizo Hespérico, y más concretamente en la parte Sur-Occidental de la Zona Centro-Ibérica (Julivert et al., 1974), próxima al límite con la Zona de Ossa Morena (Fig 4.2.). El límite entre ambas zonas está definido por la banda de cizalla Badajoz-Córdoba, un complejo lineamiento estructural situado al Sur del batolito de Alburquerque a lo largo del cual se focalizaron los movimientos durante la orogenia Hercínica (Arthaud y Matte, 1975; Chacón y Pascual, 1977; Le Fort y Ribeiro, 1980; Burg et al., 1981).

Los trabajos previos sobre la mineralización de antimonio de Mari Rosa son escasos. Gumiel et al. (1976) sitúan este depósito en el contexto de una zonación peribatolítica de mineralizaciones en torno al batolito de Alburquerque con paragénesis de Sb-Au en las zonas más externas de la aureola. Además definen la existencia de una banda de mineralizaciones auro-antimoníferas de dirección hercínica que se extendería desde Oporto y a lo largo de la línea Castelo Branco - Alburquerque - Herrera del Duque hasta Valdepeñas en la provincia de Ciudad Real y en la que se incluiría la mina Mari Rosa. Por otra parte, Santos y Medina (1978) realizan un estudio de esta mineralización, estableciendo que se trata de un yacimiento hidrotermal de baja temperatura en situación perigranítica.

El depósito de Mari Rosa forma también parte de estudio metalogénico de las mineralizaciones de antimonio de la Península Ibérica llevado a cabo por Gumiel (1982, 1983) y Gumiel y Arribas (1987). En estos trabajos se describe Mari Rosa como una mineralización filoniana con paragénesis de tipo q.Sb-Au, encajando en rocas precámbricas y perteneciente al grupo de mineralizaciones relacionadas con rocas intrusivas. Otras referencias, basadas en los estudios anteriores, se encuentran en Arribas et al. (1987), Quesada et al. (1987) y Gumiel y Gallego (1991b). Por último, Ortega et al. (1991a,b) realizan un estudio específico de inclusiones fluidas en la mineralización de Mari Rosa, cuyos resultados se incluyen en el presente trabajo.

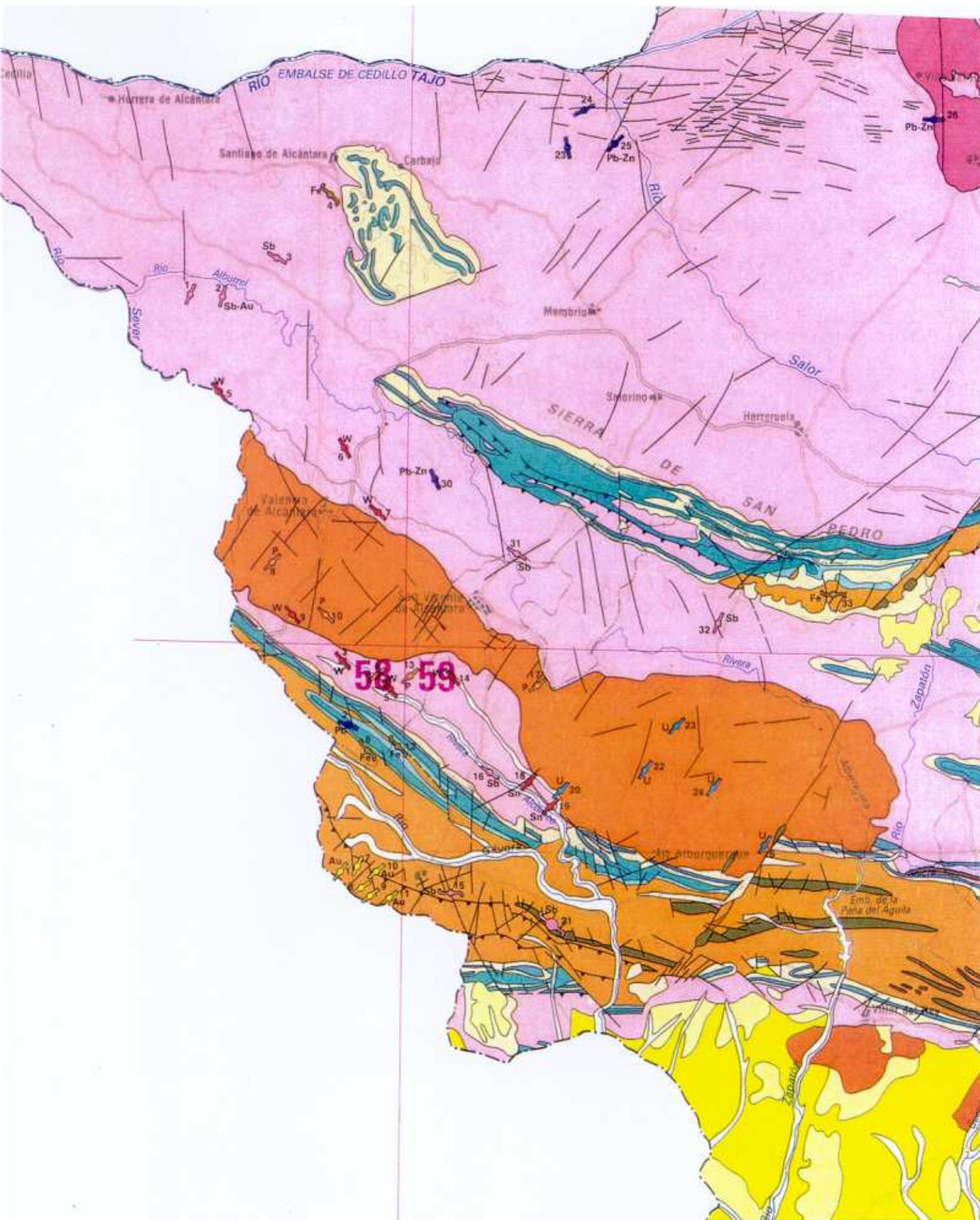


Fig. 4.2. Situación geológica de las mineralizaciones de Mari Rosa (2) y Portoviejo (1). Otros indicios filonianos de Sb en torno al batolito de Alburquerque corresponden a Cuadrillas de Barbellido (3), Santa Aurelia (16), Mari Pepa (31) y La Covacha (32). Mapa Geológico y Minero de Extremadura, Escala 1:300.000.

LEYENDA GEOLOGICA

TERCIAR.	CUATERNARIO		32	33	34
	PLIOCENO		31		
	MIOCENO		30		
	PERMICO INFERIOR		29		
	CARBON.	SUPERIOR	28		
		INFERIOR	27		
	DEVONICO	SUPERIOR	28	21	
		MEDIO	25	20	
		INFERIOR	24		
	ORDOVICICO	SUPERIOR	23	19	
MEDIO		22	18		
INFERIOR		17			
CAMBRICO	MEDIO	18			
	INFERIOR	17	16	17	
PRECAMBRICO	VENDIENSE		14	15	
	PROTEROZ. RIFEENSE	SUPERIOR	11		
		MEDIO	13		
		INFERIOR	12		

- 34 Aluvial
- 33 Terrazas
- 32 Coluvial
- 31 Rañas
- 30 Depósitos de abanicos aluviales (arcillas, arenas, conglomerados, costras calcáreas)

CARBONIFERO

- 29 Depósitos fluviolacustres con carbón (Cuencas de Fuente del Arco y Guadalcanal)
- 28 Depósitos de abanicos aluviales
- 27 Depósitos marinos costeros y de plataforma con intercalaciones volcánicas (Culm)

TERRENO CENTROIBERICO

- 26 Pizarras
- 25 Cuarcitas ferruginosas, cuarcitas, pizarras, calizas
- 24 Ampelitas y liditas
- 23 Pizarras y cuarcitas
- 22 Cuarcita armoricana

TERRENOS DE BARRANCOS-HINOJALES

- 21 Flysch Terena
- 20 Ampeñita, lidita, pizarras, areniscas, calizas
- 19 Pizarras (F. Barrancos) y grauwacas al techo (F. Sierra Colorada)

CAMBRICO

- 18 Vulcanismo bimodal alcalino a toleítico (sistema rifting del Cámbrico medio)
- 17 Calizas
- 16 Sedimentos de relleno de valle y marinos de plataforma (conglomerados, areniscas, pizarras, calizas)

OROGENO FINI - PRECAMBRICO

- DEPOSITOS SINOROGENICOS
- 15 Depósitos volcánicos y volcano-sedimentarios de carácter calcoalcalino
- 14 Flysch (complejo esquistu-grauwáquico, F. Azuaga)

TERRENO DE VALENCIA DE LAS TORRES - CERROMURIANO

- 13 Serie Negra (esquistos grafitosos, cuarcitas negras, anfíbolitas, mármoles)
- 12 Gneises y anfíbolitas (F. Gneises de Azuaga)

TERRENO DE SIERRA ALBARRANA

- 11 Cuarcitas, micasquistos (F. Albarrana, Albanta, Atalaya, etc.)

ROCAS IGNEAS POSTHERCINICAS



- 10 Diabasas, gabros

HERCINICAS



- 9 Gabros, diabasas



- 8 Granodiorita tonalitas

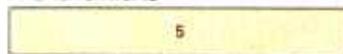


- 7 Granitos s.l.



- 6 Granitos alcalinos

PREHERCINICAS



- 5 Granitoides s.l.

PRECAMBRICAS



- 4 Dioritas, tonalitas, granodioritas



- 3 Granitos s.l.



- 2 Gabros



- 1 Serpentinatas

4.2. Rocas encajantes

El medio encajante de la mineralización de antimonio de Mari Rosa está constituido por los materiales detríticos del Alcudiense Inferior, conocidos en esta zona más comúnmente como Complejo Esquisto Grauváquico. Esta serie está caracterizada por litologías monótonas con alternancia de materiales samíticos y niveles mas pelíticos. Las estructuras sedimentarias son variadas y se reconocen estratificaciones cruzadas, laminaciones, granoselección y secuencias turbidíticas incompletas (Bascones y Martín Herrero, 1982). Se trata de depósitos de tipo flyschoides a los que Quesada et al. (1987) les asignan un carácter sinorogénico respecto a la Orogenia Cadomiense o Pan-Africana.

Se han distinguido tres tipos litológicos compuestos por metagrauvas, filitas y pizarras negras cuyas características petrográficas se detallan a continuación.

4.2.1. Metagrauvas

Son rocas de color gris - gris verdoso y de grano fino, y varían desde términos arenosos a tránsito con filitas. Muestran una textura samítico-esquistosa (Fig. 4.3.a.), aunque a veces la esquistosidad es grosera. Están constituidas fundamentalmente por cuarzo, moscovita y plagioclasa, pudiendo aparecer clorita en algunos tramos de la serie. Los principales minerales accesorios son turmalina, rutilo, ilmenita, pirita, apatito, circón, monacita y ocasionalmente materia carbonosa y fragmentos de roca. Los minerales secundarios corresponden a óxidos de hierro y de titanio.

Al microscopio se distinguen dos generaciones de cuarzo, de las cuales la primera es un cuarzo porfiroclástico de carácter detrítico, de tamaño y proporción variable, y que da lugar a metagrauvas mas o menos arenosas. El cuarzo de segunda generación es microcristalino y aparece en la matriz de la roca a lo largo de los planos de esquistosidad y en las sombras de presión del cuarzo anterior.

La moscovita es el segundo mineral en abundancia después del cuarzo, aunque puede llegar a ser el principal en los términos grauváquicos mas pelíticos. En ocasiones se observan cristales de moscovita precinemáticos, si bien es mas abundante la sericita metamórfica, a menudo impregnada por óxidos de hierro, que forma la matriz de la roca y define la esquistosidad. También se ha citado en esta zona la existencia de moscovitas postesquistosas (Bascones y Martín Herrero, 1982). La plagioclasa (albita-oligoclasa) aparece como cristales corroídos de origen detrítico.

Entre los minerales accesorios la turmalina es relativamente abundante. Se trata de cristales generalmente alotriomorfos y aunque el nucleo es autigénico, en ocasiones parece haber sufrido recristalización posterior. El rutilo aparece como granos subredondeados y cristales aciculares detríticos, así como en agregados microcristalinos, producto de la alteración de ilmenita. Por su parte, la ilmenita se encuentra generalmente alterada a leucoxeno y/o a agregados de hematites, pseudobrookita y rutilo-anatasa, dispuestos a favor de la esquistosidad. Los cristales idiomorfos de pirita están total o parcialmente pseudomorfizados por hematites y/o goethita, que impregna la matriz de la roca. En cuanto a la materia carbonosa aparece finamente diseminada en la matriz sericítica y sólo se observa en tramos sin oxidación importante. Por último, los fragmentos de roca son poco abundantes, tienen formas lenticulares y estan constituídos principalmente por moscovita con gran cantidad de opacos a lo largo de los planos de exfoliación.

4.2.2. Filitas

Son rocas de grano fino a muy fino con colores verdes a grises, en función de la presencia o ausencia de clorita como mineral principal, y presentan una esquistosidad muy penetrativa. Su mineralogía es muy similar a las grauvacas anteriormente descritas, si bien en las filitas la matriz sericítica constituye la mayor parte de la roca y la hematización suele ser más generalizada. El tránsito entre ambos tipos de rocas es gradual.

En general se trata de filitas bandeadas en las que alternan bandas pelíticas con otras más ricas en cuarzo. Están compuestas por moscovita, clorita, cuarzo y plagioclasa, apareciendo como minerales accesorios ilmenita, rutilo y turmalina, con escasa materia orgánica.

Cuarzo y plagioclasa aparecen rodeados por moscovita y clorita que marcan la esquistosidad principal, junto con cuarzo microcristalino en sombras de presión. La ilmenita, generalmente alterada a leucoxeno, es relativamente abundante y se encuentra como cristales alotriomorfos distribuida por toda la roca. También se observan minerales opacos de grano muy fino a lo largo de los planos de esquistosidad.

Por último, cabe señalar que en los tramos de filitas verdes con clorita se ha observado el desarrollo incipiente de biotita. Este mineral podría haber comenzado a formarse durante el metamorfismo progresivo de estas rocas, a partir del par moscovita-clorita (Winkler, 1978).

4.2.3. Pizarras negras

Son rocas de grano muy fino compuestas por bandas lutíticas con materia orgánica que alternan ocasionalmente con otras más ricas en cuarzo en un bandeo composicional que probablemente corresponde a la estratificación original S_0 de la serie. Muestran una esquistosidad principal bien definida, ligeramente oblicua a S_0 , a la que localmente se superpone una esquistosidad de crenulación posterior (Fig. 4.3.e.). Con frecuencia están atravesadas por venillas de cuarzo replegadas de espesor milimétrico (Fig. 4.3.d.).

En cuanto a su mineralogía, estas rocas están constituidas fundamentalmente por un agregado de clorita, sericita, cuarzo y en menor medida albita, rutilo, turmalina, pirita y materia carbonosa. Como minerales secundarios se encuentran hematites y leucoxeno, y en la proximidad de la mineralización también se observa la presencia de carbonatos y sulfuros.

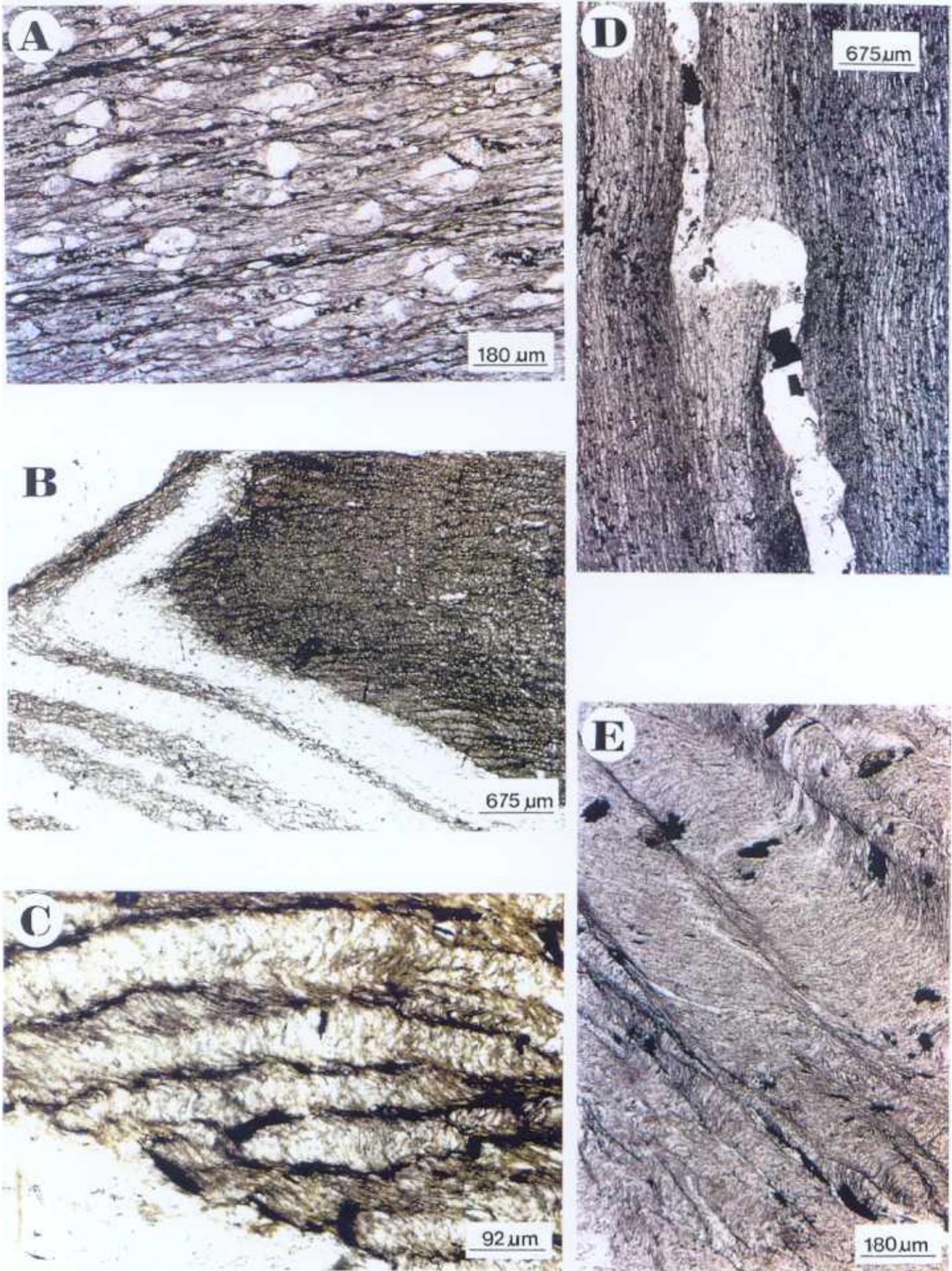


Fig. 4.3. A. *Metagrauvacas encajantes, con textura samítico-esquistosa. Esquistosidad principal S_2 .* B. *Alternancias pelítico-grauváquicas mostrando S_0 , S_1 y S_2 .* C. *Detalle de la anterior.* D. *Venas replegadas, Vr, con flancos alargados según S_2 . Incluyen algunos cristales de pirita.* E. *Esquistosidad de crenulación, S_3 , en pizarras negras. L.T., un polarizador.*

Al microscopio, clorita y sericita aparecen como cristales micro a criptocristalinos, de hábito alargado y orientados según la esquistosidad principal, constituyendo la mayoría de la roca. Se trata de una clorita rica en hierro, tal y como se ha podido determinar mediante Difracción de Rayos X. En cuanto al cuarzo es generalmente microcristalino, aunque ocasionalmente forma porfidoclastos con sombras de presión.

Por lo que se refiere a los minerales accesorios, la pirita se encuentra en grupos de cristales euhédricos, rara vez alterados a hematites. Por su parte, el rutilo es muy abundante y aparece en granos alotriomorfos. También son muy frecuentes los agregados irregulares de leucoxeno y hematites/rutilo como producto de alteración de un mineral opaco anterior, probablemente ilmenita. La materia carbonosa es relativamente abundante y corresponde a materia orgánica amorfa finamente distribuida por toda la roca, aunque se concentra preferentemente en los planos de esquistosidad. Asimismo, se han identificado algunos fragmentos de bitumen.

4.3. Metamorfismo

En la Fig. 4.4. pueden observarse las relaciones blastesis-deformación de las rocas descritas en el apartado anterior. En la zona de estudio se distinguen dos episodios metamórficos: un episodio prehercínico asociado a la deformación cadomiense, al que se superpone un episodio hercínico, que es el que se reconoce fundamentalmente en la zona. El primero está definido por el desarrollo de clorita contemporáneo con la primera fase de deformación regional D_1 y sólo se observa puntualmente y a escala microscópica. Este episodio está obliterado por un evento metamórfico hercínico posterior definido por la asociación mineral clorita, moscovita y cuarzo. El resto de los minerales son fundamentalmente detríticos, y por tanto, precinemáticos, si bien en algunos casos sufren recristalización durante el metamorfismo. Esta blastesis mineral es contemporánea con la primera fase de deformación hercínica (D_2 regional) que genera la esquistosidad principal S_2 . No

obstante, Bascones y Martín Herrero (1982) señalan que la blastesis mineral continúa después de la fase álgida de plegamiento ya que se ha observado la formación de moscovitas postesquistosas.

Las condiciones existentes durante el metamorfismo hercínico, y probablemente también durante el prehercínico, corresponden por tanto a un metamorfismo regional de grado bajo en facies de esquistos verdes, con una asociación mineral constituida por cuarzo-moscovita-clorita, típica de la Zona de la clorita. Sin embargo, el desarrollo incipiente de biotita en algunos tramos marca el tránsito hacia la Zona de la biotita. Por otra parte, la materia orgánica observada no llega a ser grafito, lo que indica que las temperaturas alcanzadas en esta zona no fueron superiores a 350-400°C.

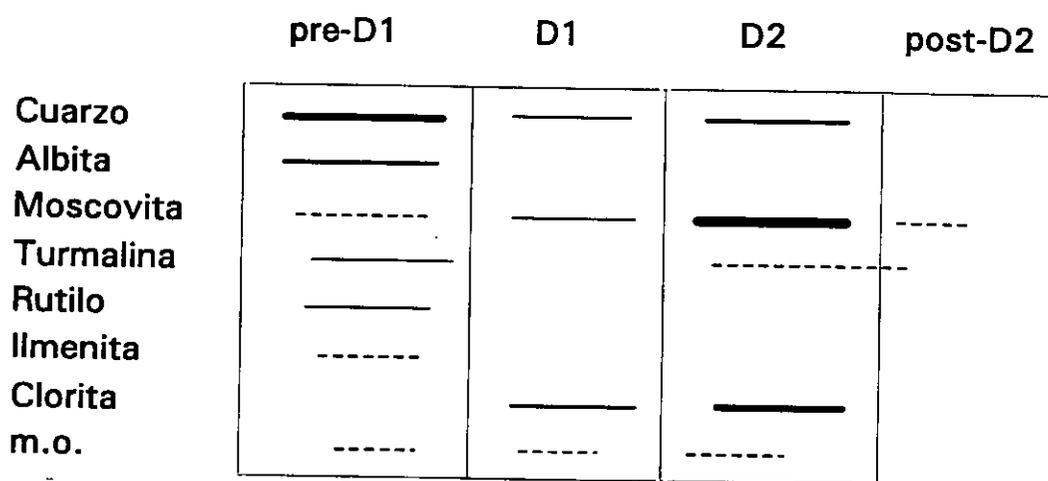


Fig. 4.4. Relaciones de blastesis/deformación durante el metamorfismo regional.

Por otra parte, la intrusión del batolito de Albuquerque al sur de la zona de estudio genera un metamorfismo de contacto en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico con paragénesis de cordierita-andalucita-moscovita-biotita (facies de corneanas hornbléndicas) en las zonas internas de la aureola y de moscovita-biotita-albita-cuarzo (facies de corneanas con albita-epidota) en las zonas externas. En el sector de la mineralización, los materiales aflorantes no muestran evidencias de estar

afectados por este metamorfismo térmico, si bien es cierto que las paragénesis de menor temperatura del mismo pueden coincidir con las de metamorfismo regional de bajo grado presentes en estas rocas.

4.4. Características estructurales

La estructura de la zona se debe fundamentalmente a la Orogenia Hercínica y sobre todo a su primera fase de deformación. En relación con ella se desarrollan en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico pliegues similares de flancos apretados y plano axial subvertical a los que se asocia una esquistosidad de plano axial muy penetrativa. Estos elementos constituyen los rasgos estructurales más destacados aunque localmente se observan evidencias de otras dos fases de plegamiento acompañadas por esquistosidad, lo que se pone de manifiesto fundamentalmente en la deformación interna de los materiales. De estas dos fases, la primera es previa a la fase principal hercínica citada, mientras que la otra se desarrolla con posterioridad a ésta. Además, las rocas están afectadas por varias etapas de fracturación tardía. En este contexto, la mineralización se concentra en dos tipos de estructuras cuyas características se exponen más adelante.

4.4.1. Rasgos principales

Los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico en el sector de Mari Rosa presentan tres esquistosidades, de las cuales sólo la segunda (S_2) tiene un desarrollo generalizado en todo el área (Fig. 4.5. y 4.6.). Por lo que se refiere a S_1 y S_3 , su desarrollo es más restringido y sólo se han observado microscópicamente.

La primera esquistosidad, S_1 , es relictiva, reconocible de forma puntual y está definida por la orientación de clorita (Fig. 4.3. b y c). Corresponde a una fase de deformación prehercínica (D_1), probablemente en relación con la Orogenia Cadomiense.

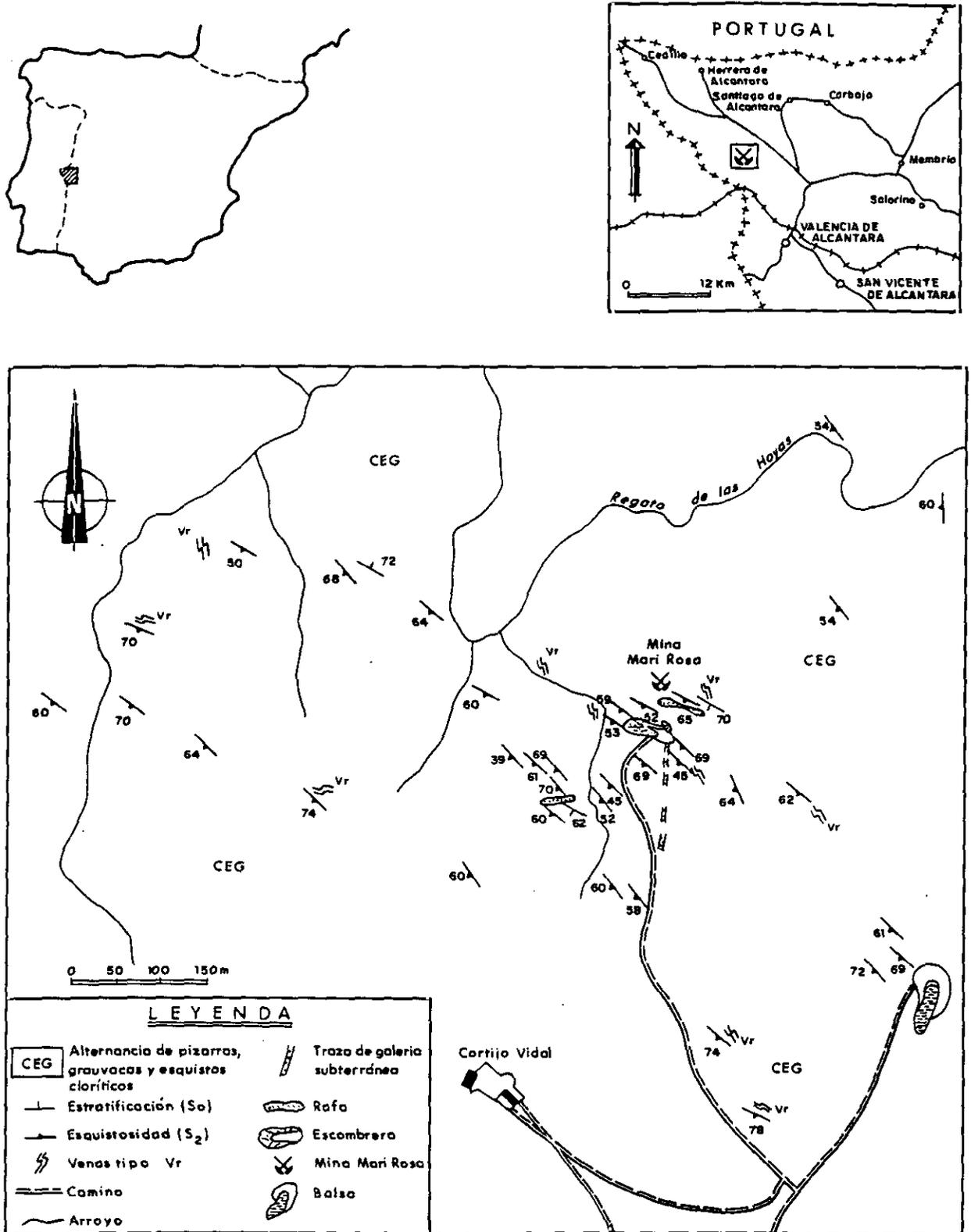


Fig. 4.5. Elementos estructurales en el entorno de la mineralización de Mari Rosa.

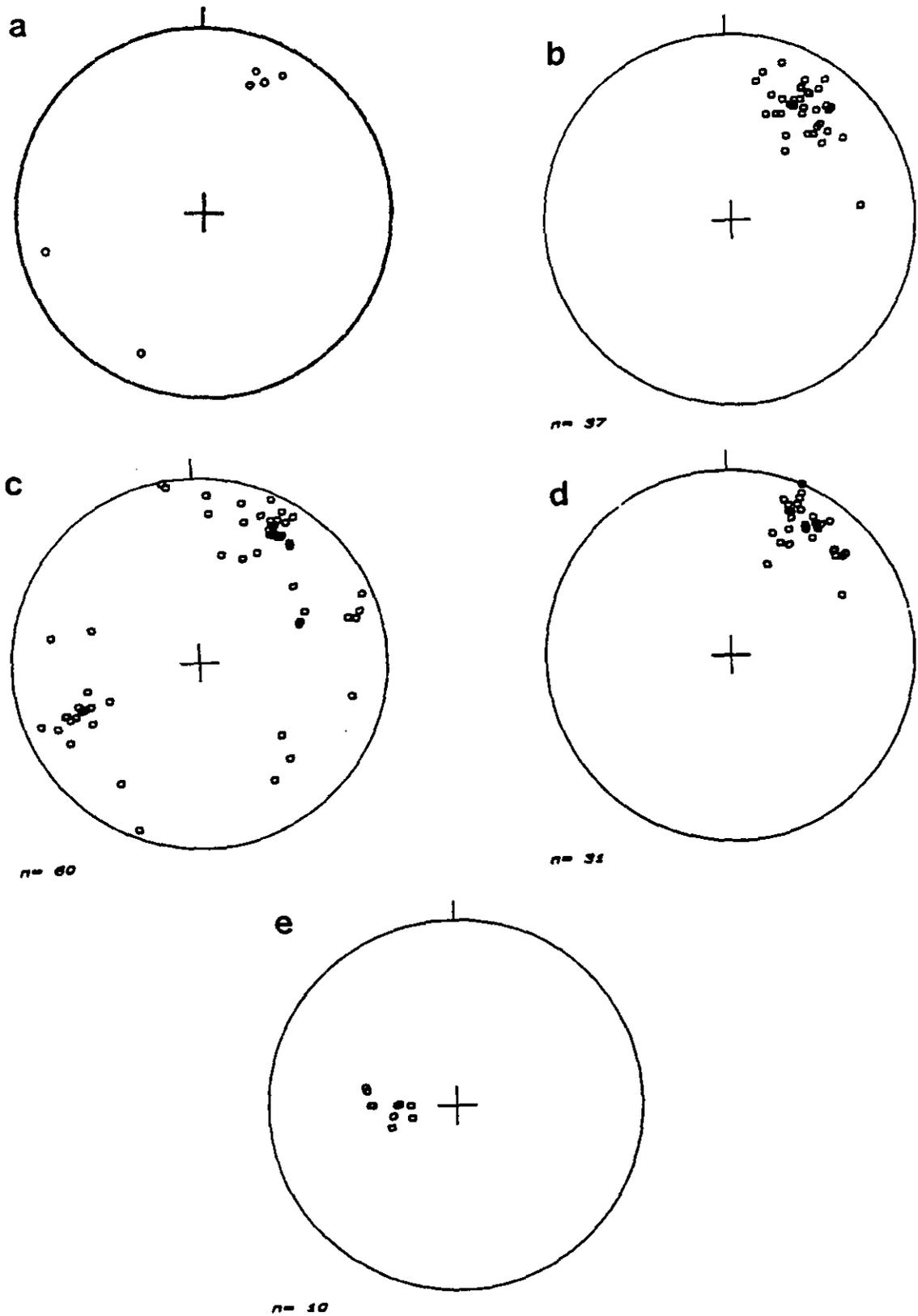


Fig. 4.6. Diagrama de polos en el área de Mari Rosa (proyección equiareal, hemisferio inferior). a) Estratificación; b) Esquistosidad principal, S_2 ; c) Venas Vr; d) Venas Vp; e) Venas Vo.

La esquistosidad S_1 se observa generalmente en la proximidad de venillas de cuarzo replegadas, y en particular en su zona de charnela. Estas venillas, que se han denominado V_r , presentan un espesor milimétrico y orientaciones variables (Fig. 4.5. y 4.6.) aunque lo más común es encontrar flancos estirados subparalelos a la esquistosidad principal S_2 y charnelas atravesadas por esta esquistosidad (Fig. 4.3.d., 4.7. a y b). Esto indica que se trata de venas de cuarzo anteriores a la segunda etapa de deformación (D_2) y probablemente su formación está asociada al episodio de metamorfismo-deformación que genera la S_1 durante el ciclo Cadomiense.

La segunda esquistosidad observada, S_2 , es una esquistosidad de plano axial, muy penetrativa, de dirección N120-130°E y fuerte buzamiento al SW (Fig. 4.5. y 4.6.). Está definida por la orientación preferente de filosilicatos como moscovita y clorita (Fig. 4.3. a, b y c) y constituye la esquistosidad principal presente en la zona. Su desarrollo tiene lugar durante la primera fase de deformación hercínica, que corresponde a la fase D_2 regional.

En relación con esta fase se desarrollan en los tramos de pizarras negras un sistema de venas de cuarzo (V_p), paralelas a la esquistosidad S_2 y con morfologías abudinadas (Fig. 4.6.). Estas venas se forman probablemente por segregación metamórfica durante la segunda fase de deformación y son fundamentalmente contemporáneas con la esquistosidad. No obstante, como se verá después su estructura interna indica que sufren reaperturas y relleno hidrotermal posterior en relación con el proceso mineralizador que tiene lugar en la zona.

Por último, en algunos puntos se observa el desarrollo de una tercera esquistosidad, S_3 , que crenula a la esquistosidad principal anterior y que generalmente está restringida a las litologías de pizarras negras (Fig. 4.3.e.). Esta crenulación podría corresponder a la segunda fase de deformación hercínica, aunque no hay que descartar que se trate de deformaciones locales en respuesta a la fracturación tardía.

Otras estructuras observadas en la zona corresponden a pequeños kink-bands de dirección N-S y ESE-WNW y buzamientos mayores de 45° (Fig. 4.7. c). Estos kinks se desarrollan con posterioridad a la esquistosidad principal S_2 , sin que se hayan

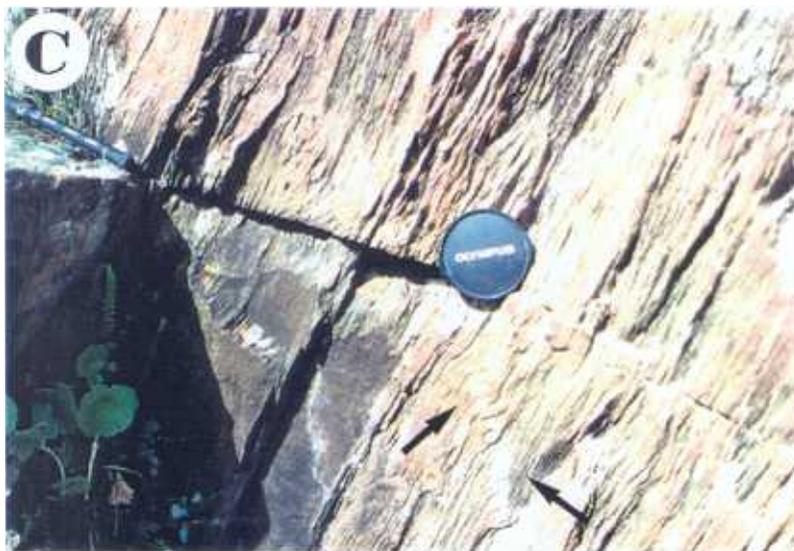


Fig. 4.7. Area de Mari Rosa-Portoviejo. *A. Aspecto de campo de las venas Vr. B. Charnela de vena Vr, atravesada por S₂. C. Kink band tardío en metapelitas.*

observado en la zona de estudio sus relaciones geométricas con la última esquistosidad de crenulación. No obstante, este tipo de estructuras han sido reconocidas en otros puntos del Complejo Esquisto Grauváquico y de la serie paleozoica suprayacente de este sector y se consideran relacionados con un evento tardío generalizado de deformación regional (Sanderson et al., 1991 a,b; Roberts et al., 1992).

Por lo que se refiere a la fracturación tardía presente en el área, ésta se desarrolla en varias etapas. La más antigua corresponde a fracturas inversas de dirección N-S a N20°E y buzamiento máximo de 30°E (Fig. 4.6.), que alojan la mineralización principal de estibina (venas Vo).

Con posterioridad se produce una fracturación aproximadamente WNW-ESE y un sistema conjugado de fracturas subverticales de dirección NE-SW y NW-SE, correspondiendo éste último al episodio de fracturación tardihercínica definido por Arthaud y Matte (1975) en el Macizo Hespérico. Tanto al N como al S del batolito de Albuquerque existen diversos indicios de antimonio relacionados con este sistema de fracturas (Fig. 4.2.).

4.5. Rocas ígneas

Las rocas ígneas de este sector están representadas por el batolito de Nisa-Albuquerque, un cuerpo granítico de morfología aboudinada que intruye en los materiales del Complejo Esquisto Grauváquico con dirección NW-SE y que aflora a unos 15 Kms al sur de la zona de estudio (Fig.4.2.). Se trata de una intrusión compleja en la que se distinguen dos facies principales (La Roche y Marchal, 1978; Santos y Casas, 1982):

- 1) Facies de granitos de dos micas porfídicos con megacristales de feldespato potásico, que pasan gradualmente a granitos de dos micas de grano fino a medio. Corresponde a la facies más importante en cuanto a su volumen relativo.

2) Leucogranitos moscovíticos con biotita minoritaria.

El nivel de afloramiento actual debe corresponder, al menos en su sector occidental, a zonas próximas al techo del intrusivo como se deduce de la existencia de grandes bloques de Complejo Esquisto Grauváquico englobados en el granito en las proximidades de San Vicente de Alcántara.

En cuanto a su composición geoquímica se trata de un granito calcoalcalino peraluminico con altos contenidos en Na_2O , K_2O y P_2O_5 y bajos en CaO (Arribas, 1987; Gallego, 1992; Gallego y Gumiel, 1993). Por lo que se refiere a su edad los datos geocronológicos indican que se trata de un granito Westfaliense terminal / Estefaniense (dataciones Rb/Sr : 286 ± 3.6 M.a., Roberts et al., 1991; K/Ar : 287 ± 10 M.a. (moscovita) y 293 ± 10 M.a. (biotita), Pehna y Arribas, 1974).

Desde un punto de vista estructural la intrusión del batolito de Albuquerque se produce con posterioridad a la segunda fase hercínica, ya que corta las estructuras de las dos fases de deformación (D_2 y D_3) y aparece afectado por la fracturación tardía (Roberts et al., 1991). Este cuerpo intrusivo puede ser adscrito al grupo de granitos tardi- y post-orogénicos que afloran en todo el Macizo Hespérico y cuyo emplazamiento habría tenido lugar bajo un régimen distensivo (Serrano Pinto et al., 1987; López Plaza y Martínez Catalán, 1987).

4.6. Mineralización

4.6.1. Labores mineras

Las principales labores mineras existentes en la zona se encuentran en el paraje conocido como Casa Vidal (Fig. 4.1.), son de escasa entidad y consisten en una galería de explotación (Fig. 4.8.) junto con dos pequeñas rafas y una escombrera. La galería consta de un nivel principal de 160 m de largo x 2.5 m de ancho x 1.90 m de

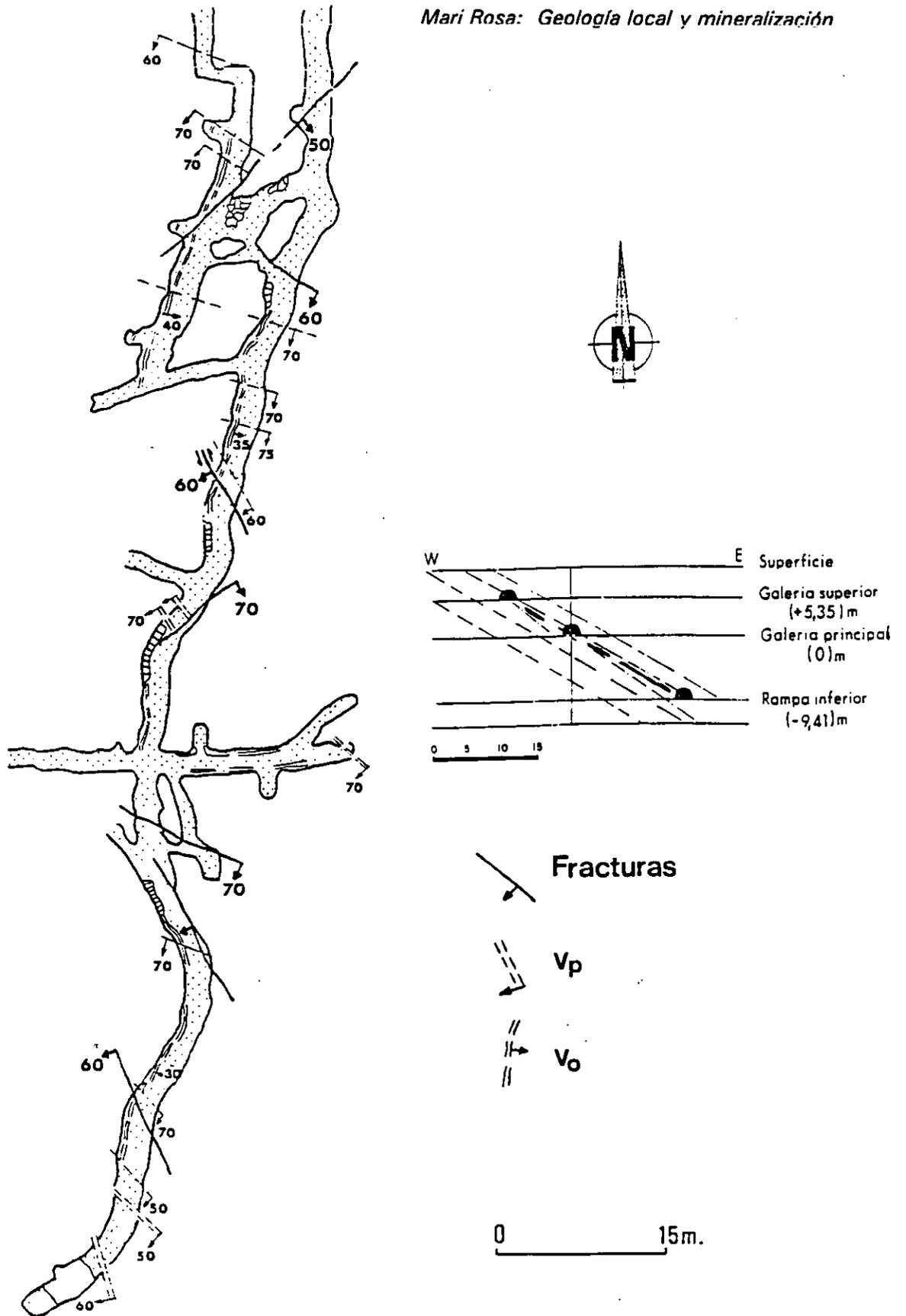


Fig. 4.8. Esquema de la galería de explotación de la mina Mari Rosa (modificada de Gumiel, 1982 y Gumiel y Gallego, 1991b).

altura, comunicandose con el exterior mediante una entrada principal y tres planos inclinados. Se dispone con dirección aproximadamente N-S, paralela a los filones mineralizados en estibina. A 5 m por encima de este nivel, existe otra pequeña galería de 35 m de largo x 2 m de ancho, con la misma orientación que la anterior y conectada a esta mediante un plano inclinado. De la galería principal parte además una rampa inferior que alcanza 9 m por debajo del nivel base y de la que se extrajo mineralización aurífera (Gumiel, 1982). La mina estuvo activa al menos hasta 1982, siendo la ley media de los concentrados de mineral en aquel momento: 64% Sb. 106 g/t de Au y 34.5 g/t de Ag (Gumiel, 1982).

En el paraje denominado Portoviejo, aproximadamente a 1.5 Kms al W de la mina Mari Rosa (Fig. 4.1.), se encuentran otros indicios de actividad minera consistentes en un pozo de sección cuadrada de 25 m de profundidad, 2 socavones cegados y una pequeña escombrera. Las características de la mineralización son similares a las observadas en Mari Rosa y dada su proximidad espacial se puede considerar como una prolongación lateral de la anterior.

El estado actual de las labores mineras ha permitido obtener muestras in situ de los filones dentro de la galería principal y superior de la mina Mari Rosa. La rampa inferior se encuentra inundada en la actualidad, si bien se ha tenido acceso a muestras de este nivel recogidas durante el periodo de actividad de la mina. En el caso de Portoviejo, no ha sido posible reconocer los filones y las muestras estudiadas proceden de la escombrera.

4.6.2. Estructuras mineralizadas

La mineralización de antimonio de Mari Rosa es de carácter filoniano y se encuentra concentrada en dos tipos de estructuras, referidas en el apartado 4.4.: a) Segregaciones de cuarzo abudnadas, paralelas a la esquistosidad principal y parcialmente mineralizadas con sulfuros y b) Fracturas inversas de dirección N-S y buzamientos suaves, que alojan bolsadas masivas de estibina y cuarzo.

En función de sus relaciones geométricas con respecto a la esquistosidad principal (S_2) estas venas se han denominado respectivamente **Vp** (venas paralelas a la esquistosidad) y **Vo** (venas oblicuas a la esquistosidad). La sucesión temporal relativa de los fenómenos de apertura y relleno en estas estructuras es muy compleja, por lo que se ha adoptado una nomenclatura que incide en el aspecto geométrico de las venas, en lugar de la empleada en trabajos anteriores (Ortega et al., 1991 a,b; Gumiel y Gallego, 1991 b) que presentaba implicaciones cronológicas. Además de las venas mineralizadas **Vp** y **Vo**, existen en la zona otro tipo de venillas de cuarzo replegadas, que se han denominado **Vr**. Este tipo de venas son anteriores a la esquistosidad principal y no presentan mineralización asociada, aunque a veces en zonas próximas a la mineralización pueden contener carbonatos con pirita. Las características de las venas mineralizadas se recogen a continuación.

4.6.2.1. Venas paralelas a la esquistosidad (Vp)

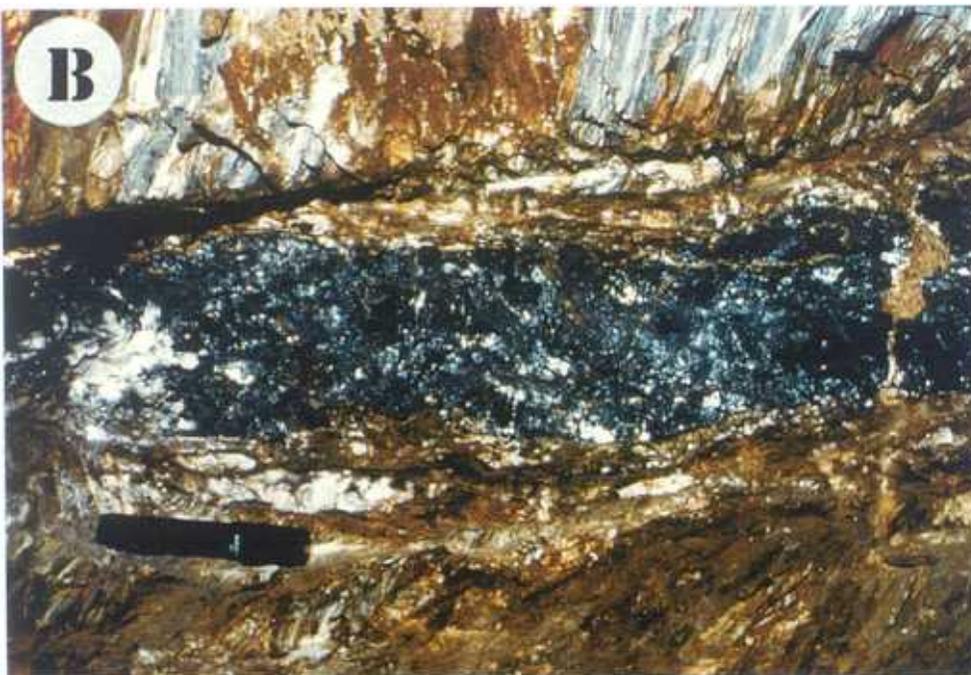
Aparecen como venas de cuarzo abudinadas subparalelas a la esquistosidad principal (Fig. 4.9.a.), con orientaciones en torno a $N110^\circ-130^\circ E$ y buzamientos $70-80^\circ SW$ (Fig. 4.6.). Presentan una historia compleja de formación, con una etapa inicial de segregación metamórfica contemporánea con la esquistosidad hercínica S_2 . A continuación experimentan un estiramiento importante en la vertical como indica su estructura abudinada (Fig. 4.10.a) y también la existencia local de fibras de cuarzo paralelas a la dirección de las venas (Fig. 4.10.b.). Posteriormente, y en un periodo tardío con respecto a los episodios anteriores, estas venas sufren recristalización del cuarzo metamórfico temprano junto con varias etapas de apertura y relleno hidrotermal. Esto último se refleja en la precipitación de cuarzo oqueroso, textura típica del relleno de espacios abiertos (Fig. 4.10.c.). La mineralización de sulfuros se concentra fundamentalmente en las zonas de borde de estas venas, que presentan un contacto muy neto con las rocas encajantes. Por último, cabe destacar que la litología encajante de las venas **Vp** corresponde siempre a pizarras negras.



Fig. 4.9. Venas mineralizadas en el área de Mari Rosa.

A) V_p, venas subverticales paralelas a la esquistosidad principal, S₂. Aparecen siempre encajadas en pizarras negras.

B) V_o, venas subhorizontales oblicuas a la esquistosidad principal, con mineralización masiva de estibina.



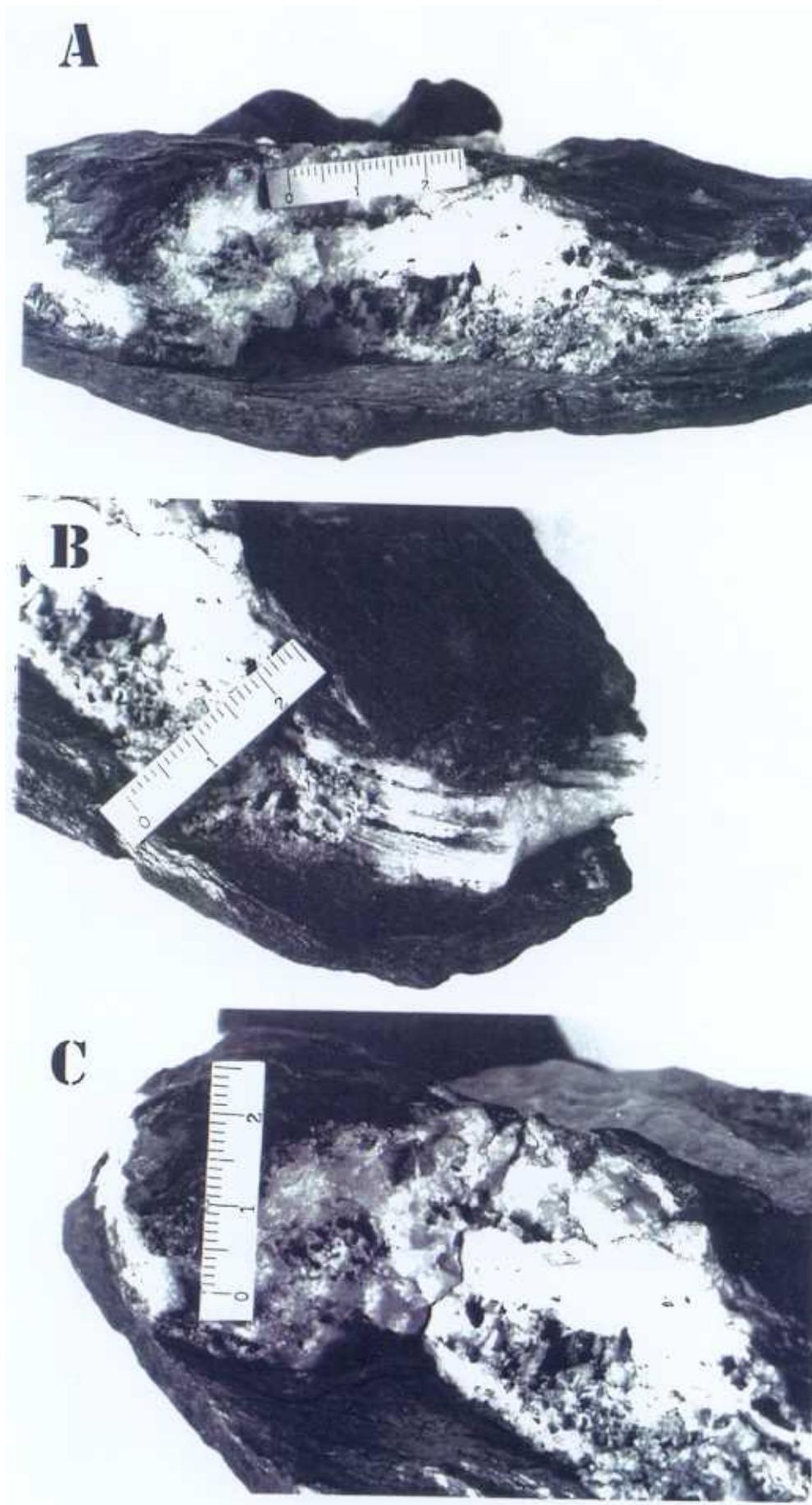


Fig. 4.10. Vena abudizada V_p , encajada en pizarras negras. A. Se observan distintos tipos de cuarzo. B. Cuarzo metamórfico en fibras (Q_1), orientado paralelamente a la dirección de la vena. C. Cuarzo oqueroso hidrotermal (Q_2), típico de relleno de espacios abiertos.

4.6.2.2. Venas oblicuas a la esquistosidad (Vo)

Se encuentran emplazadas a favor de fallas inversas de dirección N-S a N20°E con buzamientos suaves al E (20-40°) (Fig. 4.6.) que aparecen cortando a la esquistosidad principal y a las venas subverticales Vp a grandes ángulos. Presentan una morfología lenticular, con pequeñas bolsadas de estibina y cuarzo (Fig 4.9.b., 4.11.a. y 4.12.a.) separadas entre sí por zonas estrechas con un relleno de productos arcillosos y ocre de antimonio.

El movimiento de estas fracturas Vo se pone de manifiesto en la figuras 4.11. y 4.12., que corresponden a una sección según la dirección (\approx N-S) y según el buzamiento (\approx E-W) respectivamente, de este tipo de venas. En la primera sección, la deformación es escasa, reconociéndose débiles efectos de arrastre en los bordes de la zona mineralizada que indican un pequeño movimiento dextral. Sin embargo, la componente principal del movimiento se encuentra situada según el buzamiento (Fig. 4.12.a.). En esta sección se observan distintos criterios cinemáticos (esquemáticos en la Fig. 4.12.b.) que comprenden:

- Una falla inversa principal, que constituye el plano principal de movimiento, junto con fracturas subparalelas y fracturas oblicuas (sintéticas) a ésta (p).
- Fracturas de tipo Riedel sintéticas (R₁) y antitéticas (R₂).
- Micropliegues asimétricos.
- Estructuras sigmoidales y efectos de arrastre en la zona de falla.

La disposición de todas estas estructuras indica un esquema de movimiento correspondiente a una falla inversa de bajo ángulo (Fig. 4.12.c.).

Por lo tanto, las venas mineralizadas Vo se encuentran incluidas en planos de movimiento correspondientes a fallas inversas de bajo ángulo (\approx 20°) con una cierta componente dextral. Estas estructuras se desarrollan en un régimen de compresión subhorizontal (σ_1) de dirección aproximadamente E-W a ESE-WNW. En este esquema, la mineralización se concentra en zonas de dilatación que corresponden a sectores de las fallas inversas que han sufrido transtensión durante el movimiento.

(A)



(B)

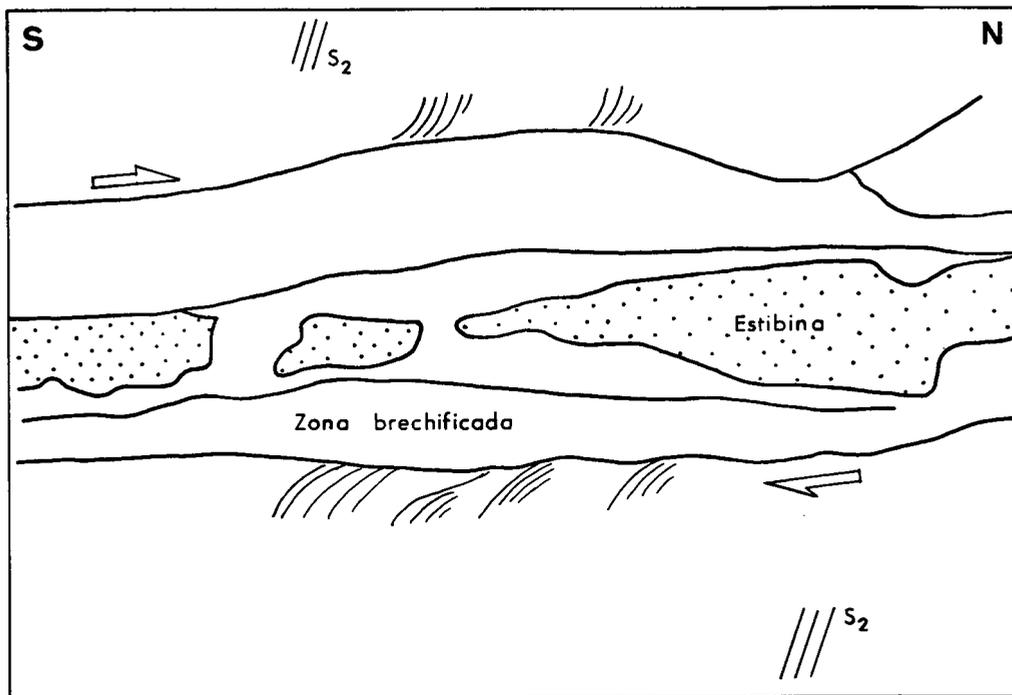


Fig. 4.11. A. Vena de estibina Vo, sección S-N, según la dirección. B. Esquema de la figura anterior. Se observan ligeros efectos de arrastre que indican un pequeño movimiento dextral de la fractura.

Fig. 4.12. Vena de estibina masiva Vo.

A. Sección E-W, según el buzamiento, correspondiente a la dirección de movimiento principal de la fractura.

B. Esquema de la figura anterior en el que se recogen las distintas estructuras observadas. Estas son de cuatro tipos:

- a) Falla inversa principal, junto con planos subparalelos y planos oblicuos (P) a este plano principal de movimiento.**
- b) Fracturas Riedel sintéticas (R_1) y antitéticas (R_2).**
- c) Micropliegues asimétricos (mp).**
- d) Estructuras sigmoidales (es) y efectos de arrastre (a).**

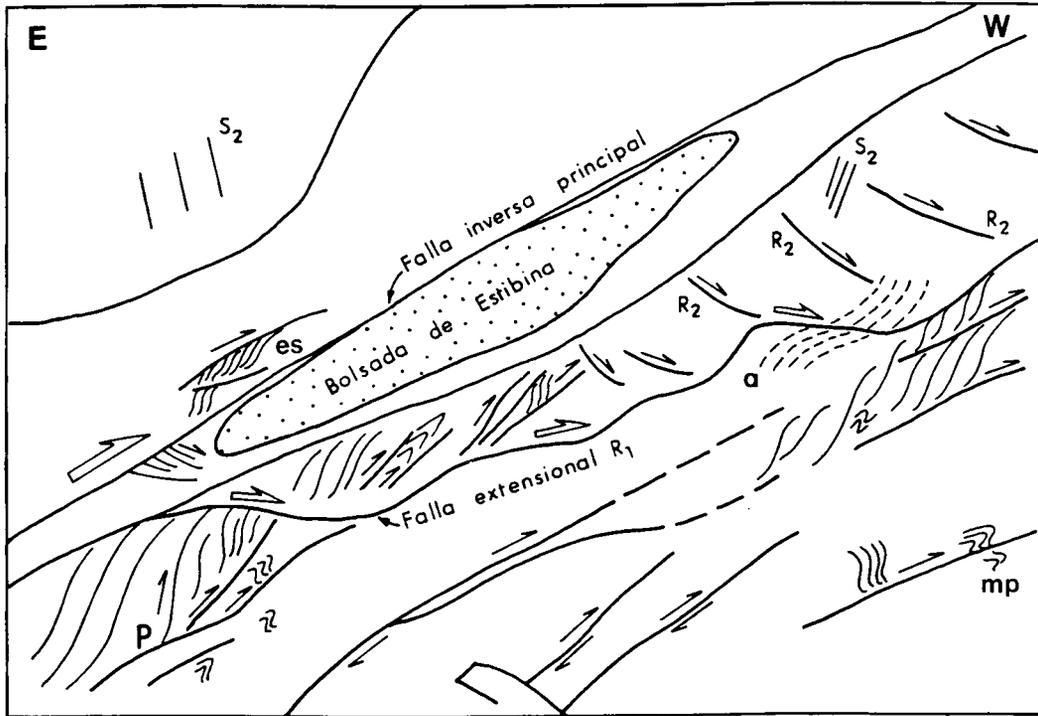
El conjunto de estos indicadores cinemáticos es consistente con el representado en la figura 4.12.c., correspondiente a una zona de cizalla frágil. La mineralización de estibina se encuentra alojada en una zona de dilatación dentro de la estructura descrita.

C. Esquema estructural de una zona de cizalla frágil (según McClay, 1987). El esfuerzo compresivo principal δ , se sitúa en la horizontal.

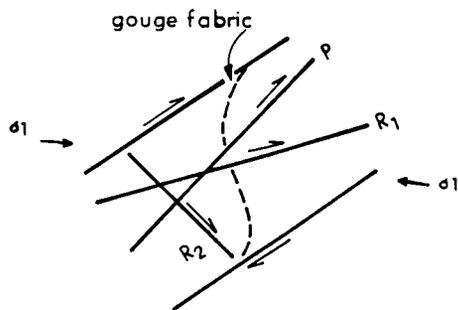
(A)



(B)



(C)



El contacto de estas venas con las rocas encajantes no es neto sino que se observa una importante cataclasis (Fig. 4.9.b, 4.11.a, 4.12.a y 4.19. c, d y e). La zona más próxima a las venas está constituida por fragmentos de roca con bordes difusos, que sólo excepcionalmente conservan la textura esquistosa original más o menos deformada, empastados en una matriz criptocristalina. Este conjunto se encuentra en su mayoría alterado a una mezcla de minerales de arcilla y ocre de antimonio. En general se observa una orientación de la brecha paralela al contacto, encontrándose fragmentos y matriz elongados en esta dirección. En las zonas más externas, la proporción de matriz es menos importante y se observan fragmentos angulosos tanto de roca como de cuarzo hidrotermal. Esta brecha de falla es el resultado del movimiento inverso de las fracturas, que produce una destrucción total de las estructuras previas de la roca.

4.6.2.3. Relaciones temporales de las venas con la deformación regional

En la figura 4.13. se recoge un esquema sobre la cronología de los distintos elementos estructurales, y en particular de las venas mineralizadas Vp y Vo, con respecto a las fases de deformación regional.

Para comprender la evolución cronológica de las venas mineralizadas Vp y Vo es importante destacar el hecho de que se trata de dos tipos de estructuras muy distintas entre sí en cuanto a su origen. Las venas Vp son antiguas segregaciones metamórficas, posteriormente recristalizadas y mineralizadas. Por el contrario, las venas Vo se forman aprovechando zonas de dilatación desarrolladas durante el movimiento de fallas inversas. En este último caso, la mineralización es contemporánea con el movimiento de las fracturas. Sin embargo, cabe señalar que, como se verá más adelante, la mineralización de ambos tipos de venas tiene lugar durante una misma historia hidrotermal, que se desarrolla en sucesivas etapas de precipitación de metales. Por otra parte, este evento hidrotermal es bastante tardío con respecto a la evolución tectónica de la zona.

Las venas Vp se generan durante el principal episodio de deformación regional (D₂) que correspondiente a la primera fase hercínica. Sus características estructurales indican que estas venas se forman inicialmente mediante un proceso de segregación metamórfica contemporáneo con el desarrollo de la esquistosidad principal S₂. No obstante, su formación se prolonga con posterioridad al plegamiento, ya que en algunos puntos cortan a la esquistosidad. Por otra parte, estas venas contienen una gran variedad de sulfuros no deformados en su interior y desarrollan una alteración asociada en las rocas encajantes (veáse apartado 4.6.3. y siguientes) consistente en la precipitación de carbonatos tardíos con respecto a la esquistosidad de crenulación S₃ (Fig. 4.19.b). Estas características implican que al menos una parte del relleno de las venas es hidrotermal y posterior a las fases de plegamiento hercínicas. La apertura de estas venas, con recristalización de cuarzo y precipitación de sulfuros está en relación con la etapa tardía de fallas inversas subhorizontales (venas Vo) a favor de la cuál se emplaza la mineralización masiva de estibina.

En cuanto a las venas oblicuas a la esquistosidad, Vo, su formación es posterior a la tercera fase de deformación regional (D₃). Esta estimación se basa en el hecho de que este tipo de fracturas subhorizontales aparecen cortando la esquistosidad de crenulación S₃ en otros puntos del Complejo Esquisto Grauváquico (D.Sanderson, com. pers., 1991).

Por otra parte, un rasgo importante a tener en cuenta es que la orientación de estas venas es muy diferente a la de otros indicios filonianos de antimonio situados en torno al batolito de Albuquerque (Fig. 4.2.). Estos indicios (i.e. Cuadrillas de Barbellido, Valencia de Alcántara; Santa Aurelia y Mari Pepa, San Vicente de Alcántara) presentan dos sistemas filonianos conjugados, uno con dirección N120°-130°E y buzamiento 70°-80°S, mientras que el otro presenta dirección N20°-30°E y buzamientos subverticales (Gumiel, 1982; Quesada et al, 1989). Estas orientaciones corresponden a directrices típicas de la última fase tardihercínica (Doblas, 1991) que genera desgarres frágiles según el modelo de Arthaud y Matte (1975). En este sentido, las venas subhorizontales Vo constituyen un episodio netamente distinto al resto de mineralizaciones de antimonio peribatolíticas y se deben haber formado con anterioridad al último episodio frágil tardihercínico.

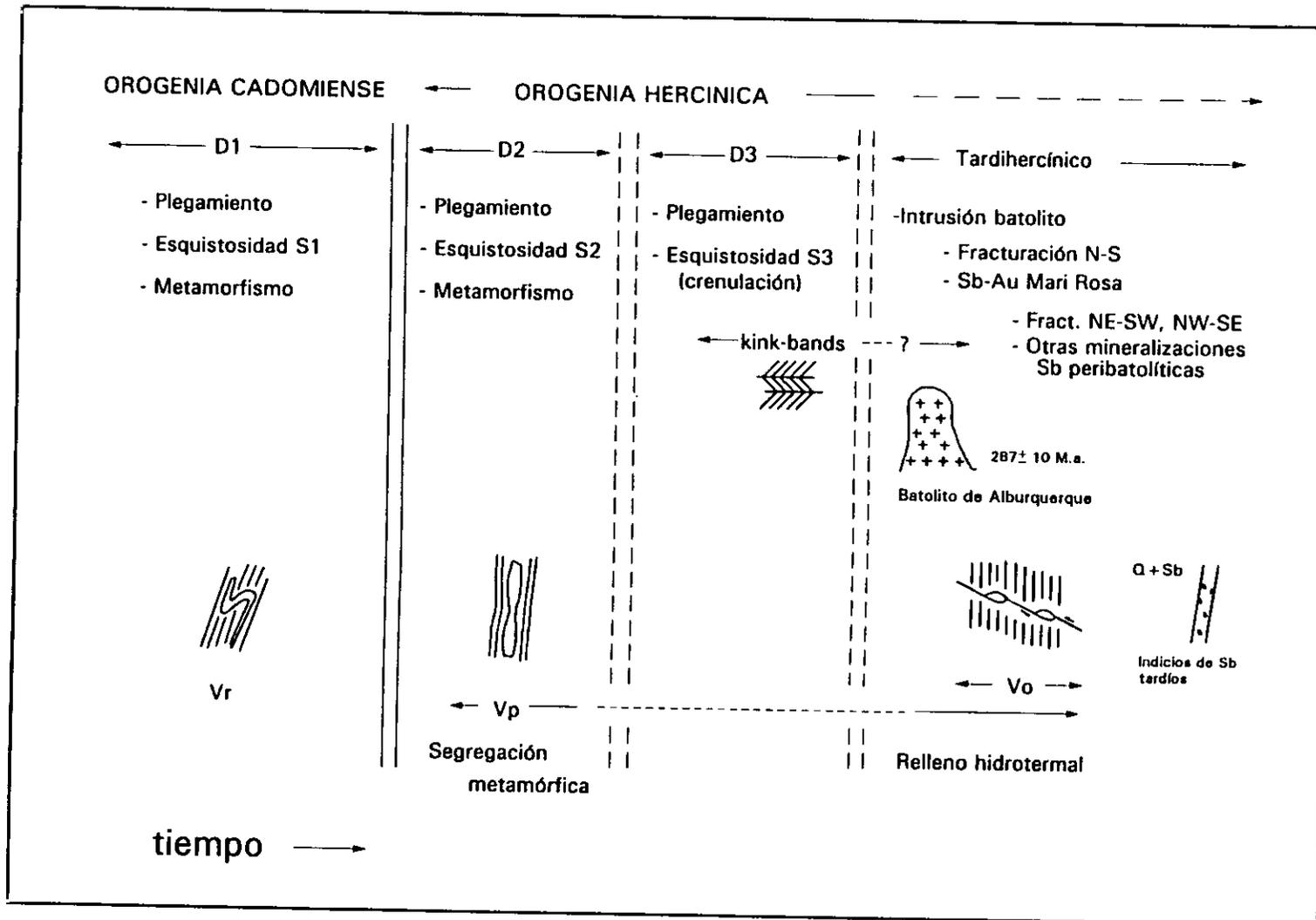


Fig. 4.13. Esquema de las relaciones temporales entre las venas de cuarzo y la deformación regional.

El desarrollo de las venas Vo tiene lugar muy probablemente durante una etapa tardihercínica temprana, pero con posterioridad a la intrusión del batolito de Albuquerque. Esta tectónica tardihercínica está caracterizada en otros puntos del Macizo Hespérico (p. ej. Sistema Central) por el colapso gravitacional del orógeno hercínico a través de detachments extensionales (Doblas et al., 1988; Doblas, 1991; Concha et al., 1992; Lillo et al., 1992; Doblas et al., 1993). Sin embargo, el movimiento de la parte superior del sistema extensional (*sensu* Wernicke, 1985) puede inducir una serie de fenómenos compresivos locales de componente básicamente horizontal, especialmente en las zonas frontales del detachment. En este sentido, es importante destacar el carácter subhorizontal y compresional que poseen las fracturas inversas en las cuales se alojan las venas Vo. En este mismo periodo, se ha citado la existencia de estructuras compresivas en otras áreas del Macizo Ibérico, como la zona de Linares-La Carolina, situada en el borde meridional de la Zona Centro-Ibérica (Lillo, 1990). Por lo tanto, con los datos existentes es posible compatibilizar ambos hechos: a) colapso gravitacional generalizado durante el tardihercínico en el sector central de la Zona Centro-Ibérica (Sistema Central) y b) desarrollo de compresiones locales de componente subhorizontal en áreas periféricas. Este sistema de esfuerzos daría lugar a las venas Vo en el sector SW de la Zona Centro-Ibérica.

4.6.3. Asociación y sucesión mineral

La mineralización de Mari Rosa-Portoviejo aparece localizada en dos tipos de venas, Vp y Vo, aunque se concentra fundamentalmente en estas últimas. La historia hidrotermal del depósito se caracteriza por varios episodios de precipitación mineral. La superposición de estas etapas sobre una misma vena hace difícil en ocasiones establecer las relaciones cronológicas y genéticas entre los distintos minerales observados. No obstante, el estudio combinado de la mineralogía y de las fases fluidas asociadas (Capítulo 6), ha permitido identificar tres episodios bien diferenciados (Fig. 4.14.), caracterizados por sus respectivas asociaciones minerales, y reconstruir la secuencia paragenética.

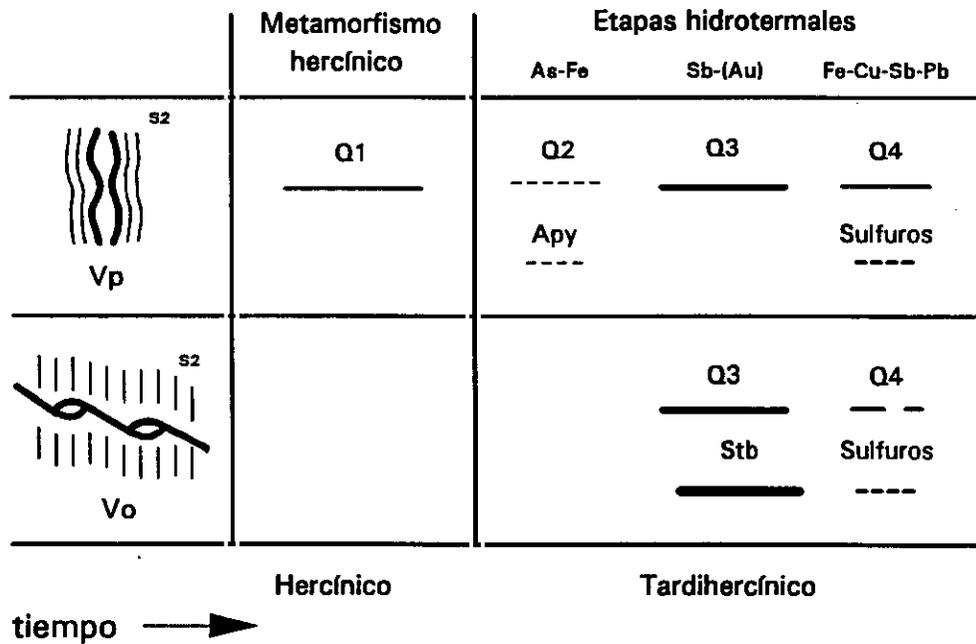


Fig. 4.14. Relación cronológica de las distintas generaciones de cuarzo y sulfuros en relación con las venas mineralizadas Vp y Vo. S₂: esquistosidad principal, correspondiente a la primera etapa hercínica, D₂ regional; Stb: estibina; Q: cuarzo.

El episodio hidrotermal más temprano está constituido por arsenopirita y cuarzo (Q₂), aunque volumétricamente es poco importante. Esta asociación se observa únicamente en las venas Vp, superponiéndose al cuarzo metamórfico previo (Q₁) (Fig. 4.10.). Este episodio es por tanto anterior a la formación de las venas Vo, ya que no aparece en ellas.

La segunda etapa hidrotermal está caracterizada por una paragénesis muy sencilla constituida mayoritariamente por estibina y cuarzo (Q₃), con trazas de oro nativo. Se encuentra concentrada fundamentalmente en las venas Vo, dentro de bolsadas de morfología lenticular (Fig. 4.9.b, 4.11.a). La potencia máxima de estas

zonas no sobrepasa generalmente los 15 cm y en ellas la estibina, de carácter masivo, se dispone ocupando la parte central de la cavidad, con cuarzo en las zonas de borde. Esta estibina constituye la mineralización principal del depósito. En las venas Vp este episodio está representado únicamente por la precipitación cuarzo, sin estibina, y ha sido reconocido por la presencia de inclusiones fluidas características del mismo. No obstante, se ha observado la presencia de oro y estibina asociados a estas venas en el nivel inferior de la mina Mari Rosa.

El tercer episodio es mineralógicamente más complejo e incluye diversos tipos de sulfuros y sulfoantimoniuros de plomo, cobre, hierro, níquel y cobalto junto con carbonatos, clorita y cuarzo. Esta asociación mineral se encuentra en los dos tipos de venas descritas y tiene escaso volumen. En las venas Vp se localiza en una estrecha banda (a veces microscópica) de carácter discontinuo, en la zona de contacto con las rocas encajantes; rellenando huecos en el cuarzo previo; o bien en pequeñas fracturas, que en ocasiones atraviesan también la roca de caja. Asimismo, se observa una precipitación importante de carbonatos, a veces acompañados de sulfuros en las pizarras negras circundantes. En las venas Vo no se ha observado la mineralogía metálica típica de esta etapa, aunque sí se ha encontrado cuarzo e inclusiones fluidas asociadas pertenecientes a este episodio. Estas observaciones, junto con la composición química de las venas Vo (Capítulo 5), permiten considerar que la asociación mineral descrita para el tercer episodio hidrotermal está presente en estas venas. No obstante, ha podido pasar desapercibida por su escaso volumen con respecto a la fase de estibina masiva anterior. Por último, también se observan evidencias de esta etapa hidrotermal en venas de cuarzo pre-esquistosas (Vr) situadas en el ámbito del área mineralizada que sufren recristalización, con precipitación de pirita y carbonatos. Sin embargo, en este caso se trata de un fenómeno discontinuo de escasa importancia espacial.

A continuación se describen las características mineralógicas de estas tres etapas hidrotermales. La secuencia paragenética se encuentra recogida en la Fig. 4.15.

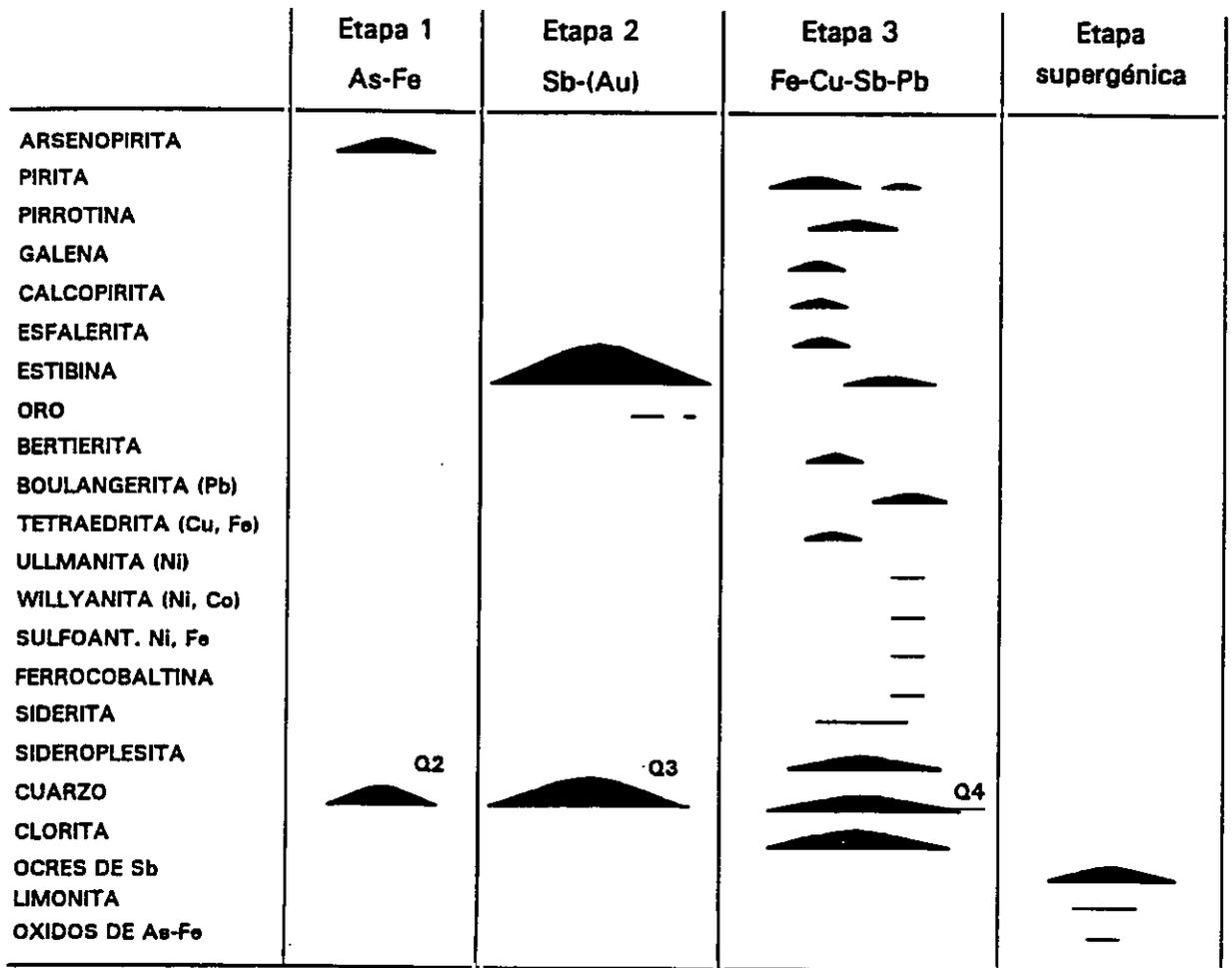


Fig. 4.15. Esquema de paragénesis y sucesión mineral en la mineralización de Mari Rosa-Portoviejo.

4.6.3.1. Etapa 1: As-Fe

La primera etapa hidrotermal está constituida por arsenopirita y cuarzo. La arsenopirita aparece como cristales idiomorfos aislados, frecuentemente zonados, y generalmente asociada a óxidos de hierro, antimonio y/o arsénico (Fig. 4.18.a). También se encuentra en agregados de cristales alotriomorfos o subidiomorfos rellenando pequeñas fracturas en el cuarzo metamórfico anterior (Q_1) presente en las venas Vp (Fig. 4.17.c.).

El cuarzo asociado a esta etapa (Q_2), es un cuarzo muy transparente que aparece como relictos en el mosaico de cuarzo posterior. Se reconoce porque forma zonas claras donde se encuentran las inclusiones más antiguas conservadas de la historia hidrotermal de las venas, que sólo están presentes en las venas Vp. Este cuarzo, así como la generación de cuarzo metamórfico previa, son recristalizados en gran medida durante el segundo episodio hidrotermal. Esto hace que estos dos tipos de cuarzo sean minoritarios y que la arsenopirita aparezca generalmente englobada por cuarzo más tardío (Q_3).

4.6.3.2. Etapa 2: Sb-(Au)

Esta etapa está dominada por la estibina, que precipita de forma masiva en las venas Vo, acompañada de cuarzo (Q_3). Localmente se ha observado la presencia de oro nativo.

La estibina es con mucha diferencia el mineral más abundante en esta segunda etapa hidrotermal. Se encuentra generalmente como grandes cristales de formas irregulares que hacia los bordes pueden mostrar maclas en forma de cuña (Fig. 4.13.a.). El contacto entre estos cristales mayores suele estar formado por un mosaico de pequeños cristales poligonales de estibina (Fig. 4.16.b.). Estas texturas son frecuentes en las partes centrales de las bolsadas de Vo, donde la estibina es masiva. En estas zonas se han observado ocasionalmente cristales de cuarzo idiomorfos y a

veces zonados, intercrecidos con la estibina, lo que indica una precipitación simultánea de ambos minerales.

En las zonas externas de la masa de estibina, proximas al cuarzo, es común encontrar cristales de menor tamaño que en las zonas centrales con abundantes maclados polisintéticos típicos (Fig. 4.16.c.) y maclas de presión en forma de punta de flecha (Fig. 4.16.b.). También se han observado agregados aciculares radiales dentro de geodas en el cuarzo.

Por lo que se refiere al oro nativo, aparece como granos alotriomorfos individuales o más comúnmente como intercrecimientos con estibina (Fig. 4.17. c, d y e). Según Boyle (1979), este tipo de texturas entre estibina y oro son relativamente frecuentes, aunque las relaciones genéticas entre ambos minerales no están claras. Algunas características sugieren que existe reemplazamiento de estibina por oro mientras que en otros casos estos dos minerales parecen haber cristalizado a la vez. Por otra parte, estos intercrecimientos se asemejan también a texturas de exolución de oro en estibina. Esta posibilidad parece en principio poco probable ya que la estibina es un mineral de elevada pureza y por tanto es incapaz de desarrollar procesos de exolución (Ramdorh, 1980; Ineson, 1989). No obstante, análisis de estibina mediante microsonda electrónica han mostrado que este mineral puede contener trazas de oro en su composición (hasta 0.96% Au en estibina en el distrito de Villeranges, Macizo Central francés; Boiron, 1987). En cuanto a su relación con otros minerales, estibina y oro se encuentran rellenando huecos en la arsenopirita temprana (Fig. 4.17. . Cabe señalar que el oro sólo se ha observado al microscopio en una de las venas Vp.

El cuarzo (Q_3) suele ser masivo, con cristales en mosaico, aunque es común que aparezcan cristales idiomorfos prismáticos de hasta 2 cm de longitud en la base de las venas subhorizontales Vo. El cuarzo ocupa principalmente las zonas de contacto con las rocas encajantes aunque, como ya se ha dicho, también se han encontrado algunos cristales bien desarrollados en el interior de la masa de estibina. Por tanto, si bien la precipitación del cuarzo se inicia con anterioridad a la de estibina, ambas se solapan a partir de un determinado momento por lo que en general los dos minerales se pueden considerar prácticamente contemporáneos.

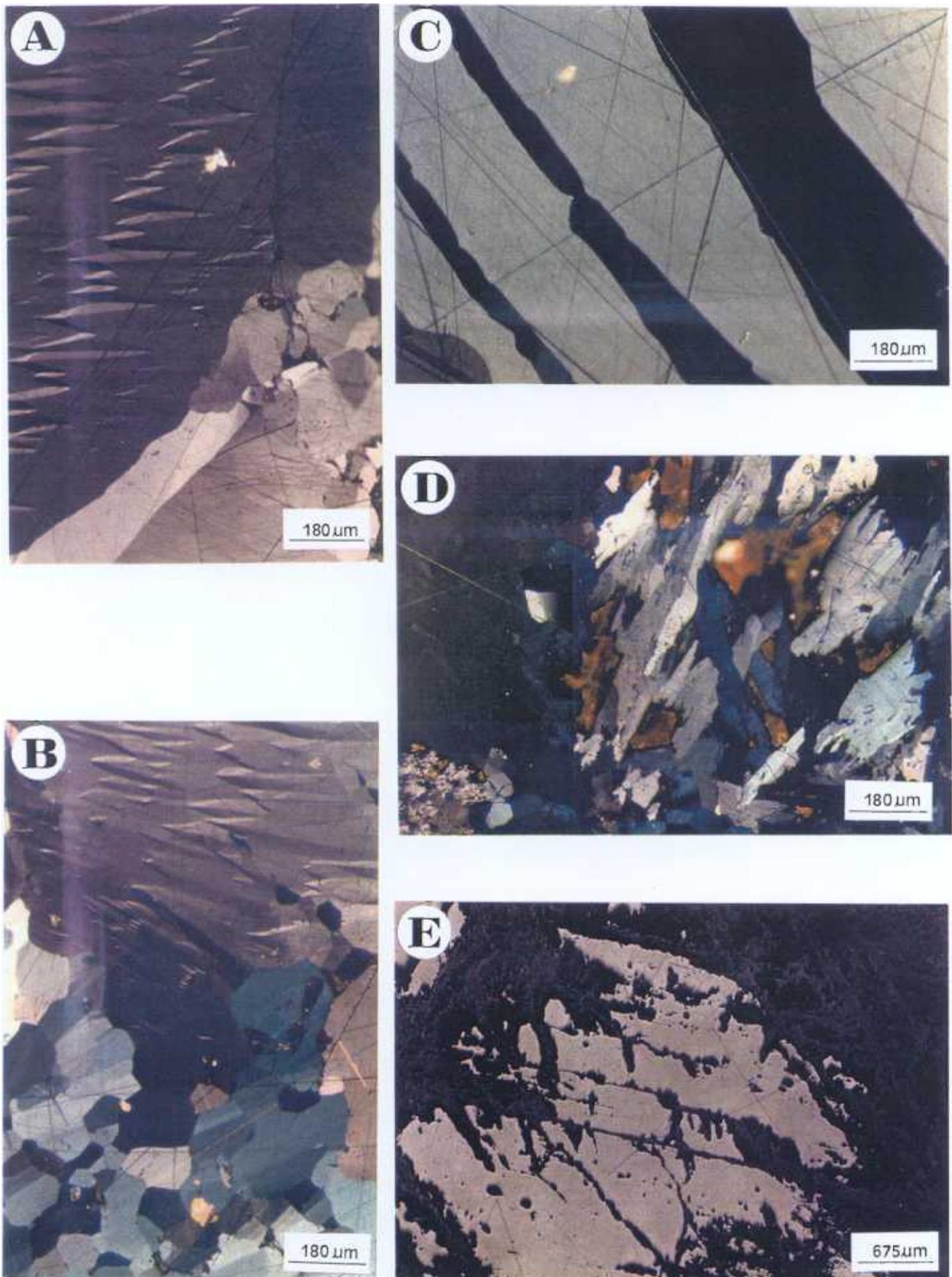


Fig. 4.16. Aspecto microscópico de la estibina (Etapa 2), L.R., nícoles cruzados (excepto E). A. Maclas en forma de cuña en la zona de borde de un cristal. B. Agregado de pequeños cristales poligonales, junto a un cristal mayor maclado. C. Maclado polisintético, típico de estibina. D y E. Alteración de estibina a ocre de antimonio.

En las venas Vp, donde salvo excepciones no precipita estibina durante este episodio, el cuarzo Q₃ tiene características muy similares a las ya descritas. Así, Aparece formando un mosaico de grandes cristales transparentes en los que en ocasiones se observan planos de crecimiento, si bien no se llegan a desarrollar caras cristalinas. Es en el núcleo de estos cristales donde se observan a veces relictos de Q₂.

Los minerales secundarios están constituidos por ocre de antimonio, principalmente estibiconita (Fig. 4.16.d.), como resultado de alteración de estibina que se inicia generalmente a favor de fracturas (Fig.4.16.e.).

4.6.3.3. Etapa 3: Fe-Cu-Sb-Pb

La mineralización asociada a esta etapa es volumétricamente muy poco importante. Sin embargo, es notable la gran variedad mineralógica que presenta, especialmente por comparación con las etapas precedentes (Fig. 4.15.). La asociación mineral observada en relación con este episodio está compuesta por pirita, pirrotina, galena, tetraedrita, bertierita, calcopirita, esfalerita, boulangerita y trazas de estibina, ullmanita, willyanita (sulfoantimoniuro de níquel y cobalto), un sulfoantimoniuro de níquel y hierro y ferrocobaltina. Por lo que se refiere a la ganga, está constituida por cuarzo (Q₄), siderita, carbonatos de hierro y magnesio y clorita.

La pirita es el sulfuro mas abundante y aparece con dos morfologías, bien como grupos de cristales pequeños idiomorfos de superficie lisa, que ocasionalmente incluyen calcopirita o tetraedrita, o como cristales mayores subidiomorfos, con texturas en caries y superficies rugosas englobando granos de esfalerita y galena y con boulangerita en los bordes (Fig. 4.18.b.). Su alteración supergénica da lugar a la formación de celdillas residuales con limonita. La posición paragenética del primer tipo presenta ciertas dudas en cuanto si podría acompañar a la arsenopirita durante el primer episodio hidrotermal. No obstante, su estrecha relación con clorita, tetraedrita y calcopirita, y su asociación con el cuarzo microcristalino tardío (Q₄) permiten asignarla a este episodio tardío.

Por lo que se refiere a la tetraedrita, se presenta en forma de cristales alotriomorfos, estrechamente relacionada con calcopirita, que se dispone a menudo en los bordes de la anterior, y con esfalerita (Fig. 4.18.c). Por su parte la bertierita aparece bien como cristales tabulares (Fig. 4.18.d) o como pequeños granos incluidos en tetraedrita.

En cuanto a la pirrotina se presenta en cristales grandes, alotriomorfos en relación con galena y calcopirita. También aparece como como pequeños granos redondeados bordeados por minerales de antimonio tales como estibina de segunda generación (Fig. 4.18.e.), willyanita (Fig.4.18.f.) y sulfoantimoniuros de hierro y níquel. Por su parte, la boulangerita forma cristales alotriomorfos (Fig. 4.18.g.) que incluyen parches de galena. Ullmanita y ferrocobaltina aparecen en forma de pequeños granos en relación con pirrotina y calcopirita.

Los sulfuros y sulfosales anteriormente descritos aparecen rellenando huecos y fracturas en el cuarzo Q_3 anterior, y están asociados a clorita, carbonatos y cuarzo microcristalino (Q_4) (Fig. 4.17. a y b). La clorita se dispone en bandas paralelas al borde de las venas (Fig. 4.19.a), rellenando fracturas o formando agregados radiales. Los carbonatos son principalmente sideroplesita-pistomesita (variedades de siderita ricas en Mg) y en menor medida siderita s.s. y aparecen englobando a los sulfuros en el interior de las venas de cuarzo.

El cuarzo perteneciente a esta generación (Q_4) es un cuarzo microcristalino que ocupa fundamentalmente las zonas de contacto con las rocas encajantes, asociado a la mineralización de sulfuros. En ocasiones presenta texturas oquerosas, indicativas de relleno de espacios abiertos (Fig. 4.10.). También aparece rellenando fracturas y bordeando los grandes cristales de cuarzo Q_3 de la segunda etapa hidrotermal (fig. 4.17. a y b).

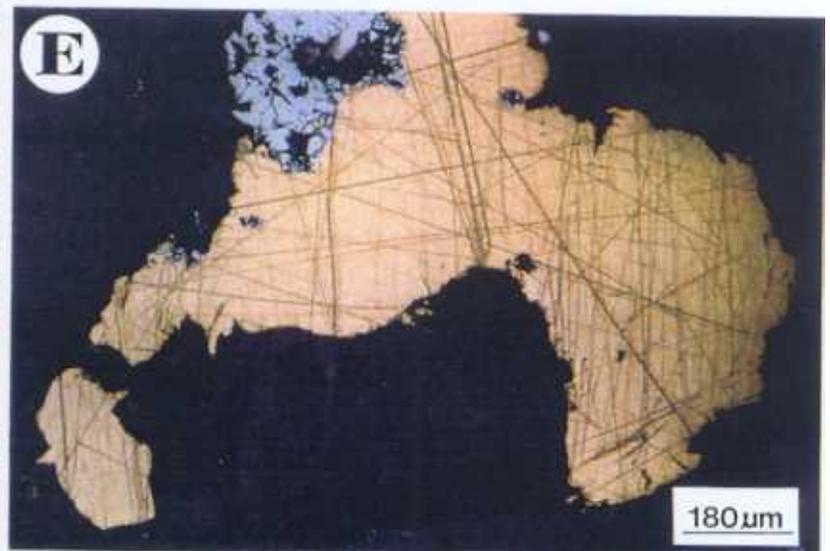
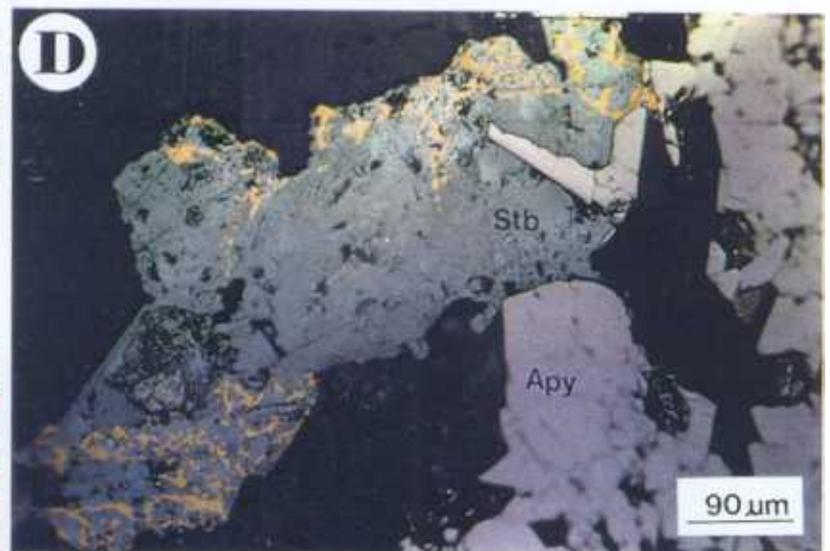
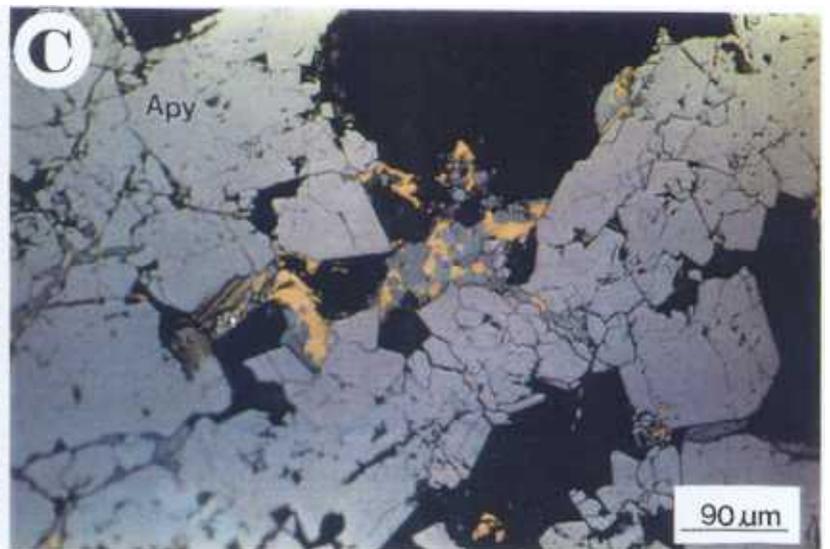


Fig. 4.17. A y B. Mineralización tardía de sulfuros asociada a cuarzo microcristalino Q_4 (Etapa 3). Este a su vez rodea al cuarzo Q_3 (L.T., un polarizador y nícoles cruzados, respectivamente). C y D. Relaciones texturales entre arsenopirita (Apy), estibina (Stb) y oro nativo. Estos dos últimos forman intercrecimientos que rellenan huecos y fracturas en la arsenopirita temprana. E. Grano de oro nativo, en contacto con arsenopirita. L.R., un polarizador.

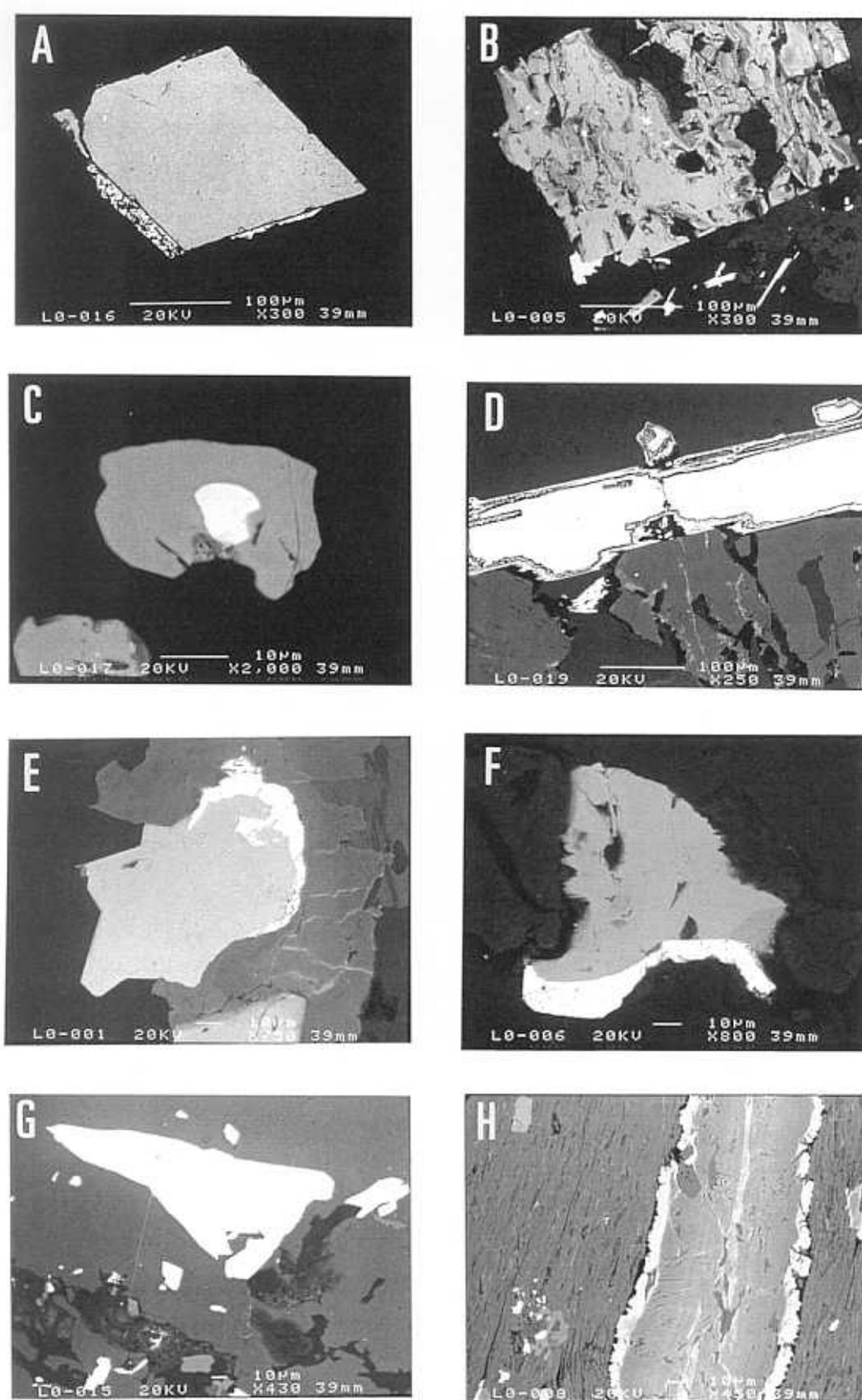


Fig. 4.18. A. Cristal idiomorfo de arsenopirita, bordeado por un óxido de Sb. B. Cristal de pirita, incluyendo esfalerita (gris oscuro) y galena (blanco) C. Esfalerita englobando tetraedrita. D. Cristal tabular de bertierita. E. Pirrotina bordeada por estibina. F. Pirrotina bordeada por un sulfoantimoniuro de Ni y Co. G. Cristal de boulangerita. H. Nódulo de carbonatos (siderita y sideroplesita) en pizarras negras a lo largo de S_2 . Microscopía electrónica de barrido.

4.7. Alteración de las rocas encajantes

Las rocas encajantes de la mineralización de Mari Rosa están afectadas por una alteración hidrotermal débil restringida generalmente a algunos centímetros en torno a las venas Vp y Vo. Los tipos de alteración observados son principalmente carbonatización, sericitización y cloritización (s.l.), si bien estas dos últimas pueden pasar desapercibidas debido a la naturaleza pelítica de la serie encajante. En estos casos, la presencia de alteración se ha reconocido fundamentalmente por el cambio químico sufrido por las rocas en el entorno de la mineralización. Las características químicas de la alteración se exponen en el capítulo 5. La mineralogía se describe a continuación.

4.7.1. Alteración asociada a las venas Vp

La alteración más notable en torno a este tipo de venas es una carbonatización, que en algunos casos va acompañada por sulfuros. Estos carbonatos tienen la misma composición que los observados en las venas, siendo lo más común encontrar variedades de siderita ricas en magnesio rodeada por un borde estrecho constituido por siderita s.s. e incluyendo a veces términos próximos a la magnesita (Fig.4.18.h.). Aparecen bien como cintas alargadas o bien como nódulos y, en este caso, suelen incluir pequeños granos de sulfuros como pirrotina, galena o boulangerita en el núcleo. Esta mineralogía es típica del último episodio hidrotermal del depósito e indica que la carbonatización del encajante tiene lugar durante esta etapa tardía.

Por otra parte, cabe señalar que estos carbonatos se depositan de forma preferente a favor de la esquistosidad principal superponiéndose a ella, e incluso se adaptan a la crenulación posterior (Fig. 4.19.b). Esta distribución está controlada por la presencia de materia orgánica orientada según S_2 y que se oxida durante la carbonatización de la roca. La precipitación de carbonatos sólo se ha observado en relación con las venas Vp y parece condicionada por el tipo de rocas encajantes, constituidas por pizarras negras, y más concretamente por su contenido en materia

orgánica. Este tipo de alteración es típica de yacimientos auríferos (Boyle, 1979) y ha sido descrita también en otros depósitos de Sb-Au encajados en rocas metapelíticas tales como Argosy Gold Mines, Ontario, Canadá (Horwood, 1938; citado en Boyle, 1979), Lena Goldfields, U.R.S.S. (Konovalov, 1973; citado en Boyle, 1979), Reefton Gold Lodes, Nueva Zelanda (Boyle, 1979); Clontibret gold deposit, Irlanda (Steed y Morris, 1986).

La existencia de otro tipo de alteraciones como sericitización y cloritización no se reconoce fácilmente a partir del estudio petrográfico de las rocas alteradas. Esto es debido a que en rocas pelíticas resulta muy difícil distinguir la paragénesis hidrotermal de la originada durante el metamorfismo regional de bajo grado y compuesta por clorita-moscovita. No obstante, la existencia de alteración sericítica se pone de manifiesto en la composición geoquímica de las rocas encajantes que experimentan un notable incremento en K_2O , como se verá en el capítulo 5. Por el contrario, el desarrollo de cloritización no resulta tan evidente. Sin embargo, la presencia de clorita hidrotermal en el interior de las venas hace pensar que en la roca de caja sufre al menos una recristalización de la clorita de origen metamórfico.

4.7.2. Alteración asociada a venas Vo

El contacto de estas venas con las rocas encajantes está caracterizado por el desarrollo de una zona de brecha de algunos centímetros de espesor, constituida por fragmentos de roca microscópicos empastados en una matriz fílica de grano muy fino (Fig. 4.19.c). En estas zonas se superponen la alteración hidrotermal y una alteración supergénica muy intensa, si bien la alteración hidrotermal se extiende a otras rocas fuera de las salbandas filonianas.

La alteración hidrotermal de la roca de caja es fundamentalmente sericítica en sectores más alejados de las venas, fuera de las zonas de brecha. Al igual que para las venas Vp, esta alteración se identifica fundamentalmente por la variación en el contenido de K_2O en las rocas (Capítulo 5). En las zonas de brecha, se produce

cloritización junto con una importante recristalización de micas blancas y de micas marrones-rojizas, posiblemente estilpnomelana (Fig. 4.19.d). También se observa la presencia de minerales de arcilla tales como illita, montmorillonita y caolinita. Por último, en las zonas más internas de esta brecha, en contacto con las venas, los fragmentos de roca se encuentran totalmente alterados a minerales de arcilla (fundamentalmente illita) y a ocre de antimonio.

La alteración supergénica es especialmente importante en los contactos brechificados y corresponde a la formación de minerales secundarios de antimonio (Fig. 4.19.e), fundamentalmente estibiconita y tripuyita (óxido de antimonio y hierro). Este último mineral ha sido identificado tanto por difracción de rayos X como por microscopía electrónica.



Fig. 4.19. A. Clorita hidrotermal en el borde de una vena Vp, en contacto con pizarras negras encajantes. B. Carbonatos de alteración adaptándose a la esquistosidad de crenulación S₃ en pizarras negras. C. Zona brechificada en el contacto de una vena Vo, con fragmentos de roca en una matriz constituida fundamentalmente por estibiconita (marrón rojizo). D. Micas blancas y probablemente estilpnomelana (marrón) y fragmentos de cuarzo hidrotermal en una matriz de grano fino, contacto de Vo. E. Alteración supergénica a estibiconita en las rocas encajantes de venas Vo. Luz transmitida, un polarizador.

Capítulo 5

GEOQUIMICA DE LAS ROCAS ENCAJANTES

- 5.1. *Introducción*
- 5.2. *Características geoquímicas regionales*
 - 5.2.1. *Elementos mayores*
 - 5.2.2. *Elementos traza*
- 5.3. *Geoquímica de las zonas mineralizadas*
 - 5.3.1. *Elementos mayores*
 - 5.3.2. *Elementos traza*
 - 5.3.2.1. *Venas mineralizadas*
 - 5.3.2.2. *Rocas encajantes*
 - 5.3.3. *Recapitulación y conclusiones*
- 5.4. *Geoquímica de nitrógeno y carbono*
 - 5.4.1. *Evolución de C y N durante la diagénesis y el metamorfismo*
 - 5.4.2. *Distribución de N y C orgánico en el área de Mari Rosa*
 - 5.4.3. *Conclusiones*
- 5.5. *Isótopos de azufre*

5.1. Introducción

Con el objeto de determinar los patrones de distribución de elementos mayores y trazas en las rocas presentes en el entorno de la mineralización de Mari Rosa - Portoviejo, se ha llevado a cabo un estudio geoquímico en este área. De este modo se pretende poner de manifiesto las características geoquímicas del medio encajante, así como las posibles variaciones sufridas por éste como consecuencia de los procesos mineralizadores.

Para ello, se han seleccionado 47 muestras de roca cuyas características y tratamiento se recogen en el Anexo I. Estas muestras corresponden a:

- a) 8 muestras de pizarras, filitas y grauvacas tomadas fuera del entorno inmediato de las mineralizaciones del área de estudio.

- b) 30 muestras de rocas encajantes de la mineralización, procedentes del interior de la galería principal de Mari Rosa y del indicio de Portoviejo. Entre

ellas, cabe distinguir un grupo de 7 muestras correspondientes a zonas de contacto con las venas mineralizadas.

c) 9 muestras correspondientes a venas de cuarzo mineralizadas Vp y Vo.

Los análisis químicos realizados comprenden la determinación de elementos mayores (salvo en el caso de las venas mineralizadas) y elementos traza. De entre éstos, se ha prestado una mayor atención a aquellos elementos que están presentes en la mineralización, bien formando parte de fases metálicas (Sb, Au, As, Cu, Pb, etc) o de las inclusiones fluidas asociadas (N, C). Los métodos de análisis y los resultados se recogen en los Anexo II al IV. Los elementos mayores y la mayoría de los elementos traza fueron determinados por Fluorescencia de RX (Anexo II). El Au fué analizado mediante Absorción Atómica en Horno de Grafito (Anexo III) y N y C se obtuvieron mediante Análisis Elemental (Anexo IV).

5.2. Características geoquímicas regionales

En este apartado se describen las características geoquímicas regionales de la serie encajante a partir de muestras situadas fuera del área de influencia de la mineralización (muestras MRG36 hasta MRG43, Anexos I y II). La distribución de elementos mayores y traza en estas muestras representa la composición inicial del encajante antes de ser afectado por procesos hidrotermales.

5.2.1. Elementos mayores

Las rocas expuestas en el área de Mari Rosa - Portoviejo corresponden a metasedimentos pertenecientes al Complejo Esquisto Grauváquico (CEG). Según La Roche (1965, 1972), la química de las rocas metamórficas refleja, en general con pocas variaciones, la composición de las litologías premetamórficas. De acuerdo con

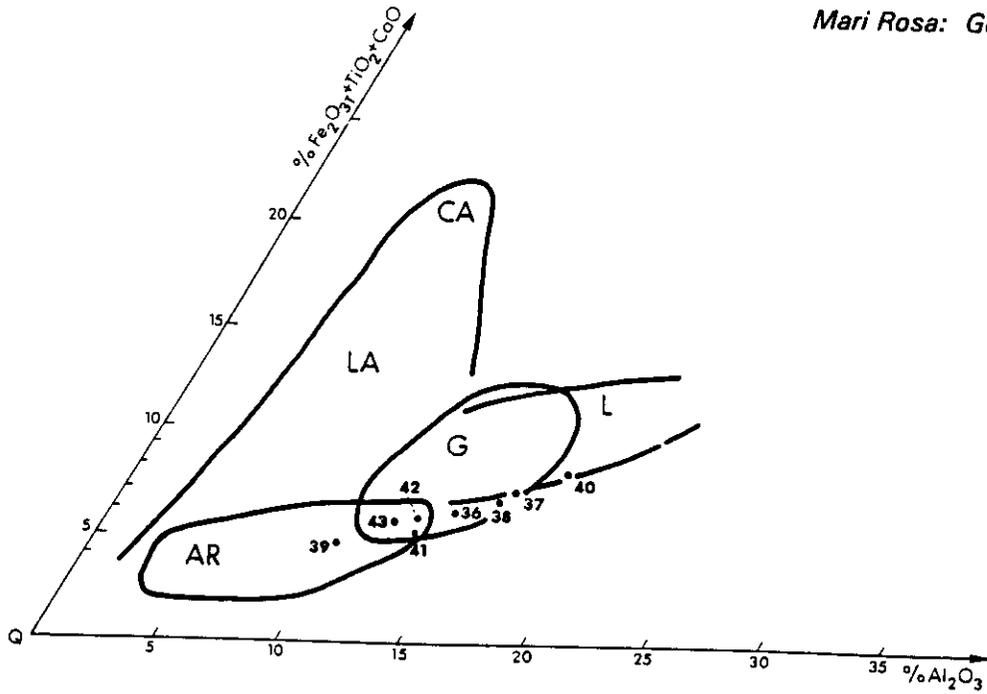


Fig. 5.1. Proyección de las rocas del área de Mari Rosa-Portoviejo en el triángulo de "roca total" de La Roche (1965).

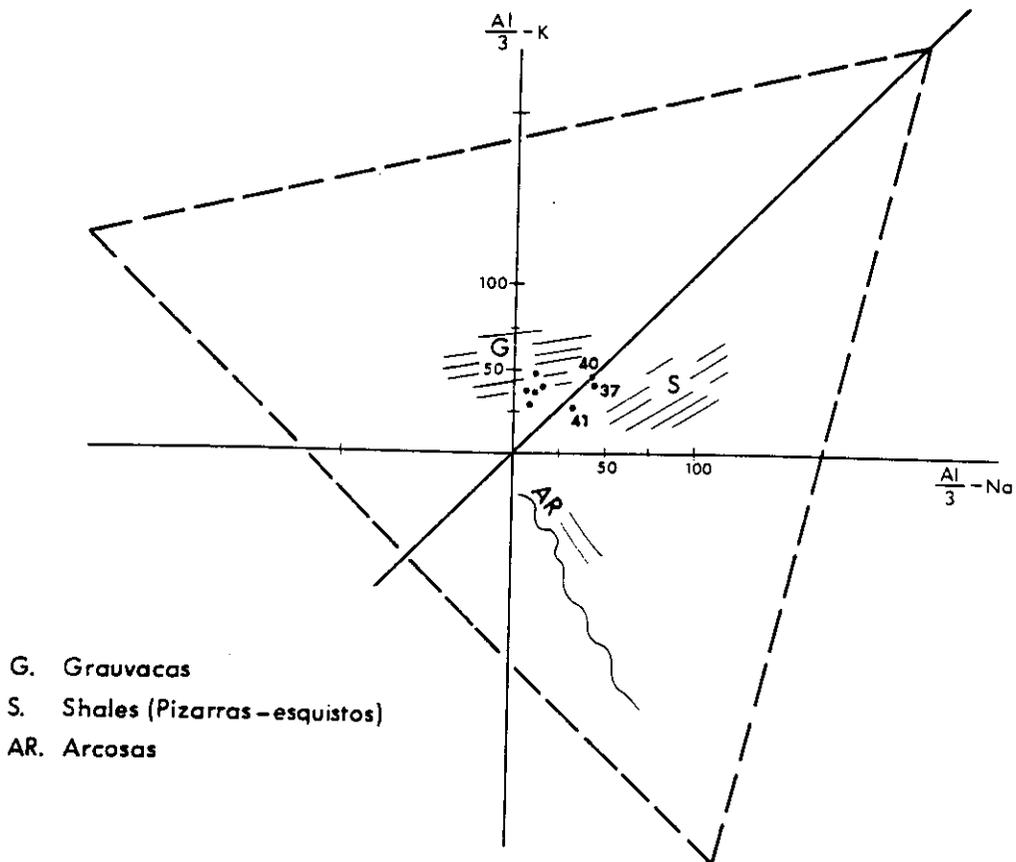


Fig. 5.2. Proyección de las muestras regionales del área de Mari Rosa-Portoviejo en el diagrama Al-Na-K de La Roche (1968). Los distintos parámetros están expresados en valores equivalentes (% peso óxido / peso eq. óxido x 1000).

esto, la distribución de elementos mayores en las rocas estudiadas indica que el protolito habría estado constituido por una serie de grauvacas y lutitas (Figs. 5.1. y 5.2.), lo cuál coincide con las observaciones petrográficas realizadas previamente.

Según Taylor y McLennan (1985), la composición global de las series sedimentarias clásticas es aproximadamente constante durante el post-Arcaico, si bien existen importantes variaciones individuales en función de su ambiente tectonosedimentario. En este sentido, la composición del Complejo Esquisto Grauváquico en el área estudiada ha sido comparada con un promedio de asociaciones sedimentarias clásticas del Proterozoico Superior (LP) y con otras series grauváquicas fanerozoicas (Grauvacas intermedias en cuarzo, Precámbrico Superior-Cámbrico Inferior, y Grauvacas ricas en cuarzo, Ordovícico) (Tabla 5.1., Fig. 5.3.). En todos los casos se observa que, en general, existe bastante coincidencia en cuanto a los contenidos en distintos elementos, destacando un empobrecimiento notable en CaO del CEG con respecto a los tres grupos de referencia considerados (Fig. 5.3.). Este comportamiento del Ca ha sido observado en otras series metasedimentarias (Shaw, 1956, en Miyashiro, 1978; Gonzalez-Bonorino, 1971; Oyarzun, 1982) y debe responder a una cierta movilidad de este elemento durante el metamorfismo. No obstante, también podría deberse a contenidos bajos de este elemento en las rocas del área fuente de la serie esquisto-grauváquica. También se observa un contenido alto de Na₂O con respecto a las grauvacas intermedias en cuarzo (P40136, Tabla 5.1., Fig. 5.3.), si bien esta característica es debida a que dichas grauvacas son anómalamente pobres en este elemento. Por último, cabe destacar que el CEG se asemeja mucho al grupo de grauvacas ricas en cuarzo considerado (P39803, Tabla 5.1.), y presenta además relaciones $K_2O/Na_2O > 1$ como es típico en este tipo de grauvacas (Crook, 1974, citado en Taylor y McLennan, 1985).

Esta similitud química de los metasedimentos del área de Mari Rosa con series pelítico grauváquicas post-arcaicas se refleja además en coeficientes de correlación altos (Tabla 5.2.). La comparación entre la media del Complejo Esquisto Grauváquico en Mari Rosa y la composición media de las asociaciones sedimentarias clásticas del Proterozoico Superior (LP) muestra valores de $R = 0.97$, observándose el mismo grado de correlación del CEG con grauvacas ricas en cuarzo ordovícicas (P39803). Este

	MR	LP	P40136	P39803	MR/ LP	MR/ P40136	MR/ P39803
SiO ₂	72.34 (4.29)	69.20	71.08	75.65	1.08	1.02	0.95
TiO ₂	0.73 (0.09)	0.70	0.71	0.77	0.97	1.03	0.948
Al ₂ O ₃	14.37 (2.36)	15.00	14.59	12.08	0.86	0.98	1.19
Fe ₂ O ₃ T	5.24 (0.88)	5.28	5.17	4.65	0.89	1.01	1.1
MnO	0.03 (0.01)	n.d.	n.d.	n.d	n.d.	n.d	n.d.
MgO	1.75 (0.43)	1.90	2.57	2.20	0.78	0.68	0.79
CaO	0.17 (0.07)	2.20	0.86	0.32	0.07	0.20	0.53
Na ₂ O	2.23 (0.38)	2.40	1.34	2.05	0.89	1.66	1.08
K ₂ O	2.60 (0.52)	3.50	3.99	2.57	0.66	0.65	1.01
P ₂ O ₅	0.14 (0.02)	n.d.	0.15	0.18	n.d.	0.92	0.77
SUM	99.59	100.18	100.46	100.46			

Tabla 5.1. Composición media del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa - Portoviejo (muestras regionales) y de algunas series sedimentarias seleccionadas para su comparación. Valores medios en %, recalculados sin volátiles; () desviación estándar. n.d.: no disponible.

MR: Composición media de filitas y grauvacas del área de Mari Rosa (8 muestras). Muestras regionales.

LP: Composición media de asociaciones sedimentarias clásticas, Proterozoico Superior (6 muestras). En Taylor y McLennan (1985). FeO expresado como Fe₂O₃T.

P40136: Grauvacas, Robertston Group (Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior), Antártida. En Taylor y McLennan (1985). FeO expresado como Fe₂O₃T.

P39803: Grauvacas, Greenland Group (Ordovícico), Nueva Zelanda. En Taylor y McLennan (1985). FeO expresado como Fe₂O₃T.

MR/LP: Valores de MR normalizados con respecto a LP.

MR/P40136: Valores de MR normalizados con respecto a P40136.

MR/P39803: Valores de MR normalizados con respecto a P39803.

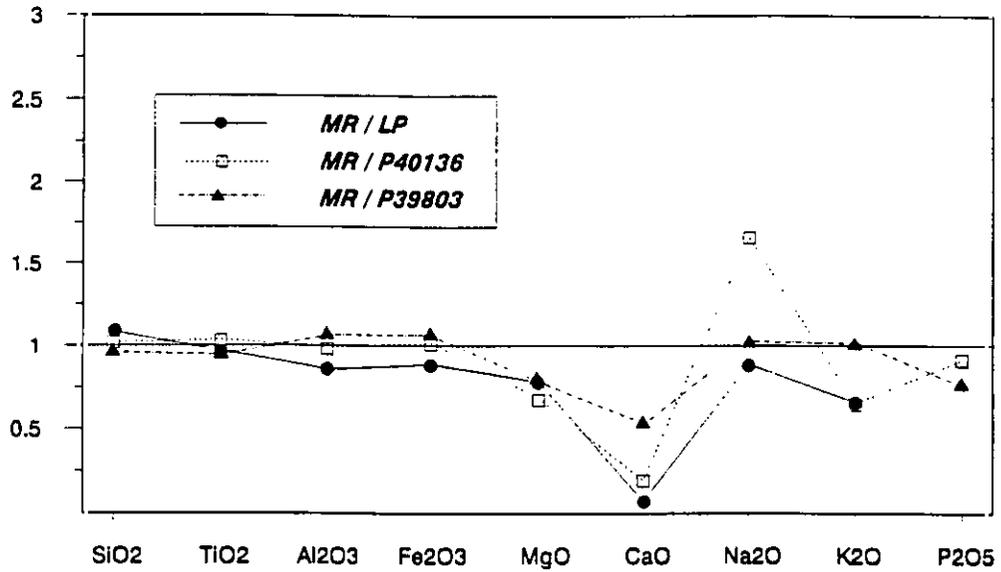


Fig. 5.3. Composición media regional del Complejo Esquisto Grauváquico en la zona de Mari Rosa - Portoviejo, normalizada respecto otras series clásticas seleccionadas.

MR: Filitas y grauvacas del área de Mari Rosa.

LP: Composición media de asociaciones sedimentarias clásticas, Proterozoico Superior.

P40136: Grauvacas intermedias en Q, Antártida (Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior).

P39803: Grauvacas ricas en Q, Nueva Zelanda (Ordovícico).

	MR	LP	P40136	P39803
MR	1.00			
LP	0.97	1.00		
P40136	0.99	0.99	1.00	
P39803	0.97	0.90	0.94	1.00

Tabla 5.2. Tabla de coeficientes de correlación de Rangos de Spearman (según Marsal, 1987) para elementos mayores en base a los datos de la Tabla 5.1.

MR: Filitas y grauvacas del área de Mari Rosa.

LP: Composición media de asociaciones sedimentarias clásticas, Proterozoico Superior.

P40136: Grauvacas, Antártida (Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior).

P39803: Grauvacas, Nueva Zelanda (Ordovícico).

coeficiente es aún mayor, $R = 0.99$, si se compara con grauvacas intermedias en cuarzo del Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior (*P40136*). Estos resultados indican que la serie esquisto-grauváquica estudiada se puede considerar composicionalmente bastante representativa de otras series clásticas post-arcaicas.

5.2.2. Elementos traza

Los datos disponibles en la bibliografía sobre elementos traza en rocas sedimentarias, y sobre todo en grauvacas, son relativamente escasos y no suelen incluir elementos típicos de mineralizaciones hidrotermales tales como Sb, Au y As, entre otros.

Para su estudio, los elementos traza analizados en este trabajo se han dividido en dos grupos, uno constituido por aquellos elementos presentes en la mineralización (Sb, Au, As, Cu, Pb, Zn, Ni y Mo) y otro por los demás elementos traza analizados y que presentan un interés fundamentalmente petrogenético.

En la Tabla 5.3. se recogen los contenidos en algunos elementos traza del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa y de dos series grauváquicas seleccionadas para su comparación (*P40136*, Grauvacas intermedias en cuarzo, Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior y *P39803*, Grauvacas ricas en cuarzo, Ordovícico; en Taylor y McLennan, 1985). En general se observa que los contenidos en los elementos considerados (Rb, Sr, Ba, Zr, Th, La, Ce y Cr) son siempre ligeramente mayores en las rocas de referencia que en el CEG, con excepción del Zr que muestra la tendencia opuesta. No obstante, cabe señalar que, al igual que se ha observado anteriormente con los elementos mayores, las rocas estudiadas están composicionalmente muy próximas al grupo de grauvacas ricas en cuarzo (*P39803*, Tabla 5.3.)

Elementos (ppm)	MR	P40136	P39803
Rb	89 (18)	165	121
Sr	64 (10)	75	52
Ba	460 (83)	588	400
Y	28 (3)	-	-
Zr	247 (74)	112	-
Nb	13 (1)	-	-
Th	8 (1)	16.1	12.8
La	26 (2)	35.5	35.8
Ce	51 (6)	80.7	69.1
Ga	18 (3)	-	-
Cr	76 (13)	90	63
V	110 (24)	-	-

Tabla 5.3. Contenidos medios de algunos elementos traza del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa - Portoviejo. Media aritmética, () desviación estándar.

MR: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa (8 muestras). Muestras regionales.

P40136: Grauvacas intermedias en cuarzo, Robertston Bay Group (Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior) Antártida. En Taylor y McLennan (1985).

P39803: Grauvacas ricas en cuarzo, Greenland Group (Ordovícico), Nueva Zelanda. En Taylor y McLennan (1985).

Y, Zr, Nb, y Tierras Raras están considerados como elementos inmóviles durante procesos secundarios tales como alteración y/o metamorfismo (Cann, 1970; Philpotts et al, 1971; Pearce y Can, 1973; Pearce and Gale, 1977; Pearce y Norry, 1979), por lo que son buenos indicadores de la composición original del sedimento y de su área fuente. En base a esta premisa, se han comparado los datos de estos elementos en la serie grauváquica del área de Mari Rosa con los de una riolita de referencia (Tabla 5.4.) procedente de Glass Mountain, California, de edad Holoceno y cuya composición es muy próxima a la riolita calcoalcalina promedio de Nockolds (1954) (riolita RGM-1, en Tatlock et al, 1976; Potts et al, 1992). En esta comparación se pone de manifiesto que los valores de Y, Zr, Nb, La y Ce coinciden significativamente en ambos casos, lo

que podría indicar que el área fuente del Complejo Esquisto Grauváquico en este sector estuvo constituida por rocas volcánicas de tipo riolítico. Esta procedencia explicaría además el bajo contenido en CaO de la serie, así como su alta proporción de sílice. La existencia de cuarzos corroídos de posible origen volcánico en las grauvacas encajantes de Mari Rosa (Gumiel, 1982) apoya esta idea.

Elemento (ppm)	MR	RGM-1
Y	28 (3)	25
Zr	247 (74)	219
Nb	13 (1)	8.9
Ga	18 (3)	15
La	26 (2)	24
Ce	51 (6)	47

Tabla 5.4. Valores medios de elementos traza inmóviles en el Complejo Esquisto Grauváquico, sector de Mari Rosa - Portoviejo, y en una riolita de referencia. Media aritmética, () desviación estándar.

MR: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa - Portoviejo (8 muestras). Muestras regionales.
RGM-1: Riolita (RGM-1), Glass Mountain, California (Holoceno). En Potts et al. (1992).

Por lo que se refiere a los elementos traza presentes en la mineralización, no se han encontrado datos referentes a grauvacas. Por lo tanto se han tomado como análisis de referencia los de un micaesquisto tipo de edad Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior y procedente de Rock Creek Park, Washington D.C. (Micaesquisto *SDC-1*, en Flanagan y Carroll, 1976; Potts et al, 1992) que se ha considerado, entre los resultados analíticos disponibles como el tipo litológico y composicional más próximo a las metagrauvacas (Tabla 5.5.). En las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico se observa que los contenidos en los distintos elementos considerados (Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Sb y Au) se aproximan notablemente a los de este micaesquisto. Los valores

se desvían más si se compara con metapelitas promedio de Turekian y Wedepohl (1961), que en general presentan mayores contenidos en todos los elementos citados con la excepción del Au cuya concentración es similar (Tabla 5.5.).

Elemento (ppm)	MR	1	2
Cu	33 (4)	30	45
Pb	13 (2)	25	20
Zn	85 (21)	103	95
Ni	30 (9)	38	68
Mo	< 2	0.25	2.6
As	< 7	0.218	13
Sb	< 3	0.54	1.5
Au*	12 (9)	15.7	x10 ¹

Tabla 5.5. Valores medios de algunos elementos traza en el Complejo Esquisto Grauváquico, sector de Mari Rosa - Portoviejo, y en otras rocas metamórficas de referencia. Media aritmética, () desviación estándar. * Au expresado en ppb.

MR: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa - Portoviejo (8 muestras). Muestras regionales. **1.:** Micaesquisto (SDC-1), Rock Creek Park, Washington D.C. (Precámbrico Superior - Cámbrico Inferior), en Potts et al (1992).

2.: Metapelitas (Slates), en Turekian y Wedepohl (1961).

El antimonio es el principal elemento metalogénico en la mineralización de Mari Rosa. La concentración de este elemento en la litosfera, a excepción de los depósitos minerales, es por lo general muy baja (Tabla 5.6.). Según Boyle y Jonasson (1984), dentro de las rocas ígneas las extrusivas félsicas (riolitas, 8.9 ppm) e intermedias (andesitas, 3.39 ppm) están ligeramente enriquecidas en este elemento por comparación con los demás grupos, mientras que entre las rocas sedimentarias los contenidos más altos corresponden a materiales lutíticos (1.1 ppm). No obstante, análisis de grauvacas del área de Yellowknife (Northwest Territories, Canadá) muestran contenidos 1.5 ppm de Sb. Por lo que se refiere a rocas metamórficas, cabe señalar

que su concentración en Sb es similar a las rocas de las cuales derivan. Las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico en el sector de Mari Rosa presentan valores de Sb por debajo de 3 ppm (límite de detección de este elemento). Este dato se puede considerar dentro del rango de valores observados en rocas similares y por tanto, se puede afirmar que la serie CEG no presenta un enriquecimiento en Sb.

TIPO DE ROCA	\bar{X}	S	N
ROCAS IGNEAS			
Ultramáficas	0.69	0.59	22
Máficas			
- Extrusivas (Basaltos)	1.18	2.21	27
- Intrusivas (Gabros)	0.54	0.49	69
Intermedias			
- Extrusivas (Andesitas)	3.39	1.78	15
- Intrusivas (Granodioritas)	0.99	1.27	25
Félsicas			
- Extrusivas (Riolitas)	8.9	4.47	10
- Intrusivas (Granitos)	0.36	0.66	88
ROCAS SEDIMENTARIAS			
Areniscas, arcosas y conglomerados	0.59	0.27	8
Grauvacas (*)	1.5	1.3	5
Lutitas	1.1	0.28	52
Calizas	0.46	-	7
ROCAS METAMORFICAS			
Pizarras y filitas	0.9	0.6	25
Esquistos	2.1	1.5	25
Gneises	< 1	-	18
Anfibolitas	0.6	0.5	35
Eclogitas	0.3	-	1

Tabla 5.6. Contenido en Sb de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas (Boyle, 1984). \bar{X} : media aritmética, S: desviación estándar, N: número de muestras. (*) Grauvacas en el área de Yellowknife, Northwest Territories (Boyle y Jonasson, 1984).

5.3. Geoquímica de las zonas mineralizadas

La alteración hidrotermal asociada al depósito de Mari Rosa es débil y se reconoce fundamentalmente en las zonas inmediatamente adyacentes a las venas mineralizadas. Desde un punto de vista químico, cualquier alteración se manifiesta como pérdida o ganancia de elementos con respecto a las rocas frescas. Por tanto, para caracterizar la geoquímica de la alteración se han comparado las rocas alteradas con aquellas que no han sufrido transformaciones en su composición como consecuencia del proceso mineralizador.

Los análisis químicos (Anexos II, III y IV) se han organizado en diferentes grupos de muestras, que se han clasificado según su posición respecto a las zonas mineralizadas y su grado de alteración. Los grupos establecidos son los siguientes:

A - Rocas regionales (MR) que corresponden a rocas frescas no alteradas, alejadas del entorno de la mineralización y de las cuales se ha tratado ya en el apartado anterior.

B - Rocas encajantes de la mineralización (excepto contactos con los filones) que en general no presentan alteración hidrotermal, aunque incluyen también algunas muestras individuales ligeramente alteradas. Corresponden a filitas y grauvacas del interior de la Mina Mari Rosa y del indicio de Portoviejo.

C, D - Rocas de contacto de venas mineralizadas, que representan las rocas más alteradas, aunque su transformación es mínima. Mineralógicamente, la alteración se traduce en la destrucción de plagioclasas, acompañada de una cierta sericitización, difícil de distinguir petrográficamente de la moscovita metamórfica. También se produce la precipitación de carbonatos (Fe-Mg-Mn) y sulfuros, aunque esto sólo se ha observado en relación con Vp.

E, F - Muestras de venas mineralizadas, constituídas por cuarzo y sulfuros. En este grupo sólo se han analizado elementos traza.

5.3.1. Elementos mayores

Los efectos químicos de la alteración pueden observarse en la Tabla 5.7, si se compara la composición media de las rocas más alteradas (contactos) con la de aquellas no alteradas (muestras regionales). En el caso de los contactos Vp (constituidos siempre por pizarras negras) se ha cogido como referencia de roca fresca una pizarra negra regional (MRG40) con el fin de obviar aquellas variaciones debidas a la diferencia litológica. Una representación gráfica de esta comparación se recoge en la Fig. 5.4.

El comportamiento de los distintos elementos mayores durante la alteración es similar para los dos tipos de venas mineralizadas y se puede resumir como sigue:

- Se produce un empobrecimiento relativo en CaO y Na₂O, como resultado de la alteración de las plagioclasas, sin que estos elementos entren a formar parte de nuevos minerales, lo que implicaría una removilización de los mismos.

- Disminuye el contenido de MgO y MnO. En el caso del MgO, esta pérdida es menos acusada en los contactos de Vp como consecuencia de la formación de carbonatos de Fe-Mg en estas rocas y de clorita en las zonas de borde de las venas.

- Se observa un aumento en K₂O, que representa la alteración sericítica observada. Este aumento es mayor en torno a las venas Vp, que ha desarrollado una etapa hidrotermal más que las venas posteriores Vo.

- La proporción de volátiles (expresada como pérdida por calcinación, PPC) también aumenta en las proximidades de las venas mineralizadas.

- Los contenidos en Al₂O₃ aumentan ligeramente en relación con las rocas frescas; sin embargo esta variación no se considera significativa ya que el Al₂O₃, al igual que el TiO₂, se consideran elementos inmóviles durante los procesos de alteración (Miyashiro, 1975; Boiron, 1987).

	MR	MRG40	ENCAJANTE	CVp	CVo	CVo'	CVp/MRG40	CVo'/MR
SiO ₂	70.42 (4.49)	62.65	67.82 (5.32)	56.67 (8.42)	61.15 (5.16)	65.06 (2.09)	0.90	0.92
TiO ₂	0.71 (0.08)	0.85	0.73 (0.12)	1.00 (0.29)	0.57 (0.20)	0.60 (0.18)	1.17	0.85
Al ₂ O ₃	13.97 (2.23)	17.50	15.76 (3.27)	21.85 (4.52)	14.52 (2.59)	15.38 (1.95)	1.25	1.10
Fe ₂ O ₃ T	5.10 (0.83)	6.66	4.95 (0.99)	6.33 (1.75)	4.56 (1.18)	4.92 (1.40)	0.95	0.96
MnO	0.03 (0.01)	0.03	0.03 (0.02)	0.02 (0.00)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.74	0.55
MgO	1.70 (0.41)	2.52	1.39 (0.44)	1.86 (0.51)	0.64 (0.05)	0.68 (0.03)	0.74	0.40
CaO	0.17 (0.07)	0.31	0.13 (0.08)	0.13 (0.12)	0.08 (0.04)	0.09 (0.05)	0.43	0.54
Na ₂ O	2.16 (0.37)	2.24	2.07 (0.44)	1.36 (0.53)	1.20 (0.72)	1.24 (0.69)	0.61	0.57
K ₂ O	2.53 (0.49)	3.34	3.31 (1.33)	5.56 (1.61)	3.03 (0.84)	3.20 (0.74)	1.66	1.27
P ₂ O ₅	0.13 (0.02)	0.16	0.13 (0.04)	0.18 (0.07)	0.10 (0.01)	0.10 (0.01)	1.09	0.77
PPC	2.67 (0.46)	3.53	2.98 (0.70)	4.45 (0.81)	3.49 (0.31)	3.25 (0.49)	1.26	1.40
SUM	99.59	99.78	99.29	99.40	89.36	95.04		

Tabla 5.7. Composición química de pizarras, filitas y grauvacas en el área de Mari Rosa-Portoviejo. Valores medios en %, () desviación típica.

MR: Filitas y grauvacas del área de Mari Rosa, muestras regionales (8 muestras).

MRG-40: Pizarra negra, grupo de muestras regionales MR (1 muestra).

ENCAJANTE: Muestras procedentes de zonas mineralizadas, sin incluir contactos (23 muestras).

CVp: Muestras en el contacto con las venas Vp (4 muestras).

CVo: Muestras en el contacto con las venas Vo (3 muestras). Suma = 89.36% debido al alto contenido en Sb de las muestras

(MRG14 > 10.96% Sb₂O₅; MRG24 > 6.07% Sb₂O₅). CVo': Muestras en el contacto con las venas Vo, recalculadas sin Sb (3 muestras).

CVp/MRG40 y Vo'/MR: Relación entre valores de muestras alteradas (contactos) y muestras regionales.

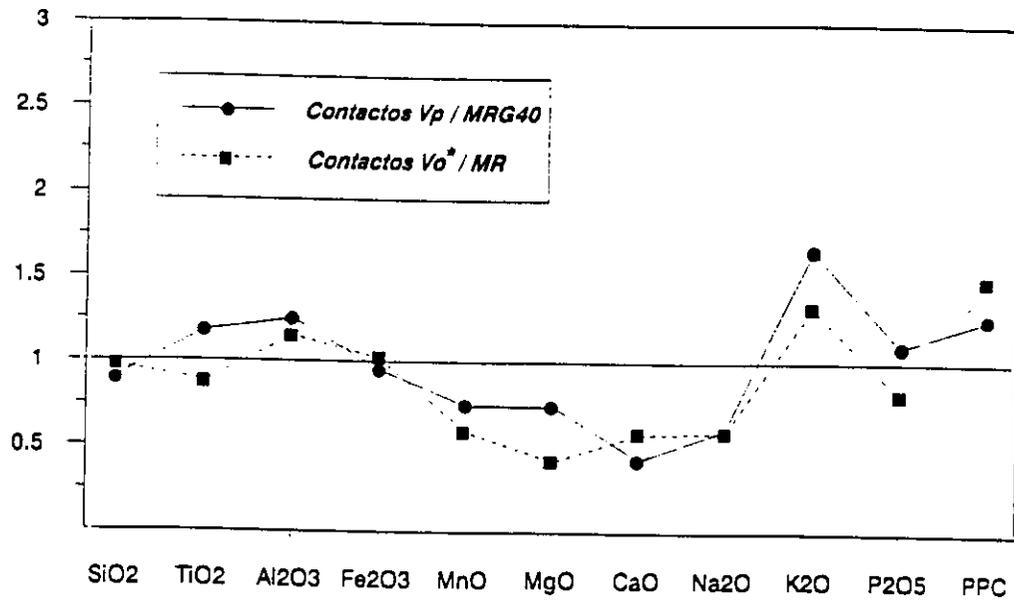


Fig. 5.4. Composición media de los contactos de Vp y Vo, normalizada con respecto a la media regional (MR) y a una pizarra negra regional (MRG40), que representan la composición de las rocas no alteradas.

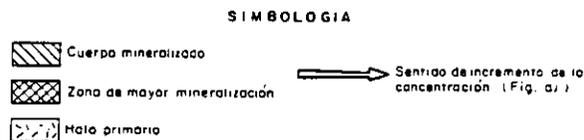
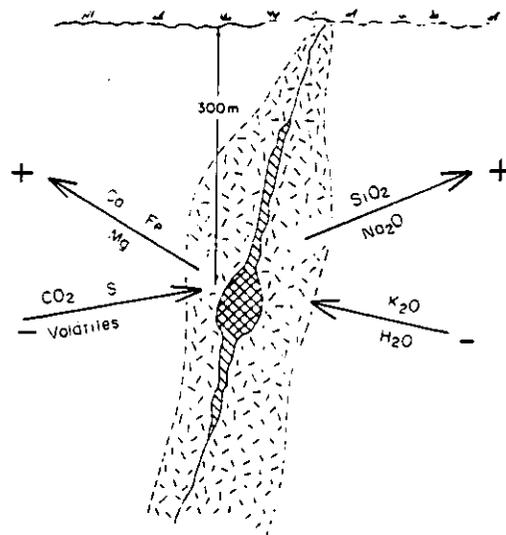


Fig. 5.5. Comportamiento generalizado de elementos mayores en yacimientos filonianos de oro (Cruzat, 1984).

- La sílice permanece constante aunque según Cruzat (1984) en este tipo de depósitos cabe esperar una disminución del SiO_2 en las proximidades de las zonas mineralizadas. No obstante, y como señala el mismo autor, este efecto es difícil de reconocer en series grauváquicas.

- Por su parte, el contenido en $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ tampoco sufre variaciones importantes. En las zonas alteradas, el $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ entra a formar parte de carbonatos (siderita y sideroplesita) y sulfuros (pirita y pirrotina) secundarios. Sin embargo, este hierro proviene de las mismas rocas encajantes (McKinstry, 1957; Boyle, 1987) por lo que el balance total queda sin modificaciones.

Estas variaciones químicas son muy similares a las descritas como características de depósitos filonianos de Au con Sb asociado (Boyle, 1982; Cruzat, 1984, Fig. 5.5.). Su escasa magnitud es el resultado del carácter poco reactivo de grauvacas y filitas, donde los efectos químicos de la alteración son mínimos (Boyle, 1982).

Con frecuencia, las características de la alteración se analizan mejor si se consideran relaciones entre dos elementos. En este sentido, los índices $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ son considerados como buenos indicadores del grado de alteración en depósitos de Au-Sb (Boyle, 1974, 1982; Cruzat, 1984). En la Tabla 5.8. se recogen estas relaciones para los distintos grupos de muestras considerados, observándose que aumenta la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y disminuye la de $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ al aproximarse a las zonas mineralizadas. Los valores extremos corresponden a las venas Vp, aunque la razón $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ refleja también que los contactos de estas venas (pizarras negras) son inicialmente más pobres en sílice que el resto de la serie. Por otra parte, se observa que el conjunto de rocas encajantes muestra valores intermedios entre las rocas frescas regionales y los contactos alterados, con una desviación estándar importante en relación al número de muestras (23), lo que indica que no se trata de un grupo homogéneo.

	K_2O / Na_2O	SiO_2 / PPC
Contactos Vp	5.13 (2.98)	13.55 (4.43)
Contactos Vo	3.76 (2.46)	17.76 (3.08)
Encajante	1.92 (1.87)	24.41 (7.10)
MR (Regional)	1.20 (0.31)	27.36 (6.04)

Tabla 5.8. Relaciones K_2O/Na_2O y SiO_2 /Volátiles (% pérdida por ignición) en distintos grupos de muestras. Valores medios en %, a partir de los análisis recogidos en el Anexo II. () desviación estándar.

El comportamiento individual de las distintas muestras frente a la alteración se recoge en la figura 5.6. De ella pueden obtenerse las siguientes conclusiones:

- Como ya se había indicado con anterioridad, la alteración se concentra preferentemente en los contactos inmediatos de las venas mineralizadas. Estos contactos constituyen un grupo bien diferenciado en el que se incluyen por las muestras más alteradas. Sin embargo, el grado de alteración de estas muestras es desigual. Cabe destacar el hecho de que existen contactos que no muestran signos de alteración (Fig. 5.6., muestras *MRG6* y *MRG20*) lo cuál indica de que ésta es poco intensa.

- Los efectos químicos de la alteración son similares para los dos tipos de venas mineralizadas. Sin embargo, se puede decir que en general, la alteración es más importante en los contactos de Vp lo cuál puede reflejar el hecho de que estas venas registran una historia hidrotermal más larga que las Vo.

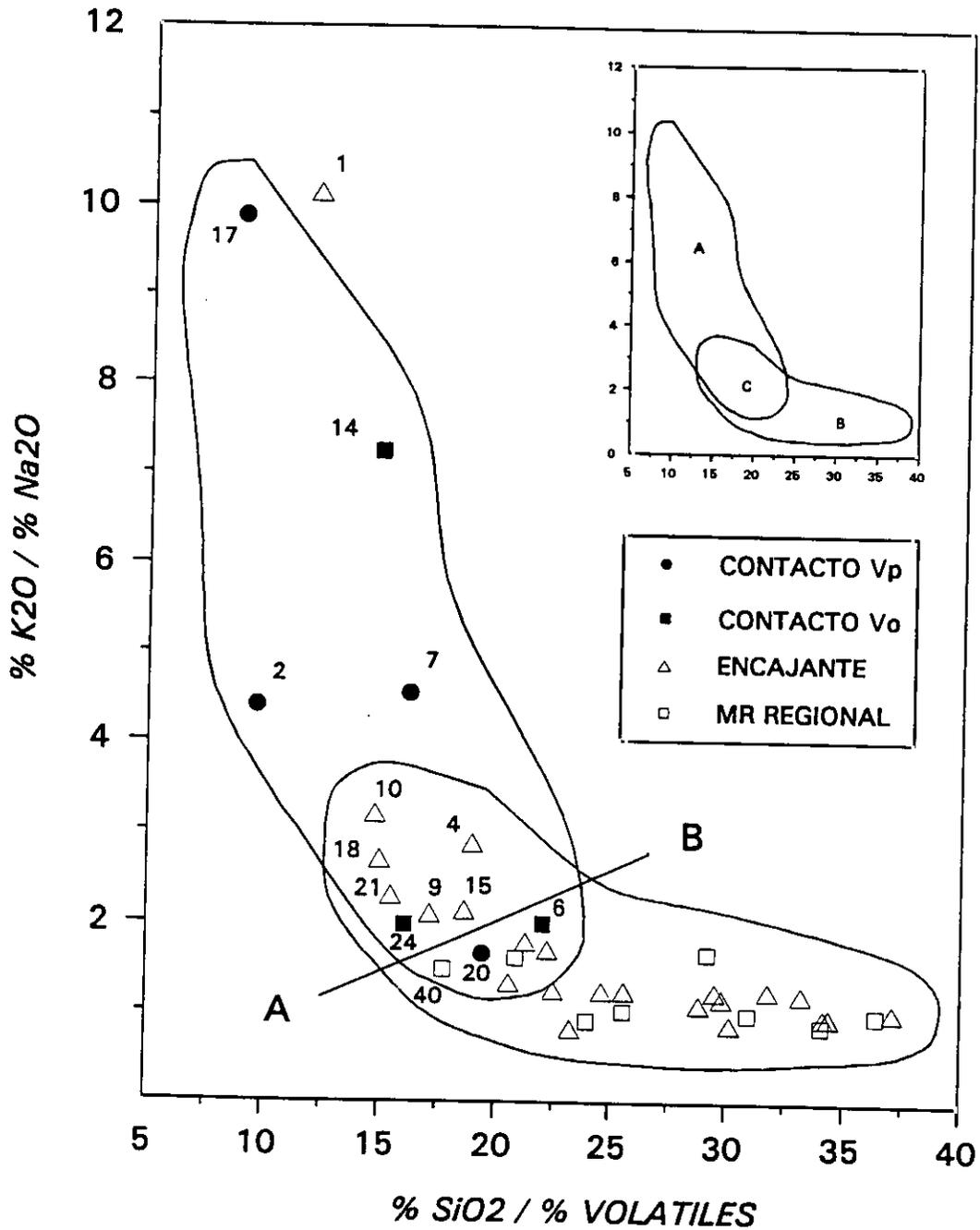


Fig. 5.6. Diagrama $\%K_2O/\%Na_2O$ versus $\%SiO_2/\%volátiles$ como indicador del grado de alteración de las distintas muestras en la zona de estudio. Campo A: Contactos de las venas, incluye las muestras más alteradas. Campo B: Otras muestras de rocas encajantes y muestras regionales. Campo C: Rocas encajantes que muestran un cierto grado de alteración de acuerdo con los coeficientes utilizados como indicadores. Línea AB: límite arbitrario que separa las muestras alteradas de las no alteradas.

- Las rocas encajantes muestran en su mayoría la misma composición que las muestras regionales, por lo que se pueden considerar como rocas no alteradas. No obstante, existen algunas muestras con características intermedias entre los contactos alterados y las rocas frescas (Fig. 5.6., zona C). Como ya se ha dicho el coeficiente $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ también está controlado por la litología, correspondiendo la muestra MRG40 (una pizarra negra) a la roca no alterada más pobre en sílice. Por encima de este valor, y considerando la tendencia general, se ha trazado un límite arbitrario AB que separaría las poblaciones alteradas y no alteradas. Por encima de esta línea se encuentran la mayoría de los contactos de las venas, junto con otras rocas encajantes que parecen haber sufrido una cierta alteración. Cabe señalar que este último grupo de muestras procede de zonas de la galería donde la presencia de venas mineralizadas es importante (Anexo I). Así, se puede afirmar que si bien la alteración se concentra principalmente en las zonas de contacto de las rocas encajantes con los filones, también se extiende ocasionalmente a otras rocas próximas. También se observa que existen contactos donde la alteración es mínima.

5.3.2. Elementos trazas

La distribución de elementos traza en el depósito de Mari Rosa se describe a continuación. En primer lugar se han establecido las características químicas de la mineralización para discutir a continuación el comportamiento de los elementos considerados en las rocas encajantes de ésta.

5.3.2.1. Venas mineralizadas

Entre los elementos traza analizados (Tabla 5.9., Anexos II y III), Sb, Mo, As, Au, Cu, Pb, Zn y Ni constituyen los principales componentes de la mineralización. Su distribución en las venas es errática, variando considerablemente de una muestra a otra, incluso dentro del mismo tipo de venas. No obstante, las mayores

concentraciones se registran en las venas Vo donde se localiza fundamentalmente la mineralización metálica, ya que en las venas Vp la presencia de sulfuros y sulfosales es muy reducida. Por lo que se refiere a los demás elementos, en general se observan contenidos muy bajos en todos los casos.

La distribución de los elementos traza analizados en las venas es la siguiente (Tabla 5.9.):

- **Sb.** Su concentración es extremadamente alta en las venas Vo, con valores que superan el 35% de Sb metal. Estos datos reflejan la principal característica de este tipo de venas, que están constituídas en su mayor parte por estibina masiva, correspondiente a la etapa hidrotermal principal. El contenido de este elemento es mucho menor en las venas Vp, donde sólo se encuentra estibina y sulfosales en la última etapa que es minoritaria en el depósito.

- **Mo.** Se presenta en concentraciones del orden de 2000 ppm en las venas de estibina (Vo), asociado fundamentalmente al Sb. Boyle (1987) cita valores entre 2-840 ppm de Mo en venas de cuarzo aurífero, por lo que la concentración observada aquí es de unas 2.5 veces los valores máximos señalados y puede considerarse como muy elevada. En la naturaleza, el Mo suele presentarse como molibdenita, que constituye prácticamente el único mineral hipogénico de este elemento, o dentro de otros minerales, bien en sustitución o como microinclusiones de molibdenita, generalmente en un rango de ppm (Oyarzun, 1978). En el depósito de Mari Rosa no se ha observado la presencia de este mineral y por otra parte se considera poco probable que el Mo se encuentre incluido en la estructura de la estibina ya que se trata de un sulfuro que en general no admite sustituciones de otros metales (Ramdohr, 1980). Por lo tanto, el Mo detectado en los filones debe encontrarse localizado en forma de inclusiones submicroscópicas de molibdenita dentro de la estibina. En este sentido, no se han encontrado datos de concentración de Mo en estibina en la bibliografía. No obstante, a modo orientativo

cabe reseñar que se han detectado hasta 900 ppm de Mo en calcopirita y 240 ppm en galena (Oyarzun, 1978).

- **Au.** Muestra un comportamiento errático, con concentraciones muy bajas, en general inferiores a 20 ppb. Sólo en algunas muestras, correspondientes sobre todo a venas de estibina Vo, alcanza valores importantes llegando incluso hasta 32 ppm (muestra *MRG23*).

- **As.** Se concentra principalmente en arsenopirita y en sulfoarseniuros del tipo ferrocobaltina, que en ambos casos aparecen en cantidades mínimas en el depósito. Este elemento también podría estar formando parte de pirita, esfalerita y galena (Boyle, 1979; Cruzat, 1984). Los contenidos de arsénico son en general muy bajos y se sitúan casi siempre por debajo del límite de detección (7 ppm). No obstante, cabe destacar un valor de 641 ppm de As (muestra *MRG47*) que corresponde a una de las pocas muestras donde se ha observado arsenopirita. Esto refleja la presencia minoritaria de este mineral en la mineralización.

- **Cu, Pb, Zn y Ni** aparecen a nivel de trazas, formando parte de distintos sulfuros y sulfosales como calcopirita, tetraedrita, galena, boulangerita, esfalerita, ullmanita y otros sulfoantimoniuros de Ni. Esta mineralogía sólo se ha observado a escala de microscopio en la venas Vp donde se encuentra en cantidades minoritarias; sin embargo, es importante destacar que la concentración de los elementos señalados es notablemente mayor en las venas Vo. Este hecho es significativo ya que indica que las venas Vo muestran evidencias químicas de la etapa hidrotermal más tardía, si bien su presencia mineralógica no ha sido reconocida ya que podría estar enmascarada por el gran volumen y carácter masivo de la estibina previa.

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	V
VENAS Vp										
MRG3	138	2	<7	0.005	18	49	<1	5	4	8
MRG16	508	6	<7	0.018	23	373	14	3	8	9
MRG19	48	2	<7	0.018	19	31	24	7	12	20
MRG34	<3	2	<7	0.004	14	4	<1	<2	<4	<5
MRG47	4645	41	641	0.350	20	5	16	4	12	20
MRG48	116	3	39	0.013	14	<3	<1	<2	<4	<5
VENAS Vo										
MRG5	>7%	952	8	2.83	76	26	183	139	22	46
MRG13	>12%	2215	<7	0.023	134	126	178	189	5	28
MRG23	>35%	2726	<7	32.71	116	<3	35	14	5	7
	Ba	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
VENAS Vp										
MRG3	70	9	19	3	16	6	<3	<2	<3	4
MR16	49	5	4	<2	10	4	<3	<2	<3	5
MRG19	116	17	9	5	31	5	<3	<2	9	6
MRG34	54	3	3	<2	6	5	<3	<2	<3	3
MRG47	120	26	41	8	29	8	<3	<2	32	5
MRG48	40	4	<2	<2	5	5	<3	<2	<3	3
VENAS Vo										
MRG5	129	<2	52	17	59	6	<3	<2	26	6
MRG13	205	<2	441	26	23	5	<3	<2	13	1
MRG23	24	<2	43	25	13	4	<3	<2	<3	2

Tabla 5.9. Análisis de elementos traza en venas mineralizadas de Mari Rosa y Portoviejo, expresados en ppm excepto Sb en % cuando se ha especificado así. <.: Valores situados por debajo del límite de detección del elemento por FRX.

- Del resto de elementos analizados, Th, La y Ce aparecen por debajo del límite de detección mientras que Cr, V, Rb, Sr, Y, Zr, Nb y Ga se encuentran como trazas y probablemente sólo reflejan un cierto grado de contaminación con el encajante. Sólo el bario alcanza valores algo mayores si bien no se ha observado baritina, por lo que este elemento podría estar formando parte de los carbonatos de la ganga.

Las relaciones entre los distintos elementos considerados pueden verse mediante una matriz de correlación (Tabla 5.10.), calculada a partir de 9 muestras de venas mineralizadas (Tabla 5.9.). Los intervalos de confianza de los coeficientes de correlación son variables en función del número de muestras empleado en el cálculo y pueden deducirse de Laffitte (1972). En nuestro caso, dado el reducido número de muestras disponible, se han considerado representativos sólo aquellos coeficientes superiores a 0.9, mientras que en los demás casos los valores obtenidos son sólo orientativos de las tendencias de los distintos elementos.

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni
Sb	1.000							
Mo	0.951	1.000						
As	0.074	-0.035	1.000					
Au	0.790	0.771	0.155	1.000				
Cu	0.899	0.961	-0.289	0.667	1.000			
Pb	0.076	0.002	-0.397	-0.341	0.146	1.000		
Zn	0.792	0.794	-0.063	0.603	0.806	0.362	1.000	
Ni	0.782	0.824	-0.231	0.460	0.869	0.380	0.853	1.000

Tabla 5.10. Matriz de coeficientes de correlación para los principales elementos traza presentes en la mineralización. Cálculo realizado para 9 muestras de venas mineralizadas, utilizando transformaciones logarítmicas de las concentraciones recogidas en la Tabla 5.9.

De acuerdo con lo anteriormente dicho, se puede afirmar que existe una correlación muy alta entre Sb y Mo ($R=0.95$) que refleja la asociación y abundancia de estos elementos sobre todo en las venas de estibina (Vo). Sb y Mo se correlacionan bien a su vez con Cu, que en el primer caso es el resultado de su combinación para formar tetraedrita. Sin embargo, la relación Mo-Cu puede ser un resultado indirecto de la alta correlación del Sb con ambos elementos.

El grupo constituido por Cu, Ni, Zn y Sb muestra buenas intercorrelaciones con valores de R en torno a 0.8. Estos elementos representan la etapa tardía de sulfuros y sulfosales. El Pb, sin embargo, no muestra relación aparente con este grupo.

Por su parte, el oro parece mostrar una correlación relativamente buena con Sb y Mo ($R \approx 0.78$). No obstante, la existencia de una muestra de estibina con 32 ppm de Au junto con otras cuyos contenidos en Au son muy bajos (del orden de ppb) supone un dato de mucho peso en la correlación, por lo que este valor debe tomarse con cautela.

El arsénico destaca por sus bajísimas correlaciones con el resto de los elementos, si bien estos datos no se pueden considerar como significativos. La causa de este comportamiento está en la existencia en este caso de dos factores que tienen gran influencia en el coeficiente de correlación. Por una parte, se observa que la mayoría de los análisis de As en las venas de cuarzo están por debajo del límite de detección (Tabla 5.9.), por lo que el cálculo de R es muy impreciso. En segundo lugar, y como se ha indicado anteriormente, los coeficientes de correlación bajos carecen de valor estadístico cuando el número de muestras empleado es muy pequeño, como es este caso. Por lo tanto, se puede decir que la ausencia de correlación observada entre el arsénico y otros elementos traza puede no corresponder a la situación real de este elemento en el depósito. En este sentido, cabe señalar que en las rocas encajantes, donde el As presenta valores más altos y el número de muestras es mayor, los índices de correlación aumentan considerablemente.

5.3.2.2. Rocas encajantes

Para el estudio del comportamiento de los elementos traza en las rocas encajantes de la mineralización se ha seguido el mismo procedimiento que se empleó para los elementos mayores, comparando entre sí las muestras procedentes de las zonas mineralizadas (*Encajantes y Contactos*) y las muestras regionales (Tabla 5.11.). De este modo, se han establecido las pautas de variación de cada elemento en los distintos grupos en función de su proximidad a las venas de cuarzo.

El contenido en elementos traza en las rocas del entorno de la mineralización muestra distribuciones de frecuencias que son marcadamente asimétricas. Esto es debido a la existencia de algunas muestras con valores anómalamente altos, especialmente en aquellos elementos que constituyen la mena metálica. Como consecuencia, la media aritmética calculada para cada elemento aparece sobreestimada en mayor o menor medida por influencia de los valores más altos y por tanto no es representativa de la población. Para obviar este problema se ha realizado una transformación logarítmica de los datos, ya que los elementos traza siguen en general una distribución de tipo lognormal (Gaddum, 1945; Shaw, 1956; Griffiths, 1971). En particular, en los halos de dispersión primaria de un depósito cabe esperar que los incrementos y disminuciones de los distintos elementos sean de tipo logarítmico, como resultado de procesos de difusión a través de un medio estático (Cruzat, 1984). De este modo, se ha conseguido reducir drásticamente el sesgo de las distribuciones y aproximarlas a la normalidad. Los valores de la media y la desviación estándar de los datos transformados (media y desviación estándar geométricas) para los distintos grupos de muestras se recogen en la tabla 5.11. y en el Anexo II. Esta transformación logarítmica ha sido aplicada también a las muestras regionales ya que aunque se trata de un grupo más homogéneo, también se beneficia de la transformación y además permite su comparación con los demás grupos de muestras.

Por otra parte, cabe señalar que algunos de los grupos estudiados (*Venas, Contactos y Regional*) están constituídos por un número reducido de muestras, por lo que la media calculada, si bien representa a ese conjunto de muestras, puede no ser

representativa de la población. En estos casos, se han establecido los intervalos de confianza entre los que se sitúa la media poblacional mediante la distribución *t de Student* (Anexo II).

En la tabla 5.11. puede observarse la distribución de los elementos traza en los distintos grupos de muestras. Entre ellos, Sb, Mo, Au, As, Cu, Pb, Zn y Ni son los componentes principales de la mineralización y aumentan su concentración en las rocas encajantes al aproximarse al depósito, como cabe esperar en yacimientos de Au-Sb (Cruzat, 1984). No obstante, la extensión de esta aureola es variable dependiendo fundamentalmente de la concentración del elemento en las venas y en la mayoría de los casos sólo alcanza algunos centímetros.

Entre los elementos considerados, sólo Sb y en menor medida Mo y As muestran un enriquecimiento progresivo y continuo hacia las venas mineralizadas con aumento de su contenido con respecto a los valores regionales. El incremento se puede considerar espectacular en el caso del Sb en la proximidad de las venas de estibina (Vo), donde se alcanzan valores como mínimo de 5.000 a 10.000 veces la media regional. Asimismo, también es notable el enriquecimiento en este elemento que sufren los contactos de venas Vp y el conjunto de rocas encajantes con un contenido medio de 132 y 74 ppm respectivamente por comparación con las muestras regionales que están por debajo del límite de detección (3 ppm). El molibdeno también experimenta un incremento muy acentuado en los contactos de Vo, siguiendo la pauta del antimonio y multiplicando su concentración con respecto a las rocas regionales por más de 60.

El arsénico sigue la misma tendencia general que Sb y Mo, aunque cabe destacar que su concentración en los contactos es incluso mayor que en gran parte de las muestras mineralizadas. Esto puede deberse a la existencia de sulfuros diseminados (concretamente pirita y pirrotina) en las rocas encajantes próximas a las venas, característica que por otra parte es bastante común en yacimientos de Au-As-Sb (Boyle, 1979; Steed y Morris, 1986).

	REGIONAL		ENCAJANTE		CONTACTO Vp		CONTACTO Vo	
Sb	<3	--	73.6	(4.5)	132.3	(1.8)	>16168	(6.7)
Mo	<2	--	2.6	(1.8)	3.0	(1.3)	132.4	(6.1)
As	<7	--	8.9	(2.2)	11.5	(2.15)	26.4	(1.6)
Au	0.009	(2.0)	0.007	(2.1)	0.008	(1.1)	0.23	(33.5)
Cu	32.6	(1.1)	32.9	(1.3)	43.2	(1.2)	71.0	(1.9)
Pb	13.1	(1.2)	13.1	(1.4)	59.0	(3.9)	31.0	(2.7)
Zn	82.3	(1.3)	78.3	(1.3)	115.3	(1.4)	110.5	(2.4)
Ni	28.4	(1.4)	27.2	(1.4)	38.8	(1.5)	54.6	(2.4)
Cr	74.5	(1.2)	75.7	(1.4)	122.3	(1.2)	129.0	(1.5)
V	107.5	(1.2)	116.2	(1.4)	182.1	(1.2)	135.9	(1.2)
Rb	87.4	(1.2)	109.8	(1.4)	182.6	(1.4)	100.2	(1.3)
Sr	63.6	(1.2)	63.0	(1.2)	60.0	(1.2)	47.9	(1.4)
Ba	452.3	(1.2)	545.0	(1.4)	909.5	(1.4)	533.0	(1.2)
Y	28.0	(1.1)	30.4	(1.2)	39.5	(1.2)	28.8	(1.1)
Zr	238.6	(1.3)	217.3	(1.1)	276.5	(1.2)	200.8	(1.2)
Nb	12.8	(1.1)	13.3	(1.1)	17.5	(1.2)	12.5	(1.1)
Th	8.0	(1.1)	7.9	(1.3)	10.2	(1.2)	2.7	(2.2)
La	26.1	(1.1)	25.3	(1.2)	35.2	(1.2)	3.1	(4.9)
Ce	51.1	(1.1)	52.4	(1.2)	76.0	(1.2)	46.6	(1.2)
Ga	17.9	(1.2)	20.4	(1.2)	28.6	(1.2)	20.8	(1.1)

Tabla 5.11. *Contenidos medios de elementos trazas en los distintos grupos de muestras, expresados en ppm. Media y desviación standard () geométricas, calculadas a partir de los valores de los análisis después de su transformación logarítmica.*

carbonosa, ya este elemento muestra tendencia a concentrarse en sedimentos orgánicos (Krauskof, 1982).

Y, Nb, Th, La, Ce, Ga y Zr no sufren apenas variaciones, lo que está de acuerdo con el carácter inmóvil de estos elementos durante procesos de alteración. Se observan pequeños incrementos en todos los elementos en relación con venas Vp, aunque no estos superan en ningún caso el 35%. Sólo Th y La sufren un lixiviado relativamente importante en los contactos de venas Vo.

Por lo que se refiere a la magnitud de la transformación, ésta se puede visualizar proyectando en un diagrama la concentración media de cada elemento en las rocas regionales del Complejo Esquisto Grauváquico y en los dos tipos de contactos considerados (Fig. 5.7. y 5.8.). El grado de correlación, calculado para cada nube de puntos (Vp y Vo), será inversamente proporcional a la variación química sufrida por las rocas durante la alteración. En la figura 5.7. se observa que los contactos de Vp muestran una correlación muy alta con las rocas regionales ($R=0.92$), lo que indica que las proporciones relativas entre los diferentes elementos traza no varían sensiblemente como consecuencia del proceso hidrotermal. La transformación es mucho más importante en torno a las venas Vo (Fig. 5.8.) que constituyen las principales estructuras mineralizadas. Las rocas de estos contactos muestran un coeficiente de $R=0.53$ con las rocas regionales, lo cuál quiere decir que la ecuación de regresión calculada explica tan sólo el 27% de la variación total (R^2). El 73% restante se debe fundamentalmente a fluctuaciones debidas al fuerte enriquecimiento en Sb, Mo y Au en la proximidad de las venas.

En base a los datos anteriores se observa que existe un enriquecimiento generalizado en las rocas encajantes de aquellos elementos presentes en la mineralización, mayor cuanto más abundante es el elemento en ella. Así, las rocas varían su concentración de elementos traza como consecuencia del proceso hidrotermal y, en base a los datos anteriores, puede establecerse que el aporte de metales en las zonas mineralizadas debe ser externo a las rocas circundantes.

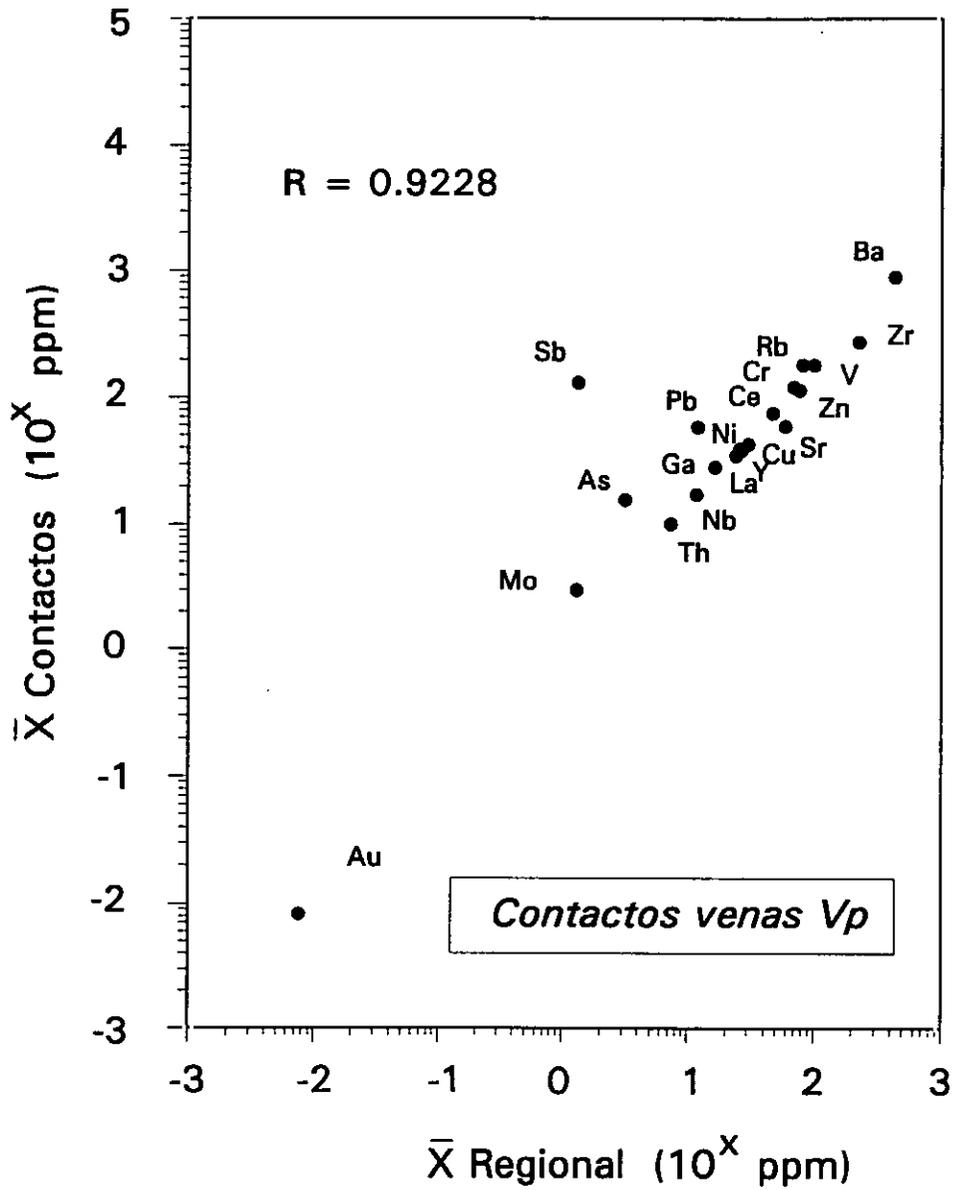


Fig. 5.7. Valores medios de distintos elementos traza en muestras regionales y en contactos de venas Vp. El grado de correlación de la nube de puntos es de $R=0.9228$.

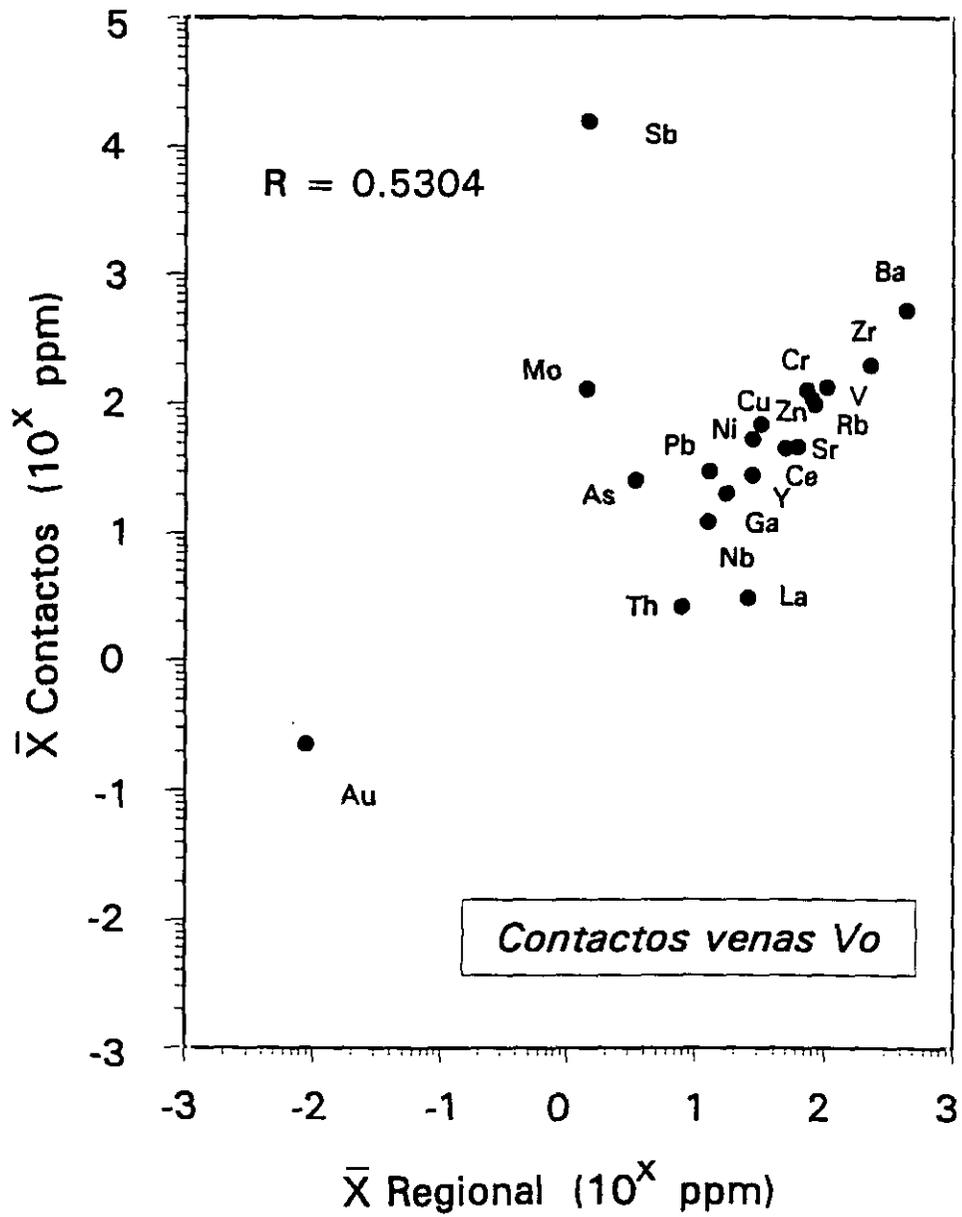


Fig. 5.8. Valores medios de distintos elementos traza en muestras regionales y en contactos de venas Vo. El grado de correlación de la nube de puntos es de $R=0.5304$, indicando que existe un aporte importante de ciertos elementos (Sb, Mo, Au) desde las venas mineralizadas.

Por lo que se refiere a las asociaciones entre distintos elementos traza, en la tabla 5.12. se recoge la matriz de coeficientes de correlación, calculada para 30 muestras de rocas encajantes y contactos. En general, los elementos de la mineralización se agrupan siguiendo las mismas tendencias que ya se han descrito para las venas, aunque aquí los coeficientes son mucho más representativos ya que se han calculado con un número de muestras considerablemente mayor. Los resultados indican las relaciones que se exponen a continuación.

Sb y Mo muestran una correlación positiva muy alta, al igual que ocurre en las venas mineralizadas. Esta tendencia general se refleja en la figura 5.9., observándose que ambos elementos siguen las mismas pautas de variación y por tanto se pueden considerar íntimamente asociados durante el proceso hidrotermal. Esta asociación es representativa de la etapa hidrotermal principal (etapa 2) que se caracteriza por la precipitación masiva de estibina. No obstante, ambos elementos también deben ir ligados en la tercera etapa, donde se encuentra estibina de segunda generación. La asociación entre Sb y Mo es poco frecuente en la naturaleza. No obstante, existen varios ejemplos en la literatura en los que ambos elementos aparecen relacionados. En los Alpes orientales, las mineralizaciones estratoligadas de W de Ferbertal contienen estibina y molibdenita, observándose enriquecimientos significativos en Mo, Sb y Au en algunos niveles de scheelita (Holl, 1977). Otros lugares donde se ha observado una asociación entre Sb y Mo son: Macizo Armoricano francés, en los depósitos de Sn-W-Mo de Rousseliere y L'Echasserie, asociados a intrusiones hipoabisales (Le Fur, 1984); Yugoslavia, en el depósito de Tanda, con estibina, calcopirita y molibdenita (Jankovic, 1960) y SW de Irlanda, en el depósito de Allihies, con tetraedrita y molibdenita (Evans, 1976).

El oro muestra correlaciones bajas con todos los elementos, siendo las mayores con Mo (0.76) y Sb (0.65). Tanto en la correlación de Au con Sb como con Mo, existen un par de muestras (contactos Vo) con valores muy altos en estos elementos y que tienen un peso específico muy importante en el coeficiente R (Fig. 5.10. y 5.11., muestras 14 y 24). En base a esto se podría pensar que la correlación observada es anómalamente alta y no representa la realidad. Sin embargo, en estos diagramas se observa que las muestras de venas mineralizadas, que no se han tenido en cuenta para

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni	Rb	Sr	Ba	Ga	Cr	V
Sb	1.000													
Mo	0.898	1.000												
As	0.578	0.552	1.000											
Au	0.653	0.757	0.427	1.000										
Cu	0.691	0.704	0.400	0.323	1.000									
Pb	0.358	0.321	0.320	0.097	0.553	1.000								
Zn	0.448	0.453	0.283	0.140	0.733	0.556	1.000							
Ni	0.595	0.605	0.464	0.287	0.782	0.506	0.917	1.000						
Rb	0.023	-0.080	0.083	-0.160	0.043	0.128	0.151	0.017	1.000					
Sr	-0.485	-0.445	-0.273	-0.125	-0.489	-0.198	0.502	-0.455	-0.315	1.000				
Ba	0.055	-0.010	0.041	-0.119	0.135	0.208	0.235	0.078	0.981	-0.337	1.000			
Ga	0.139	0.064	0.147	-0.060	0.229	0.220	0.361	0.207	0.952	-0.358	0.962	1.000		
Cr	0.576	0.407	0.521	0.436	0.421	0.355	0.465	0.638	0.055	-0.107	0.041	0.168	1.000	
V	0.412	0.166	0.384	-0.016	0.495	0.436	0.581	0.646	0.342	-0.237	0.324	0.432	0.811	1.000

Tabla 5.12. Matriz de coeficientes de correlación para los principales elementos traza presentes en la mineralización. Cálculo realizado para 30 muestras (encajantes y contactos), utilizando transformaciones logarítmicas de las concentraciones recogidas en los anexos II y III.

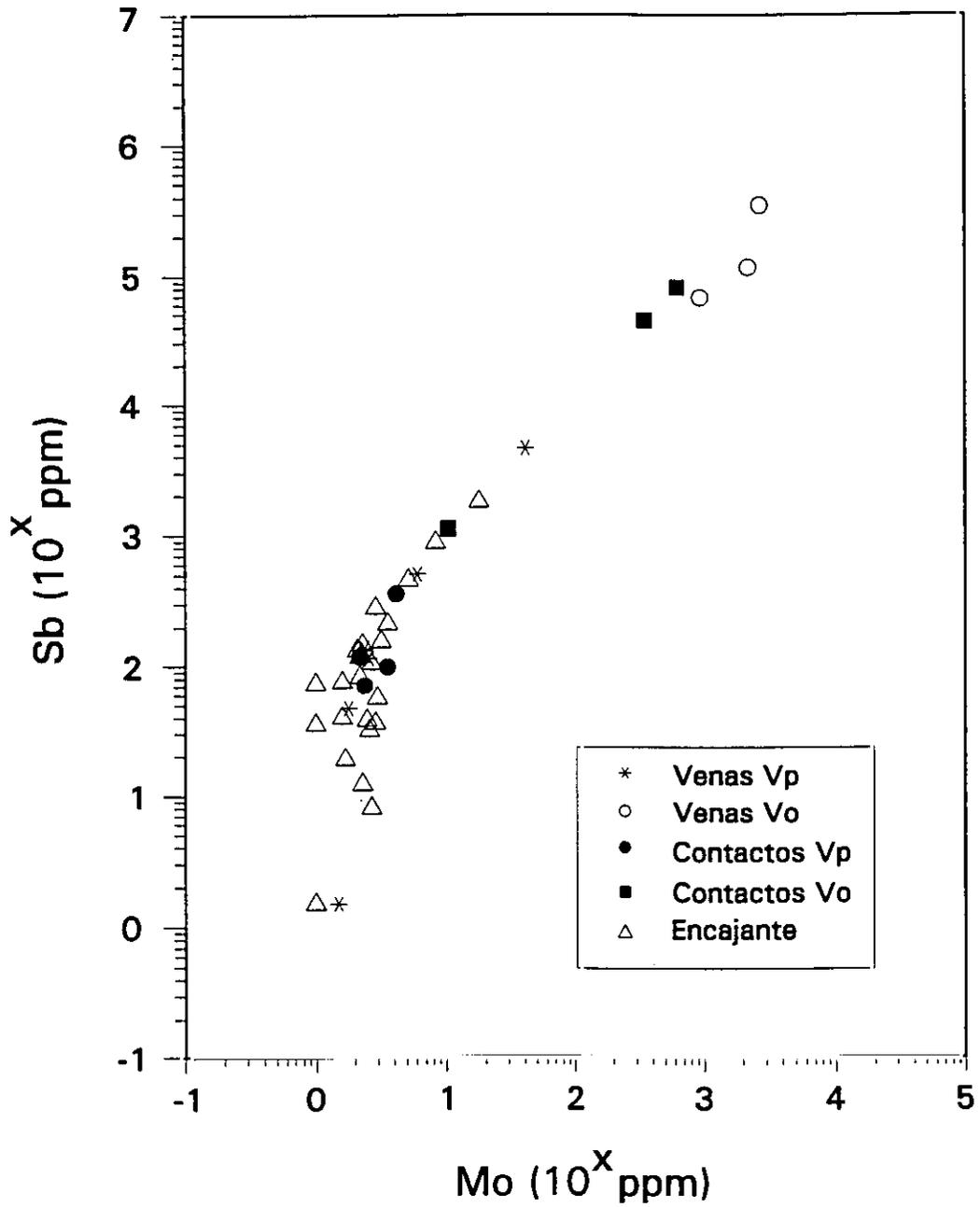


Fig. 5.9. Diagrama de variación de Sb frente a Mo en venas mineralizadas y rocas encajantes (s.l.), indicando una fuerte correlación entre ambos elementos.

calcular los coeficientes de correlación, siguen la misma tendencia que los contactos y por tanto apoyan la existencia de una correlación positiva entre Au-Sb y Au-Mo. En este sentido, cabe señalar que el antimonio es un elemento comúnmente asociado a yacimientos de Au (Boyle, 1979; Steed y Morris, 1986; Boiron, 1987, entre otros). Sin embargo, el molibdeno aunque es frecuente en estos depósitos rara vez aparece en relación directa con Au, si bien en ocasiones se han observado correlaciones positivas entre estos dos elementos (Thompson, 1950; citado en Boyle, 1979).

El arsénico por su parte suele encontrarse en estrecha relación con Au en diversos tipos de yacimientos auríferos, en muchos casos como resultado de su asociación en arsenopirita aurífera. Sin embargo, en el depósito de Mari Rosa se observa una correlación muy pobre entre ambos elementos, con $R=0.43$, como se refleja en la figura 5.12. Este dato está de acuerdo con las observaciones petrográficas donde el oro nativo encontrado es posterior a la arsenopirita. La correlación de As con respecto a Sb (Fig. 5.13.) y Mo se sitúa en torno a 0.55 mostrando que la relación entre arsenopirita y estibina y molibdenita (probablemente la fase de Mo presente) es también escasa.

Existe buena correlación en el grupo Cu-Zn-Ni, destacando la asociación entre los dos últimos ($R=0.92$). También es buena la relación entre Cu y Sb-Mo por su presencia en tetraedrita. Al igual que en las venas mineralizadas, este grupo de elementos es característico de la etapa tardía de sulfuros y sulfoantimoniuros (etapa 3). De nuevo, el plomo no muestra relación aparente con ninguno de estos elementos, siendo el coeficiente de correlación mayor el que muestra con el cobre ($R=0.55$).

Por otra parte, Rb, Ba y Ga muestran muy buena correlación, siempre por encima de 0.95. Como ya se ha dicho, Rb y Ba siguen las pautas del K_2O , mientras que el Ga sustituye al Al, lo que determina que estos tres elementos se concentran en silicatos alumínicos potásicos como p.ej. sericita. Por lo tanto, esta asociación representa la naturaleza de estas rocas, fundamentalmente cuarzo-sericítica, así como el aumento de este mineral en las zonas de alteración.

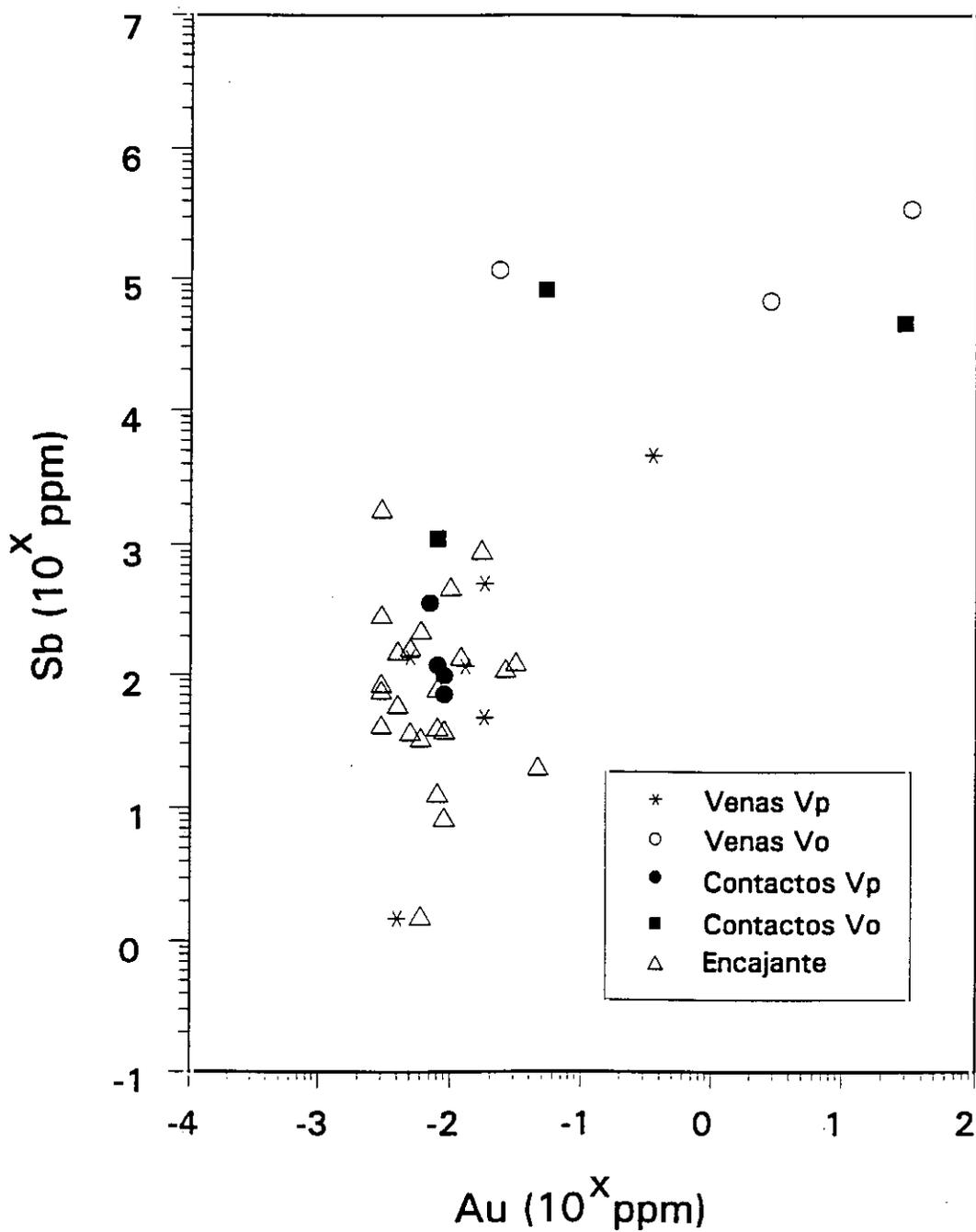


Fig. 5.10. Diagrama de variación de Sb respecto a Au en venas mineralizadas y rocas encajantes (s.l.).

Cr y V están bastante bien correlacionados ($R=0.81$). Estos elementos forman parte de minerales como sericita, ilmenita, leucóxeno y piritita entre otros, además de clorita en el caso del cromo (Boyle, 1979), que están presentes tanto en las rocas encajantes como en las zonas de alteración.

Por último, el grado de correlación entre la mineralización y la alteración hidrotermal de las rocas encajantes puede verse gráficamente en las figuras 5.14. y 5.15., donde se ha representado la variación de Sb con respecto a las relaciones $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ y $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. En el primer caso se observa una correlación general negativa entre Sb y el índice $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$, donde se puede individualizar el comportamiento de los contactos de las venas mineralizadas. Así, con respecto a la tendencia general de las rocas encajantes (recta central), los contactos de Vo muestran una pendiente negativa más acusada debido al fuerte aumento de Sb como consecuencia de su concentración en este tipo de venas. Por el contrario, los contactos Vp parecen más sensibles a la relación $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ que disminuye más rápidamente que lo que aumenta el Sb, resultando una recta más tendida. Por lo que se refiere al diagrama Sb versus $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Fig. 5.15.) se aprecia una cierta correlación positiva donde, de nuevo, los contactos de Vp muestran una pendiente menor que la tendencia general. En este caso, los contactos Vo se hallan dispersos.

5.3.3. Recapitulación y conclusiones

Como recapitulación sobre la geoquímica de las zonas mineralizadas se pueden hacer las siguientes consideraciones:

- Las rocas encajantes modifican su composición original como consecuencia del proceso hidrotermal que tiene lugar. La intensidad de esta alteración en cuanto a elementos mayores es débil debido al tipo de rocas implicada en el proceso, constituidas por filitas, pizarras y grauvacas cuya composición es básicamente cuarzo-moscovítica, y que por tanto habrían estado próximas al equilibrio con los fluidos hidrotermales.

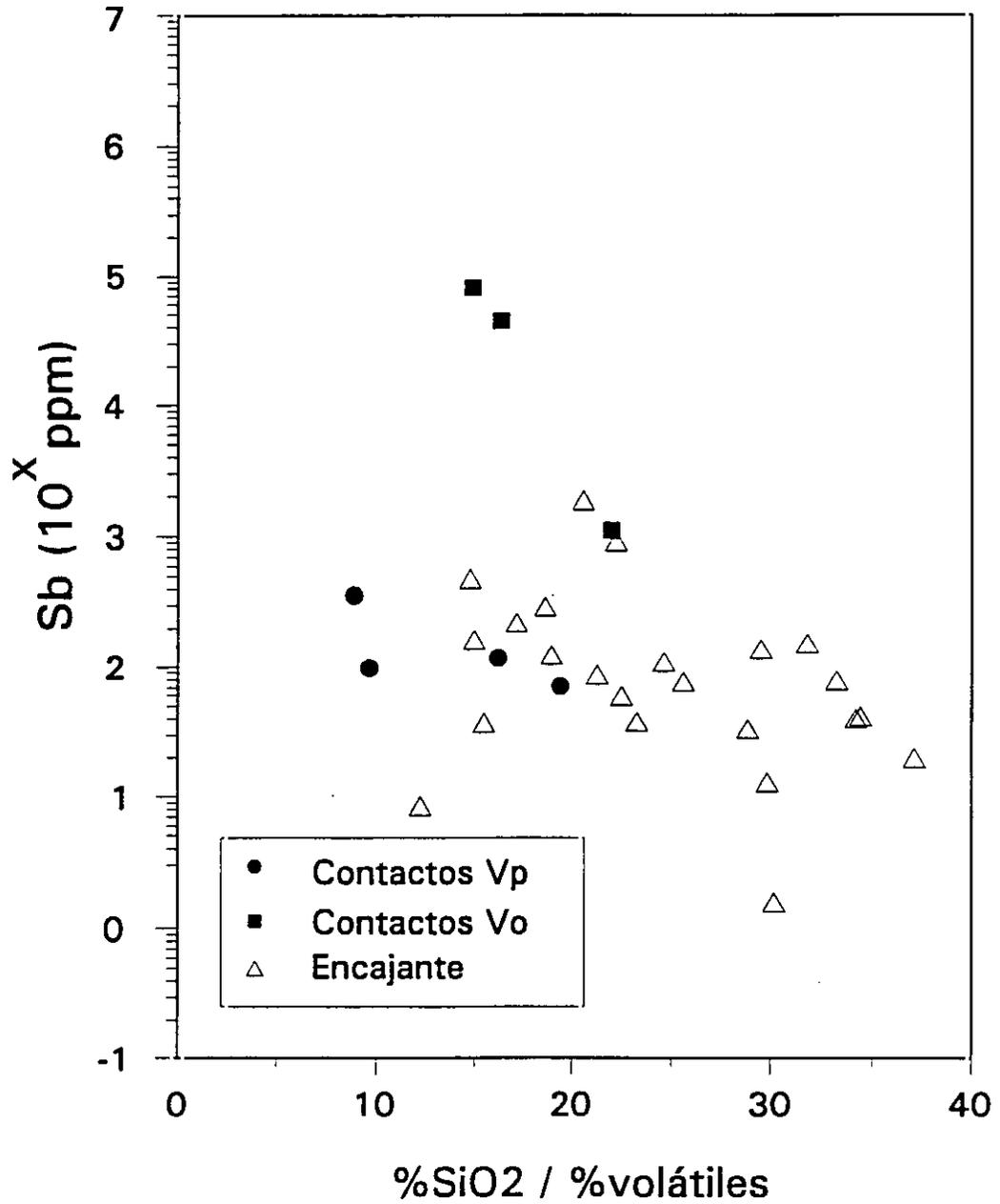


Fig. 5.14. Variación del contenido en Sb respecto al índice de alteración $\%SiO_2/\%volátiles$ en las rocas encajantes. La correlación general es negativa, observándose que la pendiente es más acusada en los contactos Vo como consecuencia del fuerte enriquecimiento en Sb que presentan.

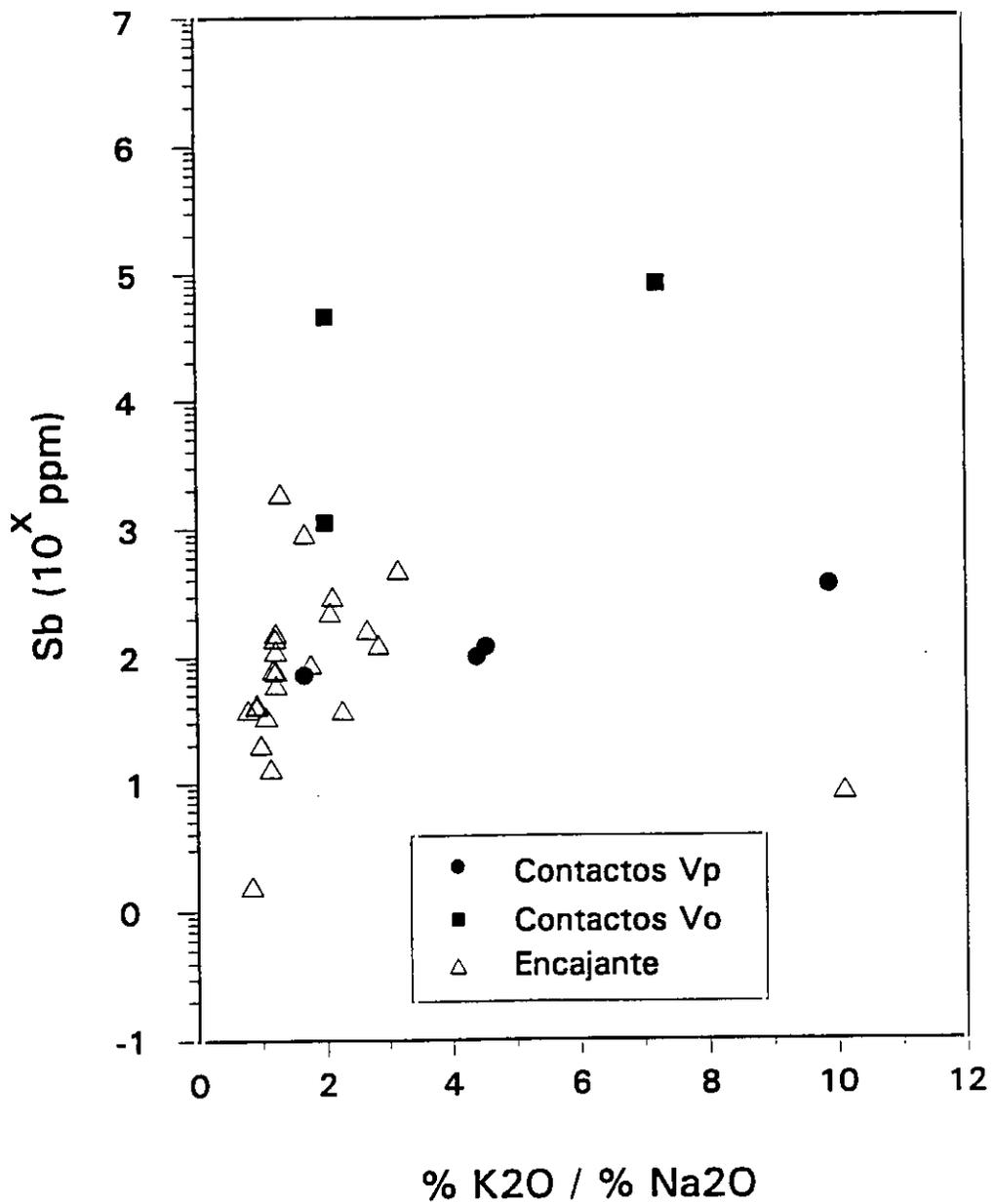


Fig. 5.15. Variación del contenido en Sb respecto al Índice de alteración $\%K_2O/\%Na_2O$ en las rocas encajantes. Se observa una cierta correlación general positiva, con los contactos Vp mostrando una pendiente menor que la tendencia general.

- Asimismo, la extensión de las zonas afectadas por la alteración, tanto en elementos mayores como traza, también es pequeña debido tanto a la escasa capacidad de reacción de las rocas con el fluido como a las reducidas dimensiones del depósito.

- El tipo de alteración sufrido por las rocas corresponde fundamentalmente a una sericitización. Esta no es observable petrográficamente, por la dificultad de distinguir entre sericita de metamorfismo regional presente en las rocas encajantes y la de origen hidrotermal. Sin embargo, esta alteración se reconoce fácilmente a partir del estudio geoquímico.

- La naturaleza de las variaciones geoquímicas es similar en torno a ambos tipos de venas mineralizadas, si bien existen particularidades de cada una:

- En cuanto a **elementos mayores**, la alteración es químicamente más intensa en las venas Vp. En este tipo de venas los minerales metálicos son escasos, y en particular no incluyen estibina masiva de la etapa principal por razones que se expondrán más adelante. Sin embargo, los fluidos pertenecientes a esta etapa sí se encuentran recogidos en las venas Vp y por tanto también circulan por las rocas adyacentes, alterándolas. En conjunto, estas venas recogen tres etapas hidrotermales, una más que las venas Vo, lo que podría explicar que la intensidad de la alteración sea mayor.

- Por lo que se refiere a **elementos traza** la transformación es mayor en relación con las venas de estibina (Vo), debido al importante aporte de Sb de estas venas al medio encajante. Esto no sucede en las venas Vp, ya que la estibina es muy escasa.

En base a estos datos, las principales conclusiones del estudio geoquímico se pueden resumir como sigue:

- 1.- La alteración de las rocas encajantes en torno a las venas mineralizadas corresponde fundamentalmente a un cambio químico más que a una transformación mineralógica. Por lo tanto, sólo el estudio geoquímico de detalle ha permitido caracterizar la naturaleza y extensión de la alteración hidrotermal.
2. Las rocas del CEG no muestran valores anómalos (enriquecimiento o empobrecimiento) en los elementos presentes en la mineralización (Sb, Mo, Au, etc). Sin embargo, la concentración de estos elementos (sobre todo Sb) aumenta mucho en las zonas afectadas por el proceso hidrotermal. Por lo tanto, se puede concluir que la fuente de los metales es externa a las rocas circundantes.

5.4. Geoquímica de nitrógeno y carbono

En los apartados anteriores se ha estudiado la distribución en las rocas encajantes de elementos traza que se hallan presentes en la mineralización como constituyentes de sus fases metálicas. Sin embargo, otro aspecto importante del proceso mineralizador es el fluido hidrotermal a partir del cuál se han precipitado esas fases minerales. Aunque la composición y características fisico-químicas de este fluido son estudiadas en detalle en el próximo capítulo, es importante señalar que se trata de un fluido complejo compuesto por H₂O, CO₂, CH₄ y N₂ (Ortega et al., 1991a, b). Por este motivo a continuación se revisan brevemente los principales aspectos relacionados con la geoquímica de nitrógeno y carbono y sus relaciones con los procesos mineralizadores en el área de estudio.

El carbono, en forma de CO₂ y/o CH₄, es un componente habitual en fluidos de distinto origen (Roedder, 1984; Hollister y Crawford, 1981). Sin embargo, la

presencia de nitrógeno es más restringida y se ha observado en fluidos asociados con domos salinos (Hoy et al., 1962; Guilhamou et al., 1981) y con rocas metamórficas (Kreulen y Schuiling, 1982; Bastoul, 1983; Darimont et al., 1988; Guillot, 1989). En depósitos de Sb-Au del hercínico europeo, el nitrógeno aparece con frecuencia como trazas en inclusiones fluidas (Hubert, 1986; Shepherd et al., 1989; Boiron et al., 1990), aunque las fases de antimonio suelen ir asociadas a fluidos básicamente acuosos sin N₂ (Bril, 1983; Boiron, 1987; Munoz y Shepherd, 1987; Couto, 1990; Belhaj et al., 1991; Munoz et al., 1991, 1992;). Por contraste con los ejemplos anteriores, el nitrógeno constituye uno de los principales componentes volátiles del fluido en la mineralización antimonífera de Mari Rosa. De acuerdo con esto, es importante estudiar las concentraciones de nitrógeno en las rocas del Complejo Esquisto Grauváquico y ver la relación entre éstas y la presencia de N₂ en los fluidos hidrotermales atrapados en las inclusiones.

5.4.1. Evolución de carbono y nitrógeno durante la diagénesis y el metamorfismo

En la superficie terrestre el carbono y el nitrógeno atmosféricos son fijados por las plantas y se acumulan en la materia orgánica de los sedimentos. Esta materia orgánica se deriva en su mayor parte de fitoplancton y fragmentos de plantas superiores formando lo que se denomina *sapropel* y está constituida fundamentalmente por C, H y O, junto con cantidades menores de N, S y P, entre otros (Tucker, 1991). En particular, el nitrógeno se encuentra formando parte de dos tipos de compuestos orgánicos (Tissot y Welte, 1978; Krauskopf, 1982; Petrucci, 1989), cuya abundancia en los sedimentos va a considerar la cantidad y naturaleza de las especies nitrogenadas que se derivan de ellos. Estos son:

- **Proteínas.** Son compuestos complejos que por hidrólisis se descomponen en aminoácidos, mucho más simples. Las proteínas se degradan muy rápidamente, de tal manera que no han sido encontradas en sedimentos anteriores al

Pleistoceno. Sin embargo, los aminoácidos muestran una resistencia variable según el tipo y se han detectado como trazas incluso en rocas precámbricas. Las proteínas constituyen hasta el 80% de la materia orgánica derivada de algas, bacterias y plancton (Tissot y Welte, 1978).

- **Compuestos heterocíclicos.** Son estructuras en anillo, constituídas por átomos de C en las que uno o más de estos átomos han sido sustituidos por otro elemento, generalmente N, O y/o S. Este tipo de compuestos forma parte fundamentalmente de plantas superiores y son más pobres en N que las proteínas.

Evolución del carbono orgánico

Durante la diagénesis y el metamorfismo progresivo la materia orgánica sufre una maduración térmica que conduce finalmente a la formación de grafito y que conlleva un incremento relativo en su proporción de carbono y una disminución de su contenido en volátiles (Tucker, 1991). Estos volátiles, constituídos fundamentalmente por CH₄, CO₂, y H₂O, pasan a formar parte del fluido cuya composición varía con el grado metamórfico. Estas variaciones han sido descritas por varios autores (Crawford, 1981; Touret, 1981; Roedder, 1984 y Crawford y Hollister, 1986) y se pueden resumir como sigue. En la diagénesis temprana los fluidos presentes en las rocas están caracterizados por hidrocarburos complejos de cadena larga que evolucionan a CH₄ al aumentar la temperatura y la profundidad de enterramiento. Durante el metamorfismo de bajo grado el fluido se enriquece en H₂O, aunque el metano sigue siendo la principal especie volátil. Sin embargo, en facies de anfibolitas se produce un cambio importante, ya que la composición pasa a ser H₂O + CO₂ a partir de la isograda de la estauroлита. Por último, en facies de granulitas, el CO₂ es la especie dominante.

La fuente del CH₄ en rocas metamórficas de bajo grado debe ser en gran medida hidrocarburos más complejos que éste. Sin embargo, en grados metamórficos mayores la composición del fluido con C-O-H, y en particular la relación CO₂/CH₄, está

controlada por el equilibrio entre las asociaciones minerales que pueden tamponar la f_{O_2} (grafito por una parte y silicatos y óxidos de hierro por otra) y H_2O y CO_2 producidos por reacciones de desvolatilización (Ohmoto y Kerrick, 1977; Frost, 1979; Holloway, 1981, 1984).

Por lo que se refiere a fluidos en aureolas de metamorfismo de contacto, el carbono presente (fundamentalmente CO_2) puede haberse derivado en parte de las rocas pelíticas afectadas por la intrusión. No obstante, cabe esperar que en estas zonas exista un aporte importante de fluidos por parte de los cuerpos intrusivos que, de acuerdo con Roedder (1984), suelen llevar asociada una fase volátil rica en H_2O y CO_2 .

Evolución del nitrógeno

El nitrógeno, por su parte, puede incorporarse al fluido metamórfico en sucesivos estadios, al igual que los demás volátiles señalados. No obstante, en las etapas iniciales de diagénesis y metamorfismo, este elemento puede pasar a formar parte además de silicatos como NH_4^+ en sustitución de iones alcalinos, entrando preferentemente y por este orden en micas oscuras, micas blancas y feldespatos (Honma e Itihara, 1981). Los silicatos de NH_4^+ más comunes son la **bastonita** (biotita rica en amonio, Darimont et al., 1988), la **tobelita** (mica blanca, $NH_4^+Al_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$, Juster et al., 1987) y la **budingtonita** (feldespato, $NH_4^+(Si_3AlO_8)$, Erd et al., 1964). Estos minerales son bastante estables, si bien pueden liberar cantidades variables de amonio por descomposición térmica en el metamorfismo progresivo (Hallam y Eugster, 1976).

La evolución del nitrógeno orgánico durante la diagénesis y el metamorfismo ha sido descrita por diversos autores (Hallam y Eugster, 1976; Tissot y Welte, 1978; Dubessy y Ramboz, 1986 y Juster et al., 1987). Durante la diagénesis temprana y a temperaturas casi superficiales, las proteínas se descomponen en aminoácidos. Estos a su vez liberan grupos NH_4^+ que bajo condiciones reductoras pasan a formar parte de

En estas condiciones, N_2 es la especie dominante siempre que $\Sigma N_2 + NH_3 \geq 10^{-4}$ (fracción molar) y/o la fugacidad de oxígeno sea superior a la del tampón QFM (Holloway and Reese, 1974; Dubessy, 1985; Dubessy y Ramboz, 1986).

Por lo tanto, la diagénesis y el metamorfismo progresivo provocan una liberación gradual del nitrógeno, que en gran parte se incorpora al fluido. Esto se refleja en una disminución del contenido total de NH_4^+ de las rocas a medida que aumenta el grado metamórfico (Stevenson, 1962; Milovskiy and Volynets, 1966; Duit et al., 1986).

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, Dubessy y Ramboz (1986) concluyen que en domos térmicos, aureolas de metamorfismo de contacto o en facies de anfibolitas de alto grado, el nitrógeno presente en los fluidos debe considerarse como de origen orgánico. Este origen ha sido postulado p.ej. para el nitrógeno presente en fluidos asociados al domo de l'Agout (Duit et al., 1986) y al domo de Montredon (Guillot, 1989), en el Macizo Central Francés.

La liberación de N_2 en fluidos metamórficos probablemente produce las siguientes consecuencias (Dubessy y Ramboz, 1986):

- En **sistemas abiertos**, la presión de fluidos permanece constante. Sin embargo, en las partes calientes del sistema, los silicatos liberan NH_4^+ , que se incorpora al fluido como N_2 . Esto produce una disminución de la densidad del fluido y favorece los fenómenos de convección en torno al cuerpo intrusivo.
- En **sistemas cerrados**, la liberación de N_2 aumenta la presión de fluidos, favoreciendo la fracturación dúctil.

5.4.2. Distribución de N y C orgánico en el área de Mari Rosa

La determinación de N y C orgánico en las rocas encajantes del área de Mari Rosa han sido realizados mediante Análisis Elemental. Las características de la

técnica, así como el proceso de preparación de muestras y las limitaciones encontradas en el análisis se recogen en el Anexo IV. Debido a las débiles concentraciones de N y C en las rocas estudiadas, la precisión analítica es baja y el error de las medidas es aproximadamente del 10%.

Los resultados analíticos se recogen en la tabla 5.13. La concentración de nitrógeno en el conjunto de las muestras estudiadas varía en un rango entre 200 y 2300 ppm, con un valor medio (logarítmico) de 1045 ppm. La distribución de este elemento está controlada en parte por la litología, observándose que en general las grauvacas muestran contenidos más bajos en nitrógeno que el resto de las rocas. De acuerdo con Guillot (1989), esto es el resultado de la deficiencia de minerales arcillosos en el sedimento original de estas rocas, lo que impide que parte del nitrógeno liberado en la diagénesis bioquímica pueda ser retenido.

La técnica de análisis utilizada no permite identificar el estado de oxidación en que se encuentra el nitrógeno en las muestras estudiadas. Sin embargo, se considera que éste debe encontrarse mayoritariamente como NH_4^+ alojado en moscovita ya que las micas ricas en amonio son comunes en rocas pelíticas de bajo grado (Duit et al., 1986). No obstante, no se descarta que una cierta cantidad pueda estar aún formando parte de la materia orgánica presente en estas rocas, ya que la temperatura alcanzada por el metamorfismo regional en esta zona no llega a 350°C . El N_2 que pudiera estar presente en inclusiones fluidas no incide en el resultado ya que, de acuerdo con Guillot (1989), esta fracción no supondría más de 20 ppm del contenido total.

Por lo que se refiere al C orgánico, su concentración en las muestras analizadas oscila entre 100 y 3200 ppm, con una media (logarítmica) de 1016 ppm. Como cabe esperar, este elemento es más abundante en las pizarras negras ya que en estas rocas la proporción de materia orgánica es mayor.

Los contenidos de N y C en las muestras estudiadas se han comparado con los de otras series metamórficas de bajo grado, que además presentan asociadas inclusiones fluidas con N_2 (Tabla 5.14.). Estas rocas corresponden al domo de Montredon (esquistos negros, micaesquistos y esquistos verdes) y al domo de l'Agout

MUESTRA	N (ppm)	C (ppm)	C/N	DESCRIPCION
MRG-1	1100	3200	2.91	Filita gris, alterada
MRG-2	1800	2400	1.33	Pizarra negra, contacto Vp
MRG-4	1300	1800	1.38	Pizarra negra
MRG-6	1300	1700	1.31	Contacto Vo
MRG-7	1200	1000	0.83	Pizarra negra, con Vp microscop.
MRG-8	1200	900	0.75	Grauvaca
MRG-9	1600	1500	0.94	Pizarra negra, próxima a Vp
MRG-10	2100	1200	0.57	Filita gris, alterada
MRG-11	800	500	0.63	Grauvaca verde, con clorita
MRG-12	900	1000	1.11	Filita gris
MRG-14	1800	800	0.44	Contacto Vo
MRG-15	1700	2500	1.47	Filita gris, alterada
MRG-17	1200	2700	2.25	Pizarra negra, contacto Vp
MRG-18	1700	1600	0.94	Filita gris, alterada
MRG-20	1100	800	0.73	Pizarra negra, contacto Vp
MRG-21	1100	1200	1.09	Filita gris, alterada
MRG-22	1700	<100	<0.06	Grauvaca, próxima a Vo
MRG-24	600	500	0.83	Contacto Vo
MRG-25	1100	100	0.09	Grauvaca
MRG-26	1000	300	0.30	Filita verde
MRG-27	1700	2600	1.53	Grauvaca con bandas pelíticas negras
MRG-28	900	2200	2.44	Grauvaca, grano medio
MRG-29	1000	1300	1.30	Grauvaca
MRG-30	900	400	0.44	Grauvaca
MRG-32	1700	800	0.47	Grauvaca, grano muy fino
MRG-33	900	1300	1.44	Grauvaca, grano muy fino
MRG-35	200	1300	6.50	Grauvaca verde
MRG-36	500	1600	3.20	Grauvaca
MRG-37	800	1400	1.75	Alternancia grauvaca y filita verde
MRG-38	2200	1600	0.73	Filita verde, clorítica
MRG-39	600	1100	1.83	Grauvaca grano medio, con venas Vr
MRG-40	800	1900	2.38	Pizarra negra, con venas Vr
MRG-41	1000	1100	1.10	Grauvaca
MRG-42	900	400	0.44	Grauvaca grano grueso, verde oscura
MRG-43	500	700	1.40	Grauvaca grano medio
MRG-44	900	700	0.78	Grauvaca verde, con clorita
MRG-45	1100	1600	1.45	Grauvaca verde, con clorita
MRG-46	900	1400	1.56	Grauvaca verde, grano muy fino
\bar{X} (log)	1045	1016	0.97	
D Std (log)	1.6	2.3		

Tabla 5.13. Contenido de N y C orgánico en pizarras, filitas y grauvacas del área de Mari Rosa - Portoviejo. Concentraciones en ppm.

(facies de esquistos con clorita y sericita), situados en la Montaña Negra, Macizo Central Francés (datos de Guillot, 1989 y Duit et al., 1986, respectivamente).

En general se puede decir que la serie esquistos-grauváquica en el área de Mari Rosa presenta concentraciones en nitrógeno que son similares a otras rocas metasedimentarias de bajo grado. La similitud es mayor con los esquistos negros sin mineralización del domo de Montredon (Tabla 5.14., esquistos negros 1 y 2). Sin embargo, el contenido en C orgánico en el Complejo Esquisto Grauváquico es sensiblemente inferior al de los grupos de rocas anteriormente citados y se aproxima a la de los esquistos negros con mineralizaciones de W. Sin embargo, esta coincidencia no es significativa ya que dichas rocas han sufrido una fuerte alteración hidrotermal con pérdida generalizada del C orgánico (Guillot, 1989), lo cuál no se observa en las rocas pelíticas de Mari Rosa. Según este autor, los esquistos negros mineralizados de Montredon estarían empobrecidos en N y C con respecto al resto de la serie como consecuencia su incorporación al fluido hidrotermal.

	N (ppm)	C org (ppm)	C / N
Mari Rosa Complejo Esquisto Grauváquico	200 - 2300	100 - 3200	0.1 - 6.5
Domo de l'Agout Esquistos clorita-sericita	170 - 792	n.d.	n.d.
Domo de Montredon			
Esquistos negros (1)	670 - 1950	7000 - 27500	5.5 - 39.5
Esquistos negros (2)	220 - 1200	1500 - 67800	2.9 - 101.3
Esquistos negros (3)	70 - 110	400 - 2900	5.0 - 30.0
Micaesquistos	150 - 320	100 - 800	0.2 - 3.2
Esquistos verdes	110 - 230	100 - 400	0.9 - 2.4

Tabla 5.14. Contenido en N y C orgánico en el Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa y en series metamórficas de bajo grado del Domo de l'Agout (Duit et al., 1986) y del Domo de Montredon (Guillot, 1989), Montaña Negra, Macizo Central Francés.

(1) Esquistos negros sin hidrotermalismo.

(2) Esquistos negros hidrotermalizados sin mineralización.

(3) Esquistos negros hidrotermalizados con mineralizaciones de W.

n.d.: no disponible.

En la tabla 5.15. se recogen los valores medios de N y C en muestras regionales, encajantes y contactos en la zona de estudio. La distribución de nitrógeno con respecto a la mineralización parece indicar un aumento progresivo de la concentración de este elemento hacia las venas. Esta tendencia se confirma en la figura 5.16. donde se ha proyectado la variación de N con respecto al índice K_2O/Na_2O , observándose que existe un incremento apreciable en el contenido en nitrógeno a medida que aumenta la intensidad de la alteración. Este enriquecimiento debe estar correlacionado con el desarrollo de sericita en las rocas alteradas y la fijación preferencial del nitrógeno, como NH_4^+ , en estos filosilicatos neoformados. De acuerdo con los valores regionales (Tabla 5.15.), el contenido medio en nitrógeno del Complejo Esquisto Grauváquico en esta zona se sitúa en torno a 800 ppm (≈ 1000 ppm, expresado como NH_4^+) por lo que se puede pensar que, con toda probabilidad, el exceso de nitrógeno observado en las zonas mineralizadas ha sido aportado por el fluido hidrotermal. Estos patrones de distribución del nitrógeno también han sido observados por Shepherd et al. (1989) en el depósito aurífero de Escadia Grande (Portugal) que encaja en pizarras negras, donde se observan incrementos generalizados en el contenido de amonio en las rocas próximas a venas mineralizadas.

	N (ppm)		C (ppm)		C/N
	\bar{X} (log)	D Std (log)	\bar{X} (log)	D Std (log)	
Contacto Vp	1299.4	(1.2)	1508.9	(1.7)	1.16
Contacto Vo	995.7	(1.6)	879.4	(1.7)	0.88
Encajante	1108.9	(1.6)	938.6	(2.7)	0.85
Regional	812.6	(1.6)	1110.2	(1.6)	1.37

Tabla 5.15. Contenidos medios de N y C orgánico (transformaciones logarítmicas) de los distintos grupos de muestras del área de Mari Rosa.

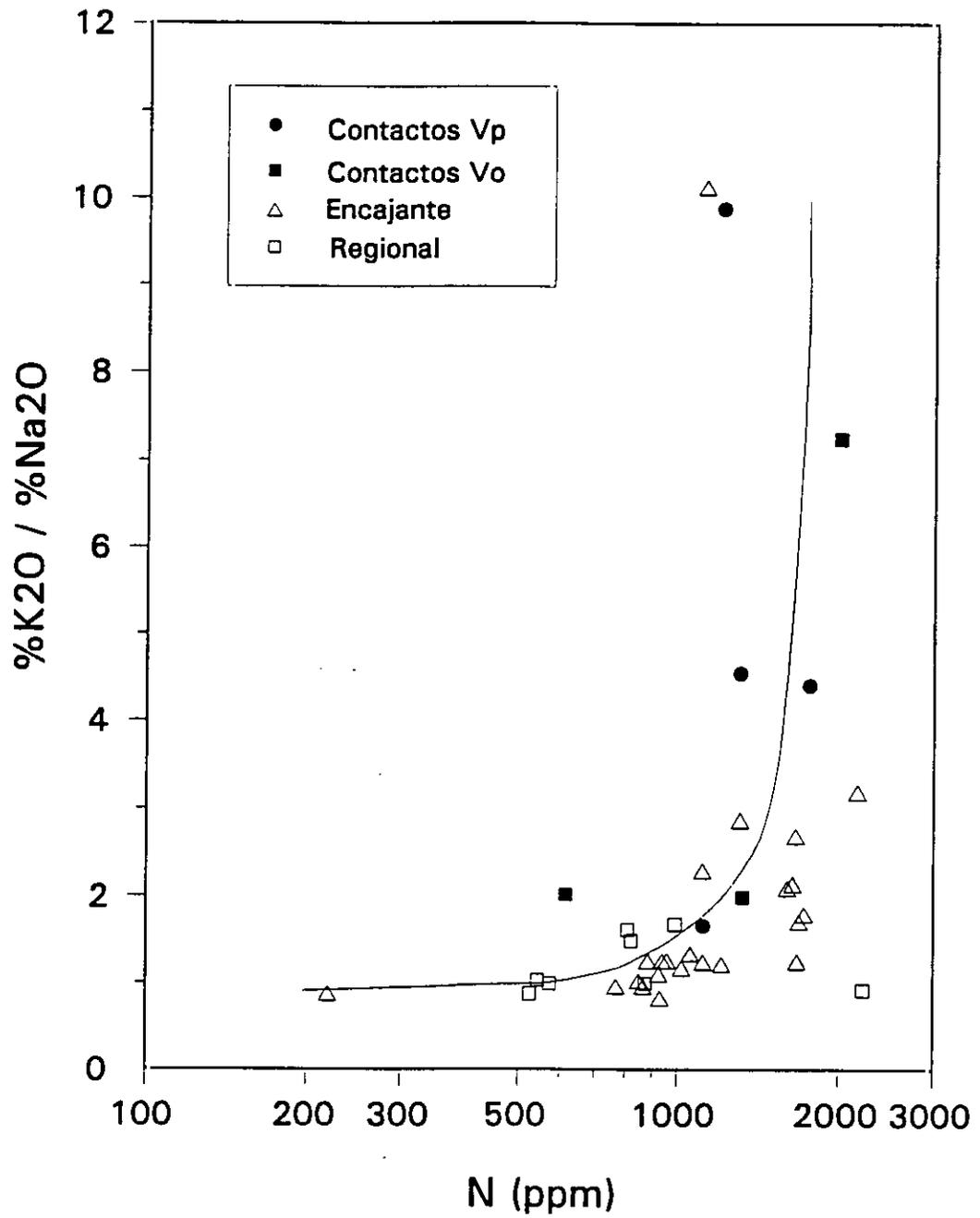


Fig. 5.16. Distribución de nitrógeno en las rocas encajantes con respecto al índice de alteración hidrotermal K_2O/Na_2O . El contenido de nitrógeno aumenta en las proximidades de las venas mineralizadas.

El carbono orgánico no muestra una variación definida en relación con la mineralización. Los mayores contenidos se registran en los contactos de las venas Vp, lo cuál es lógico ya que estas venas encajan siempre en pizarras negras. En estas zonas cabría esperar un cierto empobrecimiento en el carbono orgánico como consecuencia de la oxidación de materia orgánica para formar carbonatos; sin embargo, este efecto está enmascarado por la litología.

Por lo que se refiere a las relaciones C/N, los metasedimentos del área de Mari Rosa presentan valores entre 0.1 y 6.5, que son notablemente inferiores a los de la serie negra de Montredon (Tabla 5.14.). No obstante, estos datos se pueden considerar en su mayoría como típicos de sedimentos marinos cuyas razones C/N se sitúan entre 1 y 10 (Müller, 1977; Arrhenius, 1950). Las relaciones por debajo de 1 representan un enriquecimiento relativo de nitrógeno con respecto al carbono orgánico presente en las rocas.

En el área de Mari Rosa, la relación C/N en general experimenta un descenso progresivo desde las rocas regionales hasta la proximidad de las venas (Tabla 5.15.). Los contactos Vp constituyen una excepción, con un valor de C/N superior al resto debido a que, como se ha indicado anteriormente, este grupo de muestras presentan un alto contenido en carbono orgánico, controlado por la litología.

El empleo de relaciones C/N en vez de considerar N y C individualmente permite obviar las fluctuaciones de estos elementos debidas a variaciones mineralógicas (Guillot, 1989). Así, cabe esperar que, independientemente de la litología, la relación C/N se mantenga constante si todo el nitrógeno presente en las rocas se ha derivado de la materia orgánica por diagénesis y metamorfismo. Sin embargo, esta proporción no se mantiene en las muestras estudiadas (Tabla 5.15.), existiendo una notable ausencia de correlación entre ambos elementos como se observa en la figura 5.17. Esto implica que, como se ha planteado anteriormente, no todo el nitrógeno presente en las rocas es de origen orgánico y debe existir un aporte externo de este elemento. Las bajas relaciones C/N (menores que 1) observadas en las rocas del entorno de la mineralización podrían explicarse de esta manera, ya que en estas zonas se habría producido un aporte de nitrógeno por parte del fluido hidrotermal.

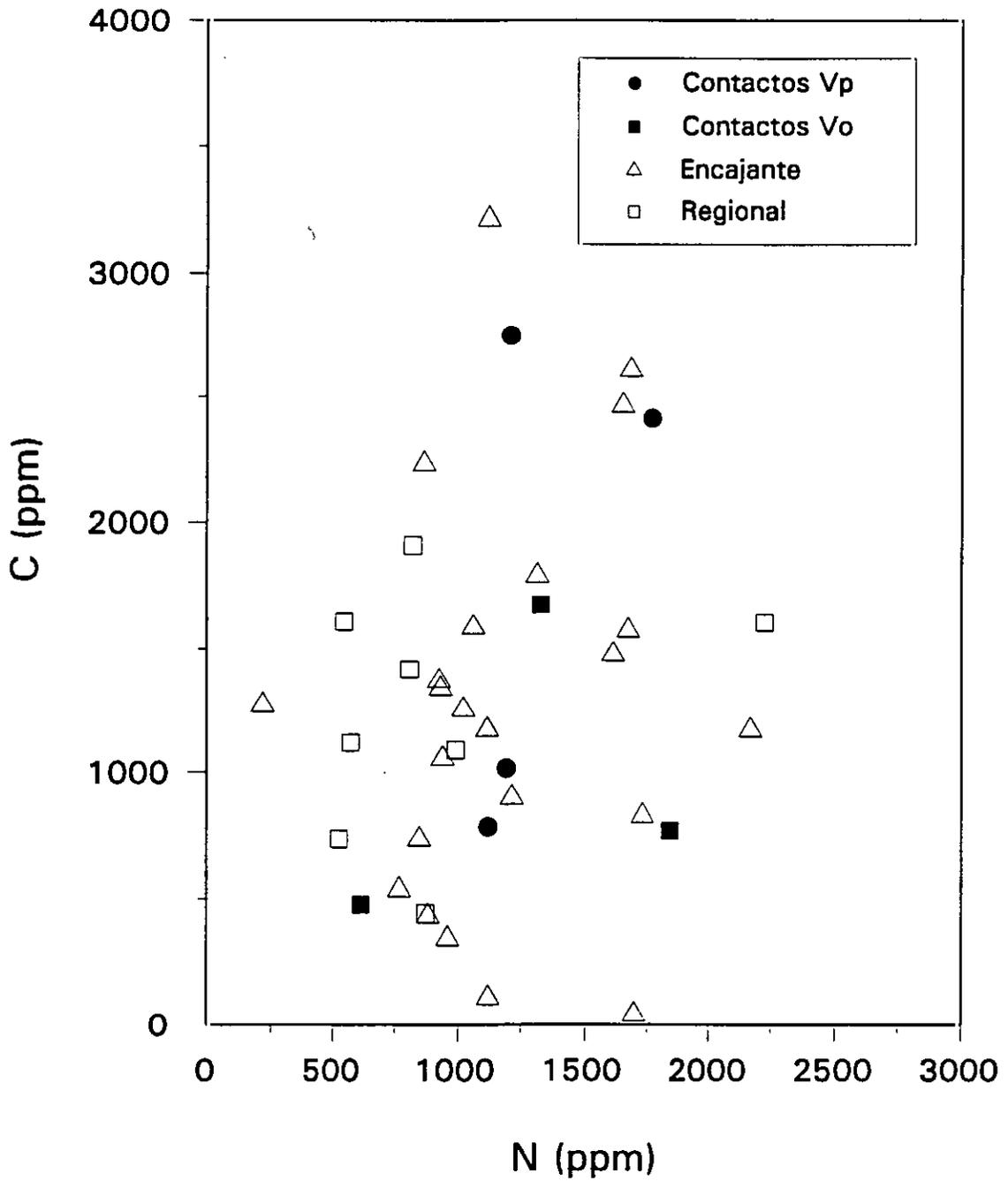


Fig. 5.17. Variación de nitrógeno con respecto a carbono orgánico en las rocas encajantes. Existe una notable ausencia de correlación entre ambos elementos.

En los contactos Vp, el proceso podría haber sido algo más complejo, con un intercambio mutuo de nitrógeno entre las rocas encajantes y el fluido. En estas zonas se observa un incremento en nitrógeno relacionado con la alteración, pero acompañado de una relación C/N superior a la que cabría esperar por su proximidad a la mineralización. Sin embargo, hay que tener en cuenta la oxidación de materia orgánica para formar carbonatos puede haber llevado asociada una liberación de nitrógeno, que en estas condiciones se incorporaría al fluido como N₂. Esta transferencia habría sido de escasa importancia y en cualquier caso menor que la proporción de nitrógeno introducido a su vez por el fluido en la roca, ya que la concentración de este elemento en los contactos Vp sigue siendo alta y superior a la media regional.

Por último, cabe señalar que también se han observado valores de C/N < 1 en algunas grauvacas no alteradas, por lo no se descarta que una parte del nitrógeno presente en la serie sea heredado del área fuente de los sedimentos originales.

5.4.3. Conclusiones

Los datos expuestos anteriormente sobre la distribución del nitrógeno en las rocas del área de Mari Rosa demuestran que el contenido en este elemento aumenta en la proximidad de las venas con lo cuál parece poco probable que el nitrógeno presente en fluido se haya derivado del entorno inmediato de la mineralización. Otro tipo de argumentos vienen a apoyar esta hipótesis. La temperatura máxima a la que circulan los fluidos en el área de Mari Rosa, estimada a partir del estudio de inclusiones fluidas, se sitúa en torno a 400°C. De acuerdo con los datos de Hallam y Eugster (1976), la temperatura necesaria para liberar el nitrógeno presente en las micas es de al menos 550-600°C, con lo cuál la temperatura alcanzada por el fluido en las zonas mineralizadas no habría sido suficiente para obtener el nitrógeno de las rocas encajantes. Sólo localmente (contactos Vp), se habría incorporado nitrógeno al fluido a partir de la oxidación de materia orgánica a carbonatos durante la alteración hidrotermal. No obstante, la concentración media de nitrógeno del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de estudio, estimada en torno a 1000 ppm NH₄⁺, es suficiente

para suministrar bastante nitrógeno al fluido en donde la temperatura del sistema sea mayor. Este sería el caso de la aureola interna del metamorfismo de contacto del batolito de Albuquerque, donde además la incorporación de nitrógeno al fluido habría favorecido la convección, de acuerdo con el modelo de Dubessy y Ramboz (1986). En este contexto, las especies carbonosas (CO_2 y CH_4) presentes en el fluido podrían haberse derivado tanto de las rocas del entorno de la intrusión como de los volátiles aportados por ésta, aunque la contribución relativa de estas dos fuentes parece difícil de cuantificar. Esta hipótesis se discutirá más adelante, tras estudiar en detalle las características composicionales y temperaturas de atrapamiento del fluido presente en las inclusiones.

5.5. Isótopos de azufre

El último aspecto del estudio geoquímico realizado consiste en la caracterización isotópica de estibina y pirita, que corresponden a las fases sulfuradas más importantes en la mineralización. Las especificaciones técnicas de los análisis se recogen en el Anexo V. La estibina analizada (4 muestras) pertenece a la etapa principal del depósito (etapa 2), mientras que la pirita (2 muestras) corresponde a la etapa tardía de sulfuros y sulfosales (etapa 3) y por tanto es posterior a la estibina. Estos dos minerales representan dos episodios diferentes del mismo proceso metalogénico y pueden aportar información sobre la evolución del fluido hidrotermal, así como sobre su origen.

Los resultados se recogen en la tabla 5.16. Las muestras de estibina presentan valores de $\delta^{34}\text{S}$ concentrado en un estrecho intervalo entre -0.6% y $+1.0\%$, lo que sugiere que la fuente de azufre era muy homogénea. En ausencia de óxidos primarios de antimonio, la $f\text{O}_2$ es tal que la especie de azufre dominante en el fluido es H_2S (Munoz et al., 1991, 1992) por lo que se puede considerar que $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZS}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$. En estas condiciones, el fraccionamiento en equilibrio entre estibina y H_2S a 300°C (temperatura de cristalización de la estibina) daría lugar a un fluido remanente con un valor $\delta^{34}\text{S}_{\text{ZS}}$ que variaría entre $+3.3$ y $+1.7\%$ (Tabla 5.17.).

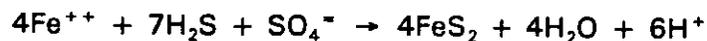
Muestra	Mineralogía	$\delta^{34}\text{S}$ (‰CTD)
MR-4	estibina	+1.0
MR-8	estibina	+0.6
MR-10	estibina	-0.6
MR-11	estibina	+0.2
MRS-1	pirita	-2.0
MRG-7	pirita	-5.8

Tabla 5.16. Composición isotópica de estibina y pirita, expresada como $\delta^{34}\text{S}$ (‰) con respecto a la troilita de Cañón del Diablo.

	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuro}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$	Factor de fraccionamiento 1000 Ln α
ESTIBINA	+1.0	+3.3	Stb-H ₂ S (300°C) = -2.28
	+0.6	+2.9	
	+0.2	+2.4	
	-0.6	+1.7	
PIRITA	-2.0	-3.4	Py-H ₂ S (270°C) = +1.35
	-5.8	-7.2	

Tabla 5.17. Composición isotópica de H₂S en equilibrio con a) estibina a 300°C (T de precipitación de estibina en Mari Rosa) y b) pirita a 270°C (T máxima de precipitación de pirita). Factores de fraccionamiento calculados a partir de Ohmoto y Rye (1979).

Por lo que se refiere a la pirita, presenta valores de $\delta^{34}\text{S}$ negativos: -2.04‰ y -5.83‰ respectivamente para las dos muestras analizadas, que como en el caso anterior también son compatibles con un origen magmático del azufre. La composición isotópica de H_2S en el fluido en equilibrio con esta pirita sería de -3.4 y -7.2‰ para 270°C. Si se compara con la del fluido presente en la etapa previa se observa que la composición isotópica de H_2S ha variado desde el episodio de precipitación de estibina, lo cuál puede ser el resultado de múltiples factores como nuevas entradas de azufre en el sistema o cambios en las condiciones fisicoquímicas del medio. En este sentido cabe señalar que el cambio experimentado por el fluido se traduce en un desplazamiento neto hacia valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ más ligeros, lo que teóricamente implica un aumento en la $f\text{O}_2$ (Ohmoto, 1972). De hecho, la precipitación de pirita a partir de complejos de Fe^{++} implica generalmente reacciones redox que requieren la participación de H_2S y SO_4^{--} (Ohmoto y Rye, 1979) tales como:



Por lo tanto, los datos isotópicos apuntan hacia condiciones de mayor oxidación desde la etapa de precipitación de estibina (etapa 2) hasta la etapa tardía del depósito, con formación de sulfuros, sulfosales y carbonatos. Este aspecto será discutido en el capítulo 8.

Por lo que se refiere al origen del fluido, los valores isotópicos observados en apuntan en a un origen magmático del azufre. En este sentido cabe señalar que el estudio llevado a cabo por Rye y Ohmoto (1974) en diversos depósitos hidrotermales asociados con intrusivos calcoalcalinos muestran que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros se concentran en un estrecho rango en torno a 0‰, mientras que los minerales sulfatados están ausentes. El azufre en estos fluidos hidrotermales parece haberse derivado de fuentes ígneas y los sulfuros fueron depositados en unas condiciones de pH y $f\text{O}_2$ en que H_2S era la especie dominante. Las características señaladas son también comunes al depósito de antimonio de Mari Rosa, por lo que un origen magmático del azufre puede considerarse bastante plausible. Esta hipótesis será discutida más adelante, contrastando los datos isotópicos con otros datos geológicos, geoquímicos y de inclusiones fluidas.

Capítulo 6

ESTUDIO DE INCLUSIONES FLUIDAS

- 6.1. *Introducción*
- 6.2. *Tipos de inclusiones y resultados microtermométricos*
 - 6.2.1. *Inclusiones tipo I*
 - 6.2.2. *Inclusiones tipo II*
 - 6.2.3. *Inclusiones tipo III*
 - 6.2.4. *Inclusiones tipo IV*
- 6.3. *Interpretación de los datos microtermométricos*
 - 6.3.1. *Inclusiones tipo I*
 - 6.3.2. *Inclusiones tipo II*
 - 6.3.3. *Inclusiones tipo III*
 - 6.3.4. *Inclusiones tipo IV*
- 6.4. *Distribución y cronología de las inclusiones*
- 6.5. *Evolución del fluido*
 - 6.5.1. *Discusión*
 - 6.5.2. *Historia evolutiva*
- 6.6. *Comparación con otras mineralizaciones de antimonio del dominio hercínico europeo*

6.1. Introducción

Con el fin de establecer la naturaleza del fluido hidrotermal que dió lugar a la mineralización de Mari Rosa - Portoviejo, así como las condiciones de P-T de formación del depósito se ha llevado a cabo un estudio detallado de inclusiones fluidas (Ortega et al., 1991 a,b). Para ello se tomaron una serie de muestras representativas correspondientes a los tres tipos de venas descritas en la zona de estudio: Vr, Vp y Vo. En la mayoría de los casos, las muestras de cuarzo de venas paralelas (Vp) y oblicuas a la esquistosidad (Vo) proceden de la galería principal de la mina Mari Rosa. El nivel inferior, con mineralización aurífera, es inaccesible en la actualidad, si bien se ha podido estudiar una muestra obtenida en el periodo de actividad de la mina. Este muestreo se completó con algunos ejemplares procedentes de las escombreras, tanto de Mari Rosa como de Portoviejo. Las muestras de venas pre-esquistosas Vr fueron tomadas en los alrededores de la galería principal.

Los análisis microtermométricos se llevaron a cabo con una platina calentadora-refrigeradora Chaixmeca (Poty et al., 1976), calibrada entre -100°C y $+400^{\circ}\text{C}$ con sustancias patrón de temperatura de fusión conocida. La composición de la parte no acuosa de algunas inclusiones individuales seleccionadas fué determinada mediante microsonda Raman. Las características instrumentales y las condiciones de medida se recogen en los anexos VI y VII. Los símbolos empleados en el texto y figuras se resumen en la Tabla 6.1.

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

IF	Inclusión fluida
D _{fc}	Grado de relleno de la parte no acuosa de una IF
T	Temperatura
T _f Cl	Temperatura de fusión del clatrato
T _f hielo	Temperatura de fusión del hielo
T _h	Temperatura de homogenización entre fases no acuosas
T _h CO ₂	Temperatura de homogenización del CO ₂ (CH ₄ y N ₂ minoritarios)
T _h CH ₄ -N ₂	Temperatura de homogenización de la mezcla CH ₄ -N ₂
T _H	Temperatura de homogenización total en IF con H ₂ O
T _D	Temperatura de decrepitación en IF con H ₂ O
T _D '	Temperatura de decrepitación antes de la homogenización total
P	Presión
d	Densidad global de una IF (gr.cm ⁻³)
d _v	Densidad de la parte no acuosa (gr.cm ⁻³)
\bar{V}	Volumen molar
\bar{V}_v	Volumen molar de la parte no acuosa de la IF
\bar{V}_t	Volumen molar total de la IF
X	Composición expresada como fracción molar
X _i	Fracción molar del componente i (CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , H ₂ O)
n	Número de moles
%m _i	% molar del componente i (CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , H ₂ O)
%p _i	% en peso del componente i (NaCl)
eq	Equivalente
F,S,L,V	Fases fluida, sólida, líquida, vapor
V _r	Venas replegadas pre-S ₂
V _p	Venas paralelas a S ₂
V _o	Venas oblicuas a S ₂

Tabla 6.1. Lista de abreviaturas y símbolos empleados en el texto.

6.2. Tipos de inclusiones y resultados microtermométricos

Las muestras de cuarzo de las venas Vr contienen gran cantidad de inclusiones fluidas de pequeño tamaño ($<5\mu\text{m}$) que se presentan alineadas en planos de orientación más o menos constante a escala microscópica. Estas inclusiones presentan con frecuencia evidencias de estrangulamientos y fugas, como resultado de episodios metamórficos y tectónicos posteriores a la formación de las venas Vr y que también han afectado a las inclusiones fluidas contenidas en ellas. Estas modificaciones sufridas tras el atrapamiento, junto con el reducido tamaño de las inclusiones, han impedido que se lleven a cabo medidas de microtermometría.

Por lo que se refiere a las muestras de cuarzo de los filones mineralizados Vp y Vo presentan características más favorables para su estudio microtermométrico, ya que las inclusiones fluidas son muy abundantes en ambos casos, se encuentran bien conservadas y aunque suelen ser de pequeño tamaño, en ocasiones pueden alcanzar hasta $30\mu\text{m}$.

En estas muestras se han observado varios tipos de inclusiones fluidas. Los criterios de clasificación se han basado en observaciones petrográficas (número de fases a temperatura ambiente y relación volumétrica entre ellas), en su comportamiento microtermométrico (temperaturas y tipo de transiciones de fase) y de composición (espectroscopía Raman de la parte no acuosa de las inclusiones). Así, se han distinguido cuatro tipos de inclusiones fluidas (denominadas I, II, III y IV), de las cuales las tipo I, II y IV son inclusiones bifásicas acuoso-carbónicas, con relaciones volumétricas variables, mientras que las tipo III son no acuosas y típicamente monofásicas a temperatura ambiente. La composición de los gases está caracterizada por mezclas de $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$, en distinta proporción según el tipo de inclusiones (Tabla 6.2.). Excepto en el caso de las inclusiones tipo I, ausentes en las muestras de cuarzo de Vo, se han observado inclusiones similares tanto en las venas paralelas como oblicuas a S_2 de Mari Rosa, así como en las muestras de Vp de Portoviejo. Las características microtermométricas de los distintos tipos de inclusiones se recogen a continuación.

6.2.1. Inclusiones tipo I

Este tipo de inclusiones aparecen sistemáticamente en zonas claras de los cristales de cuarzo y son bastante escasas. Son inclusiones bifásicas a temperatura ambiente, con una burbuja no acuosa que ocupa entre 40-60% del volumen de la cavidad. El tamaño varía entre 5-20 μm .

El comportamiento microtermométrico de este tipo de inclusiones puede verse en la figura 6.1.a-d, mientras que los datos microtermométricos se recogen en la figura 6.2. Durante el enfriamiento hasta -110°C aproximadamente, los primeros cambios de fase tienen lugar en torno a -35 o -40°C y consisten en la solidificación de la parte acuosa de la inclusión, junto con una heterogenización más o menos simultánea en la parte no acuosa, diferenciándose una fase líquida y otra vapor ($F \rightarrow L+V$). Posteriormente, hacia -90°C se produce la solidificación del $\text{CO}_2(\text{L})$ presente en la burbuja. Las temperaturas de fusión del CO_2 , registradas en el calentamiento subsiguiente, varían entre -73.5 y -61.0°C , mientras que la homogenización de CO_2 tiene lugar en un amplio rango de temperaturas entre -45 y -19°C , siempre en vapor. Sólo en un caso se ha observado la sublimación de CO_2 sólido a vapor, teniendo lugar a -66.8°C . Estos datos reflejan en ambos casos una fuerte contaminación del CO_2 con otros volátiles tales como CH_4 y/o N_2 (Swanenberg, 1979; Kreulen y Schuiling, 1982). Esto ha sido confirmado mediante análisis de microsonda Raman (cuyos resultados se recogen en la Tabla 6.2.), que revelan que aunque el CO_2 es el componente principal, existen importantes cantidades de CH_4 y N_2 en la parte no acuosa de estas inclusiones.

La temperatura de fusión del hielo no fué medida sistemáticamente, dada la dificultad de observación de este cambio de fase debida tanto al considerable volumen de la burbuja de gas, así como por la distorsión producida en ésta por la presencia de hidratos de gas. Sólo ha sido posible obtener dos medidas de T_f hielo a -8.4 y -3.8°C . Por otra parte, los clatratos funden entre $+9.5$ y $+14.5^{\circ}\text{C}$, indicando también la presencia de otros volátiles además de CO_2 .

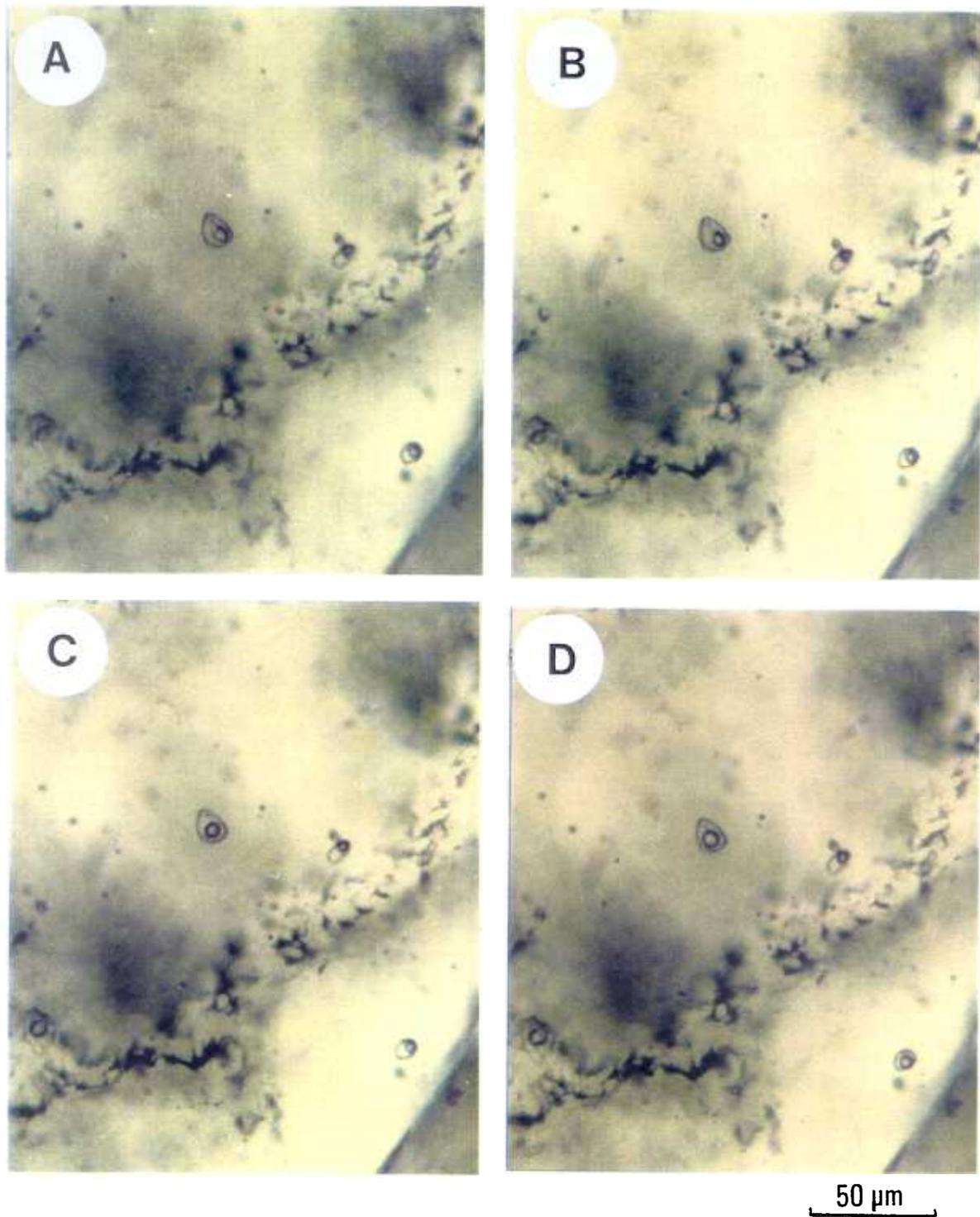
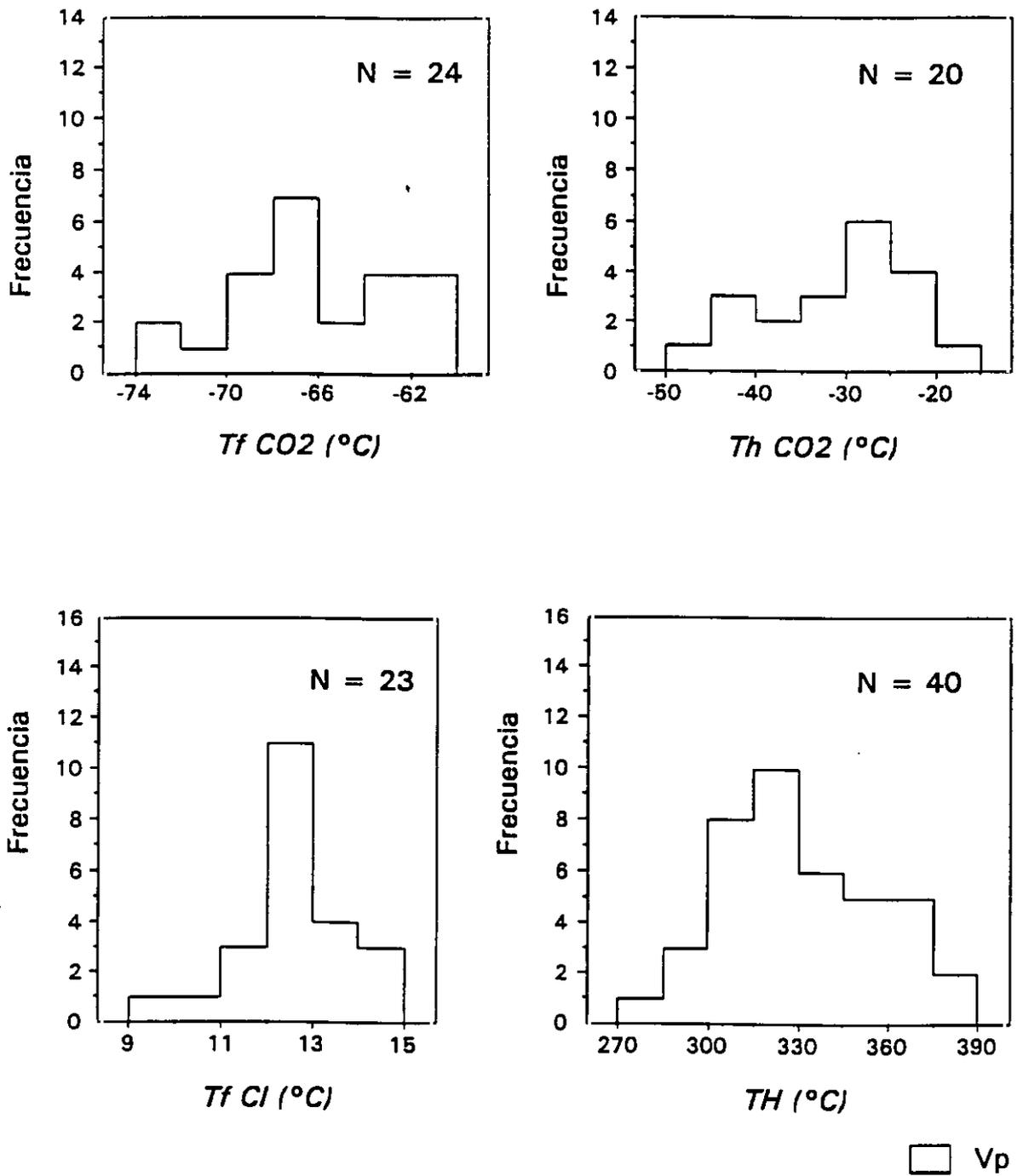


Fig. 6.1. Comportamiento microtermométrico de inclusiones tipo I. La inclusión ha sido enfriada hasta -160°C . Durante el calentamiento posterior se puede observar:

A) $T = -124^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura la inclusión contiene hielo, CO_2 sólido, una mezcla de $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ vapor y probablemente clatrato. $T_{\text{rCO}_2} = -65.5^{\circ}\text{C}$. B) Aspecto a -45°C . $T_{\text{rCO}_2} = -36.3^{\circ}\text{C}$ (V). C) $T = +2.7^{\circ}\text{C}$. El hielo ha fundido ya y se observa la presencia de clatrato alrededor de la burbuja. $T_{\text{rCl}} = +13.7^{\circ}\text{C}$. D) Aspecto de la inclusión a $+20^{\circ}\text{C}$.



Inclusiones tipo I

Fig. 6.2. Histogramas de distribución de frecuencias de los resultados microtermométricos en inclusiones tipo I.

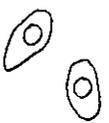
Tipo de inclusiones	Tipo de vena y n° de muestra		Grado de relleno	Microtermometría		Espectroscopía Raman		
				T _i CO ₂	T _h CO ₂	%CH ₄	%N ₂	%CO ₂
Tipo I 	Vp	2MR-1	0.6	-70.0	-27.6(V)	34.7	14.0	51.2
		2MR-2	0.5	-68.7	-45.2(V)	33.6	17.5	48.9*
		2MR-3	0.6	-73.5	-44.6(V)	42.7	22.9	34.4
		2MR-89	0.4	-68.1	-35.6(V)	29.3	9.6	61.1
Tipo II 	Vp	2MR-45	0.25	-	-	23.4	42.9	33.7
		2MR-94	0.2	-	-	17.6	49.8	32.6
	Vo	MR-138	0.2	-	-	15.6	47.9	36.5
		MR-139	0.15	-	-	10.6	49.9	39.5
		MR-140	0.25	-	-	5.7	58.4	35.9
		MR-141	0.25	-	-	12.1	46.8	41.1
		MR-142	0.3	-	-	9.3	51.8	38.9
MR-144	0.2	-	-	11.3	59.8	28.9		
Tipo III 	Vp	2MR-46	Monofásicas	-76.1	-124.8(L)	26.3	56.8	16.9
		2MR-50		-76.2	-125.3(L)	28.3	57.4	14.3
		2MR-116		-71.0	-120.4(V)	21.7	57.4	20.8
		2MR-117		-71.5	-121.1(V)	23.3	55.8	20.9
	Vo	MR-66	Monofásicas	-69.6	-128.4(V)	18.3	60.9	20.8
		MR-70		-	-129.6(V)	16.5	64.0	19.5
MR-184	-70.9	-131.1(V)	17.7	64.0	18.3			
Tipo IV 	Vo	MR-78	0.1	-	-	22.6	77.4	n.d.
		MR-182	0.05	-	-	23.9	76.1	n.d.

Tabla 6.2. Composición de la parte no acuosa, obtenida mediante espectroscopía Raman, y datos microtermométricos (T_iCO₂ y T_hCO₂) de 10 inclusiones representativas de venas de cuarzo Vp y Vo de Mari Rosa. No se disponen de datos de Raman para las inclusiones tipo IV en Vp debido al movimiento de las burbujas durante el análisis. T_hCO₂ quiere decir T_hCH₄-N₂ en el caso de las inclusiones tipo III. n.d.: no detectado. * Se ha detectado la presencia de carbono en esta inclusión.

La homogenización total de estas inclusiones se produce entre $+275^{\circ}\text{C}$ y $+377^{\circ}\text{C}$, generalmente en líquido, aunque también se han observado algunas homogenizaciones críticas.

6.2.2. Inclusiones tipo II

Las inclusiones tipo II son, junto con las tipo III que se describirán después, las inclusiones más abundantes en todas las muestras. Tienen una forma muy regular, generalmente oval, y son bifásicas a temperatura ambiente con un grado de relleno de la fase vapor en torno a 15-25% (Fig. 6.3.a). El tamaño varía entre 10 y $25\mu\text{m}$.

Ocasionalmente estas inclusiones presentan en su interior sólidos transparentes y de baja birrefringencia que no se disuelven durante el calentamiento hasta 400°C , por lo que se descarta que se trate de un cloruro. Por otra parte, su análisis mediante microsonda Raman muestra un espectro semejante al del cuarzo que alberga las inclusiones, aunque de diferente intensidad, lo que sugiere que los sólidos son pequeños cristales de cuarzo atrapados.

En la Figura 6.3. pueden observarse los procesos que tienen lugar durante un ciclo completo de enfriamiento. El comportamiento microtermométrico a baja temperatura de estas inclusiones presenta algunas peculiaridades que se especifican a continuación. Durante los procesos de enfriamiento, se observa la aparición de una tercera fase en el interior de la burbuja por debajo de -35°C , simultáneamente con la congelación de la parte acuosa (Fig. 6.3.b). En muchos casos, estas inclusiones han sido enfriadas hasta -170°C ; sin embargo, no se han observado otras transiciones de fase (i.e. nucleación de CO_2 sólido, heterogenización de fases L y V de $\text{CH}_4\text{-N}_2$) aún cuando los datos de microsonda Raman (Tabla 6.2.) indican mezclas de $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$, más pobres en CO_2 que las inclusiones tipo I. En este caso, existe la posibilidad de que los cambios de fase en el interior de la burbuja no acuosa no hayan sido ópticamente distinguibles debido al pequeño tamaño de ésta. No obstante, también es factible que estas transiciones no tengan lugar como se explicará más adelante.

Fig. 6.3. Comportamiento microtermométrico de una inclusión tipo II, durante enfriamientos sucesivos. Las fotografías han sido tomadas durante el calentamiento posterior.

A. Aspecto de la inclusión a temperatura ambiente.

B. $T = -50^{\circ}\text{C}$ (primer enfriamiento). Durante el enfriamiento aparece una tercera fase en el interior de la burbuja al mismo tiempo que nuclea el hielo en la parte acuosa. Al subir la temperatura posteriormente, esta fase deja de ser visible antes de la fusión del hielo, que tiene lugar a -2.7°C . Al alcanzar 0°C se repite el enfriamiento hasta que la inclusión vuelve a hacerse trifásica.

C. $T = -46^{\circ}\text{C}$ (segundo enfriamiento). A diferencia del ciclo anterior, se observa que la fase sólida no se restringe al interior de la burbuja sino que ocupa además la interfase burbuja-hielo. La parte acuosa aparece con aspecto granuloso.

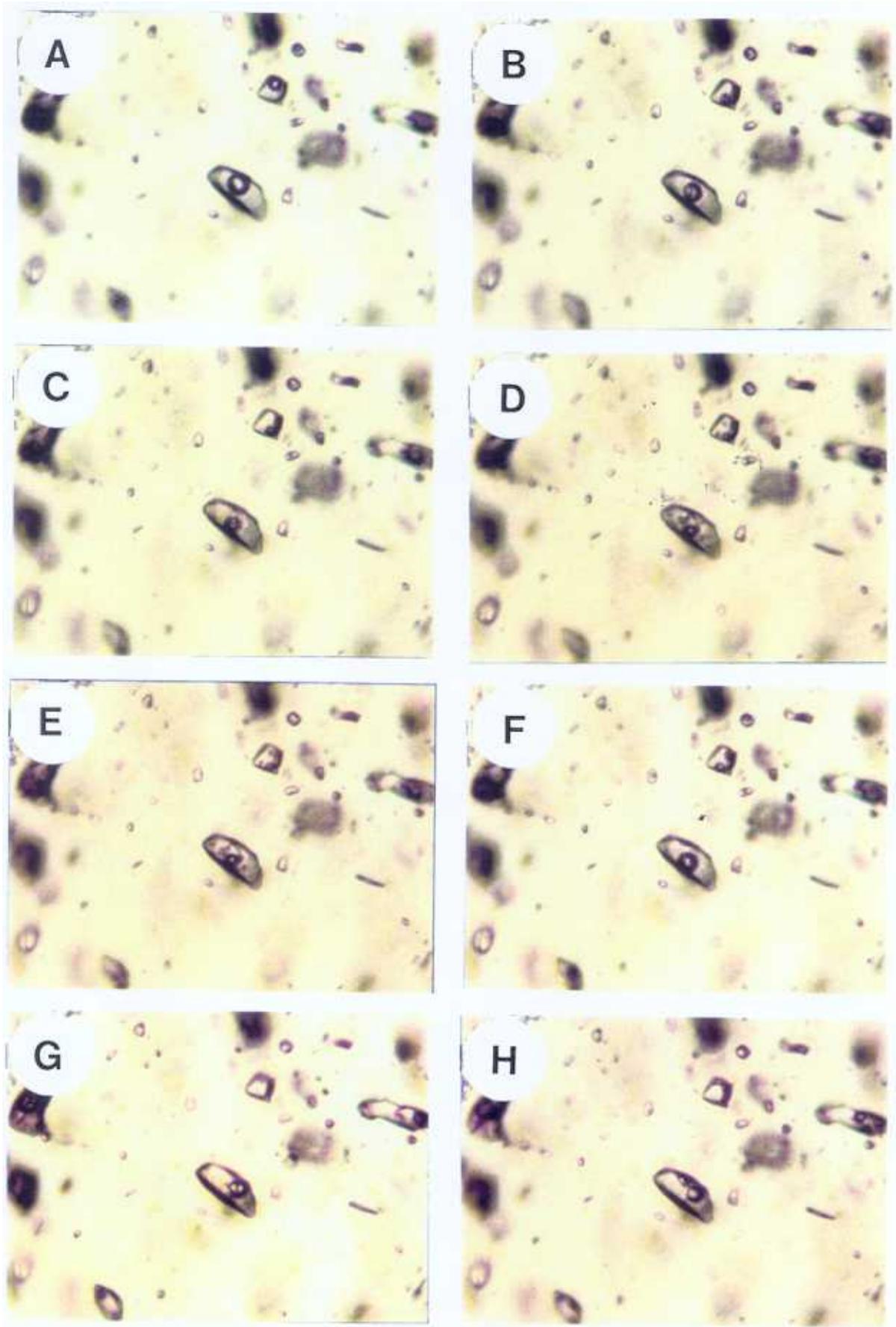
D. $T = -14^{\circ}\text{C}$. Al seguir aumentando la temperatura se contrae la burbuja, observándose todo el sólido en la parte acuosa de la inclusión, donde aparecen además unos pequeños cristallitos negros.

E. $T = -7^{\circ}\text{C}$. Empiezan a distinguirse placas grandes de hielo, mientras que algunos de los sólidos negros han fundido ya.

F. $T = -3^{\circ}\text{C}$. Los contornos del sólido situado en el borde de la burbuja empiezan a difuminarse. Se observan dos cristales redondeados de hielo a ambos lados de la burbuja; $T_{\text{hielo}} = -2.5^{\circ}\text{C}$. Por último, queda un cristallito negro pegado a la pared de la inclusión, que desaparece a -2.2°C . A partir de este punto, se sube la temperatura hasta que se observa un movimiento brusco de la burbuja a $+6.5^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura se considera como una primera estimación de la fusión del clatrato y a partir de entonces se vuelve a enfriar la inclusión.

G. $T = -48^{\circ}\text{C}$ (tercer enfriamiento). Vuelve a observarse la fase sólida en el interior de la burbuja y se forma una segunda burbuja de pequeño tamaño.

H. $T = -5^{\circ}\text{C}$. Al aumentar la temperatura desde el estadio anterior (G) desaparece progresivamente el sólido, mientras que la segunda burbuja va creciendo hasta que se junta con la burbuja principal a -3.7°C . La temperatura de fusión del hielo es de -2.6°C , mostrando una buena reproductibilidad en los distintos ciclos. El comportamiento de la inclusión durante este tercer enfriamiento sigue siendo anómalo por lo que la temperatura de fusión del clatrato debe ser superior a $+6.5^{\circ}\text{C}$. El ciclo de enfriamiento vuelve a ser "normal" cuando se repite por encima de $+7.6^{\circ}\text{C}$, que se ha considerado la temperatura real de fusión del clatrato.



50 μm

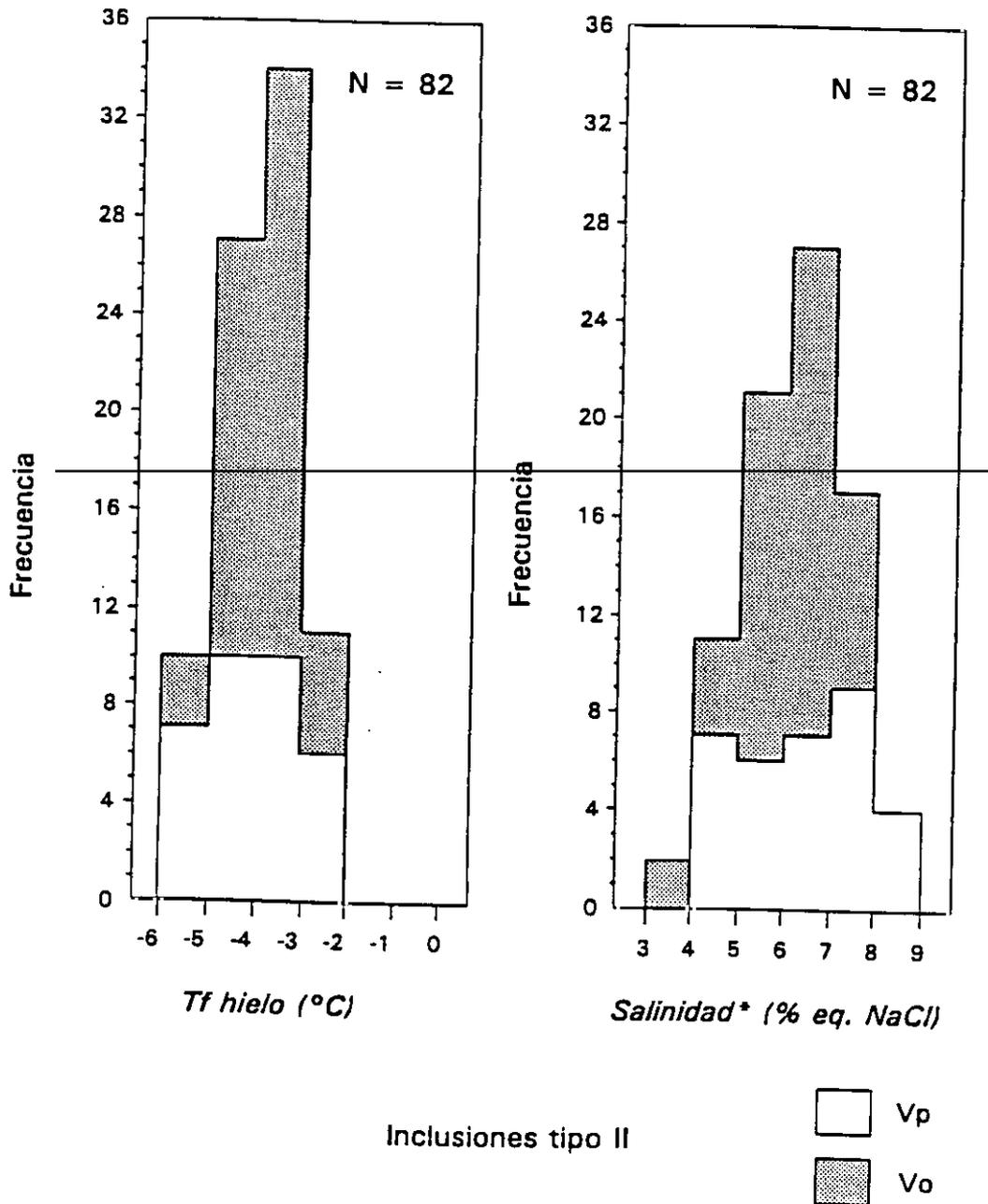


Fig. 6.4. Histogramas de distribución de frecuencias de temperaturas de fusión del hielo y salinidad en inclusiones tipo II. Salinidad.: salinidad estimada a partir de T_{hielo} en presencia de clatrato. Corresponde a los valores máximos que pueden presentar estas inclusiones.

Durante la recuperación de temperatura, la fase nucleada en el interior de la burbuja comienza a desdibujarse y desaparece típicamente a algunos grados por debajo de la temperatura de fusión del hielo, que tiene lugar entre -6 y -2°C (Fig. 6.4.).

En este punto, conviene hacer algunas consideraciones acerca de la naturaleza de la fase formada durante el enfriamiento. En un principio, se estimó que el fenómeno observado consistía en la diferenciación de dos fases carbónicas complejas, L y V respectivamente, dentro de la parte no acuosa de las inclusiones. Sin embargo, diversos aspectos de su comportamiento microtermométrico que se exponen a continuación indican que se trata en realidad de una fase sólida que nuclea en el interior de la burbuja.

En primer lugar, el aspecto más importante para afirmar que no se trata de L y/o V no acuosos es la discrepancia entre la supuesta " $T_h \sim -5^{\circ}\text{C}$ " (temperatura de desaparición de la fase) y la composición de estas inclusiones, ya que contenidos en N_2 de hasta el 50% en la burbuja, como ocurre en estas inclusiones (Tabla 6.2.), son incompatibles con temperaturas de "homogenización" tan elevadas.

Por otra parte, la desaparición de esta fase durante la recuperación de temperatura no tiene lugar mediante su progresiva expansión o contracción como correspondería a una homogenización en V o en L respectivamente. Por el contrario, al aumentar la temperatura, esta fase evoluciona variando de forma, inicialmente redonda, e incluso invirtiendo su curvatura, al tiempo que sus contornos pierden nitidez. En conjunto, el proceso se asemeja mucho más a la disolución o fusión de un sólido que a una homogenización entre L y V propiamente dicha.

Además, la diferencia de temperatura entre la nucleación de esta fase durante el enfriamiento y su desaparición al calentar posteriormente se corresponde mejor con una fase sólida. Como es bien conocido, la temperatura de una determinada transición de fase durante el enfriamiento es siempre más baja que la misma medida realizada durante el calentamiento posterior. Este sobreenfriamiento necesario es del orden de $35-40^{\circ}\text{C}$ para una transición $L \rightarrow S$ (Tabla 6.3., Shepherd et al., 1985). Un ejemplo ilustrativo de esto es la discrepancia entre la temperatura de congelación del CO_2 (entre

-90 y -100°C) y su temperatura de fusión (-56.6°C). Sin embargo, una heterogenización del tipo F → L ó V tiene lugar unos 5°C por debajo de la temperatura de homogenización correspondiente (Tabla 6.3.).

Sistema	Cambio de fase	Sobreenfriamiento por debajo de la T de cambio de fase
H ₂ O-NaCl	F → hielo + hidrohalita	10° a 150°C
H ₂ O-CO ₂	formación clatrato	5° a 40°C
CO ₂	L → L + V	0.2° a 3°C
CO ₂	L → S	30° a 60°C

Tabla 6.3. Valores típicos de sobreenfriamiento por debajo de la temperatura de cambio de fase para algunos sistemas composicionales (en Shepherd et al., 1985, pg. 94).

Las inclusiones tipo II estudiadas se hacen trifásicas por debajo de -35°C aproximadamente, lo que sugiere una T_h en torno a -30°C. Sin embargo, la fase observada desaparece a temperaturas considerablemente más altas, entre -10 y -5°C. Esto indica que esta fase corresponde efectivamente a un sólido y que su desaparición al aumentar la temperatura es por tanto un proceso de fusión y no una homogenización.

Por último, también resultan significativas observaciones como que a) la transición 2 fases → 3 fases durante el enfriamiento de una misma inclusión no se observa en todos los ciclos microtermométricos, sino aproximadamente en un 70% de ellos y b) esta transición tiene lugar siempre más o menos simultáneamente con la congelación de la parte acuosa de la inclusión, cuando como consecuencia se produce la contracción de la burbuja.

El sólido formado a baja temperatura ha sido interpretado como un hidrato de gas. En inclusiones fluidas de H₂O-CO₂ se ha observado que la nucleación de clatratos

se produce entre -30 y -36°C y en muchos casos es simultánea con la formación del hielo (Collins, 1979), lo que está de acuerdo con los procesos observados en las inclusiones tipo II. En estas inclusiones, el cristal o cristales de clatrato se forman en el interior de la burbuja, pero en la interfase entre la fase vapor y la solución acuosa, adoptando una forma redondeada. Esta observación ha sido también propuesta por Collins (1979) como criterio para detectar la aparición de clatratos durante el enfriamiento en inclusiones en las que no existe una fase de CO_2L a ninguna temperatura.

Como alternativa, se ha considerado también la posibilidad de que esta fase sólida pudiera ser hielo, nucleado a partir de vapor de agua disuelto en la burbuja. Sin embargo, esto parece menos probable dada la pequeña cantidad de agua que puede ser disuelta en la fase carbónica (0.1% peso H_2O a 22.5°C en CO_2 líquido; Stone, 1943, citado en Roedder, 1984).

Durante el calentamiento subsiguiente, este clatrato empieza a fundir a una determinada temperatura y se hace invisible en torno a -10 o -5°C , cuando la presión del hielo sobre la burbuja decrece cerca del punto de fusión del hielo, situado entre -6 y -2°C . Sin embargo, este hidrato permanece presente en la inclusión hasta que se alcanza la temperatura de fusión final del clatrato (entre $+7$ y $+10^{\circ}\text{C}$).

Una serie de observaciones permiten afirmar que este clatrato persiste por encima 0°C . A partir del momento en que se produce la fusión del hielo, la burbuja suele recuperar la forma y tamaño que tenía inicialmente antes de ser enfriada, aunque en ocasiones queda algo distorsionada durante algunos $^{\circ}\text{C}$ más. Por encima de $+5^{\circ}\text{C}$, movimientos bruscos de la burbuja dentro de las inclusiones son indicativos del final de la fusión del clatrato, si bien no se tienen evidencias ópticas de su presencia por encima de 0°C . Si una inclusión es enfriada de nuevo antes de este movimiento, su comportamiento microtermométrico es distinto del de un ciclo de enfriamiento normal (Fig. 6.3. c,d,e,f,g y h). En este caso a medida que baja la temperatura la burbuja se suele distorsionar progresivamente y en ocasiones incluso no nuclea la fase sólida en su interior al alcanzar el punto de congelación del agua (los hidratos se han concentrado en la fase acuosa). Durante el calentamiento posterior, la burbuja aparece

muy deformada y se observa la aparición de pequeños sólidos negros en la parte acuosa de la inclusión que han sido interpretados como hidratos de gas, ya que a veces también bordean la burbuja. Estas fases funden por debajo de 0°C, casi siempre antes de la fusión del hielo, y muestran una cierta tendencia a unirse a la burbuja durante el proceso de fusión. Este comportamiento atípico de las inclusiones al ser enfriadas antes de alcanzar una determinada temperatura confirma la existencia de un clatrato en el momento de iniciar el enfriamiento, aún cuando éste no sea visible microscópicamente. La temperatura a partir de la cuál una inclusión fluida de este tipo puede volver a ser enfriada y se comporta normalmente será por tanto la temperatura de fusión del clatrato, T_f cl.

La temperatura precisa de disociación del clatrato, en el sentido que se acaba de especificar, ha sido determinada en un número de inclusiones mediante un enfriamiento cíclico multiepisódico, basado en el descrito por Collins (1979) y Shepherd et al. (1985, pg. 123-124). Esta técnica consiste en someter a una determinada inclusión a un calentamiento muy lento (ej. 0.2°C) seguido de un rápido enfriamiento de algunos °C a partir de una temperatura ligeramente inferior a la T_f cl prevista. En este punto, la inclusión se enfría hasta observar que se distorsiona (a veces 5 o 6°C son suficientes) o en caso contrario, hasta la nucleación del hielo hacia -35°C para observar si su comportamiento sigue las pautas anteriormente descritas. Si el clatrato estaba todavía presente a la temperatura de partida, crecerá deformando la interfase agua-(CO₂-CH₄-N₂) o bien recreciendo pequeños núcleos residuales en la parte acuosa dando lugar a los sólidos negros observados. Este ciclo de enfriamiento-calentamiento se repite sucesivamente, aumentando la temperatura a la que la inclusión es enfriada de nuevo en incrementos de 0.2°C, hasta que el clatrato ha fundido y no se detecta su presencia en el ciclo siguiente. Las temperaturas de fusión del clatrato determinadas para varias inclusiones fluidas de tipo II según este procedimiento se encuentran entre +7.4 y +9.8°C.

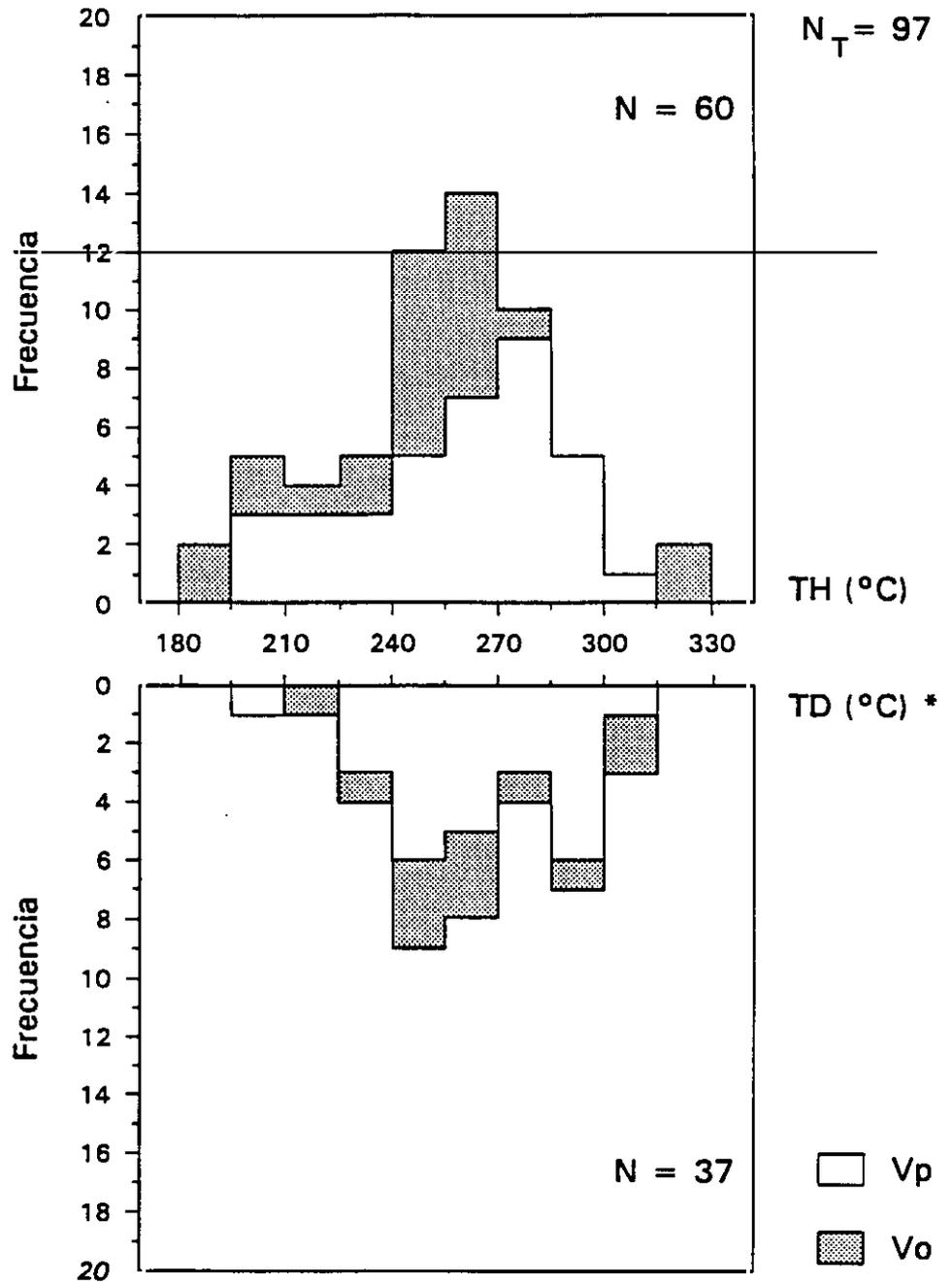
En síntesis, para un ciclo microtermométrico normal el comportamiento que caracteriza a estas inclusiones es como sigue. Durante el enfriamiento, hacia -35°C ó -40°C se produce la congelación de la parte acuosa de la inclusión mientras que en la interfase agua-burbuja, pero en el interior de ésta última, nuclea un hidrato de gas.

No se observan otros cambios en las inclusiones por debajo de estas temperaturas. Las transiciones de fase registradas durante el calentamiento posterior comprenden la fusión del hielo, entre -6 y -2°C , a la que precede en algunos grados la desaparición óptica del clatrato, que funde totalmente entre $+7$ y $+10^{\circ}\text{C}$.

La formación de clatratos durante el enfriamiento en las inclusiones descritas, volumétricamente bastante importante, puede dejar un fluido no acuoso residual que no es lo suficientemente denso como para que se produzca una heterogenización ($F \rightarrow L + V$) en el interior de la burbuja a baja temperatura. Por otra parte, la ausencia de nucleación de CO_2 sólido puede implicar que este componente se ha concentrado selectivamente en el clatrato, habiéndose empobrecido total o parcialmente en el fluido residual. Por lo tanto, estas variaciones en la densidad y en la composición del fluido como consecuencia de la formación del clatrato explicarían el hecho de que no se observen otras transiciones de fase entre -40°C y -170°C durante el enfriamiento, a pesar del contenido en $\text{CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ de estas inclusiones.

En cualquier caso, queda patente que el comportamiento microtermométrico de este tipo de inclusiones es muy complejo. Por ello, se hace necesaria una investigación más exhaustiva de los procesos descritos que incluya el análisis mediante microsonda Raman de las fases sólidas formadas a baja temperatura dentro y fuera de la burbuja. Además se precisa un mejor conocimiento teórico de sistemas multicomponentes, como el sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2\text{-CH}_4\text{-N}_2$ para poder caracterizar adecuadamente las transiciones de fase que tienen lugar en inclusiones complejas como las estudiadas aquí.

Por lo que se refiere al comportamiento microtermométrico de estas inclusiones a alta temperatura, la homogenización total varía entre $+190$ y $+330^{\circ}\text{C}$, siempre en fase L (Fig. 6.5.). Sin embargo, es muy frecuente (aprox. 40% de las inclusiones) que se produzca su decrepitación antes de la homogenización a temperaturas situadas entre $+200$ y $+310^{\circ}\text{C}$ (Fig. 6.5.). El tamaño de las inclusiones con este comportamiento se sitúa entre 15 y $25\mu\text{m}$ lo que, de acuerdo con Leroy (1979), determina una presión de decrepitación entre 0.9 y 1 Kb.



Inclusiones tipo II

Fig. 6.5. Histogramas de distribución de frecuencias de temperaturas de homogenización total y de decrepitación antes de homogenizar en inclusiones tipo II.

6.2.3. Inclusiones tipo III

Estas inclusiones son muy abundantes, especialmente en determinadas zonas de las muestras de cuarzo, y suelen aparecer próximas a inclusiones tipo II. Presentan tanto formas redondeadas, ovoides como irregulares y su tamaño puede llegar hasta $30\mu\text{m}$.

Estas inclusiones aparecen monofásicas a temperatura ambiente y su comportamiento microtermométrico (Fig. 6.6.) corresponde al tipo S2 definido por van den Kerkhof (1988a,b) (Tabla 3.1. y 3.2. y Fig. 3.1.). Las inclusiones S2 se caracterizan por una homogenización parcial, definida por la homogenización entre fases L y V en presencia de CO_2 ($\text{S}+\text{L}+\text{V} \rightarrow \text{S}+\text{L}$ ó $\text{S}+\text{L}+\text{V} \rightarrow \text{S}+\text{V}$) entre -153 y -90°C , seguido de una sublimación, o transición de una fase sólida directamente a vapor o a líquido ($\text{S}+\text{V} \rightarrow \text{V}$ ó $\text{S}+\text{L} \rightarrow \text{L}$), entre -109 y -59°C (van den Kerkhof, 1988a,b). En este último caso, no es posible distinguir si la fase final es L o V.

En las inclusiones tipo III y a bajas temperaturas, el CO_2 sólido, nucleado en torno a -110°C , coexiste con una fase fluida en la que diferencian dos fases, L y V respectivamente, por debajo de -130°C . Las temperaturas de homogenización de estas dos fases varía entre -133 a -118°C (a veces en V, otras en L) en muestras de cuarzo de venas Vp y de -139 a -121°C (siempre en V, pero casi críticas) en muestras de venas Vo (Fig. 6.7.). Estas transiciones de fase en la región de baja temperatura corresponden a composiciones en el sistema $\text{CH}_4\text{-N}_2$, como se ha confirmado posteriormente mediante microsonda Raman (Tabla 6.2.). El CO_2 sólido sublima a temperaturas entre -86.7 a -68.2°C en venas Vp y -77.2 y -66°C en venas Vo (Fig. 6.7.). La sublimación es un proceso característico de volúmenes molares bajos y de altos contenidos en N_2 y/o CH_4 (Burrus, 1981).

Ocasionalmente se han observado inclusiones de este tipo con pequeñas proporciones de agua ($<30\%$ en volumen). Su comportamiento microtermométrico a baja temperatura es semejante al descrito anteriormente, salvo por el hecho de que se forma un hidrato de gas que funde entre $+9^\circ$ y $+15^\circ\text{C}$. La homogenización total

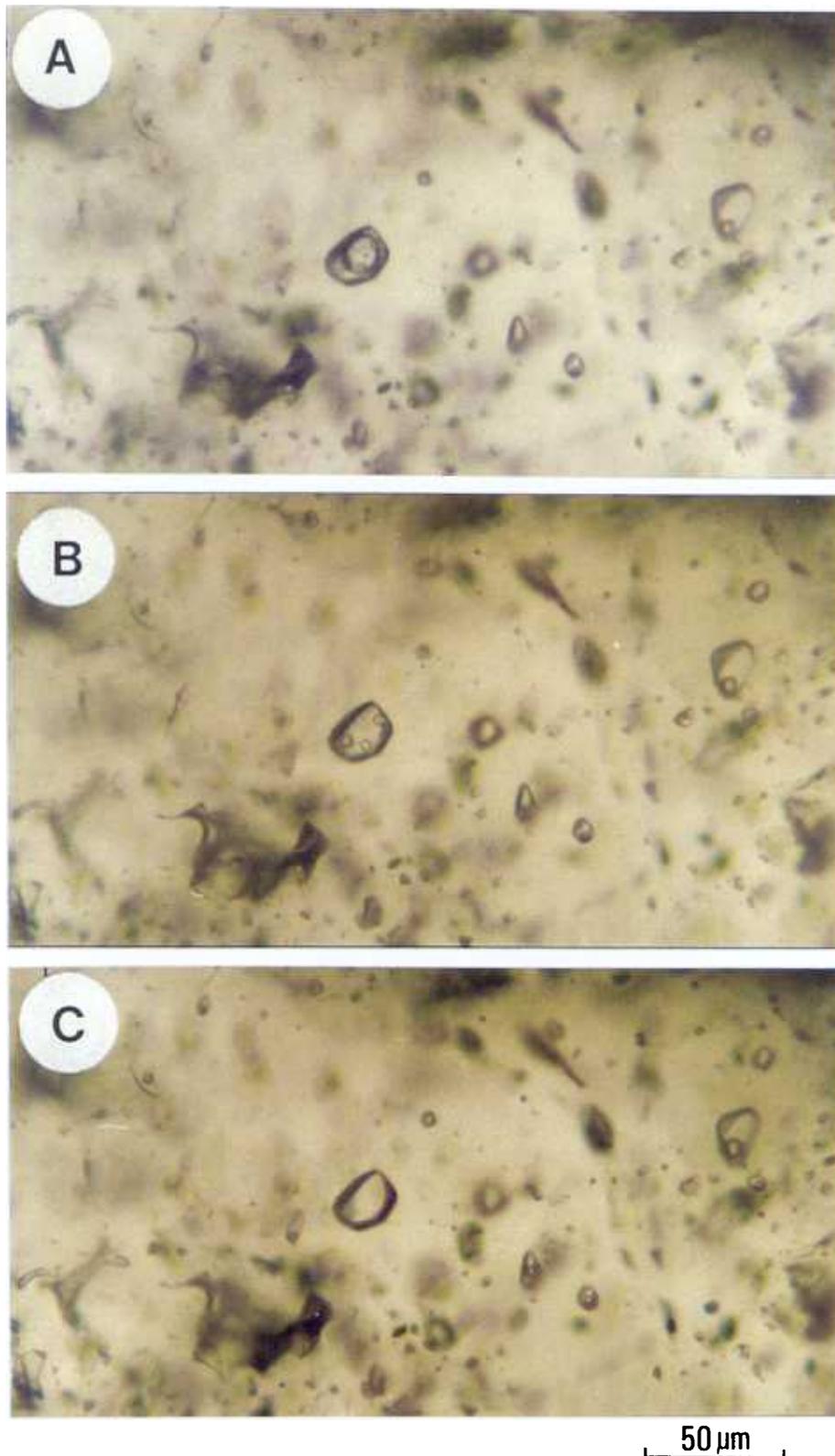
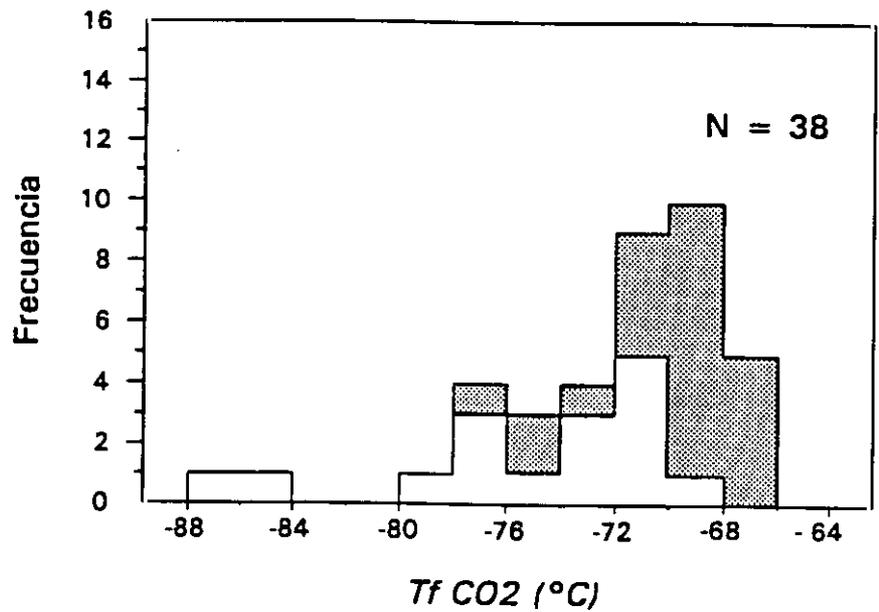
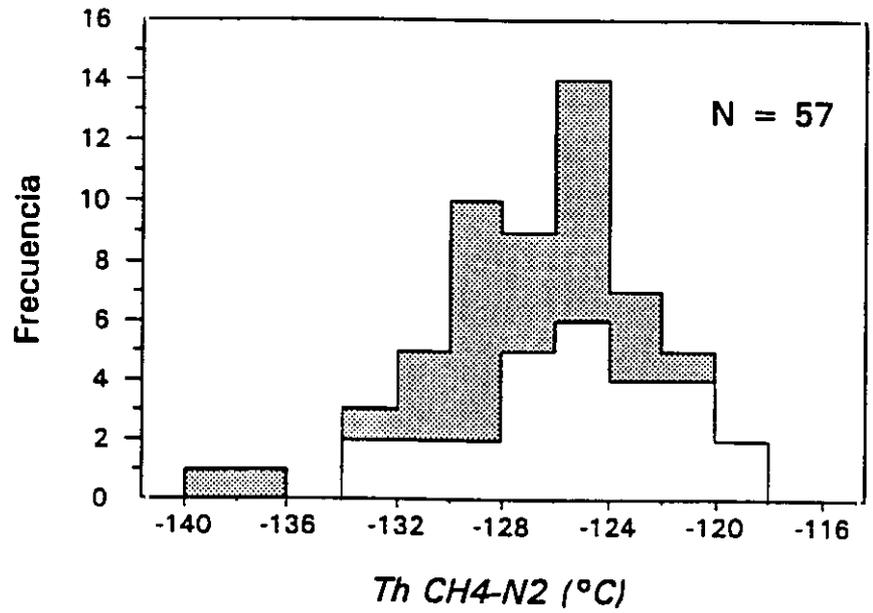


Fig. 6.6. Comportamiento microtermométrico de una inclusión tipo III. La inclusión se ha enfriado hasta -160°C . Durante el calentamiento posterior: A) $T = -130^{\circ}\text{C}$, la inclusión contiene CO_2 sólido y dos fases L y V compuestas por CH_4 y N_2 . $T_h \text{CH}_4\text{-N}_2 = -123.9^{\circ}\text{C}$ (L). B) $T = -90^{\circ}\text{C}$, CO_2 sólido y mezcla $\text{CH}_4\text{-N}_2$ supercrítica. $T_r\text{CO}_2 = -78.3^{\circ}\text{C}$ (sublimación). C) Aspecto típico de una inclusión de este tipo por encima de la temperatura de fusión del CO_2 .



□ Vp
▨ Vo

Inclusiones tipo III

Fig. 6.7. Histogramas de distribución de frecuencias de los resultados microtermométricos en inclusiones tipo III.

tiene lugar en vapor entre +340 y +385°C. Estas inclusiones con agua visible son muy escasas por comparación con las inclusiones tipo III características descritas anteriormente.

Inclusiones similares al tipo III definido aquí han sido descritas por Swanenberg (1980), Kreulen y Schuiling (1982) y van den Kerkhof (1988b) en rocas metamórficas de grado alto.

6.2.4. Inclusiones tipo IV

El tipo IV está constituido por pequeñas inclusiones bifásicas, generalmente menores de 10 μ m, con una fase vapor que ocupa como máximo el 10% de la cavidad. Las inclusiones de este tipo son poco abundantes. Mediante microsonda Raman se ha detectado la presencia de N₂, con cantidades menores de CH₄, en la parte no acuosa de las inclusiones. Sin embargo, no se ha observado ninguna transición de fase en esta burbuja (heterogenización / homogenización entre L y V) a bajas temperaturas, quizás debido a su pequeño tamaño y/o a la baja densidad del fluido no acuoso.

Los resultados microtermométricos están reflejados en la figura 6.8. Las temperaturas de fusión del hielo se encuentran entre -5.2 y -1.5°C, y no ha sido observada la existencia de clatratos. Durante el calentamiento, la homogenización total tiene lugar en el intervalo +160 a +266°C, en líquido, si bien el histograma muestra dos máximos, uno principal hacia +190°C y otro menor a 250°C. Las inclusiones de tipo IV analizadas mediante microsonda Raman (Tabla 6.2.) presentan T_H de +221°C (MR-78) y +174°C (MR-182), por debajo del máximo de 250°C. Sin embargo, dado el escaso número de datos, esto no implica necesariamente que la composición encontrada esté restringida a la población de menor temperatura, y dado que ambos grupos presentan las mismas características microtermométricas, todas estas inclusiones se han considerado pertenecientes al tipo IV. En este tipo de inclusiones no es común encontrar decrepitación antes de la homogenización total.

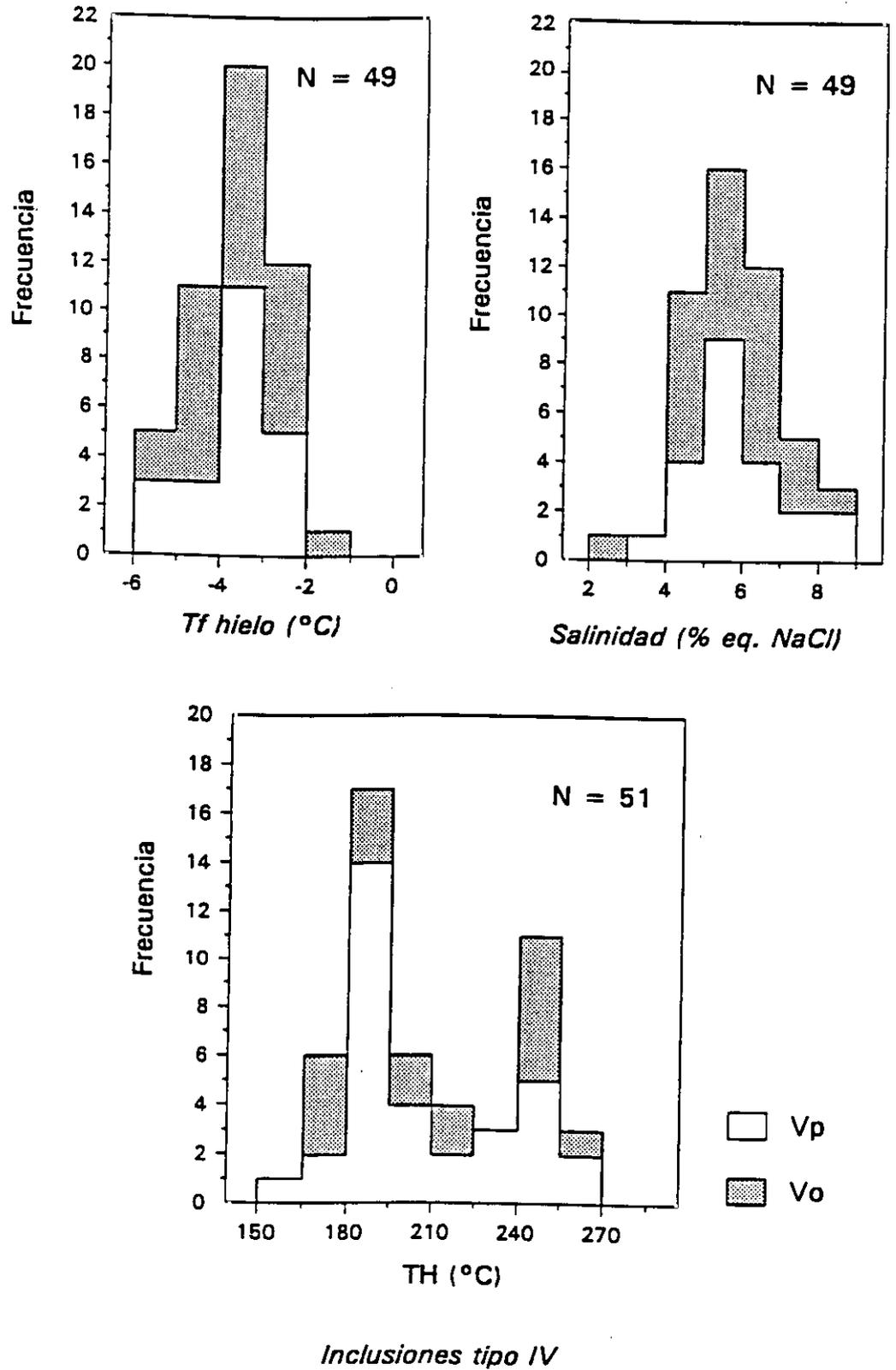


Fig. 6.8. Histogramas de distribución de frecuencias de los resultados microtermométricos en inclusiones tipo IV.

En base a las conclusiones de este último trabajo, se ha calculado la relación entre X_{CH_4p} en el fluido inicial y en el clatrato para las inclusiones tipo I (Fig. 6.9. y Tabla 6.4.), obteniéndose valores del orden de 1:1. Esto quiere decir que no existiría una concentración selectiva de CH_4 hacia una de las dos fases a la temperatura de fusión del clatrato y por tanto, la composición del fluido residual después de la formación del hidrato es similar a la registrada por espectroscopía Raman a temperatura ambiente. En este caso, la presencia de clatratos no debería afectar a las transiciones de fase que tienen lugar a baja temperatura (fusión y homogenización de CO_2); sin embargo, como se verá a continuación, el comportamiento microtermométrico de estas inclusiones durante los ciclos de enfriamiento indica que el clatrato presente en las mismas es un clatrato rico en CO_2 .

	TrCl	XeqCH ₄ (F)	XeqCH ₄ (Cl)	[F] / [Cl]
2MR-1	12.4	0.49	0.46	1.06
2MR-2	12.1	0.51	0.47	1.08
2MR-3	11.1	0.56	0.49	1.14
2MR-89	14.4	0.39	0.45	0.87

← T amb → ← TrCl →

Tabla 6.4. *Fracción molar de CH_4 en el fluido no acuoso (analizado por microsonda Raman a temperatura ambiente) y fracción molar de CH_4 presente en el clatrato según el modelo de Seitz y Pasteris (1990) a la TrCl. La última columna recoge la relación entre los valores anteriores, observándose que en general es próxima a 1:1, lo que indica que, de acuerdo con este modelo, no se existe una distribución selectiva marcada de CH_4 hacia una de las fases. T en °C.*

A partir de los datos conocidos para el sistema CO_2 - CH_4 se han determinado las propiedades del líquido y del vapor carbónicos (s.l.) que coexisten a la temperatura de fusión del CO_2 en cuatro inclusiones seleccionadas (Fig. 6.10. y 6.11. y Tabla 6.5.).

Tomando como ejemplo la inclusión 2MR-89, las propiedades del fluido no acuoso a -68.1°C son

Líquido	$X_L = 0.66$ fracción molar CH_4 $V_L = 51 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Vapor	$X_V = 0.89$ fracción molar CH_4 $V_V = 226 \text{ cm}^3/\text{mol}$

La relación volumétrica de estas dos fases a la temperatura indicada es de $V_V/V_T = 0.6$, luego la composición global de la inclusión en este punto será de $X_{\text{CH}_4} = 0.8$. Este valor contrasta fuertemente con la composición de la inclusión a temperatura ambiente, que es de $X_{\text{eqCH}_4} = 0.39$. Esto demuestra que el fluido carbónico residual que queda en la inclusión después de formar el clatrato es notablemente más rico en CH_4 que el fluido inicial y por tanto el clatrato que coexiste con este fluido ha de ser entonces un hidrato rico en CO_2 , con una distribución selectiva de los componente carbónicos más acentuada que lo que predice el modelo de Seitz y Pasteris (1990). Este aumento en la fracción molar de CH_4 hace que la temperatura de fusión del CO_2 sea anómalamente baja y no corresponda a la T_{fCO_2} real de una inclusión con la composición que se registra espectroscópicamente.

Este cambio en la composición de las inclusiones durante el estudio microtermométrico se puede ver gráficamente en la Fig. 4.27. En ella se observa que la composición de las cuatro inclusiones analizadas por Raman a temperatura ambiente no se proyecta dentro del intervalo marcado por las fases L y V a la temperatura de fusión del CO_2 sino que éste se encuentra desplazado hacia el polo del CH_4 . De este modo se pone de manifiesto que las proporciones relativas de los componentes volátiles han sido alteradas por la formación del hidrato que concentra preferentemente CO_2 .

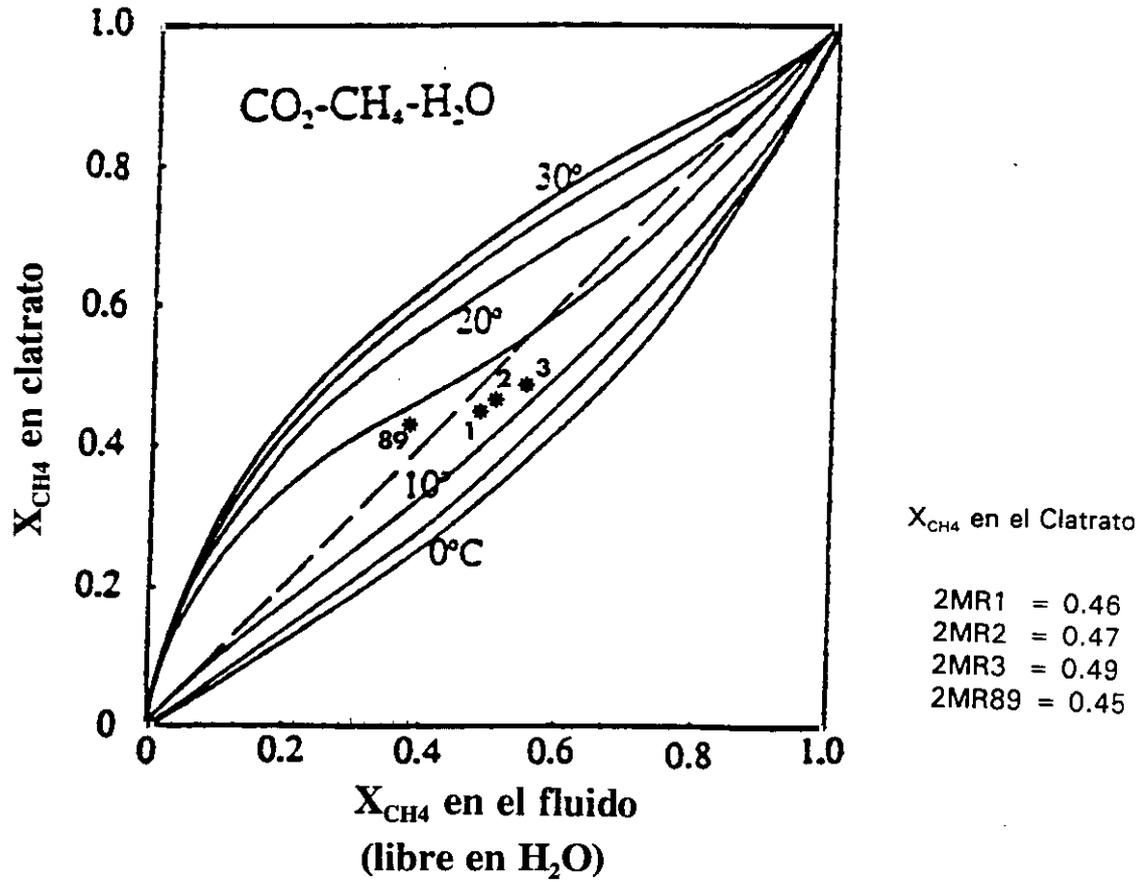


Fig. 6.9. Composición del clatrato de CO₂-CH₄ en las inclusiones tipo I calculado a partir de la composición del fluido a temperatura ambiente y a la TrCl en base al modelo propuesto por Seitz y Pasteris (1990).

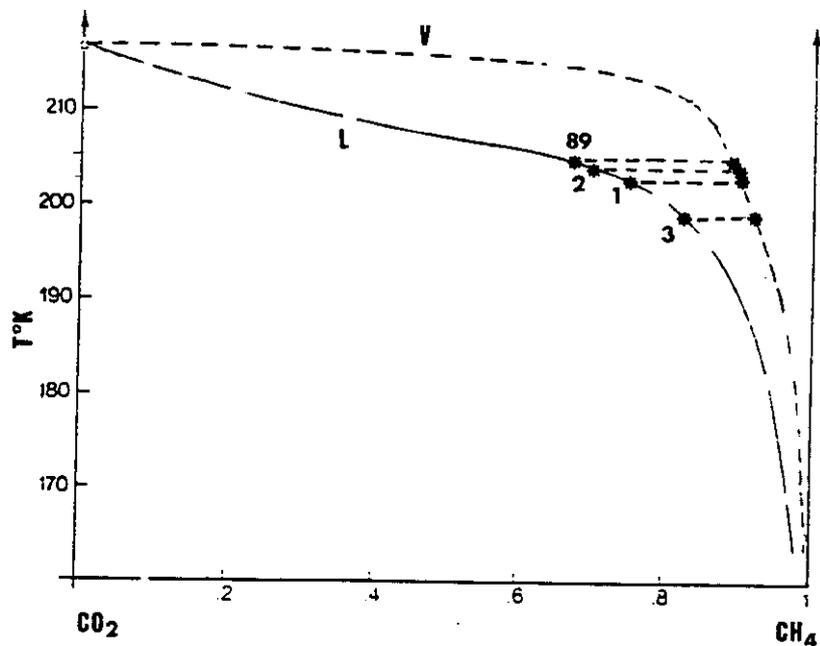


Fig. 6.10. Composición de L y V carbónicos a la TrCO₂ para inclusiones tipo I calculado a partir de la ecuación de Heyen et al. (1982) para el sistema CO₂-CH₄.

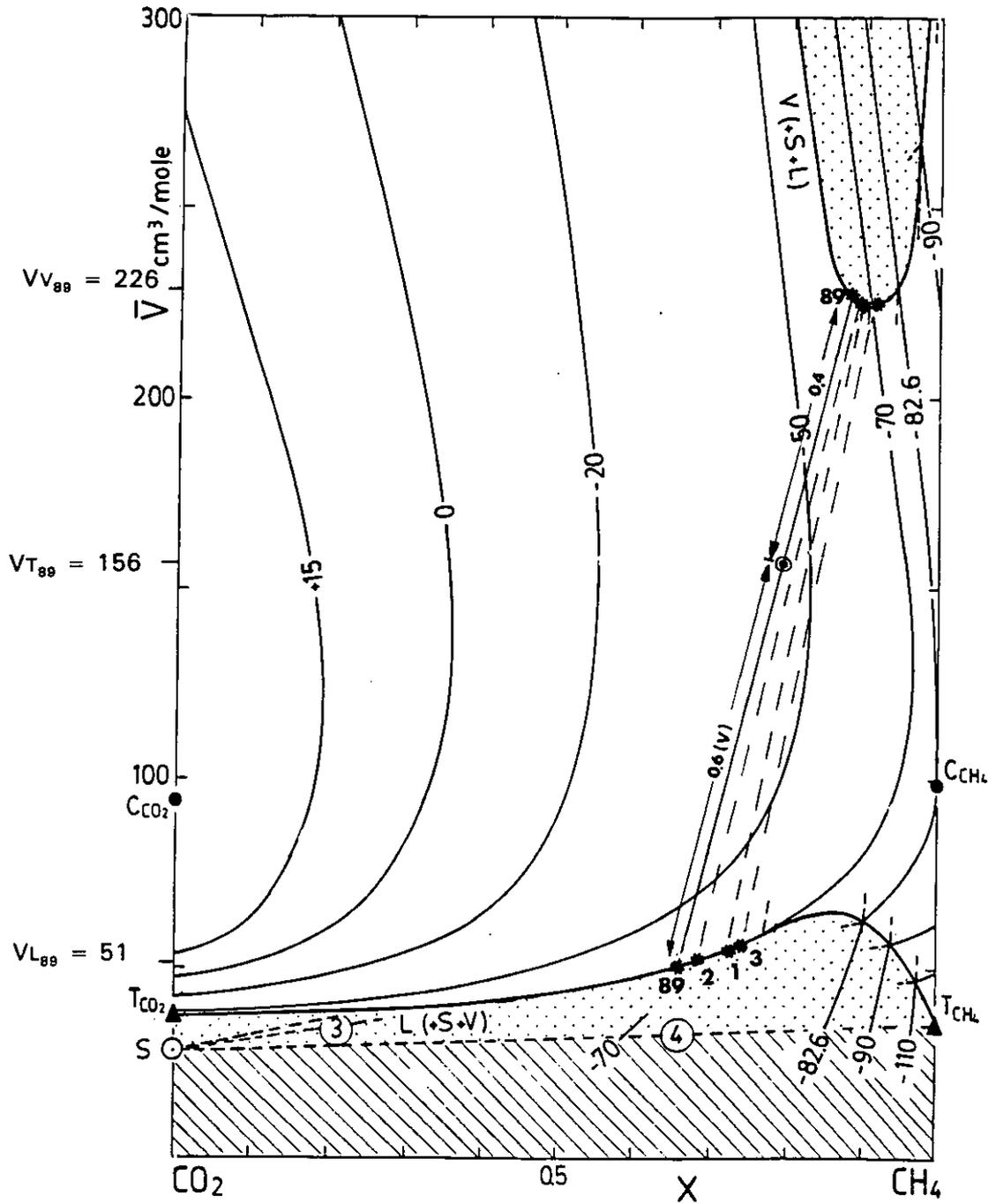


Fig. 6.11. Cálculo del volumen molar para las fases L y V no acuosas a la T_{fCO_2} en cuatro inclusiones tipo I a partir del diagrama VX para el sistema CO_2-CH_4 (van den Kerkhof, 1988a). Para la inclusión 2MR-89 se ha calculado además el volumen molar y la composición global del fluido carbónico, tomando una relación volumétrica de 0.6.

	TrCO ₂	ThCO ₂	Líquido		Vapor		Fluido
			XeqCH ₄	V	XeqCH ₄	V	XeqCH ₄
2MR-1	-70.0	-27.6(V)	0.74	56	0.9	225	0.49
2MR-2	-68.7	-45.2(V)	0.68	53	0.89	226	0.51
2MR-3	-73.5	-44.6(V)	0.82	57	0.92	225	0.56
2MR-89	-68.1	-35.6(V)	0.66	51	0.89	226	0.39

← TrCO₂ → ← T amb →

Tabla 6.5. Características de la parte no acuosa de algunas inclusiones tipo I seleccionadas: se recoge la composición y volumen molar de las fases L y V coexistentes a la TrCO₂ (calculadas en las Figs. 4.21. y 4.22.), junto con la composición global del fluido homogéneo a temperatura ambiente, obtenido mediante espectroscopía Raman. T en °C, V en cm³/mol.

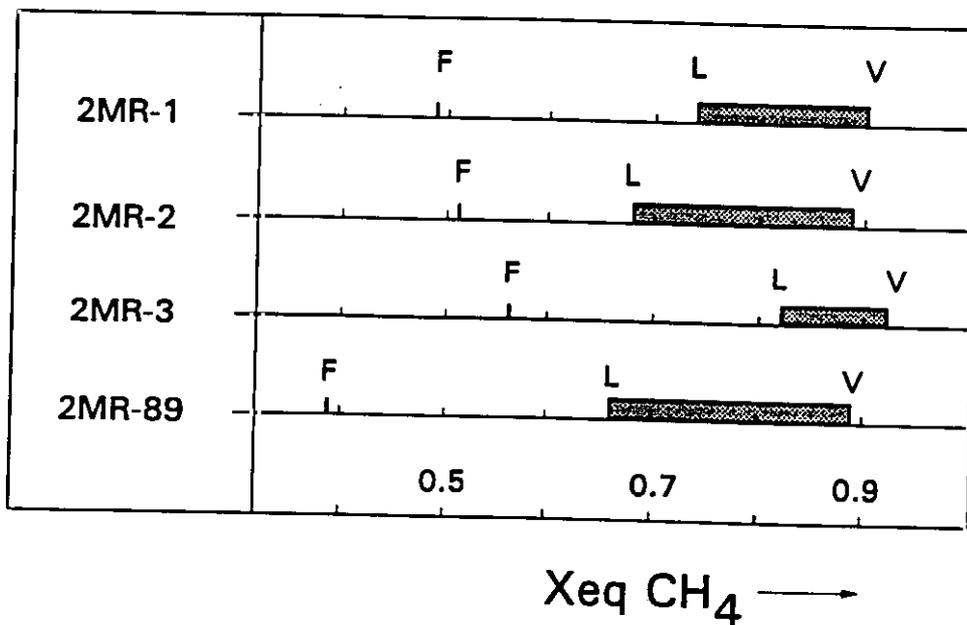


Fig. 6.12. Representación gráfica de la composición de las fases L y V (fluido no acuoso) a la TrCO₂ (obtenida a partir del diagrama PT del sistema CO₂-CH₄) y de la composición global de la parte no acuosa a temperatura ambiente (datos de microsonda Raman). Si la composición de la burbuja no se modifica por la formación del clatrato, su proyección caería dentro del intervalo marcado por la composición de L y V a la TrCO₂. Esto no es así, lo que indica que existe una distribución selectiva de los componentes volátiles entre la burbuja y el clatrato.

Por lo que se refiere a la homogenización del CO_2 , la transición $L+V \rightarrow V$ observada en las inclusiones también tiene lugar en presencia de clatrato, lo que impide que la $T_h\text{CO}_2$ se pueda interpretar cuantitativamente en términos de volumen molar. Es difícil evaluar la influencia del hidrato en esta medida, ya que su formación modifica las dos variables de las que depende la T_h (i.e., composición y volumen molar del fluido). No obstante, el enriquecimiento en CH_4 de las dos fases L y V residuales hace suponer que en principio la $T_h\text{CO}_2$ se podría desplazar hacia valores más bajos, al igual que sucede con la $T_f\text{CO}_2$, en una proporción difícil de cuantificar. Esto hace imposible determinar el volumen molar del fluido aunque éste debe ser mayor de $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$ si se supone que la homogenización, que tiene lugar en V, sería también así aún cuando no se formara un clatrato en estas inclusiones. Además, se observa que la homogenización del CO_2 (s.l.) tiene lugar en un rango de temperaturas que abarca desde -45°C a -18°C (Fig. 6.2.). La amplitud de este intervalo implicaría una considerable variación en el volumen molar dentro de esta población de inclusiones. Sin embargo, esta dispersión de los datos puede estar provocada en gran medida por la formación del hidrato, por lo que el intervalo de volumen molar deber ser en realidad bastante más restringido de lo que se refleja en la distribución de frecuencias de $T_h\text{CO}_2$.

Por último, conviene evaluar un aspecto importante en la interpretación realizada. Como se indicó en un principio, para abordar el estudio de inclusiones complejas Ramboz et al. (1985) proponen considerar $X_{\text{eqCH}_4} = X\text{CH}_4 + X\text{N}_2$ y lo aplican a inclusiones con $X\text{N}_2 \leq 0.05$, obteniendo resultados satisfactorios. En el presente trabajo, se ha utilizado la misma aproximación, si bien referida a inclusiones con un contenido en N_2 ligeramente mayor, situado entre 0.09 y 0.15. Esto plantea una incertidumbre en cuanto a la validez de considerar la totalidad del N_2 como CH_4 a la hora de interpretar los resultados y, en este caso, el "exceso" de N_2 se sumaría al efecto ejercido por la presencia de clatrato, contribuyendo a la disminución de las temperaturas de fusión y homogenización del CO_2 .

En cuanto a la parte acuosa de estas inclusiones, de nuevo la presencia de hidratos de composición compleja no permite la obtención de datos de salinidad a partir de la temperatura de fusión del hielo o de la temperatura de fusión del clatrato. En consecuencia, tampoco es posible derivar el volumen molar de esta fracción acuosa.

Por último, dada la complejidad de las inclusiones tipo I y con los datos experimentales de que se dispone hasta el momento, no es posible interpretar los datos aportados por el estudio microtermométrico en términos de composición global de la inclusión y su volumen molar, ya que no se ha podido determinar con precisión el volumen molar de los subsistemas que las componen.

6.3.2. Inclusiones tipo II

Son inclusiones acuoso-carbónicas complejas en las que la parte gaseosa está constituida mayoritariamente por CO₂ y N₂, con fracciones molares de CH₄ generalmente por debajo de 0.2 (Tabla 6.2.). Por lo tanto, la composición no acuosa de estas inclusiones se puede aproximar al sistema CO₂-N₂.

Por lo que se refiere a su comportamiento microtermométrico a baja temperatura, no se observan procesos de heterogenización ($F \rightarrow L + V$) o nucleación de CO₂ sólido en la parte volátil durante los ciclos de enfriamiento. Esto impide que se pueda realizar un cálculo del volumen molar ya que no se disponen de datos de $T_f\text{CO}_2$ y, fundamentalmente, de $T_h\text{CO}_2$. No obstante, existe la posibilidad de realizar una estimación de este parámetro (Anexo IX) en base a observaciones indirectas que se detallarán más adelante.

En cuanto a la parte acuosa de las inclusiones, los datos microtermométricos recogidos están afectados por la formación de un hidrato de gas a baja temperatura, por lo que indican unos valores de salinidad sobreestimados. Este clatrato podría corresponder, en principio, a un hidrato rico en CO₂ por dos razones: A) No se forma CO₂ sólido durante el enfriamiento, por lo que cabe suponer que éste se ha concentrado previamente en el clatrato; y B) Las temperaturas de fusión del clatrato registradas, entre +7.6°C y +8.2°C, entran dentro del intervalo de temperaturas típicas de fusión de un hidrato de CO₂ en presencia de sales. Este último aspecto se puede comprobar fácilmente comparando los valores de salinidad obtenidos a partir de la T_f hielo y de la $T_f\text{Cl}$ para una misma inclusión: si el clatrato es de CO₂ puro y el cálculo de la salinidad

en función de su temperatura de fusión es correcto, los valores obtenidos en este caso deberían ser **menores** que los resultados sobreestimados que se derivan de la T_f hielo. Por ejemplo, para una inclusión tipo II representativa (MR-138) se obtienen los siguientes resultados:

T_f hielo = -2.9°C	Salinidad = 4.8% eq. NaCl (Potter et al., 1978)
T_f Cl = $+7.2^{\circ}\text{C}$	Salinidad = 5.4% eq. NaCl (Bozzo et al., 1973)

Se observa por tanto que no se cumple la condición expuesta anteriormente, sino que por el contrario la salinidad calculada a partir de la T_f Cl es excesivamente alta. Esto implica que el clatrato presente en la inclusión no está constituido únicamente por CO_2 y que hay otros componentes además de las sales que influyen en la T_f Cl registrada. Dadas las fracciones molares de los distintos componentes volátiles en estas inclusiones (Tabla 6.2.), cabría esperar hidratos donde, además del CO_2 , el N_2 estuviera presente en alguna proporción. Sin embargo, la influencia de este último en la T_f Cl no está bien definida y es difícil evaluar su participación en el hidrato.

La salinidad de las inclusiones tipo II, estimada en base a la T_f hielo presenta un valor modal en torno al 6% eq. NaCl y un valor máximo de 9% eq. NaCl (Fig. 6.4.). Esto quiere decir que la concentración real en sales es menor de estos valores y se puede considerar que en general la salinidad de este tipo de inclusiones es de baja a moderada. Por este motivo, el NaCl en solución ha sido ignorado en el cálculo de la composición global de estas inclusiones (Anexo IX).

6.3.3. Inclusiones tipo III

Las inclusiones tipo III aparecen como inclusiones monofásicas a temperatura ambiente y están constituidas por una mezcla de gases que incluyen CH_4 , N_2 y CO_2 . Sin embargo, en estas inclusiones ricas en gas, la presencia de pequeñas cantidades de H_2O en fase líquida (hasta un 10% vol.) puede pasar desapercibida (Kreulen, 1987) ya que se distribuye como una fina película en las paredes de la inclusión y es

ópticamente indistinguible. Por tanto, considerando esta posibilidad se ha determinado la composición global y el volumen molar de estas inclusiones para contenidos de agua variables entre 0 y 10% en volumen.

Para estimar el volumen molar de una inclusión tipo III compuesta por CH₄-N₂-(CO₂) se puede considerar que existen dos subsistemas independientes a baja temperatura constituídos por CO₂ y CH₄-N₂ respectivamente. Esto es posible ya que se asume que a la temperatura de homogenización de estas inclusiones (T < -100°C), todo el CO₂ se encuentra concentrado en la fase sólida y la homogenización entre L y V tiene lugar dentro del sistema binario CH₄-N₂ (van den Kerkhof, 1988). A partir de esta T_h y de la composición de la inclusión se puede calcular en el diagrama TX del sistema CH₄-N₂ (van den Kerkhof, 1988a, b) el volumen molar parcial correspondiente a la parte más volátil de la inclusión (Fig. 6.13.), mientras que el volumen molar del CO₂ sólido es V = 28.2 cm³/mol (Angus et al., 1976). En cuanto al volumen molar total viene dado por la expresión

$$V_t = X_s.V_s + X_v.V_v$$

donde X_s y X_v corresponden a las fracciones molares de la fase sólida (CO₂) y fluida (vapor o líquido de CH₄-N₂) respectivamente, siendo V el volumen molar de las distintas fases. Los resultados obtenidos para algunas inclusiones seleccionadas se recogen en la Tabla 6.6., mientras que en el Anexo VIII se detalla el procedimiento seguido para el cálculo.

Por otra parte, si se asume un cierto contenido en H₂O (menor del 10% en volumen) el proceso de determinación de la composición global y el volumen molar es similar al expuesto anteriormente, ya que se derivan por separado las características de las partes acuosa y no acuosa, para después considerar el conjunto. Los valores de X_t y V_t obtenidos en el apartado anterior para la parte no acuosa, pasan a ser ahora X_v y V_v respectivamente. Por lo que se refiere a la parte acuosa, se asume que la salinidad es muy baja por lo que no se ha tenido en cuenta en los cálculos. La composición global y el volumen molar de estas inclusiones para contenidos de H₂O del 0%, 5%, 7% y 10% en volumen se recogen en la Tabla 6.7. En general se observa que la densidad obtenida es baja, lo cuál es característico de fluidos muy ricos en volátiles como es el caso de las inclusiones tipo III.

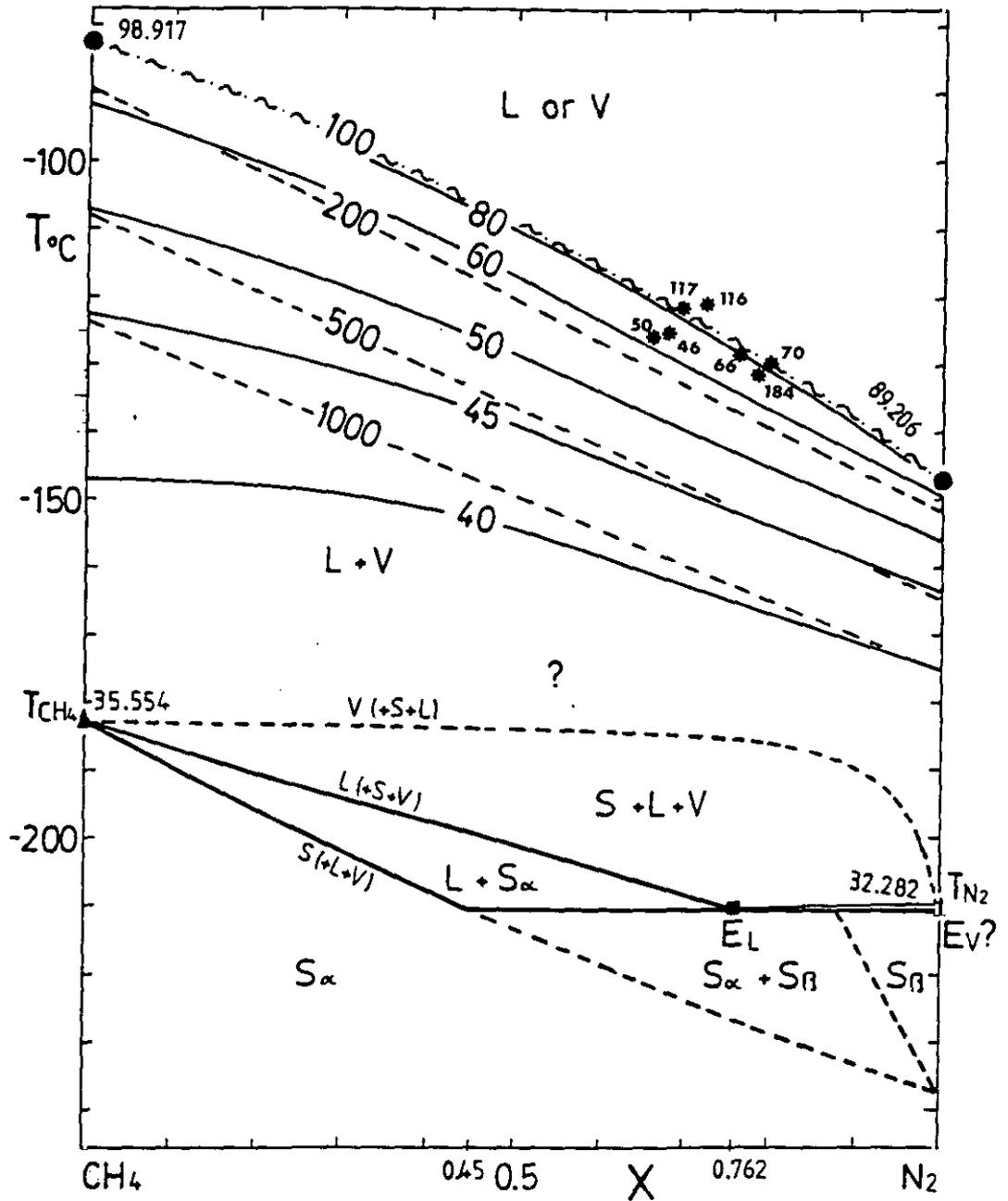


Fig. 6.13. Cálculo del volumen molar parcial de siete inclusiones tipo III a partir de su composición, obtenida por microsonda Raman, y de la T_h $\text{CH}_4\text{-N}_2$. A esta temperatura se considera que todo el CO_2 se encuentra como CO_2 sólido y por tanto la T_h se puede interpretar en el sistema binario $\text{CH}_4\text{-N}_2$.

IF	2MR46	2MR50	2MR116	2MR117	MR66	MR70	MR184
XCO ₂	0.17	0.14	0.21	0.21	0.21	0.195	0.18
XCH ₄	0.26	0.28	0.22	0.23	0.18	0.165	0.18
XN ₂	0.57	0.58	0.57	0.56	0.61	0.64	0.64
Th	-124.8 L	-125.3 L	-120.4 V	-121.1 V	-128.4 V	-129.6 V	-131.1 V
Xv	0.83	0.86	0.79	0.79	0.79	0.805	0.82
Vv	70	66	100	100	105	105	120
Xs	0.17	0.14	0.21	0.21	0.21	0.195	0.18
Vs	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2	28.2
Vt	62.9	60.7	84.9	84.9	88.9	90.0	103.5
dt	0.44	0.44	0.34	0.34	0.33	0.32	0.28

Tabla 6.6. Composición y volumen molar parcial ($X_v = CH_4-N_2$ y $X_s = CO_2$ sólido a la T_h) y total (a temperatura ambiente) de algunas inclusiones tipo III. XCO_2 , XCH_4 y N_2 corresponden a las fracciones molares registradas en el análisis de espectroscopía Raman; los valores de V_v se han obtenido de la figura 6.13. Cálculo según el método de Ramboz et al. 1985. V en cm^3/mol , d en gr/cm^3 .

6.3.4. Inclusiones tipo IV

Las inclusiones tipo IV pertenecen al sistema $H_2O-CH_4-N_2$, sin embargo, la ausencia de datos microtermométricos relativos a la temperatura de homogenización de CH_4-N_2 hace imposible calcular el volumen molar de su fracción volátil.

Respecto a la parte acuosa, su contenido en sales varía entre 2.5 y 9% eq. NaCl. Estos datos han sido determinados a partir de la T_f hielo ya que no se ha observado la formación de hidratos de gas durante el enfriamiento. No obstante, si bien los clatratos están ausentes, la presencia de CH_4 en inclusiones acuosas causa una depresión en la T_f hielo y por tanto un incremento en la salinidad aparente como

IF	2MR46	2MR50	2MR116	2MR117	MR66	MR70	MR184
0% (vol) H₂O							
XCO ₂	0.17	0.14	0.21	0.21	0.21	0.195	0.18
XCH ₄	0.26	0.28	0.22	0.23	0.18	0.165	0.18
XN ₂	0.57	0.58	0.57	0.56	0.61	0.64	0.64
dt	0.44	0.44	0.34	0.34	0.33	0.32	0.28
Vt	62.9	60.7	84.9	84.9	88.9	90.0	103.5
5% (vol) H₂O							
XCO ₂	0.14	0.12	0.17	0.17	0.17	0.15	0.14
XCH ₄	0.22	0.24	0.18	0.18	0.14	0.13	0.14
XN ₂	0.48	0.49	0.45	0.45	0.48	0.51	0.49
XH ₂ O	0.16	0.15	0.20	0.20	0.21	0.21	0.23
dt	0.47	0.47	0.37	0.37	0.36	0.36	0.31
Vt	55.7	54.3	71.5	71.5	74.0	74.9	83.8
7% (vol) H₂O							
XCO ₂	0.13	0.11	0.155	0.155	0.15	0.14	0.30
XCH ₄	0.21	0.225	0.16	0.17	0.13	0.12	0.125
XN ₂	0.45	0.46	0.425	0.415	0.45	0.46	0.125
XH ₂ O	0.21	0.205	0.26	0.26	0.27	0.28	0.45
dt	0.48	0.48	0.39	0.39	0.38	0.37	0.33
Vt	53.5	51.9	67.5	67.5	70.55	69.8	77.85
10% (vol) H₂O							
XCO ₂	0.12	0.10	0.14	0.14	0.14	0.13	0.11
XCH ₄	0.19	0.20	0.15	0.15	0.12	0.11	0.11
XN ₂	0.41	0.42	0.37	0.37	0.39	0.41	0.39
XH ₂ O	0.28	0.27	0.34	0.34	0.35	0.36	0.39
dt	0.50	0.50	0.40	0.40	0.40	0.39	0.35
Vt	50.3	49.2	62.15	62.15	64.1	64.1	70.15

Tabla 6.7. Composición, volumen molar y densidad globales para algunas inclusiones tipo III, considerando contenidos de H₂O del 0%, 5%, 7% y 10% (en volumen). El procedimiento de cálculo es el propuesto por Ramboz et al. (1985). V en cm³/mol, d en gr/cm³.

consecuencia del efecto de la P_{CH} , sobre el equilibrio agua-hielo (Hanor, 1980; Roedder, 1984, pg. 249). Sin embargo, este descenso de la temperatura es probablemente mucho menor de $1^{\circ}C$, por lo que el error en la estimación de la salinidad debido a este efecto puede considerarse mínimo (Hanor, 1980). En consecuencia, los valores obtenidos a partir de la T_f hielo en las inclusiones tipo IV deben corresponder a la salinidad real de estas inclusiones. No se han encontrado referencias relativas a la influencia del N_2 en la salinidad derivada a partir de datos microtermométricos.

6.4. Distribución y cronología de las inclusiones

La edad relativa de las diferentes generaciones de inclusiones fluidas, así como su carácter primario o secundario, puede deducirse de su distribución en los dos tipos de venas mineralizadas y más concretamente, en las diferentes generaciones de cuarzo identificadas en este estudio (Fig. 6.14. y 6.15.). Los criterios de origen primario/secundario de las inclusiones se han tomado de Roedder (1976).

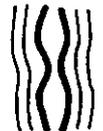
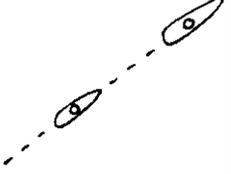
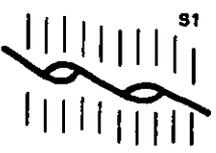
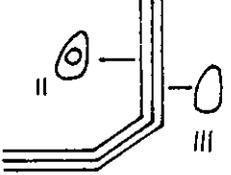
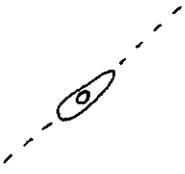
	Tipo I	Tipos II y III	Tipo IV
Venas Vp 	Tempranas 	Secundarias y contemporáneas 	Secundarias 
Venas Vo 	Ausentes	Primarias y contemporáneas 	Secundarias 

Fig. 6.14. Cronología y distribución de los distintos tipos de inclusiones en las venas mineralizadas Vp y Vo.

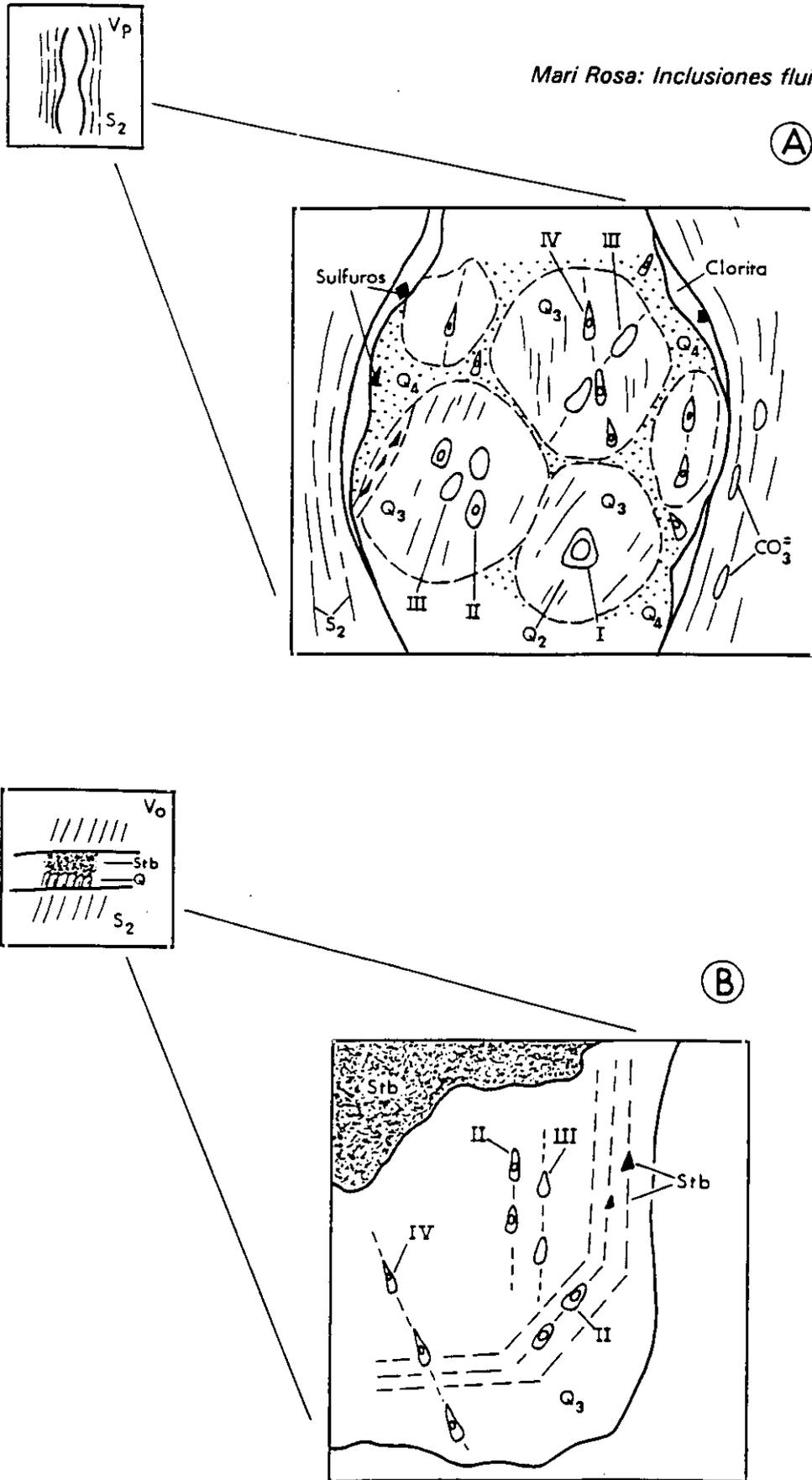


Fig. 6.15. Esquema ilustrativo de la distribución de los distintos tipos de inclusiones en las venas V_p (A) y V_o (B). Q_2 - Q_4 : Generaciones de cuarzo. I-IV: Tipos de inclusiones. Sin escala.

Las inclusiones más antiguas son las inclusiones tipo I, que sólo están presentes en las venas paralelas a la esquistosidad y por lo tanto preceden a la formación de las venas oblicuas a S_2 (V_0) y al principal evento mineralizador de estibina. Estas inclusiones tipo I aparecen generalmente aisladas en zonas claras de cristales de cuarzo correspondientes a núcleos cuarzo Q_2 de la primera etapa hidrotermal identificada. Se trata de inclusiones tempranas y quizás primarias en este tipo de cuarzo. En la generación de cuarzo Q_1 anterior no ha sido posible identificar este u otro tipo de inclusiones ya que se encuentra afectado por una importante deformación, lo que ha impedido su estudio.

Las inclusiones tipo II son inclusiones primarias en el cuarzo más temprano presente en las venas V_0 de estibina masiva y que corresponde a la generación Q_3 . Este carácter primario se pone de manifiesto en la distribución de las inclusiones tipo II a lo largo de las caras de crecimiento en un cristal de cuarzo subidiomorfo y zonado, perteneciente a esta generación y procedente de una vena V_0 (Fig. 6.16.). Aún más, en estas caras de crecimiento aparecen pequeños granos de estibina, mostrando la existencia de una estrecha relación entre las inclusiones tipo II y la mineralización. La asociación entre inclusiones tipo II y estibina es constante en todo el depósito (Fig. 6.17.). En otras partes de la muestra de cuarzo zonado las inclusiones de tipo II se distribuyen en grupos o más comúnmente en alineaciones subparalelas a las caras del cristal.

Por lo que se refiere a las inclusiones tipo III, en este cristal de cuarzo zonado aparecen tanto en caras de crecimiento como en distribuciones groseras que cruzan a las anteriores (Fig. 6.18.). Dentro de la misma muestra, estas inclusiones se encuentran además en alineaciones subparalelas y adyacentes a las de inclusiones tipo II, teniendo el conjunto la misma orientación que las caras del cristal (Fig. 6.18. y 6.19.a.) e incluso dentro de una misma alineación (Fig. 6.19.b.). Esto implica que las inclusiones tipo III han sido atrapadas durante el crecimiento cristalino **al mismo tiempo** que las inclusiones tipo II y por tanto son contemporáneas. Según Roedder (1976) esta distribución puede ser indicativa de la existencia de un fluido heterogéneo en el momento de su atrapamiento. De hecho, las inclusiones tipo II y tipo III son muy

abundantes y suelen aparecer asociadas en todas las muestras estudiadas procedentes tanto de venas Vp como Vo, si bien se ha observado que mientras que las inclusiones tipo II es común encontrarlas en grupos (especialmente en venas Vo), las inclusiones tipo III se disponen preferentemente según alineaciones o planos. También se observan ocasionalmente algunas inclusiones tipo III con una cierta proporción de agua, y que se encuentran en zonas con gran densidad de inclusiones de los tipos II y III (Fig. 6.19.c.).

En las venas paralelas a S₂, las inclusiones II y III aparecen tanto en grupos como en alineaciones en los granos de cuarzo Q₃. Estas inclusiones representan por tanto el segundo episodio hidrotermal en las venas abudinadas Vp y se pueden considerar como inclusiones secundarias con respecto al cuarzo Q₂. Aunque con menor frecuencia, también quedan como inclusiones relictas en núcleos aislados dentro del cuarzo microcristalino Q₄, que recristaliza a su vez a las generaciones de cuarzo anteriores, entre las que el cuarzo Q₃ es el más abundante.

Las inclusiones tipo IV aparecen asociadas a este último cuarzo (Q₄), aunque lo más común es encontrarlas como inclusiones secundarias rellenando fracturas en las generaciones de cuarzo previas en ambos tipos de venas. Son las inclusiones más tardías de todos los tipos descritos.

La composición de los distintos tipos de inclusiones apoyan la sucesión cronológica propuesta ya que se observa un progresivo enriquecimiento en N₂ en la fase vapor de las inclusiones desde el tipo I al tipo IV, siguiendo la misma sucesión (Fig. 6.20.). Además, para las inclusiones tipo I, II y IV, el descenso en su TH y en el grado de relleno sugiere también un atrapamiento en este orden relativo.

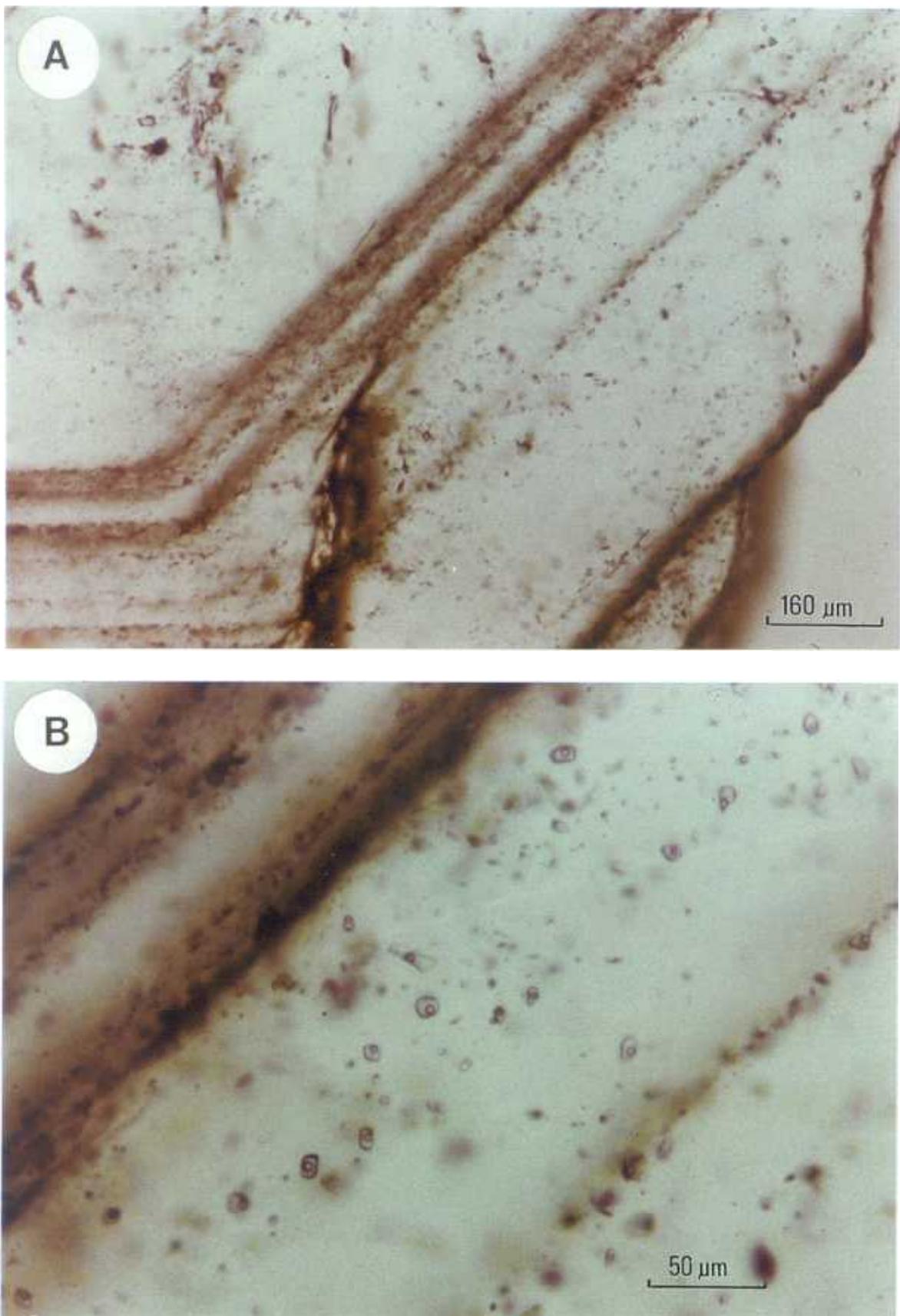


Fig. 6.16. A) Cuarzo con caras de crecimiento procedente de una vena V_0 con estibina. B) Detalle de la anterior. La distribución de inclusiones tipo II a lo largo de estas caras es indicativa de que se han formado al mismo tiempo que el cuarzo y por tanto son primarias.

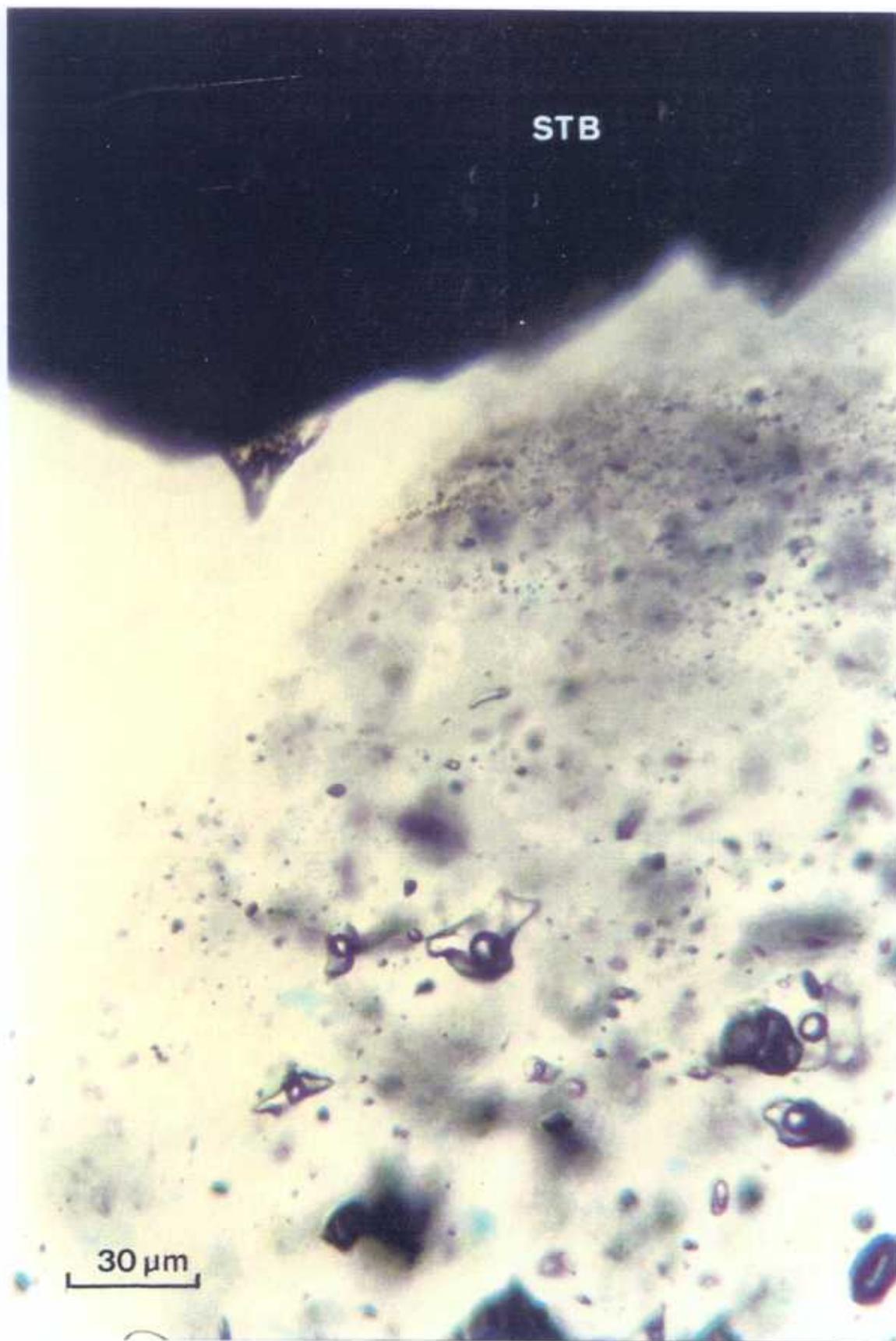


Fig. 6.17. *Inclusiones fluidas tipo II, próximas a un cristal de estibina en una vena Vo.*

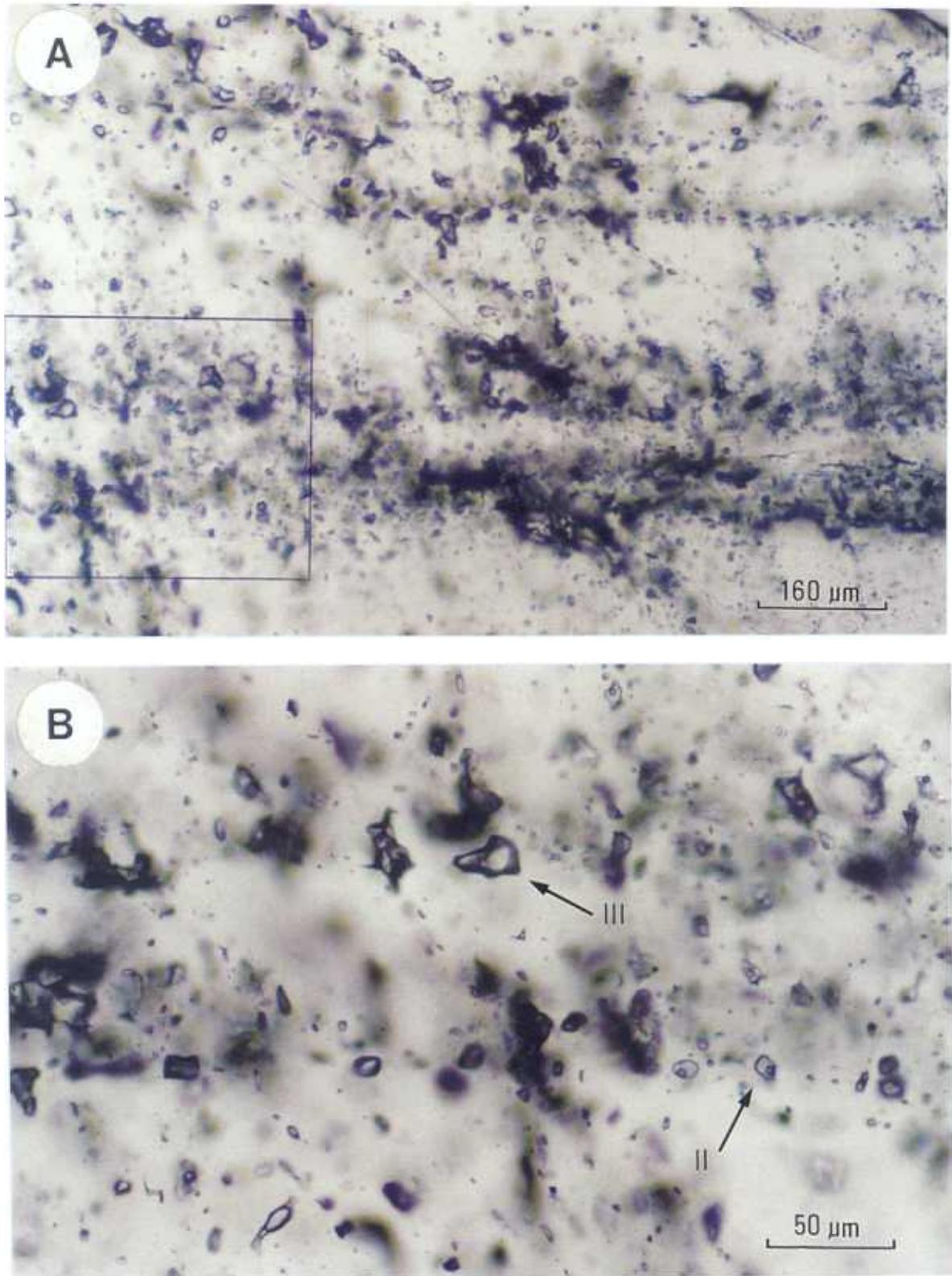


Fig. 6.18. A) Cuarzo con caras de crecimiento en una vena de estibina masiva. B) Detalle de la fotografía anterior, en la que se observan inclusiones de tipo II y de tipo III a lo largo de las caras de crecimiento del cuarzo.

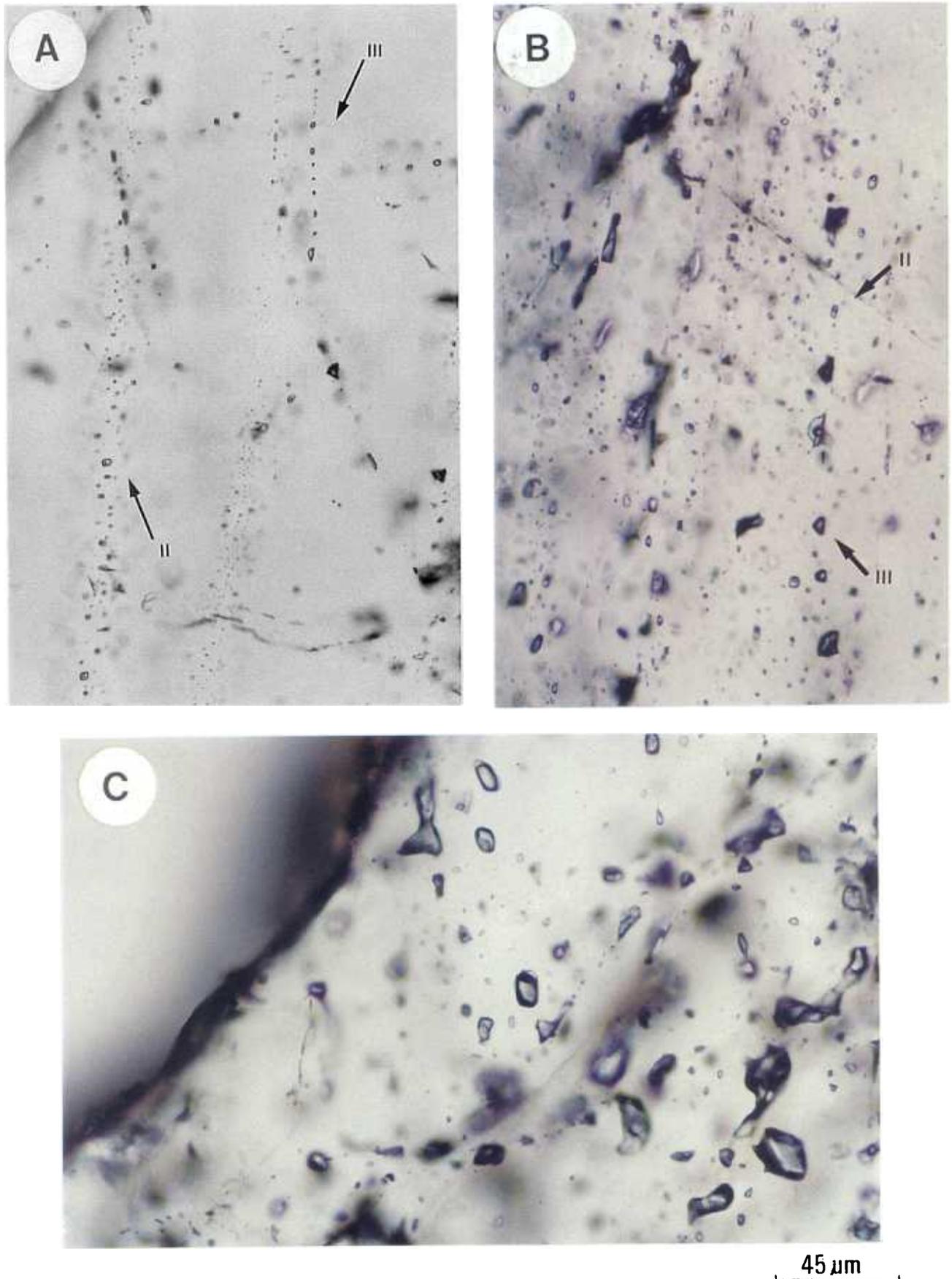


Fig. 6.19. Muestra de cuarzo con caras de crecimiento en una vena de estibina. Las inclusiones tipo II y tipo III se distribuyen en alineaciones subparalelas (A) o dentro de la misma alineación (B), siguiendo la orientación de las caras del cristal. C) Inclusiones tipo III con una pequeña proporción de agua.

6.5. Evolución del fluido

La composición de la parte no acuosa en los distintos tipos de inclusiones estudiadas se caracteriza siempre por proporciones variables de CO₂, CH₄ y N₂ (excepto el tipo IV, sin CO₂). Su proyección en el diagrama ternario correspondiente a este sistema (Fig. 6.20.) pone de manifiesto una tendencia evolutiva que es consistente con la cronología relativa establecida previamente para estas inclusiones. Así, los gases evolucionan hacia mezclas progresivamente más ricas en N₂ desde las inclusiones más tempranas (tipo I) hasta las inclusiones más tardías (tipo IV). Considerando la composición global de las inclusiones fluidas se produce además y en el mismo sentido una disminución en la temperatura de homogenización total, T_H, de las inclusiones acuosas (I, II y IV), al tiempo que se registra en ellas un incremento del contenido en H₂O.

Por lo tanto, durante la evolución del sistema hidrotermal el enfriamiento gradual del fluido va acompañado por un enriquecimiento en nitrógeno en su fracción volátil y un aumento de agua en aquellas inclusiones que presentan una fase líquida visible a temperatura ambiente.

6.5.1. Discusión

Las características de las inclusiones tipo III, con una fracción acuosa de escasa entidad (< 10% en volumen), pueden cuestionar si este grupo pertenece efectivamente a la misma línea evolutiva que las demás inclusiones ricas en H₂O (I, II y III) o por el contrario, corresponden a un fluido externo introducido en el sistema o a la decrepitación de inclusiones de otro tipo. En este sentido, cabe señalar que las inclusiones tipo III forman un grupo de características bien definidas y con composición y densidad muy constantes, por lo que cabe descartar la posibilidad de que sean el resultado de decrepitación. Por otra parte, las observaciones texturales microscópicas apoyan la idea de que las inclusiones tipo II y III son contemporáneas (apartado 6.4.) y la coexistencia de estos fluidos de características físicas contrastadas, especialmente

	Venas Vp	Venas Vo
Tipo I	■	Ausentes
Tipo II	●	○
Tipo III	▲	△
Tipo IV	Sin datos	*

TIEMPO
↓

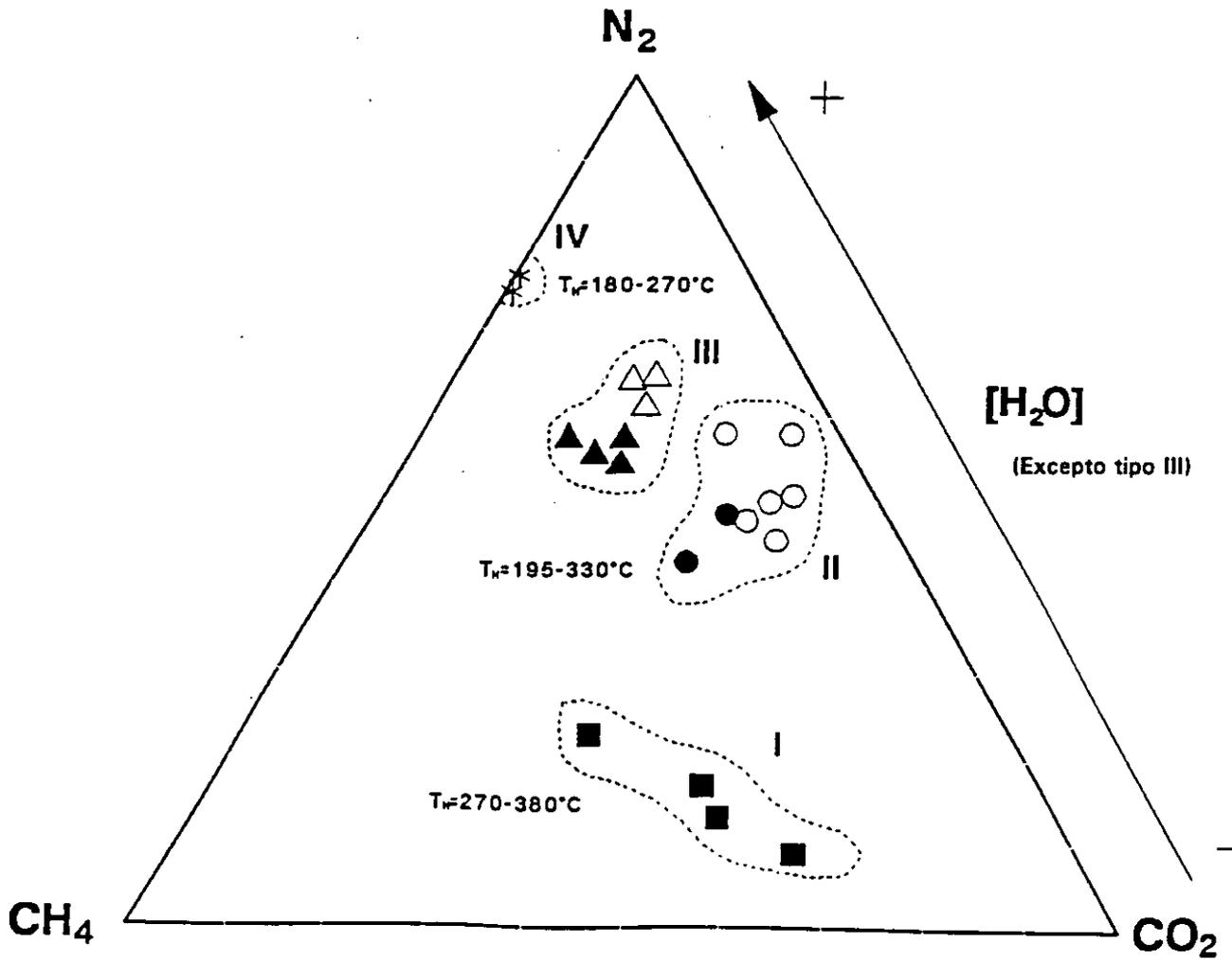


Fig. 6.20. Composición (fracción molar) de la parte no acuosa de los distintos tipos de inclusiones en el sistema ternario $CO_2-CH_4-N_2$.

en lo que se refiere a densidad, sugiere la existencia de un fenómeno de inmiscibilidad durante el atrapamiento. Si esto es así, las condiciones de temperatura y presión de homogenización de estas inclusiones representarán las condiciones PT reales de atrapamiento.

La inmiscibilidad de dos fases de composición dada viene definida por su coexistencia en equilibrio a lo largo de la superficie de solvus del sistema composicional considerado (Pichavant et al., 1982; Touret, 1987). Las inclusiones atrapadas durante este proceso deben cumplir por tanto una serie de condiciones bien definidas que ya han sido expuestas en el capítulo 3 y que se refieren fundamentalmente a tres aspectos:

- Coexistencia de dos tipos de inclusiones, ricas en vapor y ricas en líquido, respectivamente.
- Las TH y PH son las mismas para ambos grupos; la homogenización tiene lugar en V y en L, respectivamente.
- Los dos fluidos se ajustan al diagrama PTXV del sistema considerado.

Las inclusiones tipo II y III pueden representar respectivamente la fracción rica en líquido y la fracción rica en vapor desmezcladas a partir de un fluido previamente homogéneo. Ambos tipos de inclusiones están bien representadas en las venas de cuarzo mineralizadas y suelen aparecer asociadas en las mismas regiones de una muestra, observándose incluso su coexistencia en caras de crecimiento del cuarzo (Fig. 6.18. y 6.19. a y b). No obstante, en ocasiones también se distribuyen en dominios separados, encontrándose inclusiones tipo II en grupos mientras que las inclusiones tipo III forman alineaciones. En principio, esta diferente disposición podría interpretarse como una objeción a la contemporaneidad de ambos grupos. Sin embargo, es consistente con el atrapamiento de dos poblaciones de inclusiones durante un proceso de ebullición ya que éste provoca una súbita expansión de parte del fluido (en este caso, el fluido tipo III) con una disminución en su densidad, que viene acompañado por una intensa fracturación de la roca (Touret, 1987). Por lo tanto, las inclusiones ricas

en vapor se distribuyen en alineaciones reflejando la gran expansión de su volumen molar, y las inclusiones ricas en líquido, menos móviles, permanecen en grupos. También se han observado algunas inclusiones tipo III con un cierto porcentaje de H₂O (hasta 20-30% en volumen) que deben representar inclusiones que han atrapado parte de las dos fases inmiscibles.

Por lo que se refiere a las temperaturas de homogenización, las inclusiones tipo II homogenizan en líquido entre 190° y 300°C, y muestran decrepitación antes de homogenizar entre 230°C y 310°C. Sin embargo, las inclusiones tipo III no presentan una fase acuosa visible por lo que no se pueden obtener datos de TH de esta población. Por lo tanto, no es posible establecer si estas inclusiones homogenizan en el mismo rango de temperaturas que las tipo II, cumpliendo una de las condiciones de la ebullición. En cuanto a aquellas inclusiones tipo III con proporciones de H₂O de hasta 20-30%, sus temperaturas de homogenización son algo mayores que las establecidas para las inclusiones tipo II. De acuerdo con Touret (1987), en este tipo de inclusiones que han atrapado parte de las dos fases inmiscibles, la temperatura de homogenización es mayor que su temperatura de atrapamiento y por tanto superior a la de las inclusiones ricas en líquido características (tipo II).

En cuanto a las condiciones de presión y temperatura de atrapamiento, en un proceso de inmiscibilidad están fijadas y corresponden a las condiciones PT de homogenización. En las inclusiones tipo II, la decrepitación previa a su homogenización total determina una presión de 0.9 - 1 Kb (Leroy, 1979). Aunque esta decrepitación impide obtener un máximo bien definido de TH en el histograma correspondiente, la temperatura de atrapamiento puede ser estimada en torno a 275°-300°C. Cabe señalar que dado que la decrepitación tiene lugar antes de que se alcance la homogenización total, la TH de estas inclusiones debe ser ligeramente superior a su T_D. Por otra parte, las isocoras calculadas para algunas inclusiones representativas de tipo III asumiendo un contenido en H₂O del 7% en volumen (ver Anexo X) dan presiones entre 850 y 950 bares para el intervalo de temperaturas 275°-300°C. Estos resultados son consistentes con las condiciones de presión y temperatura de homogenización determinadas para las inclusiones tipo II.

Una cuestión importante en la interpretación de las inclusiones estudiadas es establecer si la desmezcla de un fluido homogéneo puede dar lugar a un fluido tipo III con menos del 10% en volumen de agua coexistiendo en equilibrio con el fluido II a las condiciones de presión, temperatura y composición determinadas hasta ahora. En otras palabras, si las inclusiones tipo II y III son el resultado de una ebullición entonces deben ajustarse al diagrama de inmiscibilidad del sistema considerado. En este sentido cabe señalar que no existen datos experimentales disponibles sobre la superficie solvus del sistema complejo $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{NaCl}$ al que pertenecen estas inclusiones. No obstante, se puede hacer una cierta aproximación a partir de los sistemas binarios $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ (Welch, 1973) y $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2$ (Japas y Franck, 1985) que son, entre los sistemas experimentales disponibles, aquellos que más se aproximan a la composición de interés. En la proyección PX de la región de dos fases (Fig. 6.21. a y b) se ha marcado el sector correspondiente a una presión entre 1 Kb sobre las isotermas de 300°C , obteniéndose en cada diagrama dos composiciones (puntos A y B) que corresponden respectivamente a 75-80% moles y 5% moles de CH_4 (Fig. 6.21a) y proporciones similares de N_2 (Fig. 6.21.b). La composición global estimada para las inclusiones tipo III (considerando un contenido en agua menor del 10%, Tabla 6.7.) y para las inclusiones tipo II (aproximando su densidad de volátiles a la media de las inclusiones tipo III con las que coexisten, Anexo IX) están de acuerdo con estos valores.

Como conclusión, y a pesar de las diversas aproximaciones necesarias para la interpretación de los datos, se puede afirmar que existen buenas evidencias de que los fluidos II y III son las fracciones inmiscibles (L y V respectivamente) de un fluido previamente homogéneo. En este proceso de desmezcla, los componentes más volátiles se concentran fundamentalmente en la fase rica en vapor por lo que las inclusiones tipo III son más ricas en N_2 y CH_4 que las tipo II, las cuales concentran preferentemente H_2O , mayor proporción de CO_2 y sales. Las condiciones más probables en las que tuvo lugar la ebullición corresponden a 300°C y 0.9-1 Kb.

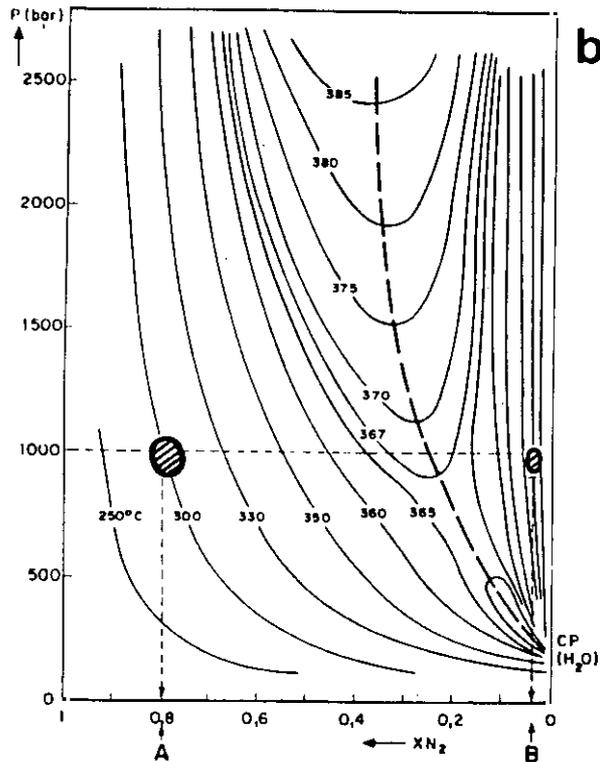
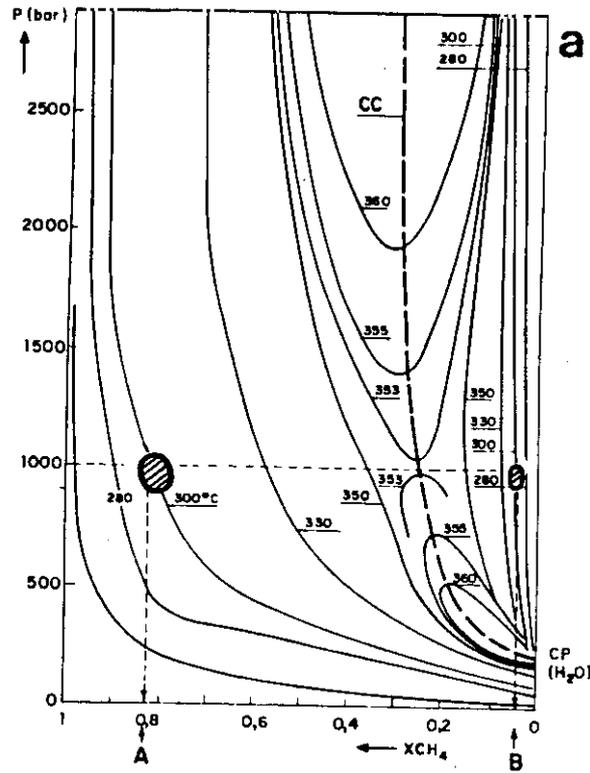


Fig. 6.21. Diagramas PTX para los sistemas A) H_2O-CH_4 (Welch, 1973) y B) H_2O-N_2 (Japas y Franck, 1985). CP: Punto crítico del agua. Puntos A y B: Composiciones dadas por la intersección entre las isobaras de 0.9-1 Kb y las isotermas de 300°C. Estos resultados están de acuerdo con la composición de las inclusiones tipo III y tipo II, respectivamente.

6.5.2. Historia evolutiva

La evolución de la fase fluida a lo largo del tiempo puede observarse en la Fig. (6.20.). Todas las generaciones de inclusiones presentes en la mineralización de Mari Rosa pertenecen a una misma línea evolutiva que se desarrolla fundamentalmente en tres etapas, representadas respectivamente por los tipos I, II + III y IV.

La historia hidrotermal del depósito se inicia con la circulación de un fluido acuoso-carbónico (con pequeñas proporciones de nitrógeno) a temperaturas mínimas de 330°C y presiones probablemente superiores a 1 Kb. La salinidad no ha podido ser calculada, aunque se estima que debía ser baja. Durante este episodio se produce la precipitación de arsenopirita (etapa 1: As-Fe) que, al igual que las inclusiones tipo I, sólo se encuentra en las venas Vp y precede a la formación de las venas Vo.

El segundo episodio hidrotermal (etapa 2) se caracteriza por el desarrollo de un proceso de ebullición que tiene lugar a 300°C y 0.9-1 Kb. Este se refleja en la coexistencia de las inclusiones tipo II, ricas en agua, y las inclusiones tipo III, ricas en volátiles, que representan respectivamente la fracción L y V del fluido previamente homogéneo. La composición de este fluido que se desmezcla estaría situada previsiblemente en un punto del diagrama CO₂-CH₄-N₂ situado entre las dos fases inmiscibles II y III (Fig. 6.20.). Esto significa que el fluido habría variado sus proporciones relativas en volátiles desde la etapa previa hasta el momento de la ebullición, enriqueciéndose en nitrógeno. No obstante, de acuerdo con el diagrama ternario, la relación CO₂/CH₄ podría haber permanecido constante en este intervalo, con un valor en torno a 1.4.

El atrapamiento de inclusiones tipo III (ricas en V) implica que la pérdida de vapor del sistema durante la ebullición fué poco importante. Esto podría explicar el hecho de que la concentración de sales en la fracción acuosa asociada (inclusiones tipo II) no alcanzase valores elevados en el proceso (salinidad < 9% eq. NaCl). Por otra parte, el enriquecimiento en nitrógeno en las rocas encajantes de la mineralización debe

estar relacionado con esta etapa en la que la fracción del fluido rica en volátiles generada durante la ebullición habría tendido a escapar del sistema.

No obstante, la principal consecuencia del proceso de ebullición es la precipitación masiva de estibina, que constituye el principal episodio de mineralización del depósito (etapa 2: Sb-(Au)). La inmiscibilidad del fluido se produjo como resultado de caídas bruscas de presión en zonas de dilatación dentro de pequeños cabalgamientos (venas Vo). Durante este proceso, los metales se habrían concentrado selectivamente en la fracción líquida del fluido, alcanzándose una alta sobresaturación en antimonio. Esto provocaría una fuerte desestabilización de los complejos de antimonio y daría lugar a la precipitación rápida y violenta de un gran volumen de estibina. Este mecanismo de precipitación explica el carácter masivo de la mineralización, así como la alta relación volumétrica existente entre estibina y ganga en esta etapa hidrotermal. Además, la estrecha relación entre las inclusiones tipo II y la estibina se pone de manifiesto en la existencia de pequeños granos de este sulfuro en caras de crecimiento de cuarzo donde las inclusiones tipo II son primarias.

Por otra parte, en las venas Vp se observa que las inclusiones tipo II y III son muy abundantes, pero la mineralización de estibina asociada es accesoria. Esto podría explicarse por el hecho de que la caída de presión y la subsecuente ebullición del fluido está asociada a la apertura de las venas Vo, concentrando la mineralización. En las venas Vp, los dos fluidos II y III llegan ya como fases inmiscibles, por lo que no dan lugar a la precipitación de estibina. Excepcionalmente, la mineralización habría sido posible en zonas de venas Vp próximas a la intersección con venas Vo donde se estaba produciendo la ebullición y precipitación mineral durante esta etapa. Por lo que se refiere a la mineralización aurífera, su asociación genética con este episodio de ebullición no está clara ya que las relaciones texturales y temporales con la estibina son inciertas.

Por último, las inclusiones tipo IV, las más ricas en agua, probablemente derivan del fluido tipo II anterior. Estas inclusiones representan una circulación tardía a menores temperaturas (TH entre +190° y +270°C). Este es el estadio final de la evolución hidrotermal con una pérdida total de CO₂ y un máximo enriquecimiento de

nitrógeno en la fase fluida. Este episodio está acompañado por la precipitación minoritaria de sulfuros y sulfosales, junto con carbonatos tanto en las venas mineralizadas como en las rocas encajantes (etapa 3: Fe-Cu-Sb-Pb).

Para finalizar, se puede concluir que en la mineralización de Mari Rosa-Portoviejo las fases fluidas evolucionan a lo largo de tres etapas hidrotermales con un enfriamiento progresivo desde temperaturas del orden de 390°C en la etapa inicial hasta 150°C en la etapa tardía. Este enfriamiento está acompañado por un cambio en la composición del fluido, con enriquecimiento en agua y un aumento relativo de nitrógeno en la fracción volátil. Esto indica que este componente se incorpora al fluido a medida que evoluciona el sistema hidrotermal. Durante la segunda etapa se produce una ebullición del fluido, dando lugar a la precipitación masiva de estibina a 300°C y 0.9-1 Kb. El episodio tardío se caracteriza por la desaparición del CO₂ del fluido, que hasta la etapa anterior había mantenido una relación CO₂/CH₄ probablemente constante en torno a 1.4.

6.6. Comparación con otras mineralizaciones de antimonio del dominio hercínico europeo

Los datos de inclusiones fluidas en yacimientos de antimonio del dominio hercínico europeo se restringen a los yacimientos franceses de los Macizos Central y Armoricano (Tabla 6.8.) y han sido recopilados por Munoz et al. (1992). En estos depósitos se observa un episodio temprano de mineralización, de As-Fe, seguido en la mayoría de los casos por episodios intermedios de sulfuros y/o sulfosales de Pb, Cu y Zn. La precipitación masiva de estibina tiene lugar siempre en el último episodio. Por lo que se refiere a las fases fluidas, el estadio inicial está caracterizado por la circulación de fluidos acuoso-carbónicos de baja salinidad, a temperaturas mínimas de 280°-400°C, no existiendo datos para los estadios intermedios. El episodio final de precipitación de estibina tiene lugar entre 260° y 150°C a partir de fluidos acuosos poco salinos (< 6% eq. NaCl), estimándose unas condiciones máximas de presión de

0,1 Kb y una profundidad de 1000 m (Munoz et al., 1992). Según estos autores, la solución presente en los estadios tardíos podría haberse derivado de los fluidos iniciales por una desgasificación del CO₂ durante su enfriamiento.

	DISTRICT	HOST-ROCKS		VEINS AGE	PARAGENESIS	MICROTHERMOMETRIC DATA	
		Nature	Age			Th (°C)	Composition
M A S S I S A R M O R I C A N A	CAP SICH/ QUINPER S (<100t)	leucgranites gneisses		Stephanian [5]	St1: Fe-As St2: Zn-Pb-Cu St3: Sb [5]		H ₂ O-NaCl (<5%) [5]
	LA LOCETTE (42,000t)	shales & sandstones	Silurian	Late Variscan [16]	St1: Fe-As-(Au) St2: Cu-Zn St3: Sb-(Au) [15]		
	LE SEZNON (500t)	shales & diabase		Late Variscan [4]	St1: Fe-As St2: Fe-Sb St3: Sb [4]		
	ROCHETTEJOUX (16,500t)	epimetamorphic clastics & volcanites	Brioverian	Stephanian/ Autunian [8]	St1: Fe-As-Co St2: Zn-Pb-Cu St3: Sb [8]		
M A S S I S A R M O R I C A N A	BRIOUZE-MASSIAC (39,000t)	gneisses		Late Variscan [9,13]	St1: Fe-As St2: Zn-Fe-Sb St3: Sb [13,3]	St1: 100-400 St3: 200-240	H ₂ O-CO ₂ -NaCl (1-5%) H ₂ O-NaCl (0-3%) [2]
	PONTGLAUD (<2000t)	micaschists	Cambro- ordovician	-299 ±8 MY [7] -297 ±9 MY [7] -313 ±5 MY [9]	St1: Fe-As St2: Zn-Pb-Cu St3: Sb [9]	St1: 280-340 St3: 170-260	H ₂ O-CO ₂ -NaCl (<5%) H ₂ O-NaCl (<5%) [9]
	LINOSSIN (2000t)	gneisses		Late Variscan [13]	St1: Fe-As St2: Sb [13]	St2: 150-200	H ₂ O-NaCl (<5%) [1]
	CEVEDOLES (4000t)	epimetamorphic clastics	Cambro- ordovician	Westphalian [14]	St1: Fe-As St2: Zn St3: Sb [14]		
M A S S I S A R M O R I C A N A	MONTAGNE NOIRE (Bournac:600t)	epimetamorphic clastics & granites	Cambrian	Late Variscan [12] -299 ±12 MY [6]	St1: Fe-As St2: Zn St3: Pb-Cu-Sb St4: Sb [10]	St1: 280-380 St4: 190-240	H ₂ O-CO ₂ -NaCl (6%) H ₂ O-NaCl (6%) [11]

Tabla 6.8. Resumen de datos geológicos, mineralógicos y microtermométricos de los principales depósitos de estibina masiva de los Macizos Central y Armoricano (Francia). En Munoz et al. (1992), a partir de datos de diversos autores.

Capítulo 7

COMPARACION CON OTRA MINERALIZACION DE ANTIMONIO: EL JUNCALON

- 7.1. *Introducción*
- 7.2. *Geología y mineralización*
 - 7.2.1. *Situación geológica*
 - 7.2.2. *Rocas encajantes*
 - 7.2.3. *Características de la mineralización*
 - 7.2.3.1. *Asociación mineral*
 - 7.2.3.2. *Etapas de mineralización*
- 7.3. *Geoquímica de las rocas encajantes*
 - 7.3.1. *Elementos mayores*
 - 7.3.2. *Elementos menores*
 - 7.3.3. *Nitrógeno y carbono orgánico*
 - 7.3.4. *Isótopos de azufre*
- 7.4. *Estudio de inclusiones fluidas*
 - 7.4.1. *Tipos de inclusiones y características microtermométricas*
 - 7.4.2. *Cálculos microtermométricos: salinidad y densidad*
 - 7.4.3. *Historia evolutiva de los fluidos*
 - 7.4.4. *Comparación con las fases fluidas presentes en Mari Rosa*
- 7.5. *Conclusiones*

7.1. Introducción

La mineralización de Mari Rosa estudiada en este trabajo presenta algunas características muy particulares si se compara con otras mineralizaciones de antimonio de los Macizos Central y Armoricano, en la cadena hercínica francesa. La principal diferencia estriba en la composición de los fluidos hidrotermales, con presencia de volátiles, especialmente N_2 , junto con unas condiciones más profundas de emplazamiento en el caso español. Ante este hecho, cabe plantearse si estas características son comunes a otros depósitos de antimonio en el Macizo Hespérico español o si por el contrario la mineralización de Mari Rosa constituye una excepción dentro de este contexto. Por este motivo se decidió estudiar otra mineralización de antimonio que estuviera en un contexto geológico similar al de Mari Rosa, y al mismo

tiempo lo suficientemente alejada en el espacio, a fin de poder comparar los resultados. La mineralización escogida corresponde a El Juncalón y su situación con respecto a Mari Rosa puede verse en la figura 7.1.

La mineralización de El Juncalón se encuentra situada en los Montes de Toledo, en el sector meridional de la Zona Centro Ibérica. Se trata de un filon subvertical, de dirección N115°E, que encaja en los materiales precámbricos del anticlinal hercínico de Valdelacasa (Fig. 7.1.). La paragénesis metálica es muy sencilla y está constituida por estibina, pirita y ocre de Sb, en una ganga de cuarzo. Los afloramientos graníticos son muy escasos, si bien se sabe que existen cuerpos graníticos no aflorantes de cierta importancia en este sector. Esto, junto con la presencia próxima de mineralizaciones de As-W-Sn y de Pb-Zn, hacen pensar que El Juncalón se encuentra en una situación perigranítica similar a la de la mineralización de Mari Rosa. Por otra parte, la principal diferencia estriba en el diferente estilo estructural de los filones en ambos casos, cabalgamientos subhorizontales en Mari Rosa y un filón vertical en El Juncalón.

El conjunto de las características anteriormente expuestas muestran una gran similitud entre ambas mineralizaciones en cuanto a su contexto geológico. Por otra parte, la separación espacial entre ellas es lo suficientemente grande (≈ 200 Km), para que su comparación pueda resultar significativa.

7.2. Geología y mineralización

La mina de El Juncalón se encuentra situada en los Montes de Toledo, a unos 6 Km de Anchuras de los Montes (Ciudad Real) en la Hoja nº 682 del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000. Se accede a ella desde el Km 5 de la carretera que une Anchuras con Sevilleja de la Jara, tomando un camino de dirección NE que lleva a Enjambre y desviándose a unos 2,5 Km por una pista que sale a la izquierda, desde donde se observa la antigua mina de antimonio, hoy abandonada (Fig. 7.2.).

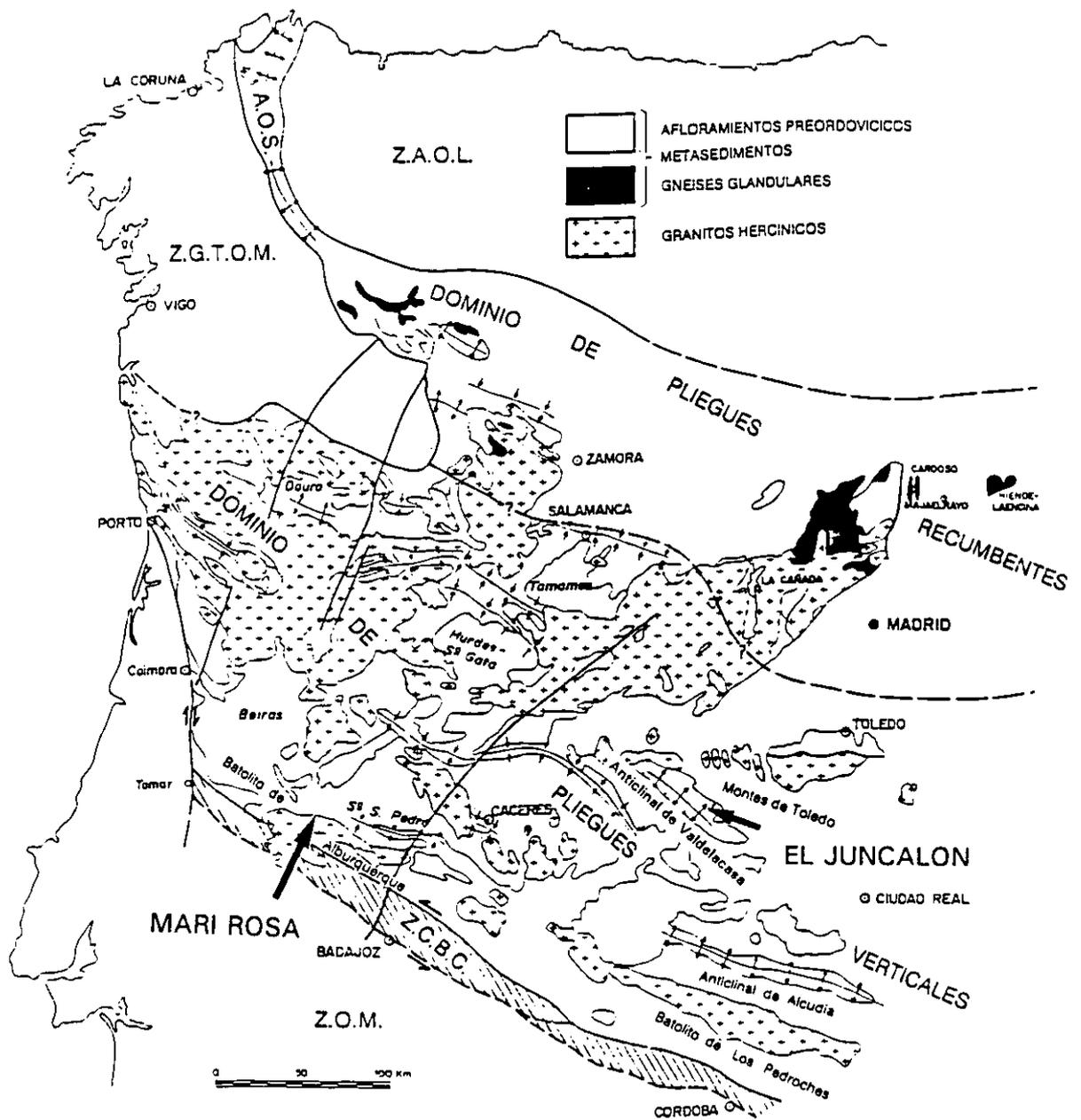


Fig. 7.1. Situación geológica de la mineralización de antimonio de El Juncalón. También se observa su situación relativa a la mineralización de Mari Rosa.

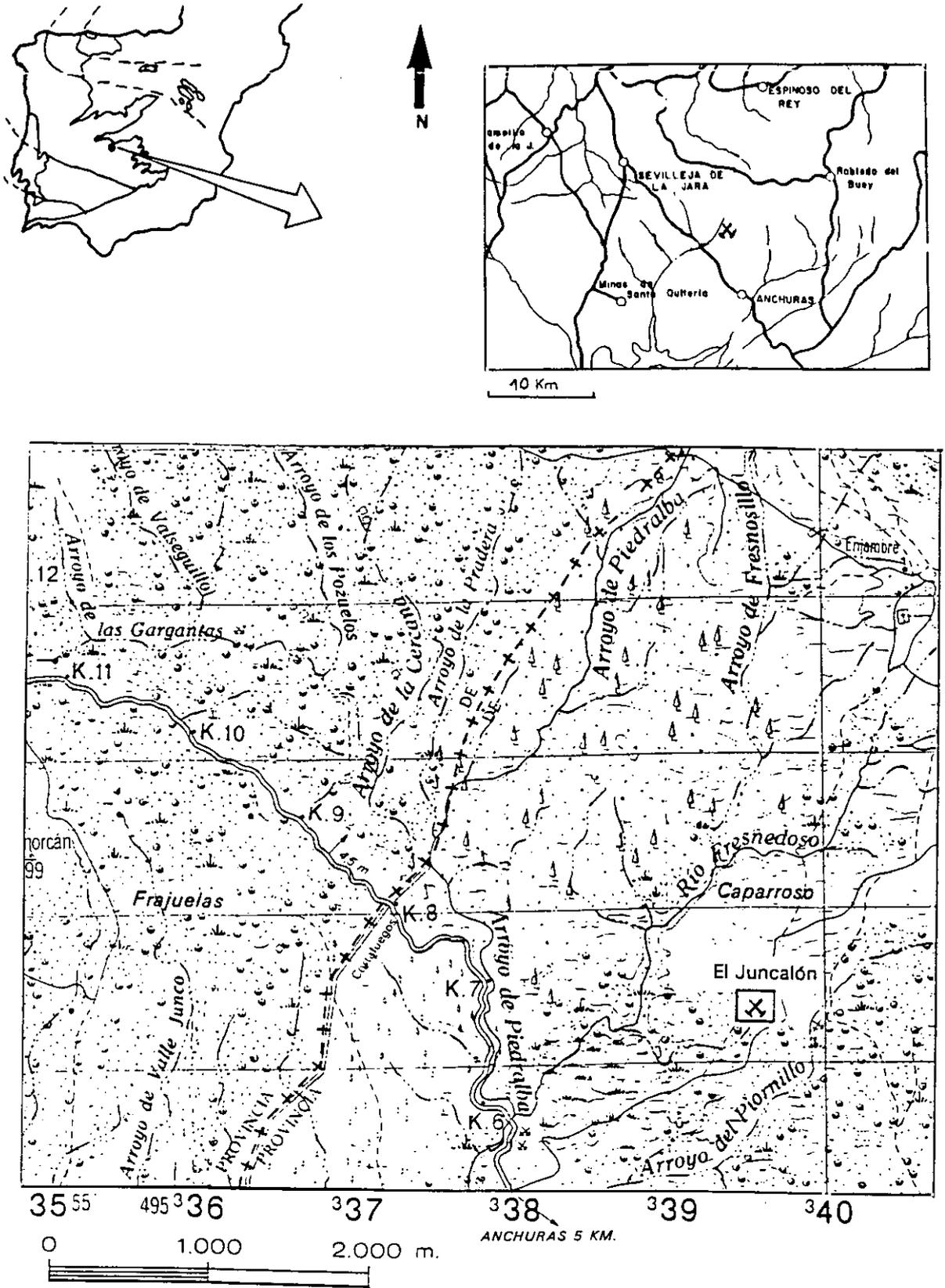


Fig. 7.2. Situación geográfica de la mina El Juncalón (Anchuras de los Montes, Ciudad Real).

Las labores mineras principales de El Juncalón consisten en una pequeña rafa alargada de dirección N120°E, aproximadamente sobre la dirección del filón (Fig. 7.3. y 7.4.a.). Esta rafa tiene unas dimensiones aproximadas de 70 m de largo, entre 2 y 5 m de ancho (según las zonas) y entre 1 y 4 m de profundidad. En el borde S de esta rafa existen dos socavones que probablemente corresponden a la entrada de sendas galerías, innacesibles en la actualidad. En este mismo margen, pero fuera de la rafa, se encuentra un pozo de sección cuadrada y varios m de profundidad. Además, alrededor de estas labores existen varias escombreras de pequeñas dimensiones. Otras labores menores consisten en unas pequeñas calicatas superficiales junto con un pozo amplio de 2 m de profundidad por 2 m de ancho, situados a unos 250 m en dirección W-NW de la mina. Por último, existe otra calicata aproximadamente de dirección N-S, junto con una pequeña escombrera, a unos 800 m de la mina en dirección W-NW, junto al Arroyo Fresnedoso (Fig. 7.4.b.). En la zona existen otras labores mineras pertenecientes al denominado grupo minero Dolores, actualmente inactivo, y que se explotaba por Pb-Zn.

La mineralización de El Juncalón ha sido estudiada previamente por Gumiel (1982, 1983) dentro de su trabajo sobre la metalogenia del antimonio en la Península Ibérica, por Gumiel y Vindel (1982) y por Ortega et al. (1990).

7.2.1. Situación geológica

Desde un punto de vista geológico la zona se encuentra situada en la parte meridional de la Zona Centro Ibérica (Julivert et al., 1974). Su estilo tectónico se debe principalmente a la orogenia Hercínica y está caracterizado, como toda la Zona Centro Ibérica meridional, por la existencia de sinclinatorios apretados y grandes anticlinorios. Estas macroestructuras corresponden en el área de estudio al anticlinal de Valdelacasa-Sevilleja y a los sinclinatorios de Navas de Estena al N y de Guadarranque-Guarija al S y tienen una gran extensión longitudinal, lo que es indicativo del carácter horizontal de las líneas de charnelas (Monteserín y López, 1985). Su dirección general es NW-SE, si bien tanto el Anticlinal de Valdelacasa como el sinclinal de Guadarranque-Guadija se

curvan en su parte meridional, adoptando una orientación WNW-ESE.

La sucesión estrafigráfica está formada en su base por materiales precámbricos y cámbricos (Formación Estomiza y Serie de Valdelacasa), que afloran en el núcleo del anticlinal de Valdelacasa, y en los que se localiza la mineralización de antimonio. Sobre ellos se apoya discordantemente una serie paleozoica de materiales ordovícicos y silúricos, que forma las sierras de Sevilleja y Altamira y en cuya base aparece la Cuarcita Armoricana. Por encima del conjunto anterior se sitúan los recubrimientos terciarios (rañas) y cuaternarios.

En los materiales preordovícicos aflorantes en la zona de estudio se distinguen dos unidades estratigráficas, separadas entre sí por un nivel conglomerático calcáreo discontinuo, perteneciente a la unidad superior (Monteserín y López, 1985; ITGE, 1993):

- La unidad basal corresponde a la Formación Estomiza, constituída por grauvacas y limolitas en alternancias rítmicas, y en la que se reconocen estructuras sedimentarias características de medios turbidífticos (Nozal, 1982). Tiene una edad Vendiese, si bien no se descarta que la parte inferior pueda ser Rifeense Superior (Monteserín y López, 1985). Esta unidad fué adscrita inicialmente a la Serie Ibor-Navalpino; no obstante, en la actualidad se piensa que podría pertenecer a la Serie Domo Extremeño infrayacente (ITGE, 1993). Estos materiales constituyen el encajante de la mineralización de Sb de El Juncalón.

- La unidad superior está formada por la Serie de Valdelacasa, que se dispone en discordancia sobre la anterior. Su base viene marcada por la existencia de un nivel de megabrechas carbonatadas, denominado Nivel de Fuentes (Moreno, 1975). Por encima de éste se distinguen tres unidades litoestratigráficas, que de muro a techo son: Formación Limolitas del Pusa, Formación Areniscas de Azorejo y Formación Calizas de los Navalucillos. Este conjunto abarca desde el Vendiese Superior al Cámbrico Inferior. Corresponde globalmente a una secuencia progresivamente más somera, con facies de plataforma-talud en la base (Fm. Pusa) que pasan a plataforma proximal (Fm. Azorejo) y ambiente mareal y de lagoon (Fm. Navalucillos) hacia el techo (ITGE, 1993).

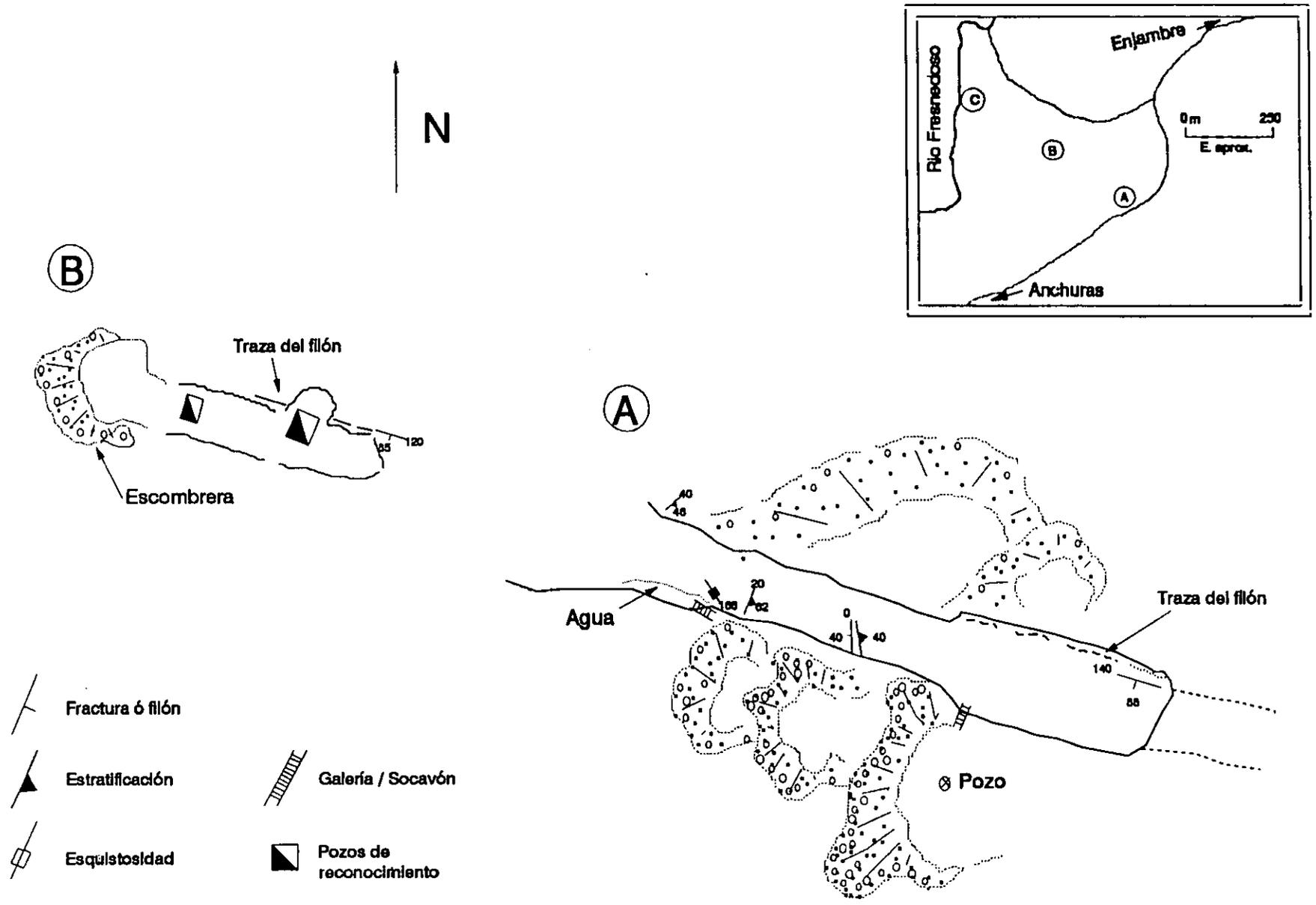


Fig. 7.3. Esquema de labores mineras en la mineralización de El Juncalón: A.- Raza principal; B.- Raza central; C.- Arroyo Fresnedoso.



Fig. 7.4. *Mina El Juncalón. A. Aspecto de la rafa principal, de dirección NW-SE. B. Calicata de dirección N-S junto al arroyo Fresnedoso. La zona de color negro corresponde a la brecha de falla asociada al filón. C. Pliegue asimétrico en metapelitas, correspondiente a la primera fase de deformación hercínica (orientación de la foto N-S).*

Estos materiales preordovícicos han sufrido varias etapas de deformación, la más importante de las cuales corresponde a la orogenia Hercínica. Se reconocen al menos dos fases de deformación prehercínicas, de edad intra-Precámbrica y Cámbrico Medio-Superior, respectivamente, y que se ponen de manifiesto por la existencia de sendas discordancias. La primera se observa entre los materiales de la Formación Estomiza y la Serie Valdelacasa, mientras que la segunda separa los materiales precámbricos y cámbricos de la serie paleozoica suprayacente. No obstante, la deformación principal se desarrolla durante la primera fase hercínica, dando lugar a la estructura en anticlinales y sinclinales observada en la zona. Asociados a estos se desarrollan pliegues menores asimétricos, con vergencia hacia el NE (Fig. 7.4.c.). Durante esta misma fase se desarrolla una esquistosidad de plano axial poco penetrativa, que en el área de la mineralización presenta una orientación general en torno a N140°E, 80 NE. Localmente se han reconocido la existencia de una esquistosidad de crenulación posterior, debida a la segunda fase hercínica, y kink-bands de escala centimétrica, a veces en sistemas conjugados (Monteserín y López, 1985). La fracturación frágil presenta tres direcciones predominantes: NNW-SSE, NE-SW y E-W, siendo la primera de ellas la más desarrollada en la zona.

Las rocas intrusivas del área se reducen a algunos afloramientos de carácter lenticular, alineados en dirección NNW-SSE, y que se localizan en el anticlinal de Valdelacasa. La extensa aureola de metamorfismo de contacto que se observa en los materiales precámbricos circundantes es indicativa de la existencia de masa graníticas importantes a escasa profundidad (Monteserín y López, 1985), lo cuál ha sido confirmado mediante sondeos en diversos puntos de la región (ITGE, 1993; Fig. 7.5.). Los afloramientos observados corresponden a granitos de dos micas con turmalina ligeramente porfídicos, que localmente pasan a granitos moscovíticos. Por otra parte, los sondeos han cortado facies alcalinas en las zonas apicales de cuerpos graníticos no aflorantes. No se tienen dataciones radiométricas de estas rocas, sin embargo podría tratarse de intrusiones tardihercínicas como otros muchos cuerpos graníticos presentes en esta parte meridional de la Zona Centro Ibérica.

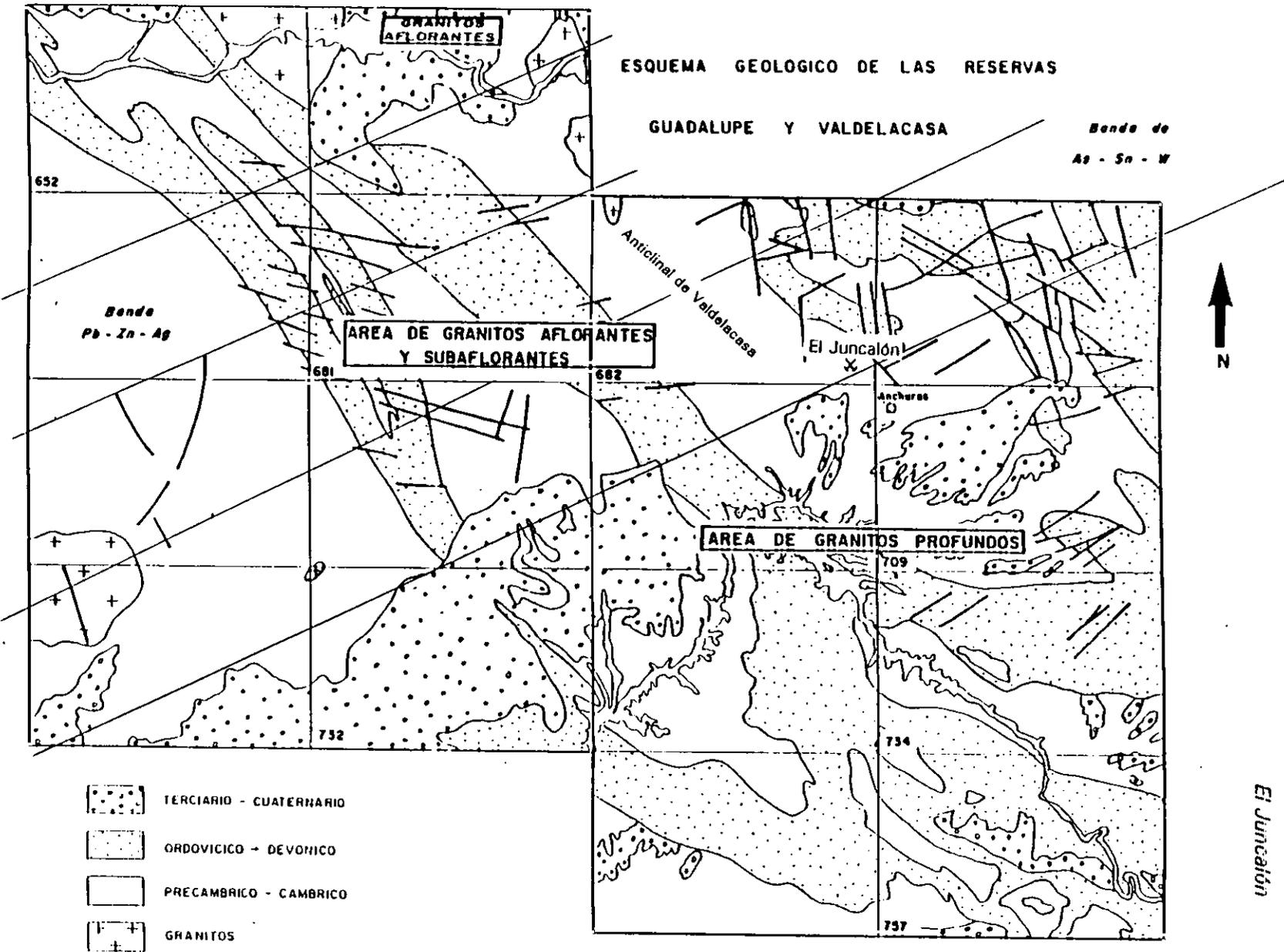


Fig. 7.5. Zonas de granitos aflorantes, subaflorantes y profundos en el sector de Guadalupe-Valdelacasa. También se han marcado las bandas de anomalías geoquímicas de As-Sn-W y Pb-Zn-Ag. Basado en esquemas de ITGE (1993). La cuadrícula corresponde a la división cartográfica a escala 1:50.000. El número de hoja se encuentra indicado en algunos casos.

Por lo que se refiere al metamorfismo, se distingue un metamorfismo regional al que se superpone localmente un metamorfismo de contacto en materiales precámbricos. El metamorfismo regional es de grado bajo a muy bajo y está caracterizado por la aparición de clorita y mica blanca, aunque también se ha citado la presencia de pirofilita y paragonita (Monteserín y López, 1985). En cuanto al metamorfismo de contacto, corresponde a la parte de baja temperatura de la aureola térmica y está caracterizada por la paragénesis mica blanca + biotita + clorita ± andalucita, observándose además la blastesis de cloritoide (Monteserín y López, 1985).

7.2.2. Rocas encajantes

La mineralización de antimonio de El Juncalón está encajada en los materiales precámbricos de la Formación Estomiza, que constituye probablemente la parte superior de la Serie Domo Extremeño que aflora en el área de Valencia de Alcántara. Corresponde por tanto a un nivel estratigráfico superior a los materiales en los que se encuentra la mineralización de Mari Rosa. La Formación Estomiza está constituida aquí por alternancias rítmicas de grauvacas y limolitas en niveles deci-centimétricos y muestra una buena estratificación, con una orientación media en torno a N160E / 65NE. Se reconocen estructuras sedimentarias tales como canalizaciones, deformaciones por carga, *flute cast*, laminación paralela ondulada (Fig. 7.6.a.) y otras estructuras correspondientes a un medio de probables características turbidíticas (Nozal, 1982; Monteserín y López, 1985).

En la zona estudiada se han distinguido dos grupos litológicos, constituidos respectivamente por finas alternancias de pizarras y grauvacas y por niveles de areniscas. En las zonas de filón, estas rocas están intensamente trituradas, formando una brecha de falla, que se describen aparte. La alteración hidrotermal en las proximidades de la mineralización es aparentemente inexistente, al menos en cuanto a transformaciones mineralógicas se refiere, excepto en zonas brechificadas adyacentes al filón, donde se observa un cambio importante en la coloración de la roca.

Pizarras y grauvacas

Estos materiales presentan colores oscuros, verdes o negros y se encuentran formando finas alternancias, a veces de espesor milimétrico, con variaciones en el tamaño de grano y por el porcentaje de granos de cuarzo, aunque en general son muy pelíticos. Se reconoce una laminación paralela, tanto plana como ondulada definida principalmente por la alineación de materia orgánica y leucoxeno. Esta última genera superficies anastomosadas constituidas por agregados sericíticos en los niveles lutíticos y/o por clastos en los tranos grauváquicos. También se han observado localmente laminaciones cruzadas, *convolute bedding* y huellas de carga con inyección de material lutítico en un tramo grauváquico.

Oblicua a la estratificación se reconoce una débil esquistosidad, poco penetrativa, marcada por una cierta orientación de sericitas y de materia orgánica que no se adapta a los clastos ni llega a generar colas de presión. En ocasiones se observa una segunda esquistosidad, aún más difusa que la primera, definida por la orientación de cristales aciculares de moscovita. El metamorfismo, al igual que la deformación, es muy débil o incluso nulo.

Los principales constituyentes de estas rocas son sericita, cuarzo, moscovita, materia orgánica, albita, fragmentos de roca y en menor medida, clorita, rutilo, turmalina, circón, apatito, epidota y pirita.

El cuarzo constituye la mayoría de los clastos en los niveles grauváquicos. Se trata de granos subangulosos o de bordes rectos, generalmente monocristalinos y muy limpios, entre los que en ocasiones se reconocen formas prismáticas y cristales corroídos que podrían corresponder a antiguos fenocristales de origen volcánico. A veces incluyen otros minerales como apatito, circón y moscovita. También se pueden encontrar cuarzos policristalinos con bordes suturados.

Otros clastos presentes en la roca son cristales aciculares (fleclos) de moscovita y fragmentos de roca bordeados por moscovita y compuestos generalmente por cuarzo

policristalino cementado por minerales opacos. Turmalina, circón, apatito y ocasionalmente epidota y clorita aparecen igualmente como minerales detríticos en la fracción más gruesa. La clorita parece pseudomorfizar a un mineral anterior, probablemente biotita y a veces aparece asociada con moscovita en un mismo cristal. También se detectado la presencia de fosfatos, principalmente de Ce (monacita) y de Ce-Nd.

La matriz de las grauvacas, así como los niveles lutíticos, están constituidos fundamentalmente por sericita e illita, junto con cuarzo microcristalino y materia orgánica. Esta última es principalmente materia orgánica amorfa, finamente distribuida por toda la roca, aunque es más común encontrarla asociada con bitumen en agregados pulverulentos y concentrada según planos, generalmente de estratificación. Su reflectividad varía entre 2 y 4%. En estas zonas ricas en materia orgánica es frecuente encontrar grandes cristales de pirita idomorfos, formados autigénicamente a partir de la matriz durante los procesos de diagénesis (Fig. 7.6.b.).

Localmente se ha observado un nivel estratiforme de pirita masiva, de unos 10 cm de potencia, concordante con la secuencia sedimentaria (Fig. 7.6.c.). La pirita es de grano fino, generalmente idiomorfa a subidiomorfa y esta incluida en una matriz de lutitas negras (Fig. 7.6.d.). Dentro del mismo nivel se observan tránsitos laterales a pizarras negras donde la pirita se encuentra cementando la roca. En otras zonas, el origen de este tipo de niveles de sulfuros masivos estratiformes es controvertido. En la literatura se ha discutido su posible origen singenético o epigenético (Craig y Vaughman, 1981). En el primer caso serían sedimentos ricos en sulfuros directamente depositados en condiciones euxínicas, probablemente combinado con exhalaciones volcánicas submarinas que habrían proporcionado los metales. En el caso de un origen epigenético, los sulfuros se habrían formado tras la introducción de soluciones hidrotermales en la serie sedimentaria. En El Juncalón, las texturas observadas no son concluyentes de ninguno de los dos orígenes. Este aspecto se discutirá más adelante en el apartado de isótopos estables.

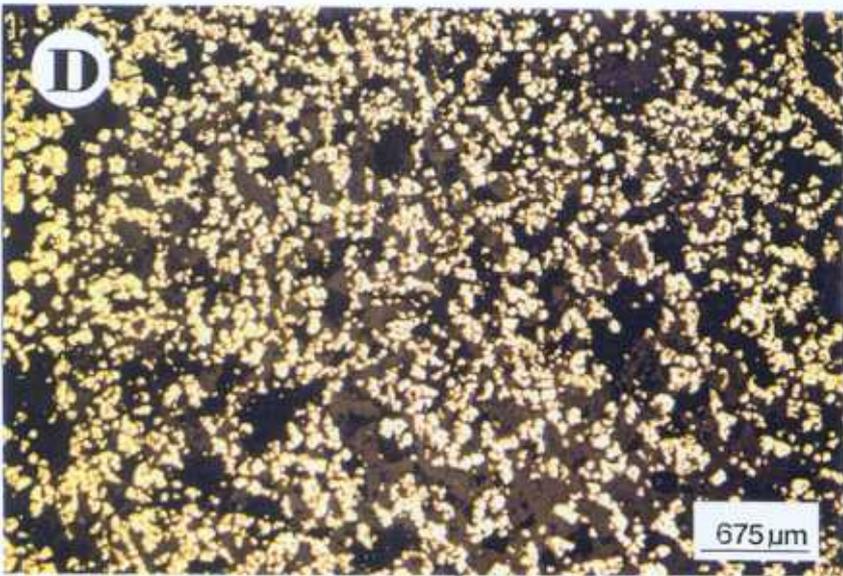
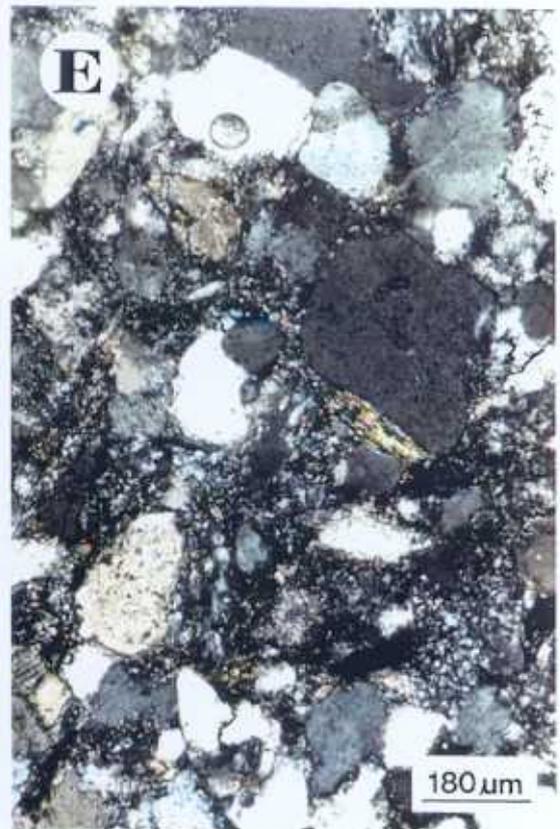
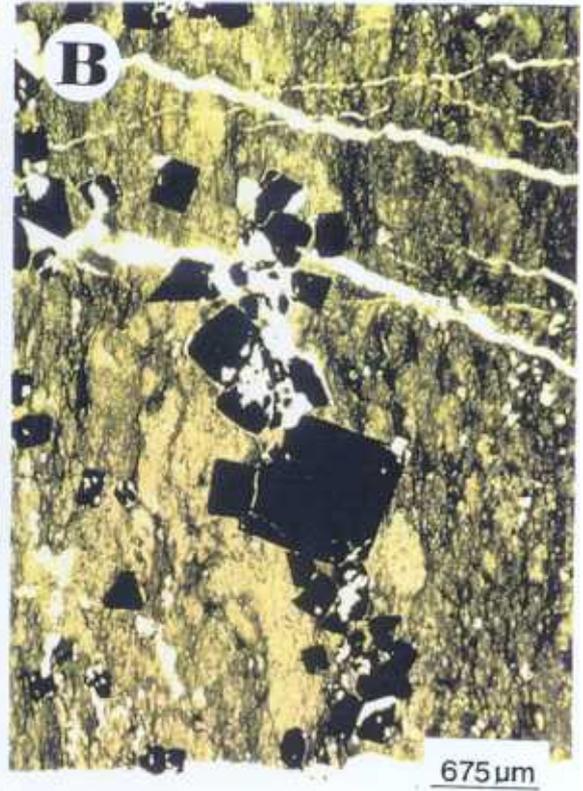


Fig. 7.6. A. Alternancia de grauwacas y pizarras negras encajantes de la mineralización, mostrando laminación paralela y estratificaciones cruzadas a pequeña escala. B. Cristales idiomorfos de pirita en pizarras negras, atravesadas además por venillas de cuarzo. L.T., un polarizador. C. Nivel de pirita masiva, concordante con S₀. D. Aspecto microscópico del anterior, L.R., un polarizador. E. Aspecto microscópico de las areniscas, con cuarzo, plagioclasa y moscovita. L.T., nícoles cruzados.

Areniscas

Son rocas de color gris claro, que se disponen en bancos más potentes que pizarras y grauvacas. Presentan una orientación interna grosera y están constituidas por clastos de cuarzo, plagioclasa, moscovita y clorita, con una matriz detrítica intersticial de grano fino compuesta por sericita-clorita y fragmentos de los minerales anteriores (Fig. 7.6.e.). Como minerales accesorios se encuentran rutilo, turmalina, apatito, pirita, fosfatos y materia orgánica.

El cuarzo es el constituyente principal de la roca. Aparece como granos subangulosos o de bordes rectos, monocristalinos, frecuentemente rodeado por cristallitos tabulares de sericita. También se observan clastos compuestos por un mosaico de cuarzo microcristalino de bordes interpenetrados.

La plagioclasa es alotriomorfa y presenta superficies sucias con gran cantidad de inclusiones. A veces muestran una ligera alteración a sericita.

La moscovita aparece en cristales largos, como flecos. Pueden presentar inclusiones oscuras a lo largo de los planos de exfoliación y a veces están impregnados por óxidos de hierro. Frecuentemente se adaptan a otros clastos apareciendo como monocristales plegados o como agregados de moscovita de bordes difusos, ambos deformados por compactación durante la diagénesis. También sustituyen a algún mineral previo (probablemente feldespato), creciendo de forma perpendicular al borde del mismo.

La clorita aparece como cristales cortos tabulares o más comúnmente como clastos fusiformes, pseudomorfizando biotita y con moscovita en los bordes. También se encuentra clorita de grano fino intercrecida con sericita formando la matriz de la roca. En ocasiones esta matriz se encuentra impregnada por óxidos de hierro.

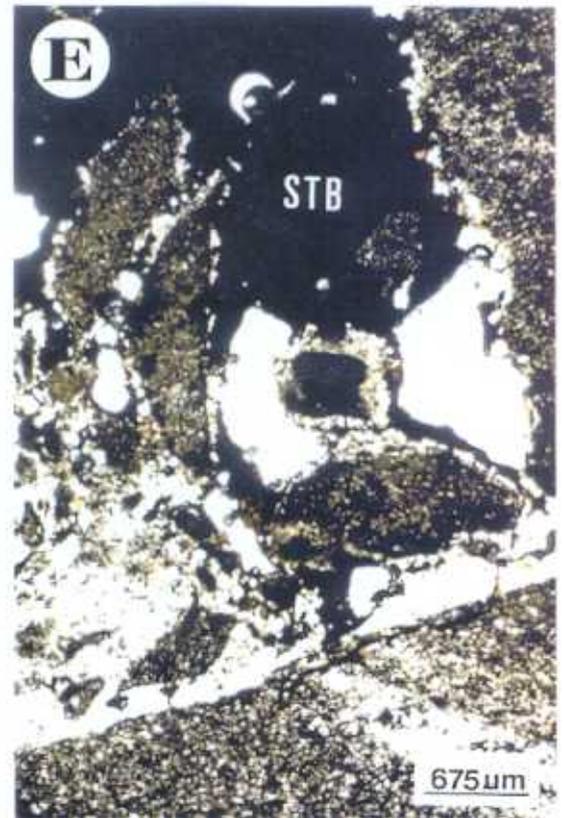
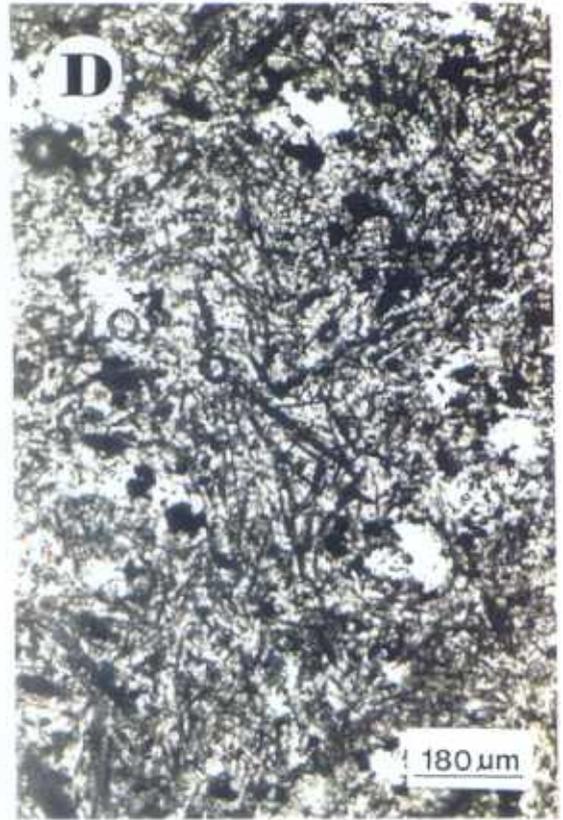
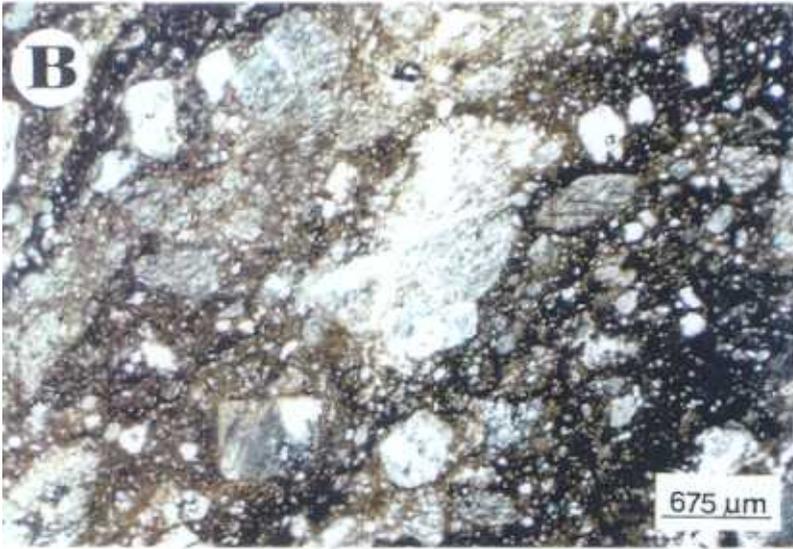
Otros clastos son seudomorfos de antiguos minerales sustituidos por cuarzo + clorita y/o sericita. Entre ellos se reconocen algunas formas cúbicas que

podrían pertenecer a pirita, y otros, totalmente transformados a sericita, que deben corresponder a feldespatos previos.

Las principales diferencias con las grauvacas anteriormente descritas estriba en el porcentaje de matriz pelítica, más escasa en las areniscas, y en la naturaleza de los clastos, con la presencia generalizada en este caso de plagioclasa y clorita. Por otra parte, en los niveles de areniscas la cantidad de materia orgánica y pirita es muy reducida.

Brechas de falla

En las rocas adyacentes al filón se desarrollan zonas de brecha debido al movimiento de desgarre de las fracturas mineralizadas. En los tramos de pizarras y grauvacas, la brecha de falla filoniana es de color negro y tiene una potencia variable, desde algunos centímetros a casi 1 m. Este tipo de brecha puede observarse en la rafa principal de la mina (Fig. 7.7. a.) y en la rafa NW, junto al arroyo Fresnedoso (Fig. 7.4.b.). Está constituida por algunos fragmentos de roca de bordes más o menos difusos y por fragmentos subangulosos de cuarzo, en una abundante matriz microcristalina que forma la mayor parte de la brecha (Fig. 7.7.b.). Los fragmentos de roca corresponden a pizarras negras, con moscovita, cuarzo y clorita como minerales principales, con materia orgánica, pirita, turmalina y circón como accesorios. Los principales minerales secundarios son leucoxeno y azufre nativo, éste último formando eflorescencias, observables en los afloramientos, como consecuencia de la trituración de pirita (Fig. 7.7.c.). La mineralogía anterior también se reconoce a grandes rasgos en la matriz, cuya fracción más fina está formada mayoritariamente por illita. Por lo que se refiere a la naturaleza de la materia orgánica observada, inicialmente se pensó que pudiera tratarse de grafito debido al aspecto macroscópico de esta brecha. No obstante, su estudio microscópico muestra que se trata de materia orgánica amorfa, finamente diseminada, junto con fragmentos de bitumen, con reflectividades entre 2 y 4%, inferiores a la del grafito. En estas brechas también se encuentran algunas fracturillas rellenas por cuarzo y pirita.



Adyacente a la fractura rellena por la brecha negra se desarrolla una zona fuertemente alterada de aspecto brechoide y colores ocres muy claros (Fig. 7.7.a.). Al microscopio, esta roca está constituida fundamentalmente por un agregado de grano fino de cristales aciculares y pseudocúbicos, que han sido totalmente pseudomorfizados, junto con mica blanca, y en la fracción arcilla, illita, clorita rica en hierro y montmorillonita (Fig. 7.7.d.). Los cristales fantasmas de formas cúbicas deben corresponder a antiguas piritas, ahora transformadas, mientras que la naturaleza de los cristales aciculares es más dudosa. No obstante, parece bastante probable que se trate de antiguos cristales de rutilo, dado la proporción de titanio presente en esta roca (apartado 7.3.) y la morfología de estos cristales. La alteración observada debe ser mayoritariamente hidrotermal y no supergénica, ya que se han observado fragmentos de esta roca ocre englobados en el interior de la brecha negra filoniana.

Por lo que se refiere a los tramos de areniscas, en ellos se desarrolla una brecha de color anaranjado constituida fundamentalmente por un mosaico de cristales de cuarzo, a veces algo fracturados, junto con algunos cristales de moscovita. La matriz está formada por una matriz de cuarzo microcristalino, sericita y óxidos de hierro, lo que les da un color rojo muy oscuro. Este tipo de brecha se observa en la calicata central de la mina y no parece llevar mineralización asociada. Por el contrario, sólo se encuentran algunas fracturas rellenas de un cuarzo oqueroso, con óxidos de hierro y marcasita accesoria.

7.2.3. Características de la mineralización

La estructura mineralizada principal es un filón de dirección N110-120°E y buzamiento 80°SW-vertical, con un movimiento principal de desgarre (estrías de falla, L_1 : 16° hacia 130°, sobre plano N130°E, 88°SW). Tiene una corrida aproximada de 1200 m y su potencia es difícil de calcular ya que en superficie ha sido explotado en gran parte. No obstante, se estima que tiene una morfología lenticular, con zonas rellenas de cuarzo y estibina, englobando proporciones variables de fragmentos de pizarras encajantes, que pueden llevar a su vez venillas de estibina. En ocasiones los

fragmentos de pizarras presentes en el filón son muy abundantes y constituyen una auténtica brecha mineralizada. Las zonas de cuarzo se estrechan y pasan a una brecha de falla (*fault gouge*) de color negro, constituida mayoritariamente por fragmentos de roca encajante, a veces con estibina (Fig. 7.7.c.), y que ya se ha descrito en el apartado anterior. La potencia máxima del filón s.s. no debe ser inferior a 50 cm. La mineralización de estibina sólo se ha observado en la rafa principal de la mina, donde predominan los tramos de grauvacas y pizarras negras. No obstante, debido al estado actual de las labores mineras no se puede asegurar que la mineralización se encuentre restringida a estas litologías.

7.2.3.1. Asociación mineral

La paragénesis metálica es muy sencilla y está constituida por estibina y ocre de antimonio, en ganga de cuarzo. Estos minerales suelen ir acompañados por abundante pirita en granos redondeados procedente del encajante en las zonas de contacto con éste. La estibina se encuentra tanto en el filón principal como en pequeñas fracturas en las pizarras y grauvacas negras encajantes. Se observan tres morfologías:

- 1) Pequeños cristales aciculares, a veces orientados, dentro de granos de cuarzo o formando agregados fibrosoradiados (Fig. 7.8.a.).
- 2) Cristales alargados en el interior de pequeñas fracturas en pizarras negras (Fig. 7.8. b y c) y en zonas de brecha dentro del filón (Fig. 7.8.d.).
- 3) Mosaico de cristales poligonales con abundantes maclas polisintéticas, aunque también se observan grandes cristales sin maclar. Forman agregados de bordes irregulares que rellenan huecos en el cuarzo del filón principal o la parte central de fracturas con cuarzo en peine en las pizarras negras (Fig. 7.8.e.).

La alteración secundaria de la estibina da lugar a ocre de antimonio, fundamentalmente estibiconita, con colores amarillos-ocres y aspecto pulverulento.

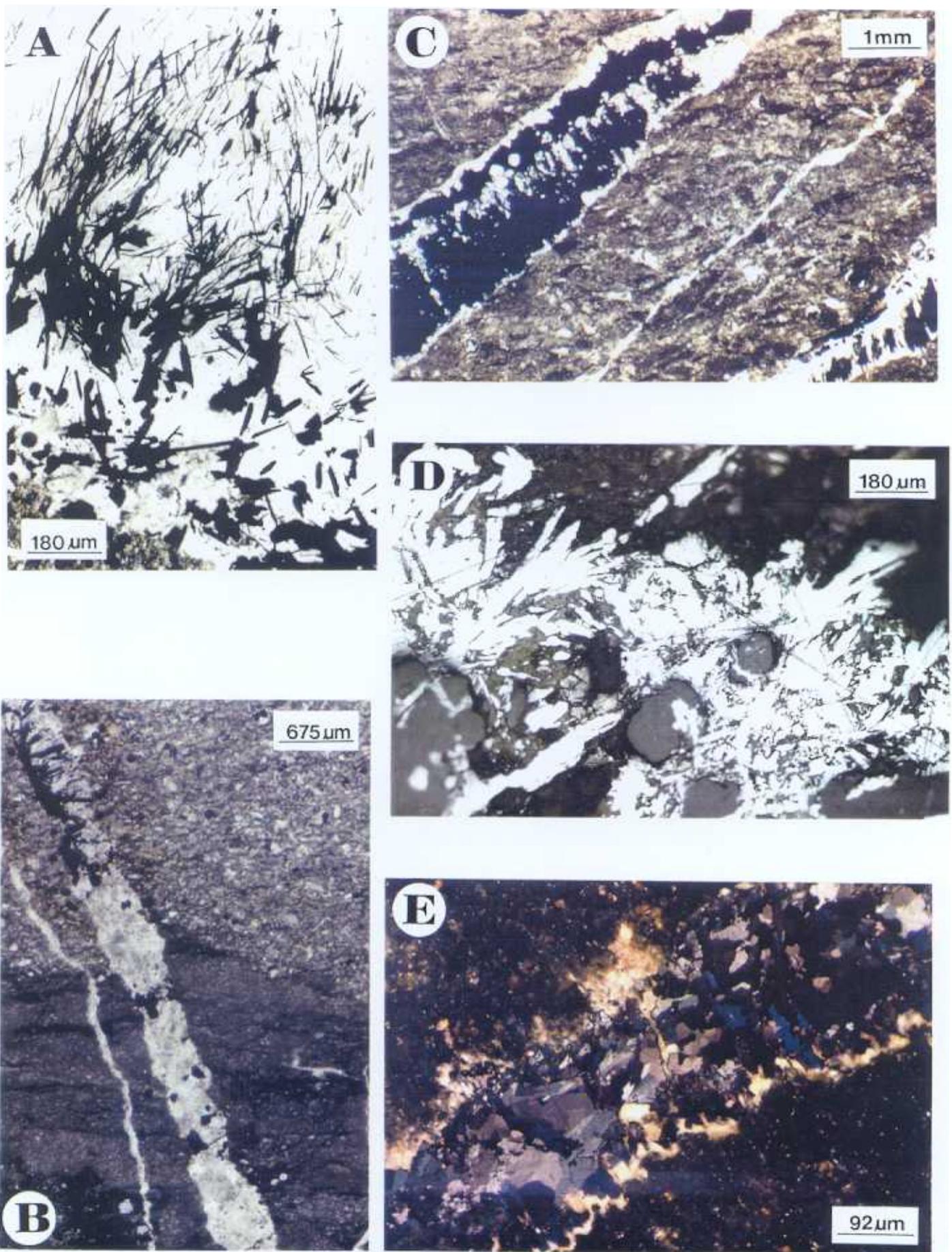


Fig. 7.8. *A y B. Cristales aciculares de estibina en venillas microscópicas en pizarras y grauvacas. L.T., un polarizador. C. Estibina con texturas en peine rellenando pequeñas fracturas en las rocas encajantes. L.T., nícoles cruzados. D. Estibina rellenando huecos en la brecha filoniana. L.R., un polarizador. E. Mosaico de cristales poligonales de estibina rellenando una venilla en el encajante, L.R., y nícoles cruzados.*

En cuanto al cuarzo se distinguen varias generaciones. La primera generación (Q_1) está constituida por núcleos de cuarzo relictos en los que se observan las inclusiones fluidas más antiguas del depósito (apartado 7.4.). Este cuarzo ha sido posteriormente recristalizado, dando lugar a un cuarzo Q_2 en mosaico (Fig. 7.15.a.), en el que se encuentra la estibina rellenando huecos. Por último, se reconoce una tercera generación de cuarzo microcristalino (Q_3), que a su vez recristaliza localmente a los anteriores y que a veces rodea a los fragmentos de pizarras englobados en el filón.

7.2.3.2. Etapas de mineralización

De acuerdo con la mineralogía y las relaciones texturales observadas, el desarrollo de esta mineralización tiene lugar en tres episodios de fracturación y relleno. El primero corresponde a la precipitación del cuarzo Q_1 en el filón principal y en pequeñas fracturas en las rocas encajantes adyacentes a éste, probablemente en espacios abiertos, dando lugar a texturas en peine.

El segundo episodio viene marcado por una importante brechificación del filón principal, en la que se engloban fragmentos de pizarras, formándose zonas de brecha dentro de éste. Durante esta etapa se produce la recristalización del cuarzo temprano por un cuarzo Q_2 , que lleva asociada la precipitación de pequeños cristales aciculares de estibina orientados. Junto con estos, se deposita la fase principal de estibina, más masiva, rellenando huecos en el mosaico de cuarzo Q_2 y las partes centrales de las fracturas presentes en las pizarras negras. Contemporánea con este episodio de brechificación se produce el desarrollo de la brecha de falla que rellena en algunos tramos la fractura filoniana, indicando un movimiento significativo de ésta durante la mineralización.

Por último, en la tercera etapa tiene lugar la precipitación de un cuarzo microcristalino (Q_3), tardío, que rodea los fragmentos de pizarra y recristaliza parcialmente a los cuarzoes anteriores en los borde de grano o a favor de pequeñas fracturas.

7.3. Geoquímica de las rocas encajantes

Los análisis geoquímicos del área de El Juncalón han abarcados los distintos tipos litológicos que se indican a continuación:

- A.- **Brechas negras**, que corresponden a la brecha de falla que se desarrolla en las zonas filonianas (muestras JG-1, 2, 7 y 14).
- B.- **Brechas de color ocre**, que aparentemente constituyen las únicas rocas con alteración hidrotermal evidente (JG-3 y 15).
- C.- **Brecha roja**, que rellena la fractura filoniana en tramos de areniscas y grauvacas con poca materia orgánica (JG-13).
- D.- **Rocas encajantes**, no brechificadas, en las que se incluyen pizarras y grauvacas negras, con materia orgánica, y areniscas (JG-4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 16, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 25 y 26).
- E.- **Nivel de pirita masiva**, cementando pizarras negras (JG-17).

Las características de las muestras estudiadas, así como los resultados analíticos se recogen en los Anexos I al IV.

El objetivo de este apartado es realizar un estudio geoquímico comparado entre las zonas de El Juncalón y Mari Rosa. Para ello se ha seguido una metodología semejante a la empleada en el capítulo 5. El primer paso ha consistido en comprobar si el promedio regional determinado en el área de Mari Rosa es válido también para los materiales pelítico-grauváquicos aflorantes en el sector de El Juncalón.

Dado que no se conoce el grado de modificación geoquímica que pueden tener las rocas encajantes de El Juncalón, la comparación más significativa entre ambas zonas proviene de elementos considerados inmóviles durante los procesos de alteración: Y, Zr, Nb, Ga, La y Ce. En la tabla 7.1. se recoge el contenido medio en estos elementos en las rocas regionales de Mari Rosa y en las rocas encajantes de El Juncalón, constituídas por pizarras, grauvacas y areniscas. En ella se observa que la distribución de elementos inmóviles en ambas zonas es muy similar, con lo que se

puede considerar que la composición media regional determinada en Mari Rosa también es válida para esta zona, y en su conjunto se trata, en términos generales, de rocas con un quimismo similar.

Elemento (ppm)	MR Regional	EJ Encajante
Y	28.0 (1.1)	36.5 (1.3)
Zr	238.6 (1.3)	238.5 (1.2)
Nb	12.8 (1.1)	14.8 (1.2)
Ga	17.9 (1.29)	22.4 (1.3)
La	26.1 (1.1)	23.9 (1.2)
Ce	51.1 (1.1)	43.4 (1.3)

Tabla 7.1. Valores medios de elementos traza inmóviles en el Complejo Esquisto Grauváquico, área de Mari Rosa, y en la Formación Estomiza, área de El Juncalón. Media y desviación estándar () geométricas, calculadas con los logaritmos de los valores.

MR Regional: Grauvacas y filitas del área de Mari Rosa (8 muestras, tabla 5.11.).

EJ Encajante: Pizarras, grauvacas y areniscas del área de El Juncalón (17 muestras).

7.3.1. Elementos mayores

La alteración hidrotermal de las rocas encajantes de la mineralización de El Juncalón es prácticamente nula por lo que se refiere a cambios mineralógicos. Sólo en el caso de las brechas ocreas se observa una transformación importante, que se refleja además en una intensa decoloración de la roca (*bleachig* de alteración). No obstante, como ya se ha visto en la mineralización de Mari Rosa, debido a la naturaleza pelítico-grauváquica del encajante, la alteración hidrotermal se manifiesta fundamentalmente como cambios químicos, ya que en este tipo de rocas la mineralogía hidrotermal y metamórfica son similares.

Los índices geoquímicos que reflejan de forma más efectiva el grado de alteración en yacimientos de Sb-Au son las relaciones $\%K_2O/\%Na_2O$ y $\%SiO_2/\%volátiles$ (Boyle, 1974, 1982; Cruzat, 1984; este trabajo, capítulo 5). En la figura 7.9. se han proyectado estos valores para las distintas rocas analizadas en la mineralización de El Juncalón (Datos en el Anexo II). En base a la relación K_2O/Na_2O se distinguen tres grupos de rocas:

- 1.- Un grupo muy numeroso constituido por brechas negras (Fig. 7.9., campo A), la brecha roja, pizarras y grauvacas negras (campo B), una arenisca (JG-24) y el nivel de pirita masiva (JG-17). Presentan relaciones K_2O/Na_2O muy altas, superiores a 14.
- 2.- Brechas ocreas, con relaciones K_2O/Na_2O en torno a 10 (fig. 7.9., campo C).
- 3.- Areniscas con relaciones K_2O/Na_2O inferiores a 3 (Fig. 7.9., campo D).

Por lo que se refiere a la relación $SiO_2/volátiles$ parece mucho menos selectiva y a grandes rasgos solo se distinguen dos grupos:

- 1.- Muestras con una relación $SiO_2/volátiles > 25$. En este grupo se encuentran la mayoría de areniscas y la brecha roja, rica en cuarzo.
- 2.- Muestras con una relación $SiO_2/volátiles < 25$, donde se incluyen pizarras y grauvacas negras, brechas ocreas y negras y una arenisca (JG-24). En este grupo se encuentra además el nivel con pirita masiva, que por sus características mineralógicas (alto contenido en pirita) presenta una pérdida por calcinación del 20%.

Cabe destacar que las muestras situadas por debajo de 25 corresponden a rocas que en general en su composición original presentan un bajo porcentaje de cuarzo, junto con un contenido relativamente alto en pirita y materia orgánica (que se traducen en los análisis en pérdida por calcinación). Por lo tanto, en este caso el índice $SiO_2/volátiles$ parece reflejar la variación litológica más que la alteración. No obstante, existe alguna excepción como es el caso de la arenisca JG-24.

A la vista de estos resultados, se ha considerado la relación K_2O/Na_2O como la más significativa para mostrar el grado de alteración de las rocas encajantes de la mineralización de El Juncalón.

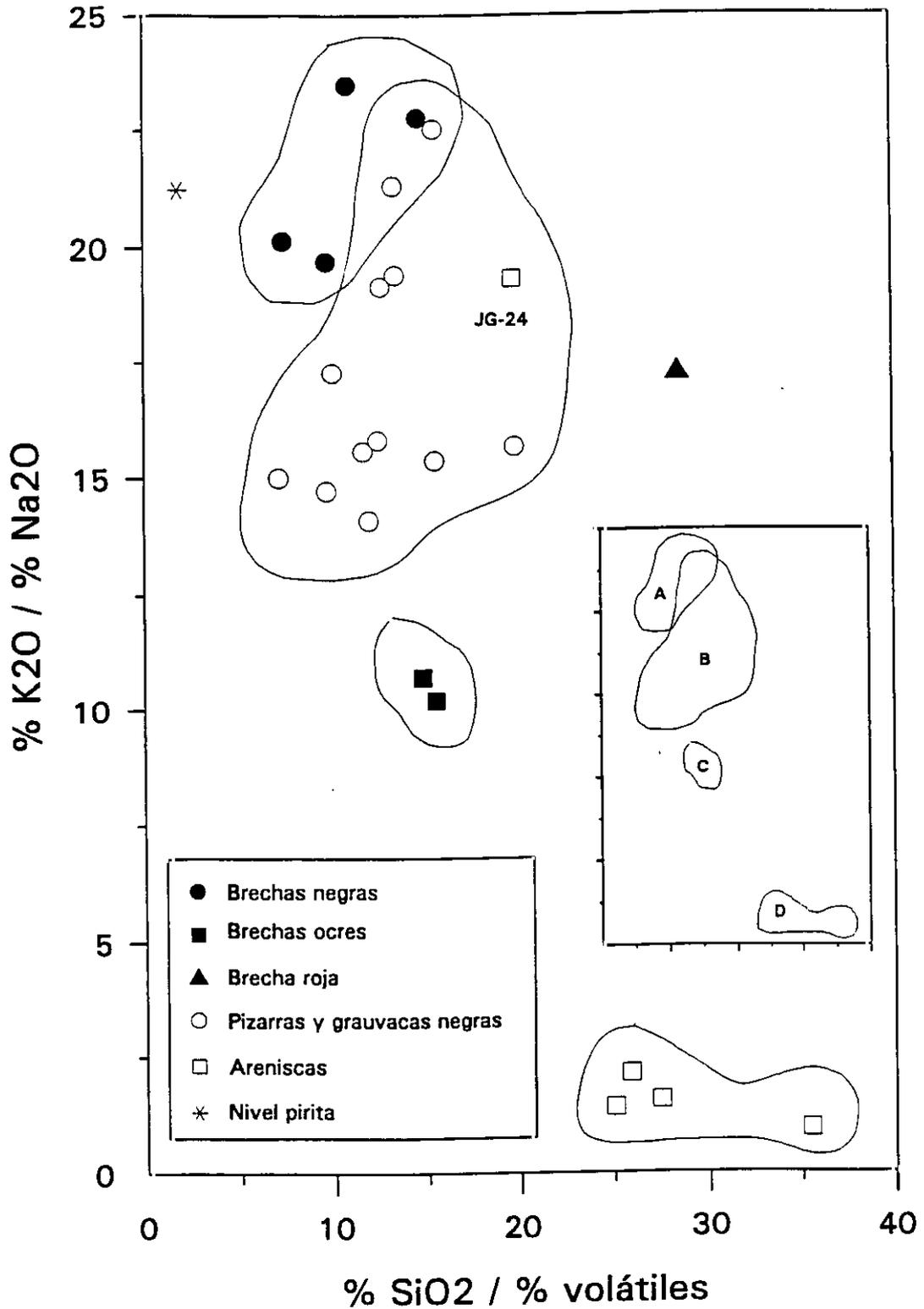


Fig. 7.9. Diagrama K₂O/Na₂O versus SiO₂/volátiles como indicador del grado de alteración de las distintas muestras. Campo A: Brechas negras. Campo B: Pizarras y grauvacas negras, más arenisca JG-24. Campo C: Brechas ocreas. Campo D: Areniscas.

Por comparación con el área de Mari Rosa (Fig. 5.6., capítulo 5), las rocas encajantes de El Juncalón presentan en general relaciones K_2O/Na_2O muy elevadas (Fig. 7.9. y Tabla 7.2.). La muestra más alterada en Mari Rosa tiene un valor de $K_2O/Na_2O = 10.11$. Por lo que se refiere a El Juncalón, sólo las brechas ocreas se sitúan en este rango, mientras que la mayoría de las muestras presentan valores entre 14 y 24. Esto implica que casi todas las muestras analizadas en esta zona han sufrido alteración hidrotermal y que ésta es probablemente más importante que la desarrollada en el área de Mari Rosa.

	K_2O/Na_2O	$SiO_2/volátiles$
Brechas negras	21.5	10.7
Brechas ocreas	10.5	15.2
Brechas rojas	17.2	28.6
Rocas encajantes alteradas	17.3	13.3
Areniscas	1.5	28.5
Mari Rosa (regional)	1.2	26.4

Tabla 7.2. Relaciones K_2O/Na_2O y $SiO_2/volátiles$ promedio en los distintos grupos de muestras de El Juncalón y valor regional, calculado para el área de Mari Rosa.

Si se atiende a la litología de las muestras con altos valores de K_2O/Na_2O se observa que la alteración ha afectado fundamentalmente a grauvacas y pizarras negras, junto con una sola muestra de arenisca. Esto puede hacer pensar que existen un factor composicional inicial que condiciona la distribución observada, es decir, que podría tratarse de rocas con índices K_2O/Na_2O originalmente altos. En este sentido cabe señalar que el valor medio de esta relación para sedimentos clásticos de la misma edad, a escala global, es de 1.5 (promedio para el Proterozoico Superior; en Taylor y McLennan, 1985) y que este dato está de acuerdo con el valor medio regional en el área de Mari Rosa ($K_2O/Na_2O = 1.7$). Por lo tanto, la relación K_2O/Na_2O en la mayoría

de las rocas encajantes de El Juncalón es por lo menos **10 veces** su valor normal. Esto se debe fundamentalmente al fuerte empobrecimiento en Na_2O que muestran en su composición (Tabla 7.3., Anexo II). Sin embargo, las relaciones $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ observadas son demasiado altas para que puedan explicarse únicamente por un sedimento original pobre en sodio, por lo que independientemente de la composición original de las rocas, la alteración hidrotermal ha debido ser significativa. En este sentido cabe destacar que la variación del índice $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Tabla 7.2.) parece estar estrechamente relacionado con la proximidad a las zonas mineralizadas, siendo muy alto en las brechas negras que rellenan parcialmente el filón, y va disminuyendo progresivamente hacia la brecha roja, las pizarras y grauvacas alteradas, las brechas ocres y por último en las areniscas. En esta misma tabla se observa que la relación $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ sigue una distribución similar entre las brechas negras, las rocas encajantes alteradas y las areniscas.

Por último, el hecho de que las areniscas presenten un grado mínimo de alteración puede obedecer a que estas rocas son muy ricas en cuarzo y su composición es aún menos favorable que la de grauvacas y pizarras para que sufran transformaciones hidrotermales. No obstante, existe una muestra de arenisca que tiene una relación $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ próxima a 20.

Con respecto al comportamiento de otros elementos durante la alteración, en la tabla 7.3. se recoge la composición media de los distintos grupos de rocas observados en el área de El Juncalón. El grupo de rocas encajantes se ha subdividido, de acuerdo con la Fig. 7.9., en rocas encajantes alteradas (campo B) y areniscas no alteradas (campo D). Las variaciones químicas observadas con respecto a la media regional se pueden observar en la tabla 7.3. y en la figura 7.10. y son las siguientes:

- Las rocas de El Juncalón están muy empobrecidas en CaO (excepto en el caso de las brechas ocres) y en Na_2O , probablemente debido a la total destrucción de las plagioclasas. El empobrecimiento en estos dos elementos es más acentuado que el que se observa en las zonas de alteración de Mari Rosa.

- Las brechas se empobrecen en MgO , al igual que sucedía en las rocas alteradas de Mari Rosa.

	MR	BN	BO	BR	REA	AR	BN/MR	BO/MR	REA/MR
SiO ₂	70.42 (4.49)	64.81 (5.78)	68.30 (4.61)	80.60	63.99 (5.19)	73.61 (2.61)	0.92	0.97	0.91
TiO ₂	0.71 (0.08)	0.94 (0.15)	1.92 (1.67)	0.43	0.93 (0.13)	0.63 (0.08)	1.34	2.7	1.31
Al ₂ O ₃	13.97 (2.23)	17.79 (3.02)	10.24 (4.72)	8.11	18.74 (2.78)	11.20 (1.43)	1.27	0.73	1.34
Fe ₂ O ₃ T	5.10 (0.83)	3.84 (2.62)	9.73 (3.35)	5.58	4.78 (2.32)	5.30 (0.43)	0.75	1.9	0.93
MnO	0.03 (0.01)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00	0.02 (0.02)	0.02 (0.00)	0.00	0.33	0.66
MgO	1.70 (0.41)	0.76 (0.23)	1.01 (0.80)	0.33	1.62 (0.82)	1.82 (0.17)	0.45	0.59	0.95
CaO	0.17 (0.07)	0.02 (0.01)	0.38 (0.28)	0.02	0.04 (0.05)	0.14 (0.13)	0.12	2.23	0.02
Na ₂ O	2.16 (0.37)	0.18 (0.04)	0.16 (0.07)	0.09	0.23 (0.06)	1.05 (0.17)	0.08	0.07	0.11
K ₂ O	2.53 (0.49)	3.87 (0.62)	1.72 (0.74)	1.51	3.88 (0.74)	1.58 (0.40)	1.53	0.68	1.53
P ₂ O ₅	0.13 (0.02)	0.14 (0.11)	0.93 (0.31)	0.17	0.08 (0.04)	0.17 (0.13)	1.08	7.15	0.62
PPC	2.67 (0.46)	6.34 (1.25)	4.48 (0.20)	2.82	5.07 (1.13)	2.62 (0.26)	2.37	1.68	1.90
SUM	99.59	98.69	98.89	99.65	99.39	98.15			

Tabla 7.3. Composición química de brechas, pizarras, grauvacas y areniscas en el área de El Juncalón. Valores medios en %, () desviación estándar. MR: Composición media regional, área de Mari Rosa (8 muestras, tabla 5.7.). BN: Brechas negras, brecha de falla del filón, El Juncalón (4 muestras). BO: Brechas ocreas, contacto con el filón, zonas mineralizadas, El Juncalón (2 muestras). BR: Brecha roja, fractura del filón, zona no mineralizada, El Juncalón (1 muestra). REA: Rocas encajantes alteradas, de acuerdo con Fig. 7.x. (13 muestras) AR: Areniscas encajantes no alteradas, de acuerdo con Fig. 7.9. (4 muestras). BN/MR, BO/MR y REA/MR: Relación entre valores de muestras alteradas y media regional de referencia (MR).

- Las brechas negras, junto con pizarras y grauvacas (REA) se enriquecen en K_2O por efecto de la alteración, probablemente sericítica. Este efecto no se observa en las los otros tipos de brechas.

- El contenido en volátiles es mayor que la media regional, pero esto es debido fundamentalmente al mayor contenido en materia orgánica y pirita del sedimento original de las rocas encajantes en el área de El Juncalón, y en mucha menor proporción, como consecuencia de la alteración.

- Las brechas ocreas tienen un comportamiento particular con un fuerte enriquecimiento en titanio, hierro, calcio y fósforo, que probablemente han sido introducidos por el fluido hidrotermal desde fuera de la roca. El enriquecimiento en estos elementos se traduce en la presencia de rutilo, leucoxeno, pirita pseudomorfizada y apatito hidrotermal. Sólo se observa un lixiviado más importante que en otras rocas en potasio (disminuye en vez de aumentar con respecto a la media regional) y de aluminio.

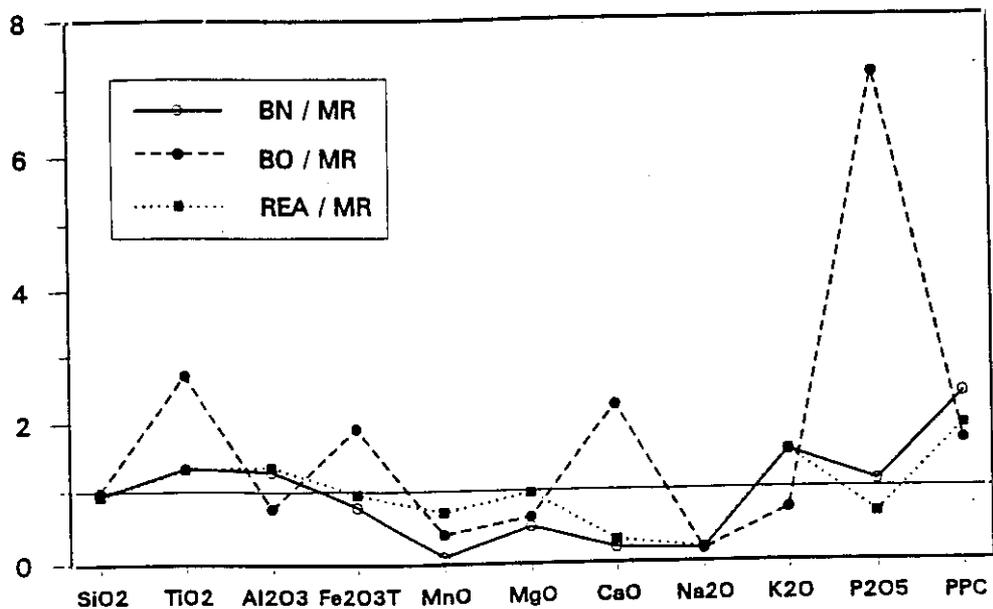


Fig. 7.10. Composición media de los distintos grupos de muestras normalizada con respecto a la media regional (MR). BN: Brechas negras; BO: Brechas ocreas; REA: Rocas encajantes alteradas.

7.3.2. Elementos menores

La tabla 7.4. muestra el contenido medio de elementos traza en los distintos grupos de rocas presentes en el área de la mineralización. Estos valores promedio se han calculado a partir de transformaciones logarítmicas de los datos analíticos, ya que los elementos traza siguen una distribución lognormal (Gaddum, 1945; Shaw, 1956; Griffiths, 1971). La distribución observada en los distintos grupos de rocas alteradas (brechas y rocas encajantes) es la siguiente:

- **Sb y Mo** son los únicos elementos que experimentan un aumento progresivo al aproximarse a la mineralización, desde las rocas menos alteradas (areniscas) hacia las brechas en el sentido [Rocas encajantes alteradas → Brechas rojas → Brechas ocre → Brechas negras]. En el caso del antimonio, las brechas negras tienen al menos unas 160 veces el contenido medio regional y las rocas encajantes alteradas más de 15 veces esta concentración. Estos contenidos, aún siendo altos, son menores que los observados en Mari Rosa, donde la mineralización de estibina es masiva. No obstante, la pauta de distribución de antimonio en el entorno de la mineralización es muy similar en El Juncalón y Mari Rosa, desarrollándose una amplia aureola de enriquecimiento en este elemento alrededor de ambos depósitos. Por lo que se refiere al molibdeno, su contenido no es muy elevado. No obstante, se observa un enriquecimiento apreciable en las zona próximas a la mineralización (brechas negras), donde la concentración en este elemento es superior a 5 veces la media regional.

- **As** también aumenta desde las rocas encajantes hacia las brechas. Dentro de estas el contenido es significativamente mayor en las brechas ocre.

- El contenido en **Au** es en general muy bajo. No obstante, se observa que es mayor en las brechas que en las rocas encajantes lo que indica que hay una cierta concentración de este elemento en las zonas mineralizadas. En este estudio no se han realizado análisis de oro en muestras del filón, pero en trabajos previos se han encontrado contenidos de 0.4 ppm de oro en estibina (Gumiell y Arribas, 1987). Por tanto, aunque la mineralización no se puede considerar aurífera desde un punto de vista

económico, este elemento está presente en pequeñas cantidades.

- Por lo que se refiere al **Cu**, no muestra variaciones significativas en ningún grupo de muestras con respecto a los valores regionales. Sólo cabe destacar un ligero empobrecimiento en las brechas ocreas con respecto a los demás grupos.
- Se observan valores altos en **Pb** en las brechas negras y ocreas, sobre todo en muestras de la rafa principal de la mina. Este enriquecimiento en plomo es probablemente debido a la presencia del filón Dolores, con galena, que se cruza con El Juncalón a unos 200 m al SE de la rafa principal.
- **Zn y Ni** se encuentran muy empobrecidos en todas las muestras (excepto en las brechas ocreas en el caso del Zn) con respecto a los valores medios regionales.
- **Cr, V, Rb y Ba** están controlados fundamentalmente por la litología, presentando valores más altos que la media regional en rocas negras (pizarras y grauvacas negras, tanto encajantes como en brechas negras). **Sr**, sin embargo, sigue una distribución bastante aleatoria.
- **Y, Zr, Nb, Ga y Tierras Raras** muestran algunas variaciones en las zonas más alteradas (brechas), pero se comportan como elementos inmóviles en las rocas encajantes, donde siguen una distribución similar a la media regional.
- Por lo que se refiere al nivel de pirita masiva, sólo cabe destacar que está ligeramente enriquecido en antimonio. Por lo demás, su contenido en otros metales, incluido el oro, no difiere significativamente de otras muestras.
- Por último señalar que las areniscas muestran en general contenidos en elementos traza muy similares a los valores regionales, con ligeras variaciones debidas a la diferencia litológica, más arenosa en este caso.

	MR		BN		BO		BR	JG-17	REA		AR	
Sb	< 3	---	471.4	(4.3)	337.0	(1.8)	83.1	106.0	46.2	(2.2)	3.1	(2.2)
Mo	< 2	---	9.2	(2.5)	5.9	(1.7)	3.1	4.5	2.7	(1.9)	< 2	---
As	< 7	---	57.1	(3.0)	253.4	(1.5)	67.5	18.3	8.5	(1.8)	< 7	---
Au	0.009	(2.0)	0.035	(2.7)	0.042	(1.4)	0.017	0.018	0.008	(2.0)	0.006	(1.6)
Cu	32.6	(1.1)	24.3	(1.2)	16.7	(1.3)	32.9	35.5	28.5	(1.4)	23.4	(1.2)
Pb	13.1	(1.2)	588.3	(4.2)	1389.1	(4.1)	8.6	18.3	15.9	(1.6)	12.3	(1.7)
Zn	82.3	(1.3)	9.6	(1.2)	73.8	(1.6)	3.9	1.3	30.4	(2.3)	58.7	(1.2)
Ni	28.4	(1.4)	8.5	(2.4)	6.0	(1.5)	< 2	12.7	14.6	(1.8)	10.8	(1.2)
Cr	74.5	(1.2)	121.7	(1.2)	48.3	(1.5)	54.8	25.1	110.9	(1.3)	66.3	(1.2)
V	107.5	(1.2)	184.4	(1.2)	126.4	(1.9)	81.5	52.3	165.4	(1.3)	81.7	(1.2)
Rb	87.4	(1.2)	152.5	(1.2)	62.5	(1.5)	57.5	53.4	138.9	(1.3)	54.9	(1.4)
Sr	63.6	(1.2)	116.6	(1.3)	174.9	(2.2)	25.7	29.7	67.6	(1.2)	55.5	(1.1)
Ba	452.3	(1.2)	625.9	(1.2)	487.2	(1.1)	234.7	261.8	667.5	(1.3)	280.0	(1.3)
Y	28.0	(1.1)	33.0	(1.1)	6.0	(6.0)	20.3	11.3	37.1	(1.1)	34.4	(1.5)
Zr	238.6	(1.3)	225.6	(1.1)	200.5	(2.2)	179.4	104.4	237.6	(1.2)	241.5	(1.2)
Nb	12.8	(1.1)	16.7	(1.2)	23.4	(3.8)	9.8	8.0	15.9	(1.1)	11.6	(1.1)
Th	8.0	(1.1)	3.0	(2.0)	< 3	---	5.6	4.2	10.7	(1.2)	7.4	(1.2)
La	26.1	(1.1)	46.4	(1.2)	34.7	(1.7)	16.8	16.1	24.5	(1.2)	22.0	(1.2)
Ce	51.1	(1.1)	86.2	(1.1)	100.9	(1.2)	45.0	52.1	42.5	(1.2)	46.4	(1.3)
Ga	17.9	(1.2)	27.2	(1.1)	24.6	(1.0)	13.5	10.0	25.3	(1.2)	15.1	(1.2)

Tabla 7.4. Contenidos medios de elementos trazas en los distintos grupos de muestras, expresados en ppm. Media y desviación standard (I) geométricas, calculadas a partir de los valores de los análisis después de su transformación logarítmica. MR: Composición media regional del área de Mari Rosa (8 muestras, tabla 5.11.). BN: Brechas negras, brecha de falla del filón, El Juncalón (4 muestras). BO: Brechas ocre, contacto con el filón, zonas mineralizadas, El Juncalón (2 muestras). BR: Brecha roja, fractura del filón, El Juncalón (1 muestra). REA: Rocas encajantes alteradas, de acuerdo con Fig. 7.9. (13 muestras) AR: Areniscas encajantes no alteradas, de acuerdo con Fig. 7.9. (4 muestras). JG17: Nivel de pirita masiva.

Las asociaciones entre distintos elementos traza pueden observarse mediante la matriz de correlación que se recoge en la tabla 7.5. En ella se han considerado aquellos elementos que presentan algún interés desde el punto de vista de la mineralización.

El dato más significativo es la existencia de una correlación relativamente alta ($R = 0.82$) entre Sb y Mo, que explica el 65.6 % de la variación total de ambos elementos. La distribución de ambos elementos puede verse gráficamente en la figura 7.11. Este grado de correlación es notable ya que se trata de dos elementos que rara vez aparecen asociados; sin embargo, el hecho más destacable es que la mineralización de El Juncalón sigue en este sentido las pautas observadas con anterioridad en Mari Rosa. Por lo tanto, la asociación entre Sb y Mo en este tipo de mineralizaciones no parece ser un hecho aislado, y sería de gran interés estudiar el comportamiento de estos dos elementos en otros depósitos de antimonio de la Zona Centro Ibérica meridional.

	Sb	Mo	As	Au	Cu	Pb	Zn	Ni
Sb	1.000							
Mo	0.816	1.000						
As	0.810	0.637	1.000					
Au	0.566	0.422	0.547	1.000				
Cu	-0.175	-0.198	-0.272	-0.461	1.000			
Pb	0.650	0.473	0.705	0.600	0.141	1.000		
Zn	-0.234	-0.284	-0.118	-0.225	-0.146	0.032	1.000	
Ni	-0.343	-0.126	-0.480	-0.199	-0.541	0.125	-0.304	1.000

Tabla 7.5. *Matriz de coeficientes de correlación para algunos elementos traza. Cálculo realizado para 21 muestras de rocas encajantes alteradas y brechas, incluyendo el nivel de pirita masiva, utilizando transformaciones logarítmicas de los valores analíticos.*

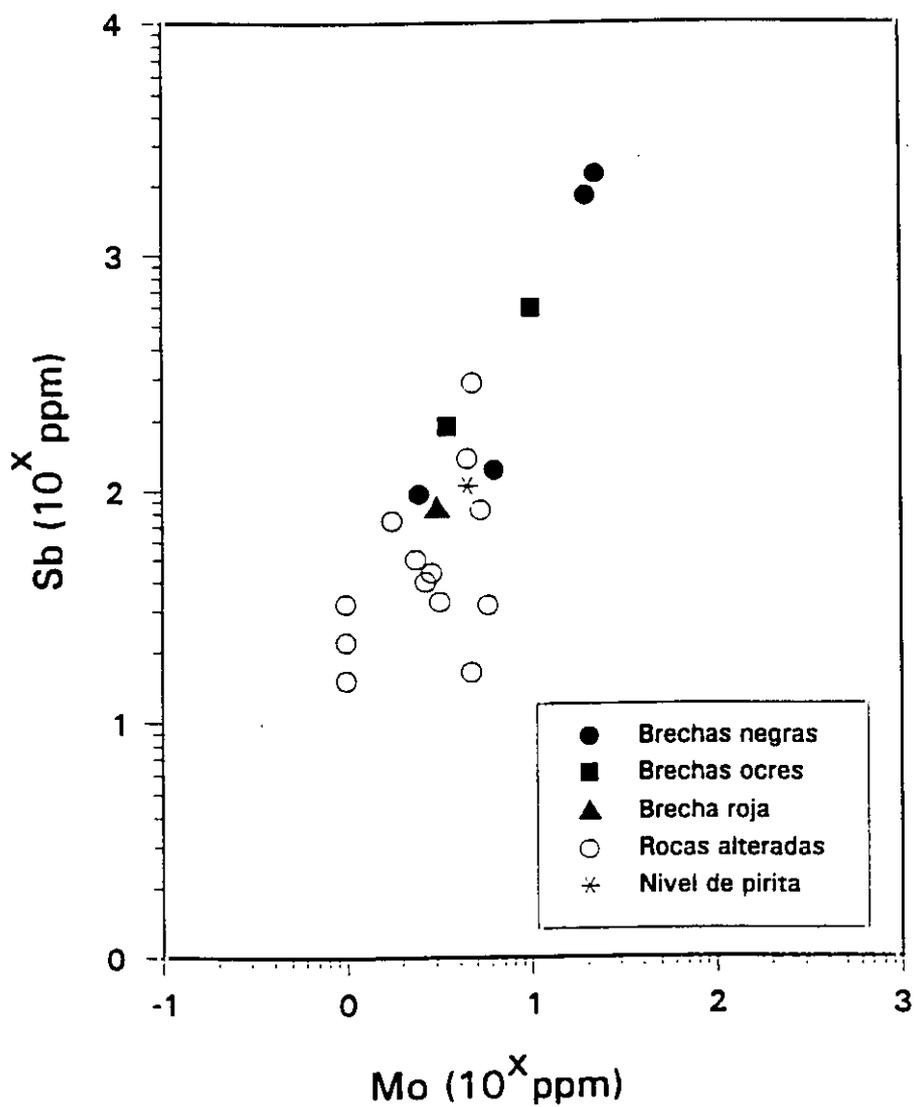


Fig. 7.11. Diagrama de variación de Sb frente a Mo en los distintos grupos de muestras. Se observa que en general existe una buena correlación entre ambos elementos, en especial en las muestras de brecha.

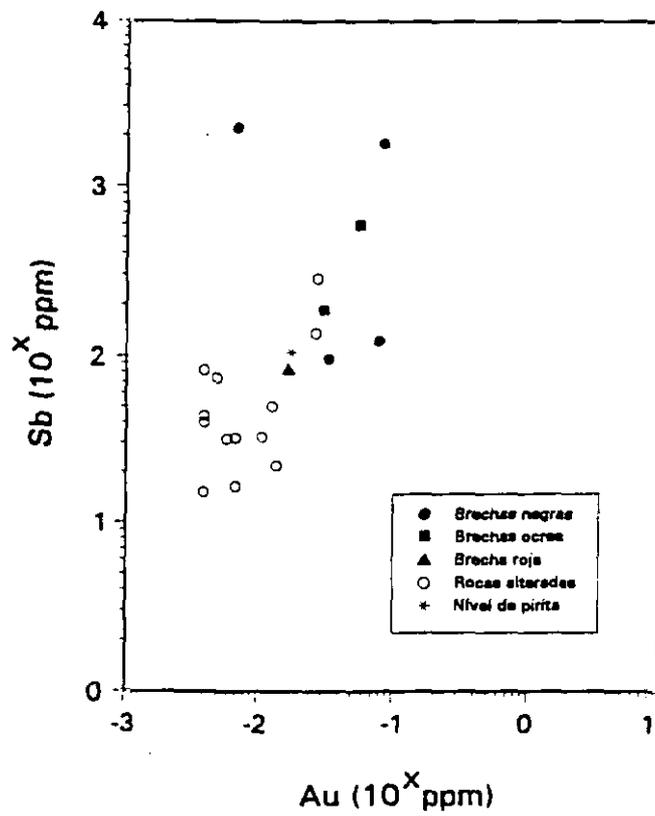
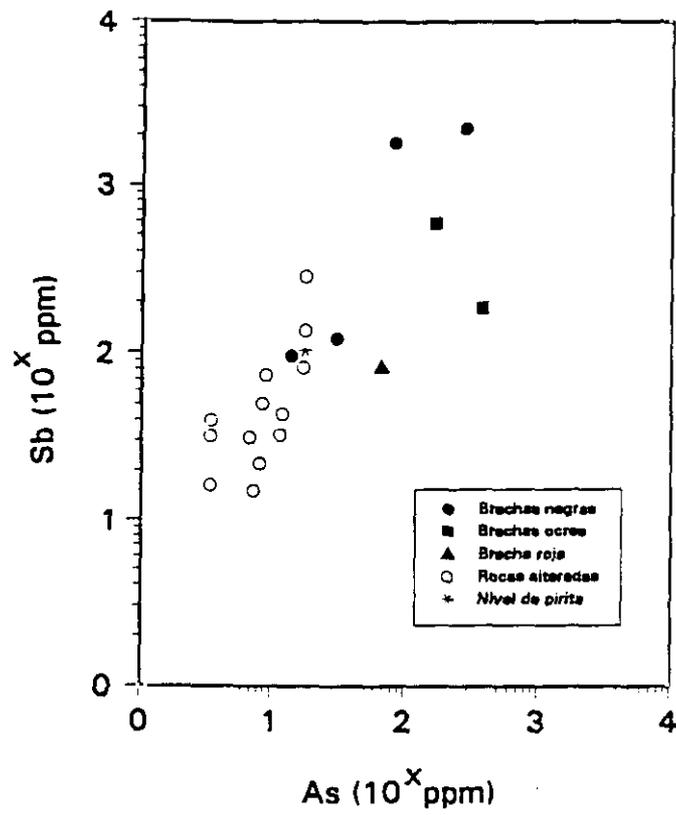


Fig. 7.12. Diagramas de variación de Sb con respecto a As (A) y a Au (B) para los distintos grupos de muestras analizadas.

La correlación entre Sb y As se sitúa en torno a 0.8, encontrándose junto con el par Sb-Mo entre los valores más altos de la matriz. La asociación entre ambos elementos es muy común en este tipo de mineralizaciones (Boyle, 1979); no obstante, cabe señalar que no se ha observado arsenopirita en la paragénesis. La variación de As con respecto a Sb en este área puede observarse en la figura 7.12.a.

Por lo que se refiere al oro, presenta una correlación con antimonio en torno al 0.57. Este valor es algo más bajo que el observado en Mari Rosa, donde la correlación entre Sb y Au en las rocas encajantes era del 0.65 (tabla 5.12.). No obstante, en la figura 7.12.b. puede observarse que en general las muestras con mayor contenido en Au corresponden también a las más ricas en antimonio, por lo que hay una cierta relación entre el aumento en el contenido en Au de las rocas y su proximidad a la mineralización.

El resto de los elementos considerados no presentan correlaciones significativas entre sí. Esto es debido fundamentalmente a que están ausentes en la mineralización y no muestran variaciones en las muestras encajantes con respecto a los valores regionales. Solo cabe destacar el caso del Pb, con una correlación de 0.65 con Sb y de 0.70 con As. Estos valores pueden estar relacionados con la estrecha relación espacial que guarda esta mineralización con la del filón Dolores (Anexo I, plano de labores).

7.3.3. Nitrógeno y carbono orgánico

Los contenidos en nitrógeno y carbono orgánico de las rocas de El Juncalón se recogen en las Tablas 7.6. y 7.7. y en el Anexo IV. La concentración en nitrógeno de las rocas estudiadas varía desde valores por debajo del límite de detección (100 ppm) hasta 4300 ppm, con un valor medio logarítmico de 750 ppm. Por lo que se refiere al carbono orgánico, su concentración oscila entre valores por debajo del límite de detección (100 ppm) y 6300 ppm, con una media geométrica de 710 ppm. En cuanto a la relación C/N, varía entre > 0.03 y 6.38, con un valor medio de 0.95.

MUESTRA	N	C org	C/N	Tipo roca
JG-1	3400	6300	1.85	Brecha negra
JG-2	4300	2600	0.60	Brecha negra
JG-3	900	< 100	> 0.1	Brecha ocre
JG-4	3600	3800	1.06	Pizarra negra con estibina
JG-5	800	5100	6.38	Grauvaca negra
JG-6	500	600	1.20	Grauvaca
JG-7	2900	< 100	0.02	Pizarra negra
JG-8	3200	3100	0.97	Grauvaca
JG-9	3600	2300	0.64	Pizarra negra con pirita
JG-10	500	700	1.40	Grauvaca
JG-11	1300	600	0.46	Grauvaca
JG-12	1100	300	0.27	Grauvaca
JG-13	1100	< 100	> 0.09	Brecha roja
JG-14	1600	3600	2.25	Brecha negra
JG-15	600	1300	2.17	Brecha ocre
JG-16	1500	1000	0.67	Pizarra
JG-17	100	200	2.00	Pirita masiva
JG-18	800	500	0.63	Grauvaca
JG-19	500	700	1.40	Grauvaca
JG-20	1000	1300	1.30	Grauvaca
JG-21	700	1300	1.86	Arenisca
JG-23	300	800	2.67	Arenisca
JG-24	< 100	500	> 5.00	Arenisca
JG-25	< 100	400	> 4.00	Arenisca
JG-26	< 100	100	> 2.00	Arenisca
X log	750	710	0.95	
D Std log	3.73	4.03	4.39	

Tabla 7.6. Contenido de nitrógeno y carbono orgánico en brechas, pizarras, grauvacas y areniscas de El Juncalón. Concentración expresada en ppm. Media calculada a partir de transformaciones logarítmicas de los valores.

En general, se observa que las rocas de El Juncalón presentan valores similares de nitrógeno, carbono orgánico, y sobre todo, de relaciones C/N, que las rocas de Mari Rosa (Tabla 7.7.). No obstante, en El Juncalón existe una mayor dispersión de los valores como consecuencia de las variaciones litológicas entre areniscas y pizarras negras ricas en materia orgánica.

	El Juncalón		Mari Rosa	
	Intervalo	X log	Intervalo	X log
N	< 100 - 4300	750	200 - 2300	1045
C org	< 100 - 6300	710	100 - 3200	1026
C/N	> 0.03 - 6.38	0.95	0.1 - 6.5	0.97

Tabla 7.7. *Contenidos medios en nitrógeno y carbono orgánico en materiales pelíticos del área de Mari Rosa y de El Juncalón. Concentraciones expresadas en ppm. Las medias han sido calculadas tomando los valores transformados a logaritmos de todas las muestras analizadas en cada sector.*

Por lo que se refiere a la distribución de N y C según los distintos grupos litológicos (Tabla 7.8.), se observa que en general las rocas más ricas en nitrógeno corresponden a las brechas negras, que también presentan el mayor contenido medio en carbono orgánico. La concentración media de ambos elementos disminuye progresivamente en las rocas encajantes alteradas, en las brechas ocreas y en las areniscas no alteradas. En la figura 7.13.a. se observa que existe una buena relación entre ambos elementos, lo que implica que el nitrógeno se encuentra asociado a la materia orgánica, bien porque se encuentra alojado mayoritariamente en ella o bien porque deriva de ésta por diagénesis del sedimento original. No obstante, existen algunas muestras, correspondientes a brechas filonianas, que se alejan de esta tendencia, mostrando altos contenidos en nitrógeno y valores muy bajos en carbono orgánico, lo que sugiere una cierta influencia de la mineralización.

Por lo que se refiere a la variación del contenido de nitrógeno con respecto a la

alteración hidrotermal (Fig. 7.13.b.) se observa que las rocas con altos índices K_2O/Na_2O muestran en general altos contenidos en nitrógeno. Por otra parte, la relación C/N (Tabla 7.8.) aumenta desde las brechas negras y ocreas hasta las rocas encajantes alteradas, lo que significa que la proporción relativa de nitrógeno es mayor en las rocas más próximas a la mineralización (brechas negras y brechas ocreas) y disminuye hacia las rocas encajantes.

A la vista de estos resultados y dada la alta heterogeneidad litológica de las muestras de El Juncalón, resulta difícil precisar el patrón de distribución del nitrógeno. Es decir, las tendencias observadas no permiten concluir si las variaciones del contenido en nitrógeno en las distintas rocas son debidas a valores iniciales favorecidos por una determinada litología, a procesos hidrotermales o una combinación de ambos. Sin embargo, analizando la figura 7.13.b. (K_2O/Na_2O versus N), se puede inferir un patrón de comportamiento de características similares al observado en Mari Rosa (Fig. 5.16.), de lo cual podría deducirse que, efectivamente, existieron aportes de nitrógeno por parte de los fluidos mineralizadores.

	N (ppm)	C org (ppm)	C/N
Brechas negras	2870 (1.44)	< 1558 (> 5.04)	< 0.54 > 5.31
Brechas ocreas	735 (1.22)	< 361 (> 3.61)	< 0.49 (> 4.42)
Brechas rojas	1100	< 100	> 0.09
Rocas encajantes alteradas	924 (2.96)	1069 (2.36)	1.16 (2.58)
Areniscas	< 214 (> 2.27)	452 (2.63)	> 2.11 (> 1.66)
Nivel de pirita masiva	100	200	2.00

Tabla 7.8. *Contenidos medios de nitrógeno y carbono orgánico (transformaciones logarítmicas) para los distintos grupos de muestras. Los valores por debajo del límite de detección se han considerado iguales a 100 ppm para calcular las medias, por lo que en estos casos se recoge el valor máximo de la media para esos grupos.*

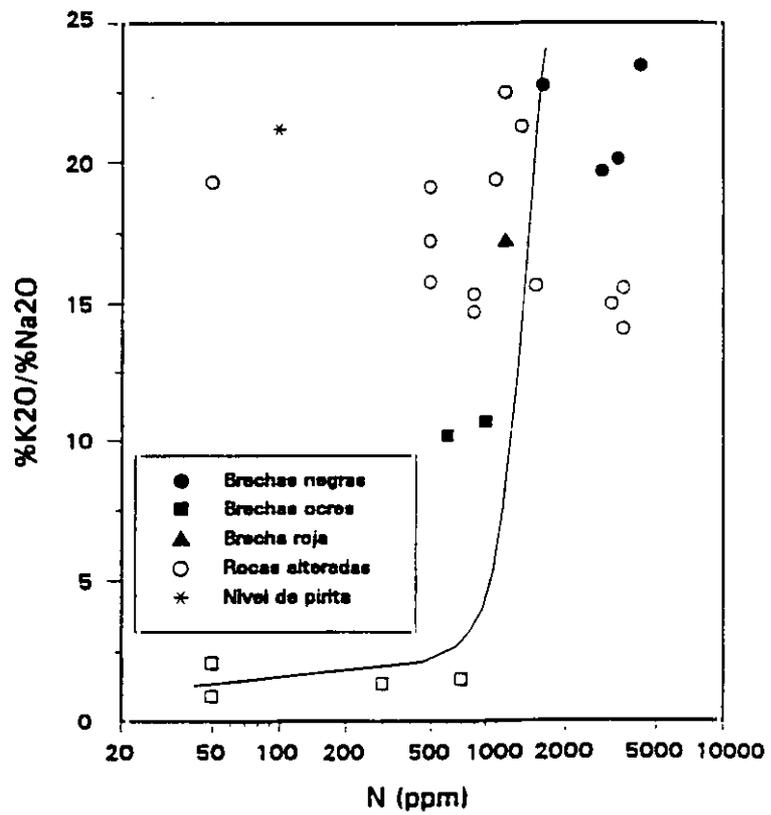
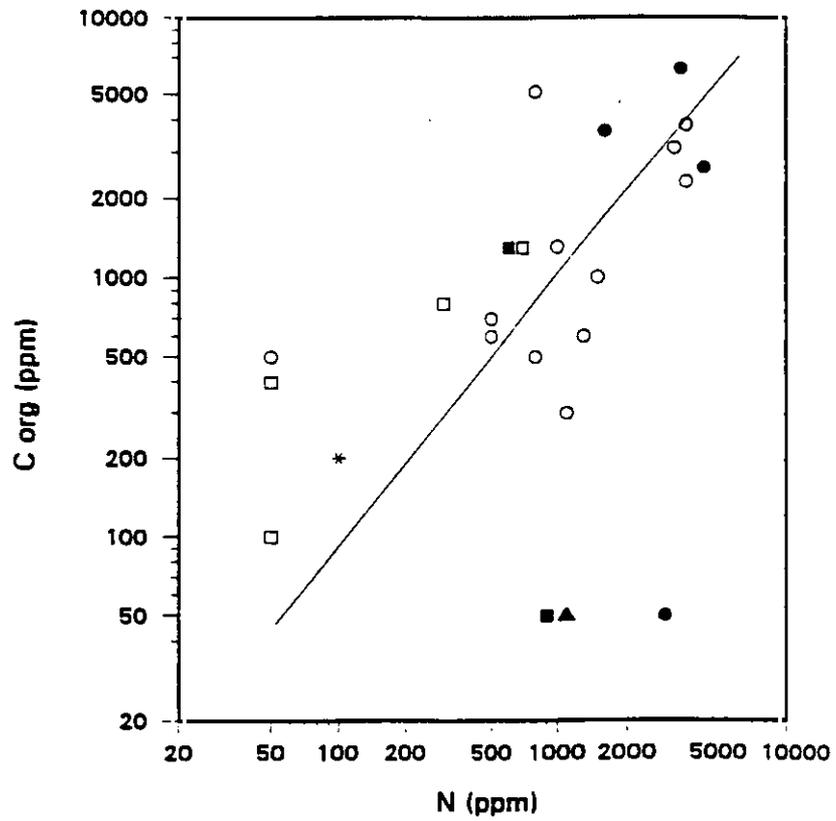


Fig. 7.13. Diagramas de variación de nitrógeno con respecto a carbono orgánico (A) y al índice de alteración K_2O/Na_2O .

7.3.4. Isótopos de azufre

Con el fin de determinar el origen de la mineralización de El Juncalón, se ha analizado la composición isotópica de estibina presente en el depósito y de pirita procedente de las rocas encajantes. En este último grupo se ha incluido una muestra del pequeño nivel de pirita masivo aflorante en la rafa NW de la mina. El objetivo de analizar ambos sulfuros es identificar la fuente del azufre presente en la mineralización y la posible influencia de las rocas encajantes en el proceso. El procedimiento de preparación de muestras y las especificaciones técnicas del análisis isotópico se recogen en el Anexo V. Los resultados se resumen en la tabla 7.9.

Muestra	Mineralogía	$\delta^{34}\text{S}$ (‰CDT)	Observaciones
JS-1	Estibina	+ 2.2	Brecha mineralizada
JS-2	Estibina	+ 5.6	Filón principal
JS-3	Estibina	+ 1.0	Venillas en pizarras negras
JS-4	Estibina	+ 6.0	Filón principal
JG-9	Pirita	+ 3.0	Rocas encajantes
J-240	Pirita	-1.3	Rocas encajantes
J-241	Pirita	+ 3.5	Rocas encajantes
JG-17	Pirita	-11.0	Nivel de pirita masiva

Tabla 7.9. Composición isotópica de estibina y pirita, expresada como $\delta^{34}\text{S}$ (‰) con respecto a la troilita de Cañón del Diablo. Error analítico: $\pm 0.3\%$.

Composición isotópica de estibina

En una primera aproximación se distinguen dos grupos de valores: a) aquellos pertenecientes a estibina en pizarras negras y en brechas, situados en torno a + 2‰, y b) aquellos procedentes de estibina en el filón de cuarzo, próximos a 6‰. Estos dos

grupos de muestras representan distintos estilos de mineralización; sin embargo, no se tienen evidencias geológicas o texturales que indiquen que corresponden a diferentes episodios de precipitación mineral. Por lo tanto, esta variación en la composición isotópica puede ser consecuencia del escaso número de análisis y, por lo tanto, sería necesario un estudio más amplio para establecer posibles diferencias.

Pirita procedente de pizarras negras

La pirita presente en las rocas encajantes de la mineralización parece ser autigénica y debe haberse formado durante la diagénesis y metamorfismo de bajo grado a partir de la matriz de la roca. Su composición isotópica varía entre -1.3 y +3.5‰ (excluyendo el nivel de pirita masivo, que se tratará aparte). Respecto al origen de este azufre, cabe señalar que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en piritas formadas en cuencas euxínicas con poco aporte de nutrientes son entre 40 y 60‰ más bajos que los valores $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato marino (Ohmoto y Rye, 1979). La composición del agua del mar en el Precámbrico Superior alcanzó como máximo valores de $\delta^{34}\text{S} = +30\text{‰}$ (Claypool et al., 1980), por lo que asumiendo una variación mínima por efectos cinéticos de -40‰, el valor máximo resultante en pirita precipitada en este ambiente a partir de sulfato marino sería de -10‰. Por lo tanto, los valores obtenidos para las piritas de El Juncalón, presumiblemente sin-diagenéticas, parecen demasiado altos para deberse a una reducción bacteriogénica de sulfato marino y tendrían que tener influencia de otros procesos. En estos podrían encontrarse, entre otros (Ohmoto, 1986):

- Participación de H_2S derivado de exhalaciones o actividad volcánica.
- Participación de H_2S formado a partir del azufre contenido en materia orgánica que ha sido alterada durante la diagénesis tardía.
- Participación de H_2S generado por reducción no bacteriana de sulfatos minerales de origen marino.

No obstante, también habría que considerar la posibilidad de que las premisas iniciales no sean ciertas, y que podría haber existido a) una actividad bacteriana más importante debida a un mayor aporte de nutrientes, lo que provoca una reducción más rápida del sulfato y por tanto un efecto cinético menor, y/o b) una composición del agua del mar $\delta^{34}\text{S} > +30\text{‰}$.

Por lo que se refiere al nivel de pirita masiva, presenta una composición isotópica claramente distinta de las otras muestras. Inicialmente se pensó que podía tratarse de un nivel exhalativo-sedimentario, si bien el estudio microscópico y geoquímico (Tabla 7.3.) detallado no ha mostrado ninguna evidencia que apoye esta hipótesis. Un argumento definitivo en este sentido es la ausencia de materiales volcánicos reconocidos en la región de estudio. Junto con estos hechos, la composición isotópica bastante negativa ($\delta^{34}\text{S} = -11\text{‰}$) sugiere una reducción biogénica de sulfato marino como el proceso más probable.

A partir de los resultados obtenidos, parece deducirse que los dos grupos de piritas analizados no tienen una fuente de azufre común. Por lo tanto, podría pensarse que al menos uno de ellos no es totalmente bacteriogénico, siendo este origen más probable en el caso de la pirita estratoligada que en las otras muestras por la composición isotópica que presenta. No obstante, este nivel parece representar un evento bastante local en la serie sedimentaria, y parece poco probable que la actividad bacteriogénica estuviera restringida a un determinado nivel estratigráfico y no tuviera lugar en otros tramos de la secuencia sedimentaria. Por ello, parece más lógico pensar que existió una actividad bacteriana generalizada en la cuenca, con variaciones locales de las condiciones (ej. aporte de nutrientes y cambios de intensidad en la actividad bacteriana) que condicionan la composición isotópica de la pirita asociada. En este sentido, la actividad general en la serie sedimentaria debía ser relativamente elevada (abundantes nutrientes) lo que lleva a una reducción rápida del sulfato, dando un efecto cinético menor y por tanto, valores $\delta^{34}\text{S}$ más altos (pirita de las rocas encajantes). Localmente, se podría haber producido una disminución en la actividad bacteriana que diera lugar al nivel de pirita masiva con valores de $\delta^{34}\text{S}$ más negativos.

Fuente de azufre en la estibina y su relación con la pirita del encajante

Los valores $\delta^{34}\text{S}$ presentes en estibina son compatibles con una fuente magmática de azufre con valores $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = 0-6\text{‰}$. No obstante, se observa un cierto desplazamiento hacia valores más altos que los típicamente ígneos posiblemente producidos por la participación de un azufre no magmático que podría derivarse de los metasedimentos.

Si se considera la posibilidad de que el azufre de la estibina procede del encajante, se habrían producido dos fraccionamientos en equilibrio: 1) $\text{Py-H}_2\text{S}$ y 2) $\text{H}_2\text{S-Stb}$, ya que pirita y estibina no son contemporáneas. En este caso, los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de estibina deberían ser más negativos que aquellos de pirita de los que derivan, de acuerdo con los factores de fraccionamiento isotópico de los pares anteriormente señalados (Ohmoto y Rye, 1979; Gokçe y Spiro, 1991). Por lo tanto las composiciones isotópicas de estibina podrían ser explicadas asumiendo una participación de H_2S derivado exclusivamente de aquellas piritas con valores $\delta^{34}\text{S}$ más altos, lo cual parece poco probable.

De acuerdo con estos datos, la fuente más probable para el azufre presente en estibina es una fuente magmática, si bien puede existir una cierta participación de azufre de otro origen. Este podría haber sido derivado de los metasedimentos y su participación variable en la composición isotópica final podría explicar el amplio rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ observados en estibina. No obstante, no hay que olvidar que el número de muestras es pequeño y que las conclusiones obtenidas no pueden considerarse como definitivas.

7.4. Estudio de inclusiones fluidas

El objetivo del estudio de inclusiones fluidas realizado en el área de El Juncalón ha sido determinar la composición y temperatura del fluido mineralizador. Con ello se pretende establecer las condiciones fisicoquímicas en que se desarrolla esta

mineralización de estibina para su comparación con los datos obtenidos en Mari Rosa.

El análisis microtermométrico ha sido llevado a cabo en el cuarzo presente en el filón principal de El Juncalón. Estas muestras proceden en su totalidad de la escombrera de la mina ya que el estado actual de las labores no ha permitido el muestreo in situ. Las características instrumentales y condiciones de medida son similares a las empleadas en Mari Rosa y se recogen en los Anexos V y VI.

7.4.1. Tipos de inclusiones y características microtermométricas

Tras el estudio petrográfico del cuarzo asociado con la mineralización de estibina, se ha observado que en las muestras de venillas de cuarzo y estibina presentes en las rocas encajantes las inclusiones son escasas y de muy pequeño tamaño. Por lo que se refiere a las muestras procedentes del filón principal de El Juncalón, se han encontrado abundantes inclusiones, aptas para su estudio microtermométrico y cuyos resultados se exponen a continuación.

En base a sus características ópticas (número de fases a temperatura ambiente y relación volumétrica entre ellas) se han distinguido cinco tipos de inclusiones, de las cuales la mayoría son inclusiones bifásicas (L + V, tipos A, C y D), existiendo además inclusiones monofásicas (tipo E) e inclusiones trifásicas (S + L + V, tipo B). En cuanto a su composición, estas inclusiones presentan proporciones variables de H₂O, NaCl, CH₄ y en algunos tipos también N₂, siendo el rasgo común la ausencia de CO₂. Sus características se resumen en la tabla 7.10.

Inclusiones tipo A

Aparecen en el núcleo (Q₁) de cristales de cuarzo en mosaico (Q₂) (Fig. 7.14.a.), relativamente aisladas en el seno de alineaciones con gran cantidad de inclusiones rotas, dando un conjunto de aspecto abigarrado. Son bastante abundantes y su

tamaño oscila entre 5 y 15 μm . Se trata de inclusiones bifásicas a temperatura ambiente, con una relación volumétrica (V_v/V_t) poco constante que varía desde el 80% hasta el 20%. En base a esta característica, se han dividido en tres subtipos: A_1 (la burbuja ocupa entre el 80 y el 50% de la inclusión; Fig. 7.14.b.), A_2 (relación volumétrica 50-30%; Fig. 7.14.d.) y A_3 (entre 30 y 20%). La fase vapor está compuesta en la mayoría de los casos por CH_4 , si bien en algunas inclusiones A_1 no se han encontrado trazas de volátiles (Tabla 7.11.). En estos casos la burbuja podría estar constituida por vapor de agua o por una fase volátil de muy baja densidad. Presentan frecuentemente sólidos atrapados, que corresponden a pequeños cristales de cuarzo.

Durante el estudio microtermométrico a baja temperatura (enfriamiento hasta -160°C) de estas inclusiones, la única transición de fase observada corresponde a la nucleación del hielo, que coincide con un arrugamiento en la burbuja. En la recuperación, el hielo funde sistemáticamente en un estrecho rango entre -2.9°C y -0.2°C , con un máximo entre -2 y -1°C , lo que corresponde a una salinidad baja, siempre inferior a 5% eq. NaCl (Fig. 7.15.). En estas inclusiones se ha reconocido ocasionalmente la presencia de un clatrato por la deformación de la burbuja por encima de 0°C . Su temperatura de fusión, determinada mediante un enfriamiento cíclico multiepisódico (en Collins, 1979; Shepherd et al., 1985; capítulo 6), está entre $+5$ y $+7^\circ\text{C}$.

La homogenización total de estas inclusiones tiene lugar en amplio rango de temperaturas, entre 285° y 390°C , generalmente en líquido, aunque también se han observado numerosas homogenizaciones críticas en inclusiones A_1 y A_2 . Cabe destacar que en el histograma de temperaturas de homogenización (Fig. 7.15.) se diferencian dos poblaciones, una correspondiente a las inclusiones tipo A_1 y A_2 (junto con las inclusiones B, que se describirán más adelante), cuya mayor frecuencia se sitúa por encima de 345°C , y otra representada por las inclusiones A_3 , de más baja temperatura y con un máximo en torno a 320°C .

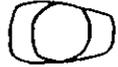
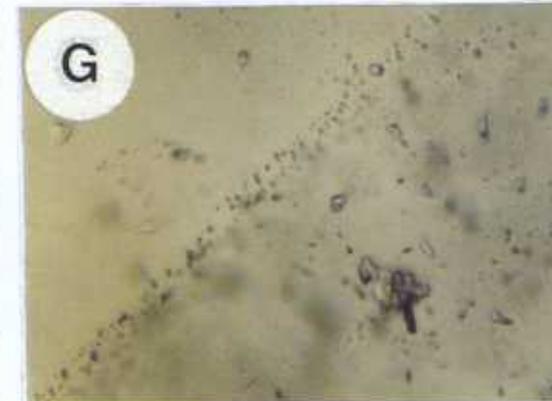
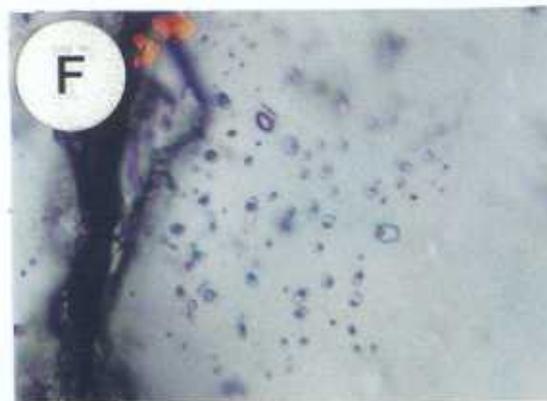
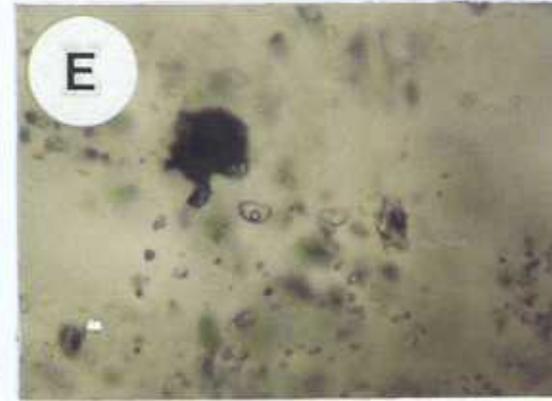
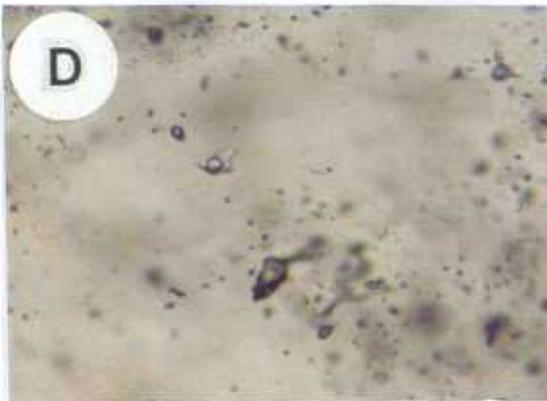
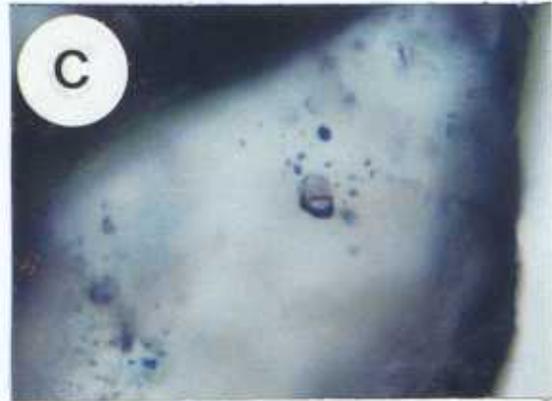
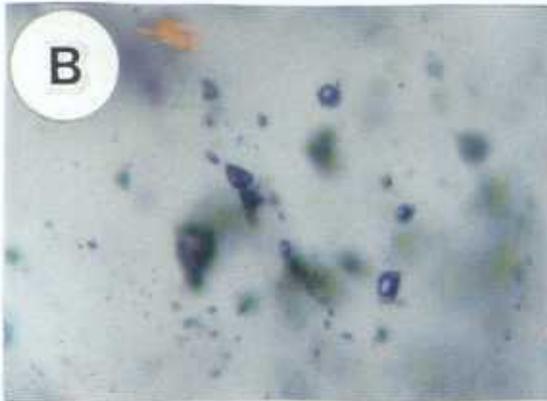
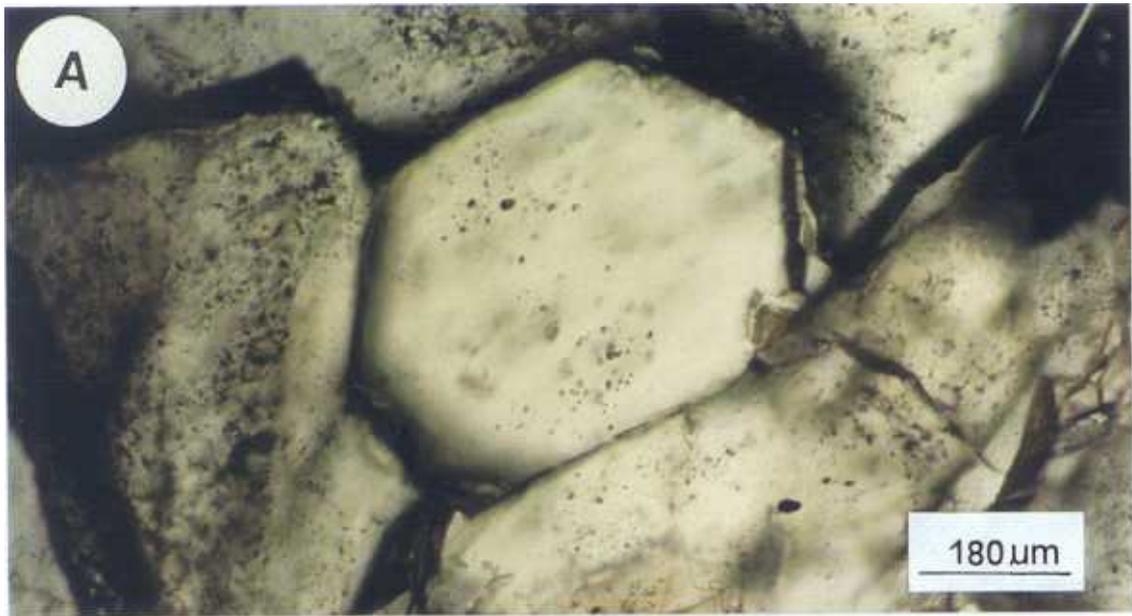
	A			B	C	D	E
	A ₁	A ₂	A ₃				
							
Vv/Vt	50-80%	30-50%	20-30%	30-50%	10-20%	< 10%	80-100%
Tf hielo (°C)	-2.9° a -0.2°	-2.1° a -0.8°	-2.4° a -0.7°	-2.5° a -1.3°	-2.8° a -0.8°	-2.1° a -0.5°	---
Salinidad (% eq. NaCl)	0.5 a 4.8%	1.3 a 3.6%	1.3 a 4%	2.3 a 4.2%	1.4 a 4.6%	0.8 a 3.5%	---
TH (°C)	323° a 380°	300° a 375°	285° a 350°	345° a 385°	207° a 295°	164° a 218°	---
Composición de volátiles (Raman)	100% CH ₄			---	45% CH ₄ 55% N ₂	---	100 CH ₄
Observaciones	Todas las inclusiones tipo A y B tienen el mismo comportamiento microtermométrico; sólo varían en la relación volumétrica (Vv/Vt). Las inclusiones tipo B tienen su burbuja deformada por sólidos atrapados.				Nucleación de un sólido en la burbuja al enfriar. Tf entre -25° y -10°C.	Movimiento de la burbuja durante el análisis Raman	Muy baja densidad. Sin cambios al enfriar.

Tabla 7.10. Características microtermométricas de los distintos tipos de inclusiones presentes en la mineralización de antimonio de El Juncalón.



50 μm

Fig. 7.14. A. Cuarzo en mosaico mostrando inclusiones de pequeño tamaño. B-G. Distintos tipos de inclusiones. B. Tipo A1. C. Tipo B. D. Tipo A2. E. Tipo C. F. Grupo de inclusiones tipo C, junto con una A1. G. Alineación de inclusiones tipo D, junto con algunas monofásicas tipo E.

Inclusiones tipo A1, A2, B y A3

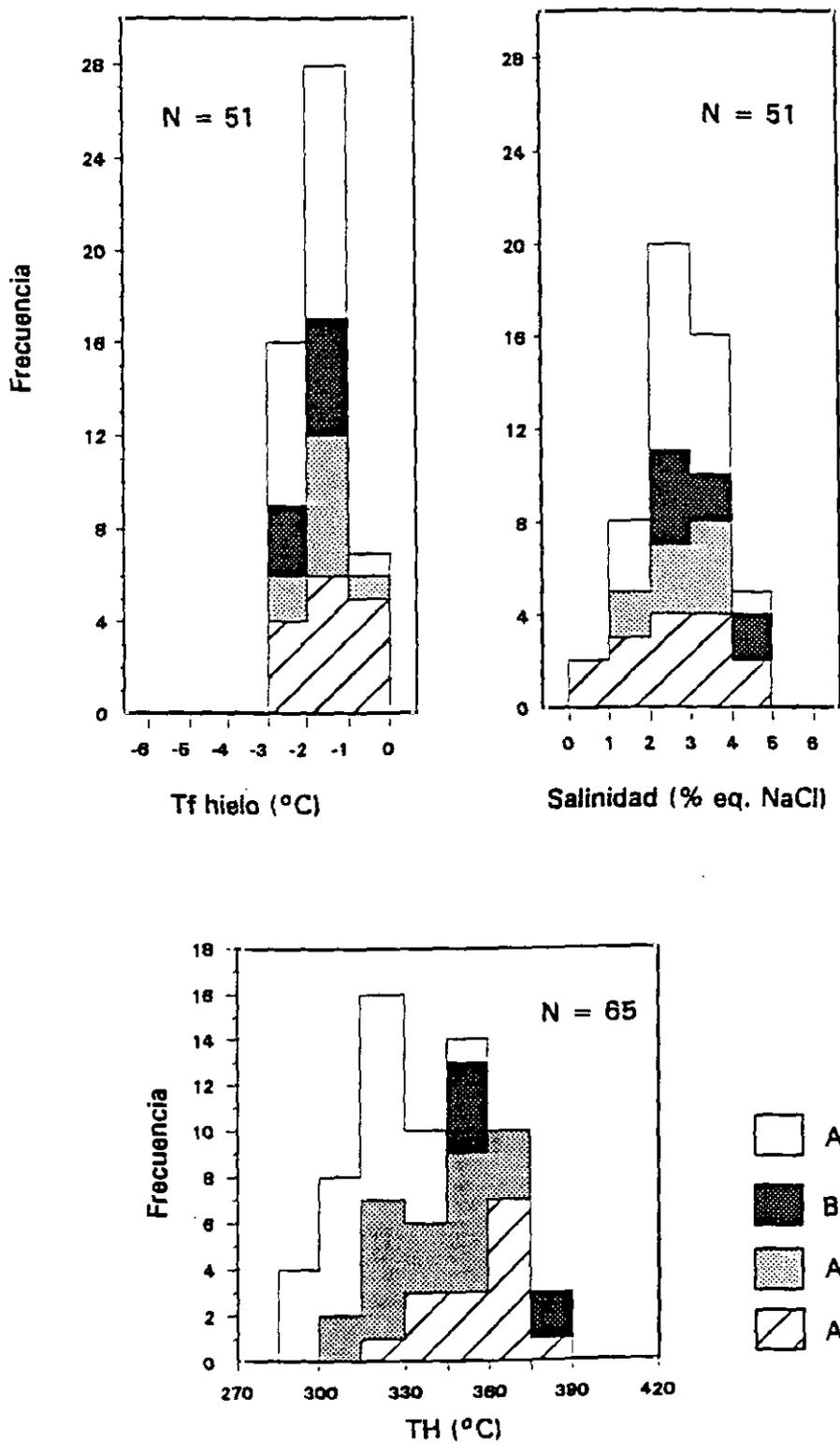


Fig. 7.15. Histogramas de distribución de frecuencias para medidas microtermométricas en inclusiones tipo A1, A2, B y A3.

Muestra	Tipo IF	% CH ₄	N ₂	CO ₂	Observaciones
EJ-16	A ₁	n.d.	n.d.	n.d.	EJ-16: Muy baja densidad
EJ-51	A ₂	100	n.d.	n.d.	EJ-51: Sólido analizado no da señal
EJ-27	A ₃	100	n.d.	n.d.	
EJ-28	A ₃	100	n.d.	n.d.	
EJ-9	B	n.d.	n.d.	n.d.	Muy baja densidad
EJ-35	C	50?	50?	n.d.	EJ-35: % relativo es dudoso
EJ-36	C	34	66	n.d.	
EJ-48	C	45	55	n.d.	
EJ-38	D	n.d.	n.d.	n.d.	Burbuja de pequeño tamaño, se mueve durante el análisis
EJ-39	D	n.d.	n.d.	n.d.	
EJ-52	E	100	n.d.	n.d.	Baja densidad, señal débil
EJ-53	E	100	n.d.	n.d.	

Tabla 7.11. Composición de la parte no acuosa de las inclusiones presentes en El Juncalón. Análisis mediante microsonda Raman.

Inclusiones tipo B

Son inclusiones bifásicas, con una relación volumétrica entre 30 y 50% y tienen la burbuja deformada por pequeños cristales de cuarzo atrapados. No son muy abundantes y aparecen en las mismas zonas que las inclusiones tipo A.

Su comportamiento microtermométrico es similar al observado para el grupo anterior, con una T_f hielo entre -2.5 y -1°C, salinidades entre 2 y 4% eq. NaCl y T_H elevadas, entre 345 y 385°C (L ó C). Por lo que se refiere a la composición de la burbuja, los análisis por microsonda Raman no muestran la presencia de volátiles (Tabla 7.11.), al igual que ocurre en algunas inclusiones tipo A₁. Todas estas características hacen pensar que se trata de inclusiones pertenecientes a este último tipo, con la particularidad de presentar sólidos atrapados. Por esta razón, sus medidas

microtermométricas han sido proyectadas en los mismos histogramas que las inclusiones tipo A y pueden verse en la figura 7.15.

Inclusiones tipo C

Se encuentran indistintamente como inclusiones aisladas, en grupos bastante homogéneos o distribuidas dentro de alineaciones en el cuarzo Q_2 . Son inclusiones bifásicas, con una relación volumétrica entre 10 y 20% (Fig. 7.14. e y f) y su aspecto es similar al de las inclusiones A_3 . No obstante, se distinguen de éstas por un diferente comportamiento microtermométrico y por la composición de su parte no acuosa, constituida por N_2 (<50%) y CH_4 (Tabla 7.11.). Son de pequeño tamaño (entre 5 y 15 μm), relativamente abundantes y pueden presentar a veces sólidos atrapados.

Durante el enfriamiento se observa la nucleación de una pequeña fase sólida, de forma redondeada, en el interior de la burbuja en torno a $-40^\circ C$ y coincidiendo aproximadamente con la formación del hielo en la parte acuosa. Bajando la temperatura hasta $-160^\circ C$ no se ha observado ningún otro cambio en la inclusión. Al aumentar posteriormente la temperatura, el sólido presente en el interior de la burbuja disminuye su tamaño y se desdibuja progresivamente hasta desaparecer entre -25° y $-10^\circ C$. Esta temperatura suele ser bastante reproducible si se repite el enfriamiento varias veces. Después de esta fusión, la burbuja muestra un borde grueso, muy oscuro y de contornos irregulares, que desaparece algunos grados por encima o bien queda deformada pero con contornos nítidos. Aumentando más la temperatura se produce la fusión del hielo en un intervalo muy definido entre -2.8° y $-0.8^\circ C$, con un máximo entre -2 y $-1^\circ C$ (Fig. 7.16.). Si a partir de este momento se vuelve a enfriar la inclusión, el proceso se repite, con la nucleación de la fase sólida y su fusión posterior a la misma temperatura que en el ciclo anterior. No obstante, al seguir aumentando la temperatura aparecen pequeños sólidos oscuros en la parte acuosa de la inclusión que desaparecen al acercarse la temperatura de fusión del hielo. Estos cristales dejan de aparecer cuando tras un ciclo de enfriamiento/calentamiento se alcanzan por lo menos $5^\circ C$ antes de enfriar de nuevo.

Inclusiones tipo C

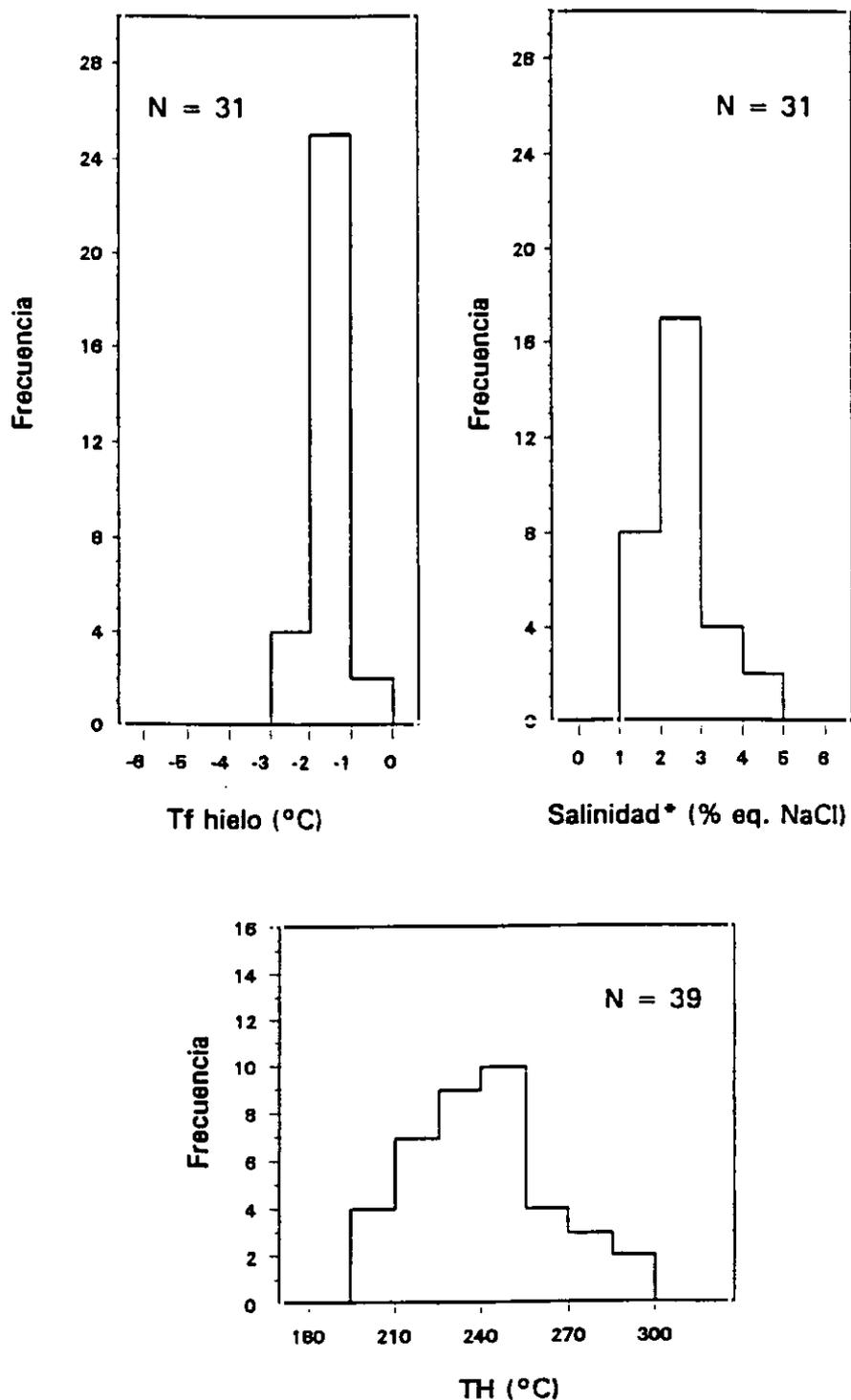


Fig. 7.16. Histogramas de distribución de frecuencias para medidas microtermométricas en inclusiones tipo C.

Este comportamiento complejo durante el enfriamiento es muy similar al observado para las inclusiones tipo II de Mari Rosa, compuestas por H₂O, N₂, CH₄ y CO₂ y que se ha descrito en detalle en el capítulo 6. Por analogía con estas inclusiones, se estima que el sólido que nuclea en el interior de la burbuja debe corresponder a un clatrato, que deja de verse entre -25° y -10°C pero no desaparece completamente hasta temperaturas superiores a 5°C. No obstante, al igual que para las inclusiones tipo II de Mari Rosa, sería necesario un estudio más detallado de este tipo de procesos con el empleo de microsonda Raman a baja temperatura, combinado con un mayor conocimiento teórico y experimental de los clatratos complejos.

Por lo que se refiere a las transiciones de fase a alta temperatura, la homogenización total de estas inclusiones tiene lugar entre +200 y +300°C, situándose el valor más frecuente en torno a 250°C (Fig. 7.16.). La homogenización es siempre en líquido.

Inclusiones tipo D

Son inclusiones de pequeño tamaño, que aparecen generalmente dispuestas en fracturas selladas y son tardías con respecto a los grupos anteriores (Fig. 7.14.g.). Se trata de inclusiones bifásicas cuya relación volumétrica es inferior al 10%. La composición de la burbuja no se ha podido determinar por microsonda Raman debido a su reducido tamaño y a su movimiento durante los análisis.

Durante el enfriamiento la burbuja se contrae bruscamente y suele desaparecer con la nucleación del hielo. La fusión de éste tiene lugar entre -2.1 y -0.5°C (Fig. 7.17.). Por lo que se refiere a la homogenización total, se produce entre +160°C y +225°C, en líquido, aunque mayoritariamente ocurre por debajo de 195°C. Estas inclusiones se asemejan a las inclusiones tipo IV, tardías, del depósito de Mari Rosa.

Inclusiones tipo D

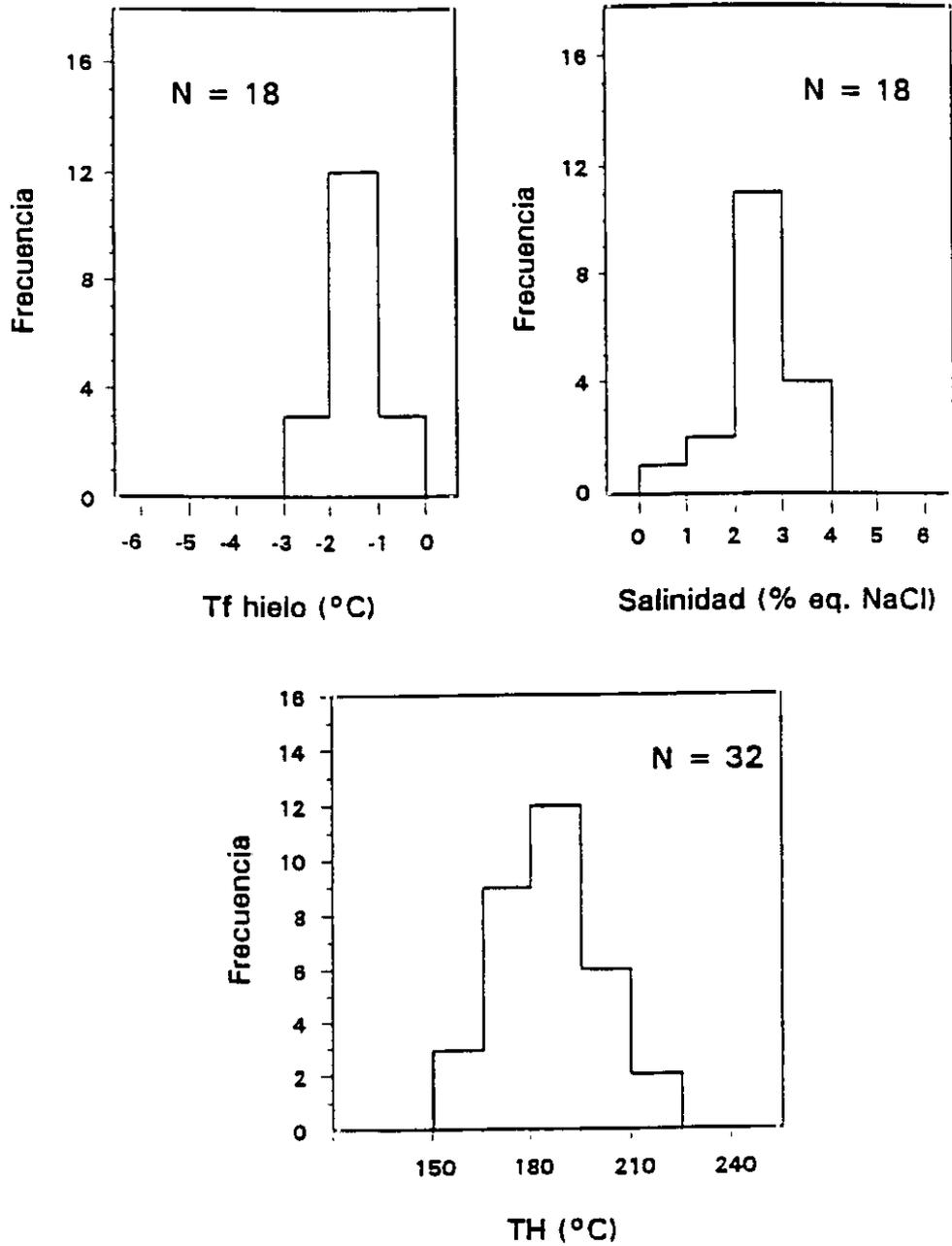


Fig. 7.17. Histogramas de distribución de frecuencias para medidas microtermométricas en inclusiones tipo D.

Inclusiones tipo E

Son inclusiones monofásicas a temperatura ambiente (Fig. 7.14.g.) y aparecen generalmente en zonas donde se encuentran inclusiones tipo A junto con abundantes inclusiones rotas o mal selladas. Tienen un tamaño entre 5 y 15 μm y formas redondeadas. Su análisis mediante microsonda Raman indica que están compuestas en su totalidad por CH_4 (Tabla 7.11.).

Estas inclusiones no sufren ningún cambio en los ciclos de enfriamiento hasta -170°C, por lo que no se tiene ninguna medida microtermométrica de ellas. No obstante, cabe destacar que, durante el calentamiento de una inclusión A₁ próxima, se ha observado en una inclusión de tipo E la aparición de un menisco acuoso que ha ido aumentando con la temperatura. La temperatura de homogenización total de esta inclusión era $T_H > 400^\circ\text{C}$ y en líquido. Por lo tanto, las inclusiones tipo E pueden ser en realidad inclusiones bifásicas con una proporción de burbuja superior al 90%, con una fase acuosa que no es posible distinguir durante su observación microscópica.

7.4.2. Cálculos microtermométricos: salinidad y densidad

La salinidad de los diferentes grupos de inclusiones analizados se encuentra mayoritariamente entre 2 y 3% eq. NaCl. (Fig. 7.15., 7.16. y 7.17.), alcanzando como máximo 5%eq. NaCl. Esta distribución es muy constante en los distintos grupos de inclusiones, sin que se observen variaciones de salinidad de unas generaciones a otras. Su cálculo se ha realizado a partir de la temperatura de fusión del hielo, ya que si bien en algunos casos se ha observado la presencia de clatratos, la influencia de éstos en la salinidad de las inclusiones debe ser despreciable. Por lo tanto, y aún considerando la posibilidad de que los resultados estén sobreestimados en algunas inclusiones, se puede considerar que el fluido asociado a la mineralización de El Juncalón presentaba una salinidad muy baja. Por tanto, la densidad a temperatura ambiente de la fracción líquida de las inclusiones debe ser muy próxima a 1.

La composición de la parte no acuosa ha sido determinada por microsonda Raman (Tabla 7.11.), correspondiendo a 100% CH₄ en la mayoría de las inclusiones de tipo A y E, y proporciones de 50-65% de N₂ y 50-35%CH₄ en inclusiones tipo C, mientras que las tipo D no ha sido posible analizarlas por el pequeño tamaño de la burbuja. Las inclusiones tipo B y algunas tipo A no muestran, sin embargo, trazas de volátiles por lo que en principio parecen contener sólo vapor de agua. Por lo que se refiere a la densidad de la burbuja, la ausencia de transiciones de fase en esta parte hace imposible su cálculo. No obstante, en algunas inclusiones se ha observado que la señal Raman es muy débil lo cuál es indicativo de una densidad muy baja. Este hecho se ha reconocido sobre todo en inclusiones de mayor relación volumétrica y compuestas sólo por CH₄, es decir, en las tipo A y E. Esto hace pensar que las inclusiones tipo B y las de tipo A sin indicios de volátiles y de comportamiento microtermométrico similar a las anteriores podrían corresponder a inclusiones con CH₄ de densidad extremadamente baja. Esto explicaría que no se observe una señal lo suficientemente intensa durante su análisis espectroscópico.

En cuanto a la densidad y composición globales de las inclusiones, su determinación está condicionada por la falta de datos sobre la densidad parcial de la fase vapor. No obstante, aunque no se tengan resultados numéricos en este sentido, se pueden hacer una serie de consideraciones respecto a la densidad global de algunos tipos inclusiones. Las inclusiones tipo A (A₁, A₂ y A₃) y B se han considerado dentro de un mismo tipo ya que presentan un gran número de rasgos comunes como son su composición, comportamiento microtermométrico, temperaturas de cambio de fase (fusión del hielo y homogenización total) y zonas de aparición en el cuarzo. La principal característica de este grupo es la variabilidad en el grado de relleno, y en este sentido, las inclusiones tipo E se pueden considerar como casos particulares del tipo A, ya que solo difieren de éstas en la proporción de fase vapor. En cuanto a la densidad global de este grupo complejo solo cabe decir que debe mostrar variaciones muy importantes de unos subtipos de inclusiones a otros, dada la dispersión que existe en sus relaciones volumétricas. Las implicaciones genéticas que tiene este hecho se discutirán más adelante.

Por último, la composición y densidad global de las inclusiones tipo C y tipo D no puede determinarse por las mismas razones que en el caso anterior. Sin embargo, tanto en las inclusiones tipo C como en las tipo D, el grado de relleno no presenta grandes variaciones, por lo que cabe suponer que la densidad se mantiene relativamente constante dentro de cada grupo.

7.4.3. Historia evolutiva de los fluidos

La edad relativa de unos tipos de inclusiones con respecto a otros puede establecerse a partir de su distribución en las muestras de cuarzo. Los tipos A, B y E son inclusiones contemporáneas ya que aparecen siempre próximas entre sí y presentan una composición y un comportamiento microtermométrico semejante. Son inclusiones tempranas y se encuentran sistemáticamente en el núcleo de cristales poligonales de cuarzo, donde abundan además las inclusiones rotas, con pérdida total o parcial de su contenido, distribuidas a lo largo de planos de fractura. Estas zonas muestran un aspecto abigarrado y en ellas se distinguen inclusiones con relaciones volumétricas muy dispares pertenecientes a los tipos anteriormente citados.

La coexistencia de inclusiones con proporciones variables de gas en la mineralización de El Juncalón podría ser considerada como indicativa de un proceso de ebullición durante el atrapamiento. No obstante, su estrecha asociación con gran cantidad de inclusiones rotas, alineadas en direcciones bien definidas, constituye un buen criterio para pensar que esta variabilidad es debida más bien a la existencia de fugas de fluido (*leakage*) y/o estrangulamientos (*necking-down*) posteriores a la formación de las inclusiones. Estos procesos habrían tenido lugar con anterioridad a la precipitación de estibina en el depósito y estarían relacionados con la deformación sufrida por el cuarzo temprano (Q_1) durante la etapa de brechificación del filón, previa a la mineralización. Durante esta etapa se produce la rotura total o parcial de la mayor parte de las inclusiones atrapadas inicialmente, junto a fenómenos de *necking-down* durante la recristalización del cuarzo Q_1 .

La existencia de inclusiones con relaciones volumétricas variables debidas a fenómenos de fugas o estrangulamiento implica que las temperaturas de homogenización obtenidas en ellas no son válidas y pueden llevar a conclusiones erróneas (Bodnar et al., 1985). No obstante, cabe pensar que en el conjunto de inclusiones estudiadas dentro de este grupo existan algunos ejemplares que no hayan sido afectados por la deformación. En este sentido, el histograma de T_H (Fig. 7.15.) muestra dos poblaciones de inclusiones bien definidas, constituidas respectivamente por un grupo de mayor temperatura (inclusiones A_1 , A_2 , B y previsiblemente E) y otro de temperatura ligeramente menor (inclusiones tipo A_3). Esta división marca la diferencia de las inclusiones A_3 con respecto al resto, por lo que éstas podrían corresponder al fluido original atrapado en la etapa inicial de circulación. Por lo tanto, si esto es cierto, las modificaciones post-atrapamiento sufridas por las inclusiones tempranas producen en general una disminución en la densidad del fluido remanente en su interior, con un aumento en la proporción de la fase volátil con respecto al líquido. Esto implica que la temperatura de homogenización en líquido de estas inclusiones aumenta progresivamente al tiempo que se incrementa su relación volumétrica (V_v/V_t). Por lo tanto, la temperatura mínima de atrapamiento de las inclusiones A_3 , probables representantes de la etapa pre-mineralización, es de unos 320°C . Las temperaturas de homogenización determinadas para los demás subtipos (A_1 , A_2 , B y E) deben estar sobreestimadas con respecto a su valor real inicial. No obstante, las fugas y estrangulamientos no afectan a la temperatura de fusión del hielo, por lo que la salinidad determinada a partir de ella puede considerarse válida en todos los casos.

Con posterioridad al episodio de brechificación y recristalización del cuarzo temprano se produce la precipitación de estibina rellenando huecos en el cuarzo Q_2 . El fluido asociado a esta etapa corresponde a las inclusiones tipo C, con una salinidad muy baja y temperaturas mínimas de atrapamiento en torno a 250°C (T_H modal). La temperatura real de precipitación de la mineralización probablemente no es muy superior a este valor por comparación con las temperaturas estimadas para yacimientos de estibina (Munoz et al., 1992) y se sitúa en un rango ligeramente inferior al encontrado en Mari Rosa.

Por último, las inclusiones tipo D son inclusiones tardías y están asociadas al cuarzo microcristalino Q₃. Presentan una salinidad baja, sin cambios notables con respecto a las etapas anteriores. La temperatura mínima de circulación de este fluido es de 190°C (T_H modal).

La evolución de la fase fluida a lo largo del tiempo puede verse en el diagrama de variación de la salinidad con la temperatura de homogenización (Fig. 7.18.). En este diagrama se observa una disminución progresiva de la temperatura en las distintas etapas de circulación del fluido. La salinidad, por su parte, se mantiene constante durante todo el proceso. Esta distribución indica un enfriamiento simple con el tiempo, sin que existan evidencias de mezcla con otros fluidos de distinta temperatura y/o salinidad. Junto con este enfriamiento sin cambio de salinidad se produce además un aumento en la proporción relativa de agua en el fluido, lo que debe incidir también en un incremento de su densidad global. Por último, por lo que se refiere a la composición de la fase volátil, está constituida inicialmente por CH₄, produciéndose la incorporación de N₂ al sistema al evolucionar el fluido (etapa 2). Por lo que se refiere al estadio más tardío (inclusiones tipo D), no se tienen datos al respecto. No obstante, dado el trend general de evolución, sin cambios bruscos en las condiciones del fluido, cabe pensar que tanto CH₄ y N₂ están presentes también en este último episodio, aunque no es posible determinar en qué proporción relativa.

En este contexto la precipitación de la estibina tiene lugar en un estadio intermedio (etapa 2) de la evolución del fluido. Según datos experimentales, a pH neutros o ácidos y para cualquier modo de acomplejamiento del antimonio, parece que la sola bajada de la temperatura de 300° a 200°C conduciría a una disminución de la solubilidad del antimonio por un factor de al menos diez veces (Wood et al., 1987; Krupp, 1988; Munoz et al., 1992). Este mecanismo de precipitación es el más plausible en el caso de la mineralización de estibina de El Juncalón, que se habría formado a consecuencia del enfriamiento progresivo del fluido a temperaturas mínimas de 250°C.

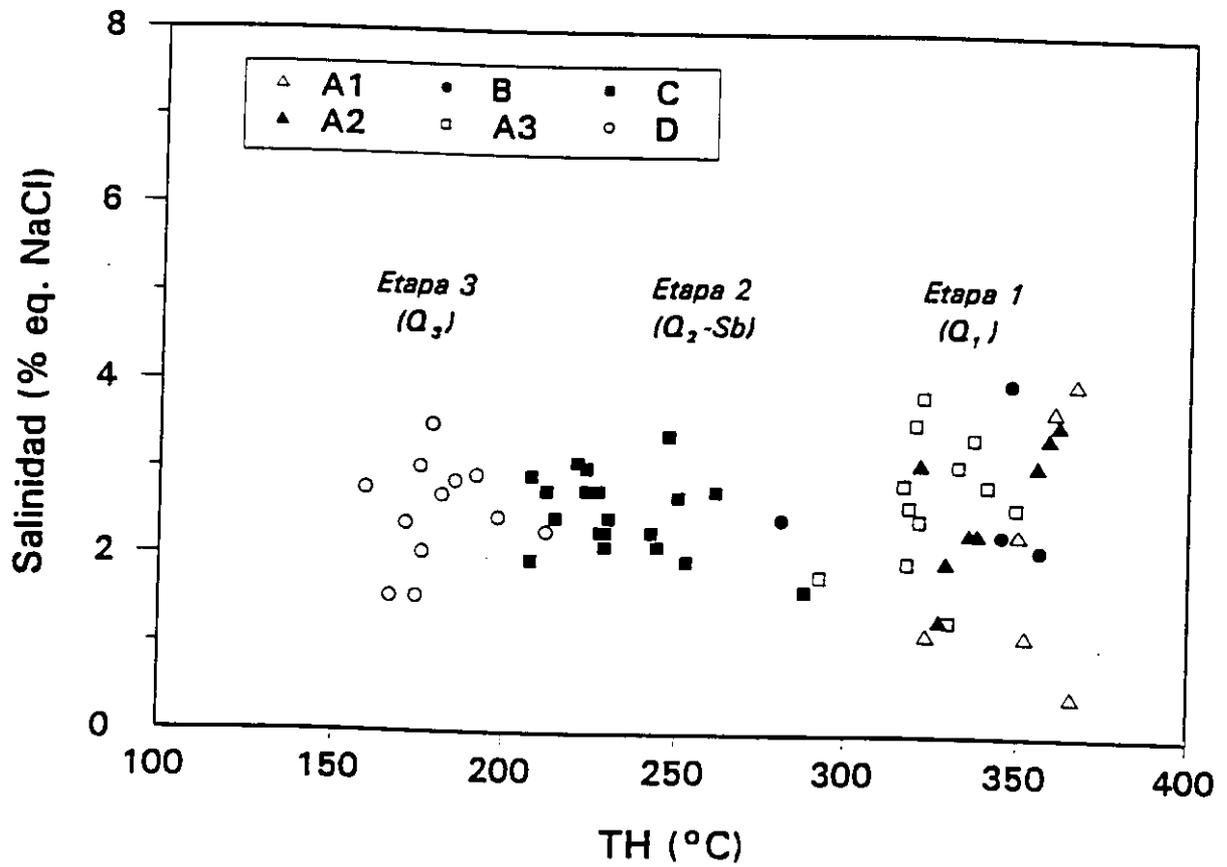


Fig. 7.18. Diagrama de variación de la salinidad con la temperatura de homogenización a lo largo de las sucesivas etapas hidrotermales. Se observa que el fluido evoluciona siguiendo un enfriamiento simple sin cambio en la salinidad.

7.4.4. Comparación con las fases fluidas presentes en Mari Rosa

En la tabla 7.12. se resumen las etapas hidrotermales presentes en las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón, junto con las características microtermométricas de los fluidos asociados. En ambos casos se reconoce la existencia de tres etapas hidrotermales en las cuales las temperaturas de homogenización siguen una trayectoria general que es similar para los dos sistemas y que consiste en un descenso progresivo desde 390°C en la etapa inicial hasta 150°C en la etapa tardía. La precipitación de estibina tiene lugar en el segundo episodio hidrotermal de ambos depósitos, con temperaturas de homogenización entre 180° y 330°C.

	ETAPAS HIDROTERMALES	DATOS MICROTERMOMETRICOS	
		T _H (°C)	Composición
MARI ROSA	Etapa 1: Q-As-Fe Etapa 2: Q-Sb-(Au) Etapa 3: Q-Fe-Cu-Sb-Pb	Etapa 1: 270°-390° Etapa 2: 180°-330° Etapa 3: 150°-270°	H ₂ O-(NaCl)-CO ₂ -CH ₄ -(N ₂) H ₂ O-NaCl(<9%)-CO ₂ -CH ₄ -N ₂ + N ₂ -(CO ₂ -CH ₄)* H ₂ O-NaCl(<9%)-N ₂ -(CH ₄)
EL JUNCALON	Etapa 1: Q Etapa 2: Q-Sb Etapa 3: Q	Etapa 1: 285°-350° Etapa 2: 195°-300° Etapa 3: 150°-270°	H ₂ O-(NaCl<3%)-CH ₄ H ₂ O-(NaCl<3%)-N ₂ -CH ₄ H ₂ O-(NaCl<3%)-(N ₂ -CH ₄ ?)

Tabla 7.12. *Etapas hidrotermales y características microtermométricas en las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón. * Composición de los dos fluidos que coexisten en esta etapa en Mari Rosa como resultado de la ebullición.*

Por lo que se refiere a la composición de los fluidos, la característica más significativa es la presencia de volátiles (N₂ + CH₄ en ambos depósitos; CO₂ sólo en Mari Rosa) a lo largo de toda la historia evolutiva y en particular durante el episodio principal de mineralización. En particular, la proporción relativa de nitrógeno en la fracción no acuosa aumenta al bajar la temperatura, lo que indica que este componente se incorpora al fluido a medida que evoluciona el sistema hidrotermal. Estos rasgos comunes muestran que la mineralización de Mari Rosa no se puede considerar, al menos en principio, como un caso excepcional en cuanto a la naturaleza de los fluidos

metalogénicos. En cuanto a la parte acuosa del sistema, la proporción de agua en el fluido aumenta con el enfriamiento, mientras que la salinidad se mantiene entre baja y moderada.

No obstante, los fluidos presentes en las dos mineralizaciones estudiadas presentan algunas diferencias entre sí en su composición global. La principal está en la ausencia de CO₂ en todas las etapas hidrotermales de El Juncalón, frente a Mari Rosa en donde sólo desaparece en el estadio tardío. Este hecho puede explicarse por la mayor proporción de rocas con materia orgánica en la serie encajante de El Juncalón. Esta situación implica la existencia de un ambiente reductor durante la circulación de los fluidos hidrotermales, con una baja fO₂ y condiciona la naturaleza y proporción relativa de las especies de C (CO₂ y CH₄) presentes en los mismos.

El otro aspecto composicional en que se observan variaciones es en la salinidad de los fluidos. La concentración de sales en la fase acuosa es en general moderada a baja. Sin embargo, dentro de esta tendencia y en particular en el episodio de precipitación de la estibina, se observa que los valores son más bajos en El Juncalón (< 5% eq. NaCl) que en Mari Rosa (< 9% eq. NaCl). En este sentido cabe señalar que los valores de salinidad en Mari Rosa deben estar condicionados fuertemente por el proceso de ebullición que tiene lugar durante el episodio principal de mineralización. La ebullición tiende a concentrar las sales en la fracción líquida del fluido que se desmezcla, pudiéndose alcanzar valores de salinidad de hasta 45% eq. NaCl a partir de un fluido previamente homogéneo con 15% eq. NaCl (pórfido de Sar-Cheshmeh; Weisbrod, 1982). Esto implica que la salinidad en el fluido acuoso asociado al episodio de precipitación de estibina en Mari Rosa ha aumentado con respecto al fluido original como consecuencia del proceso de ebullición. Por tanto, la diferencia de salinidades entre El Juncalón y Mari Rosa se deriva de los diferentes mecanismos de precipitación de la mineralización, aunque los fluidos metalogénicos al principio de la historia hidrotermal presentaban probablemente una concentración de sales baja y muy similar en ambos casos.

7.5. Conclusiones

Las mineralizaciones de antimonio de Mari Rosa y El Juncalón están situadas en la Zona Centro Ibérica meridional, dentro del Macizo Hespérico español. Se trata de mineralizaciones filonianas (s.l.) que encajan en materiales precámbricos aflorantes en el núcleo de anticlinorios hercínicos y en las proximidades de granitos tardihercínicos. Sus características geológicas, mineralógicas, geoquímicas y microtermométricas han sido resumidas en la tabla 7.13. Ambos depósitos se encuentran en un contexto geológico regional común, si bien existen algunas particularidades geológicas locales que los diferencian entre sí. Entre ellas se encuentra la naturaleza litológica del encajante, que en la zona de Mari Rosa está constituido por un conjunto muy monótono de filitas y grauvacas en alternancias desde milimétricas a métricas, y con intercalaciones puntuales de pizarras negras. Sin embargo en El Juncalón aflora una serie detrítica más variada con tramos de lutitas y pizarras negras muy abundantes, con gran cantidad de pirita y grauvacas que gradan hasta areniscas. Estas rocas constituyen un tramo más moderno (Vendiense) en la secuencia estratigráfica que la serie de Mari Rosa (Rifeense Superior).

Por otra parte, el estilo estructural de la mineralización es muy distinto en ambos casos. En Mari Rosa la mineralización se aloja principalmente en zonas de dilatación dentro de pequeños cabalgamientos subhorizontales dando lugar a venas de morfología irregular (venas Vo). También aprovecha antiguas segregaciones metamórficas subverticales de cuarzo (venas Vp) que se reactivan durante el episodio hidrotermal. Por lo que se refiere a El Juncalón, la estructura mineralizada principal es un filón subvertical con una importante componente de desgarre, en el que se desarrollan zonas de brecha como consecuencia de este movimiento.

Por último las características mineralógicas, pero sobre todo texturales de la mineralización también son distintas. En Mari Rosa la mineralización de estibina es masiva (venas Vo) y predomina largamente sobre la ganga, constituida por cuarzo. En cuanto a su mineralogía, está constituida mayoritariamente por estibina pero se observan además trazas de oro nativo, sulfuros y sulfosales. Sin embargo, en El

		MARI ROSA	EL JUNCALON
ROCAS ENCAJANTES	LITOLOGIA	Grauvacas, filitas y pizarras negras Alcudiense Inferior o Complejo Esquisto Grauváquico	Pizarras negras, grauvacas y areniscas Fm. Estomiza
	EDAD	Rifeense Superior (Precámbrico Superior)	Vendiense (Precámbrico Superior)
MARCO ESTRUCTURAL		Núcleo de anticlinorio hercínico	Núcleo de anticlinorio hercínico
ROCAS GRANITICAS PROXIMAS		Batolito de Albuquerque	Granitos no aflorantes
ESTRUCTURAS MINERALIZADAS		Venas N5-10°E, 20°E (Vo), zonas de dilatación en cabalgamientos Venas N120°E, 80°SW (Vp), antiguas segregaciones metamórficas	Filón N115°E, subvertical, brecha mineralizada
EDAD DE LAS VENAS		Tardihercínica	Tardihercínica
MINERALOGIA		Etapa 1: Apy ± Py + Q Etapa 2: Stb ± Au nativo + Q Etapa 3: Py ± Po ± Tetr ± Cp ± Gal ± Sph ± Boul ± Stb + Q + CO ₂ *	Etapa 1: Q Etapa 2: Stb + Q Etapa 3: Q
CARACTERISTICAS GEOQUIMICAS ("geochemical signature")		Sb, ± Mo, ± As, ± Au Correlación Sb/Mo: 0.90	Sb, ± Mo, ± As, ± Au Correlación Sb/Mo: 0.82
ISOTOPOS DE AZUFRE		$\delta^{34}\text{S}_{\text{estibina}}$: -0.6 a 1.0 ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{estibina}}$: +1.0 a +6.0 ‰
ETAPAS HIDROTERMALES		Etapa 1: Q-As-Fe Etapa 2: Q-Sb-(Au) Etapa 3: Q-Fe-Cu-Sb-Pb	Etapa 1: Q Etapa 2: Q-Sb Etapa 3: Q
INCLUSIONES FLUIDAS	TH (°C)	Etapa 1: 270°-390° Etapa 2: 180°-330° Etapa 3: 150°-270°	Etapa 1: 285°-350° Etapa 2: 195°-300° Etapa 3: 150°-225°
	COMPOSICION	Etapa 1: H ₂ O-(NaCl)-CO ₂ -CH ₄ -(N ₂) Etapa 2: H ₂ O-NaCl (<9%)-CO ₂ -CH ₄ -(N ₂) + N ₂ -(CO ₂ -CH ₄)* Etapa 3: H ₂ O-NaCl (<9%)-N ₂ -(CH ₄)	Etapa 1: H ₂ O-(NaCl <5%)-CH ₄ Etapa 2: H ₂ O-(NaCl <5%)-N ₂ -CH ₄ Etapa 3: H ₂ O-(NaCl <5%)-(N ₂ -CH ₄ ?)
MECANISMO DE PRECIPITACION		Ebullición	Enfriamiento simple del fluido

Tabla 7.13. Resumen de los datos geológicos, mineralógicos y microtermométricos de las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón, Zona Centro-Ibérica meridional. * Composición de los dos fluidos que coexisten en la etapa 2 en Mari Rosa como resultado de la ebullición.

Juncalón, la paragénesis es muy simple y está formada sólo por estibina. Además, la proporción de ésta es escasa comparada con el volumen global del filón.

Por lo tanto, el aspecto de la mineralización a escala de afloramiento y los datos de campo contribuyen a pensar que se trata de dos estilos diferentes de mineralización. No obstante, el estudio detallado de laboratorio ha puesto de manifiesto numerosas similitudes entre ambos depósitos. Estas se refieren fundamentalmente a las características geoquímicas, datos de isótopos de azufre, pero sobre todo el tipo de fluido asociado a la mineralización y el rango de temperaturas en la precipitación de la estibina.

Las rocas encajantes de Mari Rosa y El Juncalón tienen un quimismo parecido como se deduce de la comparación de su contenido en elementos inmóviles (Y, Zr, Nb, Ga, La y Ce), independiente de factores tales como el metamorfismo o la alteración. La geoquímica de la alteración está caracterizada en ambas zonas por un incremento en el índice K_2O/Na_2O y, en menor medida, por un descenso en la relación $SiO_2/volátiles$ en las rocas más alteradas. En cuanto al patrón de distribución de elementos menores que se consideran indicadores de la mineralización ("*geochemical signature*") se observa un aumento importante en el contenido de Sb en las rocas circundantes, y en menor medida de As, Mo y Au. Destaca sobre todo la alta correlación existente en ambas mineralizaciones entre Sb y Mo, ya que se trata de dos elementos que no suelen ir asociados.

Por lo que se refiere a los datos isotópicos de azufre en estibina, se encuentran en un estrecho rango de valores indicando una fuente homogénea de azufre, si bien la dispersión es mayor en El Juncalón. En ambos casos se observan valores muy próximos a 0‰ lo que parece apuntar hacia un origen magmático del azufre presente en las mineralizaciones.

El mayor grado de coincidencia entre las dos mineralizaciones estudiadas se refiere a la composición y temperatura del fluido metalogénico. En ambos casos se distinguen tres etapas hidrotermales, durante las cuales el fluido evoluciona mediante una disminución progresiva de la temperatura, un aumento en la proporción total de

agua y la incorporación de nitrógeno al sistema. La precipitación de estibina tiene lugar en el segundo episodio hidrotermal, caracterizado por temperaturas de homogenización entre 180° y 330°C, salinidad entre baja y moderada y una fracción molar de nitrógeno superior al 50% en la fase no acuosa. En este sentido, las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón difieren significativamente de los depósitos de antimonio de los macizos hercínicos franceses (Macizo Central y Armoricano), en las que los fluidos acuoso-carbónicos sólo se observan en las etapas tempranas, mientras que la estibina precipita a partir de fluidos acuosos de baja salinidad, en los que no se observa la presencia de volátiles (Munoz et al., 1992).

Por último cabe destacar que la principal diferencia entre Mari Rosa y El Juncalón reside en el mecanismo de precipitación de la estibina, que condiciona las características de la mineralización en ambos depósitos. En Mari Rosa, la precipitación de la estibina se produce como consecuencia de la ebullición del fluido a 300°C y 1 Kb de presión. Se trata por tanto de un proceso violento y muy rápido a escala geológica, que desencadena una brusca desestabilización de los complejos de antimonio y provoca una precipitación muy prácticamente instantánea de un gran volumen de mineralización. Esto hace que la estibina tenga carácter masivo y sea tan abundante en relación a la ganga, incluso en un depósito de pequeñas dimensiones como es Mari Rosa. Además, produce un incremento de la salinidad en la fracción líquida del fluido que se desmezcla, mientras que la fase vapor se enriquece en volátiles. Por lo que se refiere a El Juncalón, la estibina habría precipitado por una disminución de la solubilidad del antimonio en el fluido debido a su enfriamiento, sin que exista mezcla con otros fluidos de diferente temperatura y/o salinidad. Este proceso es mucho más tranquilo y lento, por lo que da lugar a texturas de relleno de huecos en el cuarzo previo y probablemente a una menor proporción relativa entre estibina y ganga en el filón.

Capítulo 8

DISCUSION

- 8.1. *Introducción*
- 8.2. *Estructura y fluidos: relaciones de interdependencia de los fenómenos mineralizadores*
 - *Significado de las venas Vo*
 - *Significado de las venas Vp*
- 8.3. *Paragénesis mineral*
 - *Etapa 1: As-Fe*
 - *Etapa 2: Sb-(Au)*
 - *Etapa 3: Fe-Cu-Sb-Pb*
- 8.4. *Composición del fluido*
 - *Relación CO₂/CH₄ y condiciones redox del sistema*
 - *Variación del contenido en nitrógeno del fluido*
- 8.5. *Condiciones termobarométricas*
- 8.6. *Transporte y precipitación de la estibina*
- 8.7. *Las rocas graníticas y la mineralización: ¿algo más que una relación espacial?*

8.1. Introducción

El estudio de la mineralización de antimonio de Mari Rosa se ha planteado como un estudio global en el que se incluyen distintos aspectos tales como geología, mineralogía, geoquímica e inclusiones fluidas con el fin de obtener una visión de conjunto del depósito. Además, para contrastar los resultados obtenidos se ha llevado a cabo el estudio de la mineralización de antimonio de El Juncalón, situada en un contexto geológico similar al de Mari Rosa. Este capítulo final tiene como objetivo la integración de todos los datos recogidos en esta memoria, discutiendo algunos aspectos relevantes que permitan obtener conclusiones en cuanto a la génesis del depósito.

El desarrollo del proceso mineralizador en Mari Rosa tiene lugar durante tres episodios hidrotermales bien definidos, aunque desiguales en cuanto a volumen de mineralización. El primer episodio (As-Fe) está caracterizado por la presencia de arsenopirita y es minoritario; el estadio intermedio (Sb-Au) corresponde a la

precipitación masiva de estibina y constituye la etapa principal de mineralización. El estadio final está compuesto por sulfuros y sulfosales de Cu, Fe y/o Pb, y tiene también carácter accesorio.

Los datos de inclusiones fluidas muestran que la precipitación de los metales tiene lugar a partir de un fluido acuoso-carbónico complejo, constituido por H₂O, CO₂, CH₄, N₂ y NaCl, con una salinidad inferior a 9% eq. NaCl. No obstante, la principal evidencia aportada por el estudio de inclusiones fluidas se refiere al mecanismo de precipitación de la mineralización de estibina, que tiene lugar como consecuencia de la ebullición del fluido hidrotermal. Este proceso ha sido ya discutido desde el punto de vista de las inclusiones fluidas, pero conviene revisarlo en conjunto con otro tipo de datos, así como caracterizar el sistema antes y después de la ebullición.

Por lo que se refiere a El Juncalón, también se han distinguido tres etapas hidrotermales, aunque sólo la segunda lleva mineralización metálica asociada. La paragénesis es muy simple y está compuesta por estibina en ganga de cuarzo. Su formación está relacionada con el enfriamiento progresivo de un fluido acuoso de baja salinidad (< 6% eq. NaCl) con proporciones variables de CH₄ y N₂.

8.2. Estructura y fluidos: relaciones de interdependencia en los fenómenos mineralizadores

La mineralización de antimonio de Mari Rosa presenta un fuerte control estructural. Dos son los tipos de estructuras mineralizadas:

A) **Venas Vp**, subverticales y paralelas a la esquistosidad principal (S₂). Corresponden a antiguas segregaciones metamórficas de cuarzo, generadas durante la primera fase de deformación hercínica y que se reactivan durante la historia hidrotermal posterior, tardihercínica. Estas estructuras tienen un escaso volumen de mineralización pero registran los tres episodios hidrotermales identificados en el depósito.

b) **Venas Vo**, subhorizontales ($\beta \leq 40^\circ$) y oblicuas a la esquistosidad. Se forman con posterioridad al primer episodio hidrotermal y constituyen las principales estructuras mineralizadas. Se trata de cabalgamientos de bajo ángulo que desarrollan zonas de dilatación donde se aloja la mineralización de estibina, formando pequeñas bolsadas. La edad tardihercínica de estas venas parece altamente probable ya que, como se verá a lo largo de esta discusión, se originaron en relación con el batolito de Albuquerque, datado en 286 ± 3.6 M.a. (Rb/Sr; Roberts et al., 1991). Su formación está relacionada con un episodio compresivo tardihercínico relativamente temprano y que ha sido observado también en otros sectores de la Zona Centro Ibérica meridional (Lillo, 1990).

Significado de las venas Vo

Las estructuras que contienen a las venas Vo tienen un papel fundamental en la génesis del depósito ya que la apertura de espacios durante su movimiento provoca caídas de presión locales lo suficientemente importantes como para producir la ebullición del fluido hidrotermal. La existencia de espacios abiertos en el principio del proceso queda demostrada por el hábito idiomorfo de los cristales de cuarzo en las venas Vo. La propia naturaleza de estas estructuras también condiciona las características del proceso de ebullición, ya que impide la pérdida de vapor del sistema. Como ya se ha descrito anteriormente (capítulos 3 y 6), la coexistencia de inclusiones ricas en L y ricas en V es una evidencia inequívoca de ebullición. No obstante, el atrapamiento de la fracción vapor en inclusiones fluidas suele ser poco común (Roedder, 1984; Hedenquist y Henley, 1985; Bodnar et al., 1985; Hedenquist et al., 1992) ya que ésta tiende a escapar del sistema sobre todo en ambientes de formación someros. Sin embargo, en Mari Rosa, la presencia de inclusiones ricas en volátiles (tipo III) implica que la pérdida de vapor del sistema durante la ebullición fué poco importante. Esto podría ser el resultado de la ausencia de fracturas abiertas de gran ángulo conectadas con la superficie, lo cuál está de acuerdo con el tipo de estructuras mineralizadas en Mari Rosa, esto es, cabalgamientos de bajo ángulo. Esto apuntaría

hacia un régimen de presión litostática en vez de hidrostática durante el episodio mineralizador principal. Junto con esto, la ausencia de una brechificación generalizada en torno a estas venas en relación con la ebullición (la brechificación en los contactos Vo parece más bien consecuencia del movimiento de las fracturas) indica que la presión confinante debía ser relativamente importante, por lo que parece poco probable que fuera de tipo hidrostático como se había considerado previamente (Ortega et al., 1991a). Sobre este aspecto se volverá a discutir más adelante.

La precipitación de estibina de forma masiva en las venas Vo es la consecuencia directa de la ebullición del fluido y estaría controlada por las variaciones de presión en el sistema. El proceso se iniciaría con la apertura de cavidades en zonas locales de transtensión dentro de los cabalgamientos (Fig. 4.12.), que llevaría asociada una caída brusca de presión. Esto daría lugar a la inmiscibilidad del fluido y a la precipitación masiva de estibina, que sellaría las zonas de dilatación, con lo que se recuperaría el régimen de presión inicial. Por lo tanto, el mantenimiento de las condiciones de inmiscibilidad y la continuidad del proceso de ebullición en el tiempo, estarían directamente controlados por la posibilidad de mantener espacios abiertos en las fracturas. No hay evidencias de reaperturas sucesivas de las zonas de dilatación de las venas Vo por lo que la ebullición podría haber tenido una duración muy limitada en el tiempo. Este hecho, unido a las características propias del proceso, violento y muy rápido, habrían dado como resultado un evento mineralizador bastante corto a escala geológica.

Significado de las venas Vp

Este tipo de venas tienen una importancia secundaria en cuanto al emplazamiento de la mineralización. Las venas Vp son las únicas estructuras que registran la etapa inicial de As-Fe, pero dadas sus características estructurales, no tienen ninguna incidencia en el proceso de ebullición posterior. Su proximidad a las venas Vo hace posible el atrapamiento de las inclusiones II y III, típicas de este segundo episodio, si bien no se observa mineralización de estibina asociada. Este hecho indica que los fluidos II y III llegan ya como fases independientes a las venas Vp, después de

su desmezcla en zonas de dilatación (venas Vo). Por lo tanto, no tendrían ya capacidad para precipitar estibina, que es consecuencia directa de la ebullición del fluido. No obstante, puede esperarse la existencia de mineralización en aquellas venas Vp que son cortadas por venas Vo, sobre todo en zonas próximas a la intersección. Este podría ser el caso de la única muestra en la que se ha observado oro nativo y estibina (de la etapa 2) y que corresponde a una vena Vp.

El último episodio de mineralización se observa fundamentalmente en zonas de borde de las venas Vp. Los fluidos tardíos se infiltrarían fundamentalmente por zonas de discontinuidad, como son el contacto de las venas con las rocas encajantes y los bordes de grano del cuarzo previo, dando lugar a la generación de cuarzo microcristalino. Esta etapa iría acompañada de la precipitación de sulfuros y sulfosales minoritarios, junto con carbonatos y clorita, tanto en las venas como en las rocas encajantes.

8.3. Paragénesis mineral

Las venas de cuarzo de la mineralización de Mari Rosa se caracterizan por una precipitación mineral en varios estadios de relleno. La etapa hidrotermal principal es fácilmente reconocible y está definida por la presencia de estibina masiva, a las que se asocian un cuarzo idiomorfo (Q₃) y las inclusiones II y III típicas del episodio de ebullición. Sin embargo, en las etapas previa y posterior a ésta, los minerales metálicos son escasos y las relaciones paragenéticas entre ellos no se observan fácilmente, lo que complica considerablemente la caracterización de cada episodio. Las relaciones temporales están mucho más claras entre las distintas generaciones de cuarzo y las inclusiones fluidas asociadas. Esto ha permitido una buena reconstrucción paragenética del depósito, teniendo en cuenta la asociación entre sulfuros y tipos de cuarzo. No obstante quedan algunos aspectos que cabe discutir.

Etapa 1: As-Fe

Esta etapa presenta una mineralización muy escasa, definida por la presencia de arsenopirita. Los cristales de este mineral aparecen generalmente aislados, y próximos a núcleos de cuarzo con inclusiones tipo I, las más antiguas del depósito. Sólo este sulfuro ha sido identificado positivamente como perteneciente a la primera etapa hidrotermal. La pirita, frecuentemente asociada a la arsenopirita en estas etapas iniciales de otros depósitos de Sb-Au (Ej. Macizos Central y Armoricano, en Francia, Boiron et al., 1990; Munoz et al., 1992), no se ha observado en este episodio.

Etapa 2: Sb-(Au)

Como ya se ha señalado anteriormente la precipitación de estibina durante este episodio está relacionada con un proceso de ebullición. Este mecanismo de precipitación hace que la estibina tenga un carácter masivo y que sea muy abundante en comparación con el volumen de cuarzo asociado. En este aspecto, El Juncalón tiene características bien diferentes, ya que la ganga predomina mucho sobre la cantidad de mineralización. Estas diferencias se explican por los distintos mecanismos de precipitación de estibina involucrados en cada caso, ya que, de acuerdo con Drummond y Ohmoto (1985), por debajo de 300°C y para la misma cantidad de metales el enfriamiento simple de un fluido (Ej. El Juncalón) daría lugar a diez veces más sílice que si el mecanismo de precipitación es la ebullición (Ej. Mari Rosa).

Por lo que se refiere al oro, su situación en la sucesión mineral del depósito es difícil de establecer. Aunque su presencia en la mineralización se ha comprobado mediante análisis químicos, sólo se ha observado como oro nativo en una muestra donde aparece como gotas y vermículas en estibina. Según Boyle (1979), este tipo de texturas entre estibina y oro son relativamente frecuentes, aunque las relaciones genéticas entre ambos minerales no están claras. Algunas características sugieren que existe reemplazamiento de estibina por oro mientras que en otros casos estos dos minerales parecen haber cristalizado a la vez. En este sentido, cabe señalar que el grado de correlación geoquímica entre Sb y Au en las venas mineralizadas es de 0.79,

que si bien no es muy alto (sólo explica el 62% de la variación de ambos elementos), es mayor que el del Au con ningún otro elemento. Por lo tanto, existen buenas evidencias químicas y mineralógicas para asociar la mineralización aurífera con el episodio de estibina; sin embargo, estos datos no son concluyentes como para afirmar que la precipitación del oro, al menos en estado libre, es contemporánea con esta etapa.

Por otra parte, los intercrecimientos observados entre oro y estibina se asemejan también a texturas de exolución de un mineral en otro. Según diversos autores (Ramdorh, 1980; Ineson, 1989) la estibina no desarrolla este tipo de texturas, debido fundamentalmente a la ausencia de impurezas en su composición. No obstante, análisis de estibina mediante microsonda electrónica (distrito de Villeranges, Macizo Central francés; Boiron, 1987) han mostrado que este sulfuro puede contener hasta 0.96% de Au. Por lo tanto, esta es una posibilidad a tener en cuenta. No obstante, para llegar a conclusiones válidas al respecto es necesario el estudio de un mayor número de muestras, junto con el empleo de técnicas analíticas específicas que permitan conocer el estado del oro en los sulfuros.

Etapa 3: Fe-Cu-Sb-Pb

Durante esta última etapa, tiene lugar la precipitación de gran variedad de sulfuros y sulfosales tales como pirita, pirrotina, galena, tetraedrita, bertierita, calcopirita, esfalerita, boulangerita, estibina, ullmanita y otros sulfoantimoniuros de hierro, cobalto y níquel, aunque en cantidades muy minoritarias. Esto supone un cambio sustancial en la mineralogía del depósito ya que la mineralización adquiere un carácter polimineral y polimetálico que no tenía en etapas anteriores. Junto con esto, se produce la precipitación de carbonatos (siderita y variedades de magnesitas ricas en hierro) tanto en las venas como en las rocas encajantes y que también estaban ausentes en episodios previos. No obstante, cabe destacar que la presencia de carbonatos sólo se ha observado en relación con pizarras negras, lo que puede indicar que una parte del carbono, así como el hierro y el magnesio, son aportado por la roca de caja en un proceso de oxidación de la materia orgánica. Esta alteración va

acompañada por la pérdida de CO₂ del fluido (inclusiones tipo IV) y su significado será discutido más adelante.

8.4. Composición del fluido

Las fases fluidas asociadas a la mineralización de Mari Rosa son el resultado de la evolución de un fluido hidrotermal dentro del sistema H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl, a lo largo de tres etapas.

La etapa inicial está caracterizada por un fluido acuoso-carbónico con pequeña proporción de nitrógeno (inclusiones tipo I, Fig. 8.1.). La relación CO₂/CH₄ es del orden de 1.4.

La segunda etapa está caracterizada por la separación del fluido en dos fracciones, una rica en L y otra en V (inclusiones tipo II y III, respectivamente). El mayor contenido de CH₄ y N₂ en las inclusiones tipo III está de acuerdo con la concentración preferente de las especies más volátiles en la fase vapor durante el proceso de inmiscibilidad. La composición del fluido homogéneo que se desmezcla en esta segunda etapa estaría situada entre los dos dominios correspondientes a las inclusiones tipo II y III (Fig. 8.1.). Por lo tanto, con posterioridad a la primera etapa tiene lugar un enriquecimiento del sistema en nitrógeno. Junto con esto se observa que la relación CO₂/CH₄ es mayor en las inclusiones tipo II que en las tipo III, como consecuencia de la distribución preferente de estos componentes en las fases líquido y vapor durante la ebullición. No obstante, si consideramos la composición estimada del fluido antes de su desmezcla, se observa que esta relación es muy similar a la de la etapa previa. Por lo tanto se puede decir que las proporciones relativas de CO₂ y CH₄ se mantienen aproximadamente constantes en los dos episodios hidrotermales, por lo que puede sugerirse la idea de que la fugacidad de oxígeno esté tamponada.

La última etapa lleva asociado un fluido más rico en H₂O que en las etapas previas, mientras que la parte no acuosa muestra un enriquecimiento máximo en N₂,

junto con la pérdida total de CO₂. Este fluido tardío probablemente deriva de la fase rica en líquido de la etapa anterior (tipo II).

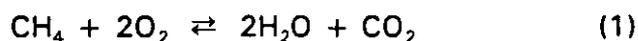
En el caso de El Juncalón, la evolución global del fluido sigue una tendencia similar a la de Mari Rosa, aunque con algunas diferencias. La historia hidrotermal está caracterizada por un enfriamiento simple del fluido, sin que existan evidencias de procesos de ebullición. Durante este enfriamiento, se produce un aumento progresivo de la cantidad total de agua en el fluido, acompañado por un incremento en la proporción relativa de N₂ frente a CH₄ en la parte volátil. El CO₂ está ausente durante toda la evolución, por lo que la relación CO₂/CH₄ es igual a cero en todo el proceso.

Relación CO₂/CH₄ y condiciones redox del sistema

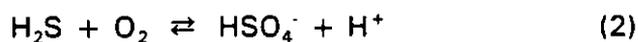
La pérdida de CO₂ en la última etapa de la mineralización de Mari Rosa respecto a las etapas anteriores podría estar relacionada con la precipitación de carbonatos en las venas y rocas encajantes (pizarras negras). En estas últimas los carbonatos se distribuyen a lo largo de los planos de esquistosidad, donde se concentra la materia orgánica. Esta distribución selectiva puede indicar que al menos parte del carbono orgánico es oxidado durante la alteración hidrotermal para formar carbonatos.

Por otra parte, la caída brusca de la relación CO₂/CH₄ en las inclusiones asociadas a esta etapa sugiere que el fluido sufre una reducción en los últimos estadios de su evolución. Esta tendencia es aparentemente contradictoria con el proceso de inmiscibilidad de la etapa precedente ya que es bien conocido que la ebullición tiene efectos oxidantes sobre los fluidos hidrotermales debido a la naturaleza más volátil de las especies gaseosas reducidas tales como H₂, CH₄ y H₂S (Drummond y Ohmoto, 1985; Lynch et al., 1990; Bowers, 1991). Además, los datos de isótopos de azufre indican que hay un desplazamiento neto del fluido hacia composiciones isotópicas más ligeras entre la precipitación de estibina (etapa 2) y la de pirita (etapa 3), lo que teóricamente implicaría un aumento en la fugacidad de oxígeno (Ohmoto, 1972; Ohmoto y Rye, 1979).

Sin embargo, la ausencia de CO₂ en la última etapa hidrotermal parece que incompatible con las evidencias directas e indirectas sobre las condiciones de oxidación del fluido. La relación entre CO₂ y CH₄ está controlada por la reacción



No obstante, esta reacción es extremadamente lenta a $T \leq 350^\circ\text{C}$ y no tiene influencia en la fO₂ del sistema (Drummond y Ohmoto, 1985). En su lugar, el estado redox del fluido está controlado por la reacción



Por lo tanto, la ausencia de CO₂ en el fluido tardío no implica necesariamente una disminución de la fugacidad de oxígeno. De hecho, no hay que olvidar que este mismo fluido produce la oxidación de las rocas encajantes durante la precipitación de carbonatos. Sin embargo, la extrema lentitud de la reacción (1) habría impedido que se reestableciera el equilibrio entre CO₂, perdido durante la carbonatación del encajante, y CH₄. Por lo tanto, el fluido de las inclusiones tipo IV representaría una situación de desequilibrio químico con el medio.

Esta conclusión parece difícilmente extrapolable a la mineralización de El Juncalón, donde la relación CO₂/CH₄ se mantiene igual a cero durante toda la evolución hidrotermal. En este caso, la especiación del carbono en el fluido fundamentalmente como CH₄ en vez de CO₂ se podría haber producido a $T > 350^\circ\text{C}$ (temperatura mínima de circulación del fluido en la etapa inicial). A estas temperaturas, la reacción (1) podría haber sido lo suficientemente importante como para controlar total o parcialmente la fugacidad de oxígeno. Si esto fue así, la ausencia de CO₂ estaría indicando la existencia de condiciones muy reductoras durante el proceso mineralizador de El Juncalón. Estas condiciones extremas estuvieron probablemente controladas por las pizarras negras encajantes, y parece difícil que se hubieran mantenido en otras zonas del entorno regional más pobres en materia orgánica (Ej. tramos de areniscas).

Por último, la precipitación de carbonatos en Mari Rosa durante la etapa tardía puede haber estado esencialmente controlada por un aumento del pH, más que por las condiciones de fO_2 del fluido. En este sentido cabe resaltar que una tendencia de este tipo en las condiciones de acidez del medio es una consecuencia directa de los procesos de ebullición (Drummond y Ohmoto, 1985; Bowers, 1991) y por lo tanto permitiría explicar la precipitación de siderita y otros carbonatos de hierro y magnesio hacia finales del proceso mineralizador.

Variación del contenido en nitrógeno del fluido

La composición global del fluido durante la historia hidrotermal evoluciona fundamentalmente con un aumento en la proporción de agua en el sistema, disminuyendo su contenido en volátiles. No obstante, considerando sólo la composición de los gases, la evolución del fluido se caracteriza fundamentalmente por un enriquecimiento progresivo en N_2 con respecto a CO_2 y CH_4 . Durante la ebullición los gases más volátiles se concentran preferentemente en la fracción vapor, por lo que este proceso tendería a empobrecer el fluido residual en nitrógeno antes que en CH_4 o en CO_2 . Por lo tanto, si el contenido relativo en nitrógeno aumenta y no puede haber una pérdida selectiva de CO_2 y CH_4 durante la ebullición, esto podría implicar que el sistema hidrotermal evolucionó de tal manera que hubiera un aporte suficiente de nitrógeno al fluido como para compensar largamente la pérdida de este componente por desgasificación durante el estadio principal de mineralización. Este aumento progresivo en N_2 en el fluido durante la evolución también se ha observado en la mineralización de El Juncalón.

Diversos estudios muestran que el nitrógeno en los fluidos hidrotermales se deriva fundamentalmente de la liberación de NH_4^+ a partir de filosilicatos y otros minerales con amonio a temperaturas en torno a 550-600°C (Dubessy y Ramboz, 1986; Guillot, 1989). En este sentido, los datos de distribución de nitrógeno en las rocas encajantes del área de Mari Rosa (capítulo 5), indican que la incorporación de este componente al fluido es externa al entorno inmediato de la mineralización. No obstante, la composición regional de la serie encajante es apropiada para aportar el

nitrógeno al fluido. Este hecho sugiere que en las zonas mineralizadas no se alcanzaron las condiciones térmicas suficientes como para que el nitrógeno fuese liberado al fluido. Sin embargo, estas condiciones sí pudieron alcanzarse en la aureola interna del batolito de Alburquerque, próximo a la mineralización de Mari Rosa, y de granitos no aflorantes en el área de El Juncalón, por lo que el enriquecimiento relativo en nitrógeno del fluido podría estar originado en estos sectores durante la circulación de los fluidos en torno a los cuerpos graníticos. La interacción entre fluido y rocas pelíticas podría haber tenido lugar de acuerdo con reacciones del tipo



En Mari Rosa, esta reacción podría haber contribuido, junto con la formación de carbonatos, a la pérdida de CO_2 registrada en el fluido en los estadios finales de la evolución. Por lo que se refiere a El Juncalón, podría haber tenido una cierta influencia en la ausencia de CO_2 en el fluido, sumándose su efecto a las condiciones de baja $f\text{O}_2$ existentes.

8.5. Condiciones termobarométricas

La evolución de las condiciones termobarométricas en la mineralización de Mari Rosa indica una disminución progresiva en la temperatura de circulación de fluidos. La etapa inicial tiene lugar a una temperatura mínima de 350°C (T_H modal de las inclusiones tipo I) y está asociada con la precipitación de arsenopirita.

La segunda etapa está caracterizada por un proceso de ebullición, que corresponde al episodio de mineralización de estibina masiva. Las condiciones de presión y temperatura estimadas para este evento son de 300°C y 0.9-1 Kb y están estrechamente relacionadas con la composición del fluido ya que la presencia de volátiles hace que la inmiscibilidad se produzca a mayor profundidad que en el caso de fluidos acuosos (Bowers y Helgeson, 1983a,b). En un régimen de presión litostática, y considerando una densidad media para las rocas de 2.5 gr/cm^3 , la profundidad de

formación de la mineralización se situaría en torno a 3.5-4 Km. Si por el contrario la presión es de tipo hidrostático la profundidad se desplaza hasta 9-10 Km. Las características estructurales de la mineralización, alojada en cabalgamientos de bajo ángulo, apuntan hacia un régimen de presión preferentemente litostático ya que en estas condiciones parece poco probable la existencia de fracturas abiertas conectadas con la superficie. Por otra parte, profundidades de 10 Km parecen demasiado grandes para el mantenimiento de presiones de tipo hidrostático. Por lo tanto se puede afirmar que la mineralización de estibina de Mari Rosa se formó a una profundidad mínima de 3.5 Km en condiciones de presión litostática o cuasi-litostática.

En la última etapa se produce un nuevo enfriamiento del fluido que circula a temperaturas mínimas de 180°C. Durante este episodio tiene lugar además la precipitación de una gran variedad de sulfuros y sulfosales de Cu, Fe, Sb y Pb. La existencia de dos máximos en el histograma de temperaturas de homogenización (inclusiones tipo IV) podría indicar que la mineralización tardía precipita en dos eventos que tienen lugar a temperaturas ligeramente diferentes (T_H modales de 250° y 190°C). La presencia de dos generaciones de pirita, observada en esta etapa tardía (capítulo 4), apoyarían esta idea aunque dadas las dificultades encontradas en la reconstrucción paragenética no es fácil reconocer qué fases minerales corresponderían a cada evento. La temperatura máxima a la que tiene lugar esta etapa está limitada por el episodio previo de ebullición, que tiene lugar a 300°C, y probablemente no es superior a 270°C (T_H máxima para inclusiones tipo IV).

La distribución bimodal de las temperaturas de homogenización en este episodio podría sugerir también la existencia de una dilución del fluido tardío por otros fluidos meteóricos más fríos. Sin embargo, esta posibilidad parece poco probable ya que no se ha observado ninguna variación significativa en la salinidad del sistema.

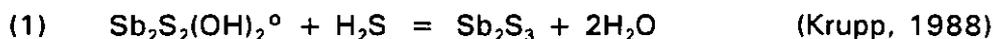
Por lo que se refiere a El Juncalón, la evolución térmica del sistema está caracterizada por un enfriamiento progresivo del fluido hidrotermal, desde $T \geq 320^\circ\text{C}$ hasta $T \approx 150^\circ\text{C}$. La etapa principal del depósito, con precipitación de estibina tiene lugar a una temperatura mínima de 250°C. Respecto a las condiciones barométricas, no ha sido posible estimar la presión mínima a la que se habría formado la

mineralización ya que no se dispone de las isocoras correspondientes.

Las diferencias existentes con depósitos tardihercínicos de antimonio de los Macizos Central y Armoricano (Francia) en cuanto a la composición de los fluidos hidrotermales pueden explicarse en función de la profundidad de formación. En estas mineralizaciones, las etapas iniciales están caracterizadas por fluidos acuoso-carbónicos, pero la precipitación de estibina tiene lugar a partir de fluidos acuosos en un ambiente somero con presiones en torno a 25-50 bars (Munoz et al., 1992). En estas condiciones de muy baja presión, los fluidos hidrotermales habrían perdido los volátiles por desgasificación, mientras que en Mari Rosa o El Juncalón, situadas a mayor profundidad y bajo condiciones litostáticas, los gases habrían permanecido mayoritariamente en el sistema.

8.6. Transporte y precipitación de la estibina

Para temperaturas entre 250° y 350°C y un amplio rango de pH, la especie estable de Sb en solución es $\text{Sb}_2\text{S}_2(\text{OH})_2^\circ$ (Krupp, 1988). Por otra parte, a estas temperaturas y en ausencia de óxidos de Sb primarios la $f\text{O}_2$ es tal que las especies de azufre en el fluido son H_2S para $\text{pH} < 8-9$ y HS^- para pH muy altos (Barnes, 1979). Según este autor, fluidos muy alcalinos son poco probables por encima de 300°C en condiciones geológicas, por lo que se puede asumir que H_2S debió ser la especie dominante de azufre. En estas condiciones la precipitación de estibina seguiría la reacción:



La concentración de Sb en solución en equilibrio con estibina depende, entre otros factores, de la temperatura y la actividad de H_2S . Asumiendo $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-2}$, consistente con los valores observados en sistemas geotermales (Weissberg et al., 1979; Krupp, 1988), durante la precipitación de estibina a 300°C la solubilidad de Sb en el fluido sería de 100 ppm (Munoz et al., 1992). Sin embargo, el contenido en Sb

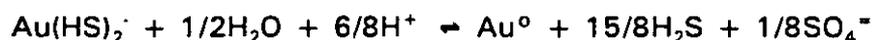
estimado para una solución hidrotermal típica no supera generalmente 10 ppm (Krupp y Seward, 1990), por lo que en la mineralización de Mari Rosa el fluido habría alcanzado una concentración en Sb de 10 veces el valor normal. Un incremento de este orden en el contenido de metales en una solución sólo es posible cuando el mecanismo de precipitación es la ebullición. De hecho, en el caso del antimonio el coeficiente de reparto entre gas y líquido durante la inmiscibilidad es próximo a cero (Spycher and Reed, 1989), lo que produciría un aumento muy importante en la concentración de Sb en el líquido residual, llegando a la sobresaturación incluso para valores altos de solubilidad.

La formación de estibina a partir de fluidos conteniendo hidroxitioantimoniuros (reacción (1)) consume H_2S , lo cual parece en principio incompatible con un proceso de ebullición donde habría pérdida de H_2S en la fracción vapor. Sin embargo, en fluidos complejos, como el caso de Mari Rosa, con otras especies como CO_2 , CH_4 y N_2 , el fraccionamiento de H_2S hacia la fase vapor es muy pequeño debido a la mayor volatilidad de los demás componentes. La tendencia a concentrarse en la fracción volátil durante la ebullición seguiría el siguiente orden, de menor a mayor: $H_2S < CO_2 < CH_4 < N_2$ (Ramboz et al., 1982). Por lo tanto, la pérdida de H_2S durante la ebullición habría sido mínima y no habría afectado significativamente a la precipitación de estibina a partir de los complejos de antimonio anteriormente señalados.

En El Juncalón la precipitación de estibina tiene lugar en torno a $250^\circ C$. Para una actividad de H_2S de 10^{-2} , la bajada de la temperatura entre 300° y $250^\circ C$ produce una disminución en la solubilidad de la estibina entre 100 y 10 ppm (Munoz et al., 1992). Esto permite su cristalización en un rango de temperaturas entre 250° y $150^\circ C$, incluso a partir de soluciones inicialmente subsaturadas (Krupp, 1988; Munoz et al., 1991, 1992). Por lo tanto, en ausencia de ebullición el enfriamiento simple del fluido habría sido un mecanismo efectivo de precipitación de estibina en El Juncalón.

Por último, la disminución de H_2S en el fluido como consecuencia de la precipitación de estibina (reacción 1) desencadenaría la precipitación de otros metales transportados como complejos sulfurados (Krupp, 1988). Este sería el caso del oro en Mari Rosa, que podría precipitar a partir de la desestabilización de complejos del tipo

$\text{Au}(\text{HS})_2^-$, en relación con la cristalización de estibina siguiendo una reacción de este tipo:



Como se ha señalado anteriormente, bajo las condiciones fisicoquímicas estimadas para el fluido hidrotermal que dió origen a las mineralizaciones de Mari Rosa, la especie sulfurada dominante de azufre sería H_2S en detrimento de HS^- . Bajo estas circunstancias, las dificultades para transportar en solución otros metales distintos de Sb (Au, Fe, Cu, Zn, Pb) habrían sido sustancialmente mayores que ya que la capacidad de acomplejar metales es más importante por parte del campo iónico del HS^- que del dipolar del H_2S molecular (Barnes, 1979). Por lo tanto, la presencia de H_2S como especie principal en la solución permitiría explicar el alto grado monomineral de la etapa principal de mineralización, donde la estibina requiere importantes cantidades de H_2S para precipitar, así como el carácter accesorio del oro y de los sulfuros y sulfosales depositados en las etapas inicial y final del depósito.

8.7. Las rocas graníticas y la mineralización: ¿algo más que una relación espacial?

La proximidad de rocas graníticas a las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón (el batolito de Alburquerque y cuerpos graníticos no aflorantes detectados por sondeos, respectivamente) lleva a plantearse las posibles relaciones de causa-efecto entre ellas. El papel de este cuerpo intrusivo en el proceso mineralizador puede ser de tres tipos: 1) motor térmico para mover las soluciones hidrotermales; 2) fuente de los fluidos, pero no de los metales y 3) fuente de los fluidos y de los metales.

El primer indicador de la participación de la intrusión en la historia del depósito está en la composición del fluido y concretamente, en su progresivo aumento en nitrógeno. Como ya se ha discutido anteriormente, la incorporación del nitrógeno a los fluidos hidrotermales en las zonas estudiadas sólo habría sido posible en la aureola interna de metamorfismo de contacto de los cuerpos intrusivos. Esto implica la

existencia de una relación temporal además de espacial entre las mineralizaciones y las rocas graníticas.

Por lo que se refiere a las relaciones genéticas con la mineralización, los datos de isótopos de azufre en estibina (etapa principal) y pirita (etapa tardía) muestran valores de $\delta^{34}\text{S}$ en torno a 0‰, típicos de fluidos magmáticos. Valores similares se han encontrado en estibina de El Juncalón. Por lo tanto, parece bastante factible que éste sea el origen del azufre y de los fluidos.

Por último, con respecto a los metales, su origen puede estar las rocas regionales, en la intrusión granítica o en preconcentraciones de antimonio (mineralizaciones más antiguas). Las rocas regionales presentan valores muy bajos de antimonio, por debajo del límite de detección, y están fuertemente enriquecidas en este metal sólo en zonas de alteración próximas a la mineralización. Por lo tanto, parece razonable pensar que la fuente de antimonio es externa a estas rocas. En Mari Rosa la presencia de Mo, metal típicamente asociado con intrusiones ígneas ácidas, parece un argumento a favor de un origen relacionado con el batolito de Alburquerque. No obstante, la evidencia más importante de que el origen del Sb sería magmático es sobre todo la altísima correlación existente entre Sb y Mo ($R \approx 1$ en las venas de estibina; $R = 0.9$ en las rocas encajantes), también observada en la mineralización de El Juncalón ($R = 0.8$ en rocas encajantes), que podría estar indicando una interdependencia de carácter genético entre ambos elementos. Por último, respecto a la removilización de antimonio a partir de concentraciones previas (Ej. Mina San Antonio, Devónico), la situación de Mari Rosa en niveles estructurales más profundos (Complejo Esquisto Grauváquico, Precámbrico) hace que esta posibilidad sea muy remota.

Como consideración final cabe decir que la fuente de los metales es una cuestión polémica y sujeta a múltiples conjeturas, para la que no existen respuestas fáciles ni definitivas. En el mejor de los casos, se pueden plantear hipótesis plausibles más que respuestas finales. En este sentido, en las mineralizaciones de antimonio estudiadas existen una serie de evidencias indirectas (situación espacial, composición de los fluidos, origen del azufre, fuente térmica, tipo de metales, etc) que apuntan

hacia una relación más o menos directa con las rocas graníticas próximas, el batolito de Alburquerque en el caso de Mari Rosa y cuerpos graníticos no aflorantes en el área de El Juncalón. Por lo tanto, puede plantearse a manera de hipótesis de trabajo que éstas rocas ígneas estarían implicadas en gran medida en la génesis de las mineralizaciones de antimonio de Mari Rosa y El Juncalón.

CONCLUSIONES

El estudio de las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón ha supuesto un avance en la caracterización de los procesos mineralizadores de antimonio en la Zona Centro-Ibérica meridional. Ambos depósitos presentan diferencias significativas entre sí, sobre todo en lo que se refiere al estilo estructural y a las características texturales macroscópicas de las mineralizaciones. Sin embargo, el estudio comparativo de ambos depósitos ha revelado la existencia de importantes características comunes en cuanto a las condiciones fisicoquímicas en las que se desarrollan los procesos hidrotermales. Las conclusiones obtenidas en este estudio se exponen a continuación:

1.- Las mineralizaciones se localizan en núcleos anticlinales hercínicos de la Zona Centro-Ibérica meridional. Las rocas encajantes están constituídas por metagrauvascas y pizarras, de edad Rifeense Superior (Mari Rosa) a Vendiense (El Juncalón). Estas rocas pertenecen a la Serie Domo Extremeño, también conocida como Alcudiense Inferior o Complejo Esquisto Grauváquico (s.l.).

2.- Las rocas están afectadas por al menos tres episodios de plegamiento con desarrollo de esquistosidad. De éstos, los dos últimos (D_2 y D_3) se desarrollan durante la Orogenia Hercínica, mientras que el primero (D_1) es prehercínico y probablemente cadomiense. La existencia de una esquistosidad prehercínica (S_1), reconocida en este trabajo en la zona de Mari Rosa, no se había citado previamente en esta región al N de la Banda de Cizalla de Badajoz-Córdoba.

3.- El metamorfismo regional es de grado bajo, pudiendo ser incluso muy bajo en los tramos superiores de la serie encajante (i.e. El Juncalón). Está caracterizado por la asociación cuarzo-clorita-mica blanca, correspondiente a facies de esquistos verdes, zona de la clorita. No se observa metamorfismo de contacto en las zonas de las mineralizaciones.

4.- Las estructuras mineralizadas son muy distintas en ambos depósitos. En Mari Rosa son de dos tipos: a) venas Vp, paralelas a la esquistosidad principal (S₂), constituídas por antiguas segregaciones metamórficas de cuarzo, que se reactivan durante la historia hidrotermal; y b) venas Vo, oblicuas a la esquistosidad principal, alojadas en pequeñas zonas de dilatación dentro de cabalgamientos de bajo ángulo, que concentran la mineralización de estibina masiva. En El Juncalón la estructura mineralizada corresponde a una fractura subvertical con cierto movimiento de desgarre.

5.- Las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón también se diferencian en cuanto a sus características texturales macroscópicas. En Mari Rosa la mineralización de estibina es masiva, con escasa proporción de ganga y ocupa la mayor parte de las venas subhorizontales (Vo). Por el contrario, en El Juncalón la cantidad de mineralización metálica es pequeña con respecto al relleno principal del filón, constituido por cuarzo.

6.- Tanto en Mari Rosa como en El Juncalón, la mineralización se desarrolla en tres etapas hidrotermales de importancia desigual y no correlacionables en el tiempo. La paragénesis metálica es prácticamente monomineral y está constituida mayoritariamente por estibina, que precipita durante los estadios hidrotermales intermedios. En el caso de Mari Rosa, están presentes además otros sulfuros (arsenopirita, pirita, calcopirita, etc), sulfosales (tetraedrita, boulangerita) y oro nativo, aunque tienen carácter accesorio.

7.- La alteración hidrotermal asociada es poco importante y consiste en sericitización de las rocas encajantes más próximas a la mineralización, acompañada por cloritización y carbonatización en el caso de Mari Rosa. En la alteración sericítica y clorítica, la asociación mineral de alteración coincide con la de metamorfismo regional, por lo que es difícil de reconocer desde un punto de vista mineralógico. Químicamente, esta transformación hidrotermal está caracterizada por un aumento de la relación K₂O/Na₂O, una disminución de SiO₂/volátiles, y un incremento muy importante del contenido en Sb, y en menor medida de Mo, Au y nitrógeno en la proximidad de las venas mineralizadas. Una tendencia similar se observa en relación con El Juncalón.

8.- Los fluidos hidrotermales tienen una composición compleja en el sistema $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4-N_2$, con la particularidad de que el CO_2 está ausente en El Juncalón. Evolucionan a lo largo del tiempo con un enfriamiento paulatino desde temperaturas de circulación próximas a $400^\circ C$ en las etapas iniciales hasta $150^\circ C$ en las etapas tardías de los depósitos. Al mismo tiempo, se produce un aumento progresivo del contenido en agua de los fluidos, así como un incremento relativo de nitrógeno frente a metano y dióxido de carbono en su fracción volátil.

9.- La composición de volátiles de los fluidos está en gran medida condicionada por su interacción con las rocas encajantes. La incorporación de nitrógeno al sistema hidrotermal se produce fundamentalmente a partir de micas ricas en amonio presentes en las series pelíticas. Este proceso tiene lugar a $T \geq 550-600^\circ C$, por lo que en las zonas de estudio probablemente se habrá desarrollado en las aureolas internas de metamorfismo de contacto de cuerpos graníticos próximos.

10.- La relación CO_2/CH_4 se mantiene constante en las etapas temprana e intermedia en Mari Rosa, disminuyendo bruscamente en la etapa tardía. No obstante, esto no implica una disminución en la fugacidad de oxígeno, que al menos en la última etapa estaría controlada por el equilibrio entre H_2S y HSO_4^- . Esta conclusión no es extrapolable a El Juncalón, donde la relación CO_2/CH_4 se mantiene igual a cero en todo el proceso e indica condiciones reductoras controladas al menos en parte por las litologías encajantes con materia orgánica.

11.- El mecanismo de formación de la estibina varía de un depósito a otro. En Mari Rosa, la precipitación masiva de estibina tiene lugar a $300^\circ C$ y $0.9-1$ Kb mediante un proceso de ebullición del fluido, provocado por caídas bruscas de presión en zonas de dilatación en cabalgamientos. El régimen de presión era probablemente litostático, lo que implica una profundidad de formación de $3.5-4$ Km. Por lo que se refiere a El Juncalón la precipitación de estibina tiene lugar en torno a $250^\circ C$, como consecuencia del enfriamiento del fluido, que da lugar a una disminución de la solubilidad de antimonio en solución. En este caso, dada la complejidad de los fluidos y en ausencia de ebullición, no ha sido posible determinar las condiciones de presión de este evento.

12.- Las distintas características texturales de las mineralizaciones son consecuencia directa del mecanismo de precipitación implicado en cada caso. En Mari Rosa, la ebullición violenta del fluido provoca la cristalización rápida de un gran volumen de mineralización, lo que le confiere su carácter masivo. Por el contrario, en El Juncalón el enfriamiento lento y progresivo del fluido da lugar a una precipitación de estibina más discreta que en el caso anterior.

13.- Los datos de isótopos de azufre en estibina y pirita, así como la elevada correlación entre Sb y Mo en las venas y en las rocas alteradas, apoyan la hipótesis de una relación genética entre las mineralizaciones de antimonio y las rocas graníticas próximas: batolito de Albuquerque en el caso de Mari Rosa y cuerpos graníticos no aflorantes en el caso de El Juncalón.

14.- Las mineralizaciones de antimonio de Mari Rosa y El Juncalón son el resultado de la actividad hidrotermal desarrollada en la Zona Centro-Ibérica meridional como consecuencia del magmatismo granítico tardihercínico. Los datos aportados por este estudio apoyan el modelo clásico de zonalidad peribatolítica, según el cuál el antimonio se concentra en las zonas más alejadas de la intrusión. Esta zonalidad ha sido observada en relación con el batolito de Albuquerque, que desarrolla una aureola de mineralizaciones de U, Sn-W, Pb-Zn y Sb. En este sentido, la presencia en Mari Rosa de metales como Mo, que suele concentrarse en áreas próximas a los granitos, sugiere la existencia de un cierto solape ("telescoping") entre las distintas zonas de mineralización en torno al cuerpo intrusivo.

15.- Por último, este estudio demuestra que a pesar de las diferencias existentes entre las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón, los procesos que dan lugar a la concentración del antimonio en ambos depósitos tienen muchas características en común. Este hecho pone de relieve el interés de estudiar otras mineralizaciones de antimonio de este sector, con el fin de comprobar la extensión regional del modelo propuesto.

PARTE III

ANEXOS

ANEXO I. Recogida y tratamiento de muestras

Con el objeto de realizar un estudio geoquímico detallado se llevó a cabo un muestreo representativo en el área de Mari Rosa - Portoviejo. Las muestras, cuyas características y localización se recogen en la tabla I.1., se han agrupado de la siguiente manera:

A.- Muestras procedentes de las zonas mineralizadas, recogidas en su mayoría en la galería principal de la mina Mari Rosa y en indicio Portoviejo. Incluyen:

- 9 muestras de venas mineralizadas Vp y Vo.
- 7 muestras de rocas encajantes en el contacto inmediato de estos dos tipos de venas.
- 24 muestras de rocas encajantes (excluyendo contactos), que en el caso de Mari Rosa fueron tomadas a lo largo de la galería a distancias aproximadamente constantes. Incluyen tanto rocas frescas como muestras alteradas hidrotermalmente.

B.- Muestras alejadas del entorno de las mineralizaciones y que no están afectadas por el proceso hidrotermal. Se han considerado como rocas regionales a efectos comparativos con las rocas encajantes de la mineralización.

En cuanto a la mina de El Juncalón, el estado actual de las labores mineras sólo permite el acceso a una rafa principal y dos pequeñas calicatas, donde la mineralización no queda bien expuesta. Por lo tanto, las 26 muestras seleccionadas para el análisis geoquímico comprenden fundamentalmente las brechas filonianas y los distintos tipos de rocas aflorantes en dichas labores, junto con un corte transversal a la dirección filoniana en la calicata del Arroyo Fresnedoso donde los afloramientos resultaron mas favorables (Tabla I.2.).

Las muestras recogidas, un total de 74, se limpiaron cuidadosamente, eliminando las superficies alteradas. En este proceso fué desechada una muestra (MRG31), afectada en su mayor parte por alteración meteórica. Las muestras fueron reducidas a un tamaño de grano menor de 3 cm en una machacadora. Posteriormente, se molieron durante 4 minutos en un molino TEMA de carburo de wolframio hasta conseguir un polvo fino. Una vez homogeneizadas y cuarteadas, se obtuvo una fracción representativa preparada para el tratamiento específico según la técnica de análisis a utilizar: Fluorescencia de Rayos X, Absorción Atómica en Horno de Grafito y Análisis Elemental (Anexos II, III y IV, Fig. I.1.).

MUESTRA	DESCRIPCION	SITUACION
MRG-1	Filita gris, alterada	Galería principal Mari Rosa
MRG-2	Pizarra negra, contacto Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-3	Vena de cuarzo Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-4	Pizarra negra	Galería principal Mari Rosa
MRG-5	Cuarzo y estibina, vena Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-6	Contacto Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-7	Pizarra negra, con Vp microscop.	Galería principal Mari Rosa
MRG-8	Grauvaca	Galería principal Mari Rosa
MRG-9	Pizarra negra, próxima a Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-10	Filita gris, alterada	Galería principal Mari Rosa
MRG-11	Grauvaca verde, con clorita	Galería principal Mari Rosa
MRG-12	Filita gris	Galería principal Mari Rosa
MRG-13	Cuarzo y ocre de Sb, vena Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-14	Contacto Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-15	Filita gris, alterada	Galería principal Mari Rosa
MRG-16	Vena de cuarzo Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-17	Pizarra negra, contacto Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-18	Filita gris, alterada	Galería principal Mari Rosa
MRG-19	Vena de cuarzo Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-20	Pizarra negra, contacto Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-21	Filita gris, alterada	Galería principal Mari Rosa
MRG-22	Grauvaca, próxima a Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-23	Cuarzo y estibina, vena Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-24	Contacto Vo	Galería principal Mari Rosa
MRG-25	Grauvaca	Galería principal Mari Rosa
MRG-26	Filita verde	Galería principal Mari Rosa
MRG-27	Grauvaca con bandas pelíticas negras	Galería principal Mari Rosa
MRG-28	Grauvaca, grano medio	Galería principal Mari Rosa
MRG-29	Grauvaca	Galería principal Mari Rosa
MRG-30	Grauvaca	Galería principal Mari Rosa
MRG-32	Grauvaca, grano muy fino	Galería principal Mari Rosa
MRG-33	Grauvaca, grano muy fino	Galería principal Mari Rosa
MRG-34	Vena de cuarzo Vp	Galería principal Mari Rosa
MRG-35	Grauvaca verde	Galería principal Mari Rosa
MRG-36	Grauvaca	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-37	Alternancia grauvaca y filita verde	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-38	Filita verde, clorítica	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-39	Grauvaca grano medio, con venas Vr	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-40	Pizarra negra, con venas Vr	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-41	Grauvaca	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-42	Grauvaca grano grueso, verde oscura	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-43	Grauvaca grano medio	Regional, área M.Rosa-Portov.
MRG-44	Grauvaca verde, con clorita	Indicio Portoviejo
MRG-45	Grauvaca verde, con clorita	Indicio Portoviejo
MRG-46	Grauvaca verde, grano muy fino	Indicio Portoviejo
MRG-47	Vena de cuarzo Vp	Indicio Portoviejo
MRG-48	Vena de cuarzo Vp	Indicio Portoviejo

Tabla I.1. Descripción y procedencia de las muestras para análisis geoquímico, mina Mari Rosa y Portoviejo.

MUESTRA	DESCRIPCION	SITUACION
JG-1	Pizarra negra con S nativo	Brecha de falla, corta principal
JG-2	Pizarra negra, alterada	Brecha filón, corta principal
JG-3	Pizarra blanca, muy alterada	Contacto brecha filoniana
JG-4	Pizarra negra, con pirita y estibina	10 m del filón, corta principal
JG-5	Grauvaca, pátina ocre de Sb	Corta principal
JG-6	Brecha arcillosa, con ocre de Sb	Corta principal
JG-7	Pizarra negra-verdosa, alterada	Corta principal
JG-8	Grauvaca	Corta principal
JG-9	Pizarra negra con pirita	Corta principal
JG-10	Grauvaca	A 50 m de la corta principal
JG-11	Grauvaca de grano grueso	Calicata central
JG-12	Grauvaca de grano fino	Calicata central
JG-13	Brecha de cuarzo y óxidos de hierro	Brecha filón, calicata central
JG-14	Brecha pizarra y cuarzo hidrotermal	Brecha filón, calicata NW
JG-15	Grauvaca con venillas de cuarzo	Contacto brecha, calicata NW
JG-16	Grauvaca y pizarra (alternancia fina)	Contacto brecha, calicata NW
JG-17	Pizarra negra con pirita masiva	Calicata NW
JG-18	Grauvaca	A 20 cm del filón, cal. NW
JG-19	Grauvaca, con óxidos de hierro	A 3 m al S del filón, cal. NW
JG-20	Grauvaca	A 5 m al S del filón, cal. NW
JG-21	Arenisca	A 10 m al S del filón, cal.NW
JG-22	Filoncillo de cuarzo con pirita	Calicata NW
JG-23	Arenisca	A 20 m al S del filón, cal.NW
JG-24	Arenisca	A 3 m al N del filón, cal.NW
JG-25	Arenisca	A 5 m al N del filón, cal.NW
JG-26	Arenisca	A 10 m al N del filón, cal.NW

Tabla 1.2. Descripción y procedencia de las muestras para análisis geoquímico, mina El Juncalón.

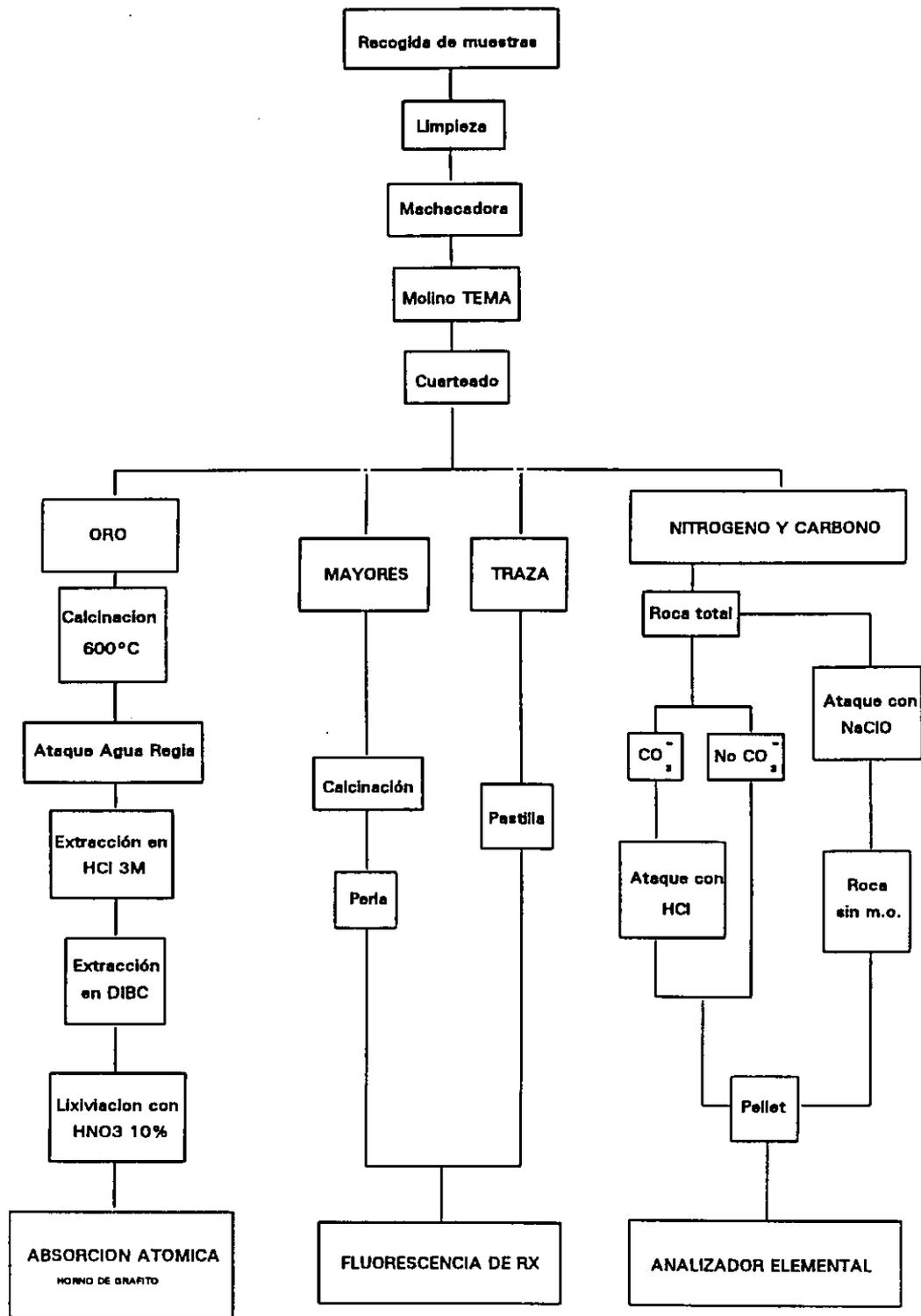


Fig. I.1. Esquema de tratamiento de muestras seguido para su análisis químico.

ANEXO II. Fluorescencia de Rayos X

II.1. Instrumental

Los análisis de elementos mayores y traza (excepto Au, N y C orgánico) fueron llevados a cabo mediante Fluorescencia de rayos X en el Departamento de Geología de la Universidad de Southampton. El espectrometro utilizado fue un PHILIPS PW 1400 con un ánodo de Rodio de 3 KW y un tiempo de registro de 100 segundos. Los límites de detección para los elementos traza analizados aparecen en la tabla II.1.

II.2. Preparación de muestras

En el análisis de elementos mayores, el primer paso consistió en la determinación de la pérdida por calcinación. Se secaron las muestras en un horno a 110°C y se dejaron enfriar en un desecador durante 30 minutos. A continuación se pesaron de forma muy precisa 5 gr de polvo en crisoles de porcelana, situándolos en un horno a 1000°C durante 2 horas. Se dejaron enfriar durante 5 minutos al aire y se trasladaron a un desecador. Después de 15 minutos, se pesaron de nuevo los crisoles para determinar la variación de peso sufrida. Esta diferencia expresada en % es la pérdida por calcinación, debida a la devolatilización y oxidación de componentes en la roca.

Las perlas para el análisis se prepararon en crisoles de platino a partir 1 gr de polvo precalcinado, al que se añadieron 5 gr de fundente (Spectroflux 100B, $4\text{LiBO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Los crisoles fueron transferidos a un horno a 1150°C hasta una fusión completa de las muestras. A continuación, se trasvasaron los fundidos a moldes de platino, enfriándose con ayuda de una corriente de aire.

El análisis de elementos traza fue realizado en pastillas de polvo prensado. Estas se prepararon a partir de unos 10 gr de muestra previamente molida a la que se añadieron 12 gotas de una solución acuosa al 7% de alcohol de polivinilo (PVA). Se homogenizó la mezcla y comprimió en una prensa a 12 ton. de presión durante 30 segundos. Las pastillas obtenidas se dejaron secar durante 12 horas en una estufa a 80°C.

Cualquier elemento traza analizado por FRX guarda una buena correlación entre la intensidad de los picos y la concentración en la muestra, siempre que esta sea menor de 2000 ppm. Por encima de este valor, la intensidad detectada es menor que la correspondiente a la concentración real del elemento en la muestra. Por este motivo, para determinar con mayor precisión el contenido en Sb en rocas con mas del 0.2%, se diluyeron las muestras (excepto las de venas Vo) añadiendo una cantidad determinada de otra muestra en la que este elemento no estuviera presente. El polvo de roca utilizado para la dilución correspondió a un granito previamente analizado y que no contenía cantidades detectables de Sb. Las muestras diluidas fueron preparadas según el método anteriormente descrito y analizadas sólo para Sb. No obstante, en algunas muestras muy ricas en Sb (MRG-14 y MRG-24) sólo se pudieron determinar contenidos mínimos, incluso por este método. Para las muestras de venas con estibina masiva (Vo), la concentración mínima de Sb se estimó a partir de la pérdida por calcinación a 600°C, considerando que esta correspondía, en su mayoría, a la volatilización del azufre presente en la estibina.

II.3. Resultados

Los resultados analíticos se recogen a continuación en distintas tablas correspondientes a los grupos de muestras previamente establecidos (Capítulo 5 y Anexo I). En los análisis de elementos mayores se ha calculado la media aritmética de cada conjunto de muestras; además, en el grupo de muestras regionales se han recalculado los análisis libres de volátiles para su comparación con otras series sedimentarias.

En el caso de los elementos traza, se han calculado las medias de los valores transformados logarítmicamente (media geométrica) ya que estos siguen una distribución de tipo lognormal. Aquellos resultados por debajo del límite de detección han sido tratados estadísticamente asignándoles un valor igual a la mitad del límite de detección de ese elemento. En el grupo de muestras regionales se han calculado también medias aritméticas para su comparación con otras rocas de referencia cuyos contenidos promedio en elementos traza vienen expresados de este modo.

Para los grupos con pequeño número de muestras (muestras regionales, contactos Vp y contactos Vo), las medias calculadas corresponden a la población considerada pero pueden no ser representativas del universo. A partir de la media y desviación estándar geométricas, y mediante la distribución t de Student, se ha calculado un intervalo de confianza en el se puede situar la media del universo, μ , para cada elemento, con una probabilidad del 95%. En este cálculo se han incluido también Au, N y C, analizados por otras técnicas.

Elemento	Linea	Límite de detección (ppm)
Sb	Sb K α	3
Sn	Sn K α	6
Mo	Mo K α	2
Nb	Nb K α	2
Zr	Zr K α	2
Y	Y K α	2
Sr	Sr K α	2
Rb	Rb K α	2
U	U L α	5
Th	Th L α	3
As	As K β	7
Pb	Pb L β	3
Ga	Ga K α	1
Zn	Zn K α	1
Cu	Cu K α	2
Ni	Ni K α	2
Cr	Cr K α	4
V	V K α	5
Ce	Ce L β	3
La	La L α	2
Ba	Ba L β	10
Nd	Nd L α	2
Ta	Ta L α	7
Cs	Cs L α	2

Tabla II.1. . Límite de detección de elementos traza, FRX.

ROCAS REGIONALES

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	PPC	SUM	SiO2/PPC	K2O/Na2O
Muestra														
MRG36	68.77	0.76	14.50	5.16	0.02	1.73	0.18	2.49	2.57	0.16	2.69	99.01	25.58	1.03
MRG37	66.84	0.78	16.02	5.81	0.02	1.96	0.14	1.86	3.01	0.12	3.20	99.75	20.88	1.62
MRG38	67.78	0.77	15.52	5.42	0.03	1.87	0.17	2.83	2.60	0.13	2.82	99.93	24.00	0.92
MRG39	77.74	0.68	10.10	3.78	0.01	1.05	0.06	1.80	1.78	0.14	2.13	99.26	36.42	0.99
MRG40	62.65	0.85	17.50	6.66	0.03	2.52	0.31	2.24	3.34	0.16	3.53	99.78	17.75	1.49
MRG41	72.93	0.61	13.04	4.37	0.02	1.50	0.14	1.62	2.72	0.12	2.50	99.57	29.19	1.68
MRG42	72.39	0.66	13.12	4.78	0.03	1.60	0.20	2.29	2.28	0.14	2.34	99.81	30.95	1.00
MRG43	74.25	0.60	11.97	4.81	0.05	1.36	0.15	2.20	1.92	0.12	2.18	99.60	34.09	0.87
Media	70.42	0.71	13.97	5.10	0.03	1.70	0.17	2.16	2.53	0.13	2.67	99.59	27.36	1.20
D Std	4.49	0.08	2.23	0.83	0.01	0.41	0.07	0.37	0.49	0.02	0.46		6.04	0.31

339

ROCAS REGIONALES RECALCULADAS LIBRES DE VOLATILES

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	SUM
Muestra											
MRG36	70.69	0.78	14.90	5.30	0.02	1.78	0.18	2.56	2.64	0.16	99.01
MRG37	69.05	0.81	16.55	6.00	0.02	2.03	0.14	1.92	3.11	0.12	99.75
MRG38	69.75	0.79	15.97	5.58	0.03	1.92	0.17	2.91	2.68	0.13	99.93
MRG39	79.45	0.69	10.32	3.86	0.01	1.07	0.06	1.84	1.82	0.14	99.26
MRG40	64.95	0.88	18.14	6.90	0.03	2.61	0.32	2.32	3.46	0.17	99.78
MRG41	74.81	0.63	13.38	4.48	0.02	1.54	0.14	1.66	2.79	0.12	99.57
MRG42	74.13	0.68	13.43	4.89	0.03	1.64	0.20	2.34	2.33	0.14	99.81
MRG43	75.91	0.61	12.24	4.92	0.05	1.39	0.15	2.25	1.96	0.12	99.60
Media	72.34	0.73	14.37	5.24	0.03	1.75	0.17	2.23	2.60	0.14	99.59
D Std	4.29	0.09	2.36	0.88	0.01	0.43	0.07	0.38	0.52	0.02	0.29

Muestras recalculadas libres de volátiles para su comparación con otras rocas

ROCAS ENCAJANTES (EXCEPTO CONTACTOS)

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	PPC	SUM	SiO2/PPC	K2O/Na2O
Muestra														
MRG1	54.86	0.45	26.10	3.11	0.01	1.48	0.19	0.80	8.11	0.19	4.49	99.80	12.21	10.11
MRG4	64.08	0.85	18.42	5.18	0.00	1.74	0.12	1.58	4.51	0.14	3.38	99.99	18.96	2.85
MRG8	73.49	0.65	13.51	2.79	0.03	0.94	0.09	2.25	2.68	0.10	2.21	98.73	33.23	1.19
MRG9	62.11	0.91	19.16	5.38	0.05	0.83	0.03	2.14	4.44	0.13	3.62	98.78	17.15	2.08
MRG10	59.80	0.92	19.72	6.86	0.01	0.88	0.04	1.62	5.13	0.12	4.05	99.16	14.77	3.17
MRG11	73.84	0.64	12.09	4.43	0.05	1.12	0.19	2.30	2.14	0.14	2.16	99.10	34.18	0.93
MRG12	69.68	0.71	14.54	5.00	0.02	1.64	0.10	2.22	2.72	0.12	2.72	99.47	25.62	1.23
MRG15	62.62	0.91	19.00	5.27	0.02	1.89	0.16	2.01	4.26	0.15	3.36	99.65	18.64	2.12
MRG18	61.60	0.90	18.76	6.63	0.02	2.09	0.04	1.47	3.91	0.11	4.11	99.64	14.98	2.67
MRG21	62.60	0.87	18.09	6.23	0.02	2.07	0.06	1.67	3.79	0.10	4.04	99.54	15.49	2.27
MRG22	66.76	0.76	16.00	5.19	0.07	0.58	0.04	2.14	3.61	0.11	3.00	98.24	22.26	1.68
MRG25	72.81	0.66	13.58	3.99	0.01	1.04	0.12	2.17	2.63	0.10	2.47	99.57	29.52	1.22
MRG26	66.23	0.81	15.69	6.11	0.09	1.60	0.20	2.41	2.96	0.13	2.94	99.17	22.53	1.23
MRG27	69.52	0.71	14.63	4.81	0.02	1.81	0.17	2.23	2.74	0.13	2.82	99.59	24.64	1.23
MRG28	73.96	0.60	12.41	4.30	0.02	1.26	0.09	2.35	2.19	0.11	2.15	99.42	34.41	0.93
MRG29	73.04	0.63	12.41	4.56	0.05	1.34	0.18	1.95	2.23	0.12	2.45	98.95	29.82	1.15
MRG30	73.64	0.62	13.25	3.57	0.02	0.69	0.10	2.22	2.72	0.11	2.32	99.26	31.80	1.23
MRG32	68.75	0.71	14.91	5.53	0.06	0.81	0.05	1.78	3.15	0.10	3.23	99.07	21.30	1.77
MRG33	67.29	0.76	15.70	5.32	0.01	1.57	0.09	3.12	2.49	0.11	2.89	99.34	23.29	0.80
MRG35	71.88	0.60	13.00	5.18	0.05	1.47	0.34	2.40	2.04	0.30	2.38	99.65	30.17	0.85
MRG44	75.21	0.59	11.90	4.26	0.02	1.38	0.21	2.14	2.13	0.12	2.03	99.98	37.13	1.00
MRG45	66.61	0.74	15.14	5.03	0.02	1.94	0.26	2.19	2.86	0.14	3.24	98.17	20.59	1.31
MRG46	69.53	0.72	14.37	5.03	0.03	1.75	0.20	2.48	2.66	0.11	2.41	99.30	28.86	1.07
Media	67.82	0.73	15.76	4.95	0.03	1.39	0.13	2.07	3.31	0.13	2.98	99.29	24.41	1.92
D Std	5.32	0.12	3.27	0.99	0.02	0.44	0.08	0.44	1.33	0.04	0.70		7.10	1.87

CONTACTOS DE VENAS Vp

Elemento (%) Muestra	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	PPC	SUM	SiO2/PPC	K2O/Na2O
MRG2	48.12	1.31	27.42	6.86	0.02	1.48	0.05	1.71	7.53	0.13	4.98	99.61	9.66	4.41
MRG7	64.73	0.60	17.44	4.43	0.02	1.52	0.35	1.06	4.80	0.30	3.99	99.23	16.21	4.55
MRG17	48.39	1.23	25.17	8.94	0.03	2.73	0.05	0.66	6.54	0.18	5.45	99.36	8.89	9.89
MRG20	65.45	0.84	17.36	5.08	0.02	1.71	0.09	2.01	3.35	0.11	3.37	99.39	19.43	1.67
Media	56.67	1.00	21.85	6.33	0.02	1.86	0.13	1.36	5.56	0.18	4.45	99.40	13.55	5.13
D Std	8.42	0.29	4.52	1.75	0.00	0.51	0.12	0.53	1.61	0.07	0.81		4.43	2.98

CONTACTOS DE VENAS Vo

Elemento (%) Muestra	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	PPC	SUM	SiO2/PPC	K2O/Na2O
MRG6	67.47	0.85	18.12	2.97	0.00	0.71	0.03	2.10	4.22	0.09	3.06	99.62	22.02	2.00
MRG14	54.83	0.44	12.12	4.92	0.02	0.61	0.09	0.35	2.56	0.10	3.68	79.72	14.89	7.24
MRG24	61.14	0.43	13.31	5.79	0.02	0.59	0.13	1.15	2.33	0.11	3.74	88.74	16.35	2.02
Media	61.15	0.57	14.52	4.56	0.01	0.64	0.08	1.20	3.03	0.10	3.49	89.36	17.76	3.76
D Std	5.16	0.20	2.59	1.18	0.01	0.05	0.04	0.72	0.84	0.01	0.31		3.08	2.46

* Suma muy por debajo del 100%, debido al alto contenido en Sb.

CONTACTOS DE VENAS Vo. RECALCULANDO LAS MUESTRAS MRG14 Y 24 SIN Sb

Elemento (%) Muestra	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	PPC	SUM	Sb2O5
MRG6	67.47	0.85	18.12	2.97	0.00	0.71	0.03	2.10	4.22	0.09	3.06	99.62	
MRG14	62.47	0.50	13.79	5.60	0.02	0.69	0.10	0.40	2.91	0.11	4.19	90.68	10.96
MRG24	65.32	0.46	14.23	6.18	0.02	0.63	0.14	1.23	2.49	0.11	3.99	94.84	6.07
Media	65.06	0.60	15.38	4.92	0.01	0.68	0.09	1.24	3.20	0.10	3.75	95.04	
D Std	2.09	0.18	1.95	1.40	0.01	0.03	0.05	0.69	0.74	0.01	0.49	0.08	

ROCAS REGIONALES

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Muestra																			
MRG36	34	15	80	36	< 2	< 7	< 3	77	112	88	63	439	29	225	13	8	27	47	18
MRG37	33	12	103	40	< 2	< 7	< 3	86	128	109	56	552	34	218	13	9	27	53	22
MRG38	35	15	117	29	2	< 7	< 3	85	127	94	75	492	31	213	14	9	24	59	20
MRG39	26	11	54	15	3	< 7	< 3	67	81	60	49	301	26	439	12	9	30	61	13
MRG40	42	14	109	44	< 2	< 7	< 3	101	157	118	78	579	33	196	15	9	27	51	23
MRG41	33	11	68	23	2	< 7	< 3	61	91	96	54	486	24	212	12	6	25	52	16
MRG42	31	12	76	25	< 2	< 7	< 3	67	98	80	72	447	24	218	12	7	27	44	17
MRG43	29	16	72	26	2	< 7	< 3	61	87	69	69	388	25	252	11	8	23	45	16
					*	*	*												
Media (aritm)	32.9	13.2	84.8	29.8	1.0	3.5	1.5	75.6	110.0	89.3	64.4	460.5	28.2	246.7	12.8	8.1	26.1	51.4	18.2
D Std (aritm)	4.4	1.9	20.8	8.9	1.0	0.0	0.0	13.4	24.2	18.2	9.8	83.1	3.5	74.3	1.1	1.1	2.0	5.6	3.2
Media (log)	32.6	13.1	82.3	28.4	1.3	3.5	1.5	74.5	107.5	87.4	63.6	452.3	28.0	238.6	12.8	8.0	26.1	51.1	17.9
D Std (log)	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.0	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2

* Los valores por debajo del límite de detección se han tomado como 1/2 valor del límite. sólo para su tratamiento estadístico.

ROCAS ENCAJANTES (EXCEPTO CONTACTOS)

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Muestra																			
MRG1	21	6	48	10	3	< 7	8	18	39	286	50	1455	50	196	14	11	22	48	35
MRG4	34	26	73	21	2	13	119	105	167	158	53	763	32	219	15	10	33	65	25
MRG8	25	8	52	18	2	< 7	76	74	104	94	65	461	26	229	13	8	26	45	17
MRG9	42	17	87	36	4	18	214	111	176	158	69	709	35	216	16	10	30	69	26
MRG10	37	11	115	52	5	24	461	116	185	183	56	766	34	195	16	10	32	66	27
MRG11	27	15	69	22	3	9	38	62	89	76	77	379	25	302	11	7	23	46	16
MRG12	28	20	85	23	< 2	< 7	74	71	114	97	67	471	29	200	13	6	22	51	18
MRG15	33	14	84	29	3	12	284	106	172	150	66	761	35	213	15	10	33	63	25
MRG18	42	15	114	37	3	< 7	157	105	162	138	52	721	34	205	15	10	34	65	26
MRG21	37	8	139	43	< 2	< 7	36	102	162	131	53	670	36	204	15	10	28	65	26
MRG22	44	13	79	31	8	37	878	89	133	127	61	573	36	245	14	7	29	63	22
MRG25	34	13	77	25	2	< 7	134	76	101	93	65	472	30	234	13	7	25	48	18
MRG26	28	13	98	41	3	9	57	70	135	108	73	539	29	284	14	9	27	57	21
MRG27	41	15	70	27	3	41	106	76	122	97	63	486	28	192	13	7	22	58	19
MRG28	34	9	74	26	2	< 7	40	59	91	78	62	399	24	186	11	6	21	34	15
MRG29	30	15	78	29	2	12	12	74	97	79	58	416	25	221	12	7	22	42	15
MRG30	28	30	47	19	2	18	147	69	97	97	66	460	31	233	13	8	26	51	17
MRG32	34	13	102	34	2	24	83	77	119	113	51	526	30	217	13	9	28	49	21
MRG33	29	10	98	29	3	14	36	79	122	88	75	421	34	230	14	9	26	59	21
MRG35	45	16	72	29	< 2	< 7	< 3	60	90	70	87	388	25	170	11	6	17	37	16
MRG44	17	11	50	22	2	9	19	61	88	75	75	378	25	216	11	6	22	41	15
MRG45	62	13	84	30	18	9	1800	81	128	101	61	540	31	210	13	5	23	56	21
MRG46	32	12	79	26	3	7	32	82	114	92	61	502	29	220	13	9	22	50	19
Media (log)	32.9	13.1	78.4	27.2	2.6	8.9	73.6	75.7	116.3	109.9	63.0	545.0	30.4	217.3	13.3	7.9	25.3	52.4	20.4
D Std (log)	1.3	1.4	1.3	1.4	1.9	2.2	4.5	1.4	1.4	1.4	1.2	1.4	1.2	1.1	1.1	1.3	1.2	1.2	1.2

343

VENAS Vp

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Muestras																			
MRG3	18	49	< 1	5	2	< 7	138	4	8	9	19	70	3	16	6	< 3	< 2	< 3	4
MRG16	23	373	14	3	6	< 7	508	8	9	5	4	49	< 2	10	4	< 3	< 2	< 3	5
MRG19	19	31	24	7	2	< 7	48	12	20	17	9	116	5	31	5	< 3	5	9	6
MRG34	14	4	< 1	< 1	2	< 7	< 3	< 4	< 5	3	3	54	< 2	6	5	< 3	< 2	< 3	3
MRG47	20	5	16	4	41	641	4645	12	20	26	41	120	8	29	8	< 3	3	32	5
MRG48	14	< 3	< 1	< 1	3	39	116	< 4	< 5	4	< 2	40	< 2	5	5	< 3	< 2	< 3	3

VENAS Vo

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Muestra																			
MRG5	76	26	183	139	952	8	> 7%	22	46	< 2	52	129	17	59	6	< 3	< 2	26	6
MRG13	134	126	178	189	2215	< 7	> 12%	5	28	< 2	441	205	26	23	5	< 3	< 2	13	1
MRG23	116	< 3	35	14	2726	< 7	> 35%	5	7	< 2	43	24	25	13	4	< 3	< 2	< 3	2

CONTACTOS DE VENAS Vp

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Muestra																			
MRG2	43	30	138	61	4	26	99	147	211	264	71	1245	50	377	23	14	43	86	35
MRG7	34	26	73	21	2	13	119	105	167	158	53	763	32	219	15	10	33	65	25
MRG17	61	588	188	56	4	19	363	149	230	223	51	1202	46	266	19	10	38	96	35
MRG20	39	40	93	31	2	10	72	97	136	120	68	600	34	266	15	8	29	62	23
Media (log)	43.2	59.0	115.3	38.8	3.0	15.9	132.3	122.3	182.1	182.6	60.0	909.5	39.5	276.5	17.5	10.2	35.2	76.0	28.6
D Std (log)	1.2	3.9	1.4	1.5	1.3	1.4	1.8	1.2	1.2	1.4	1.2	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

CONTACTOS DE VENAS Vo

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
Muestra																			
MRG6	45	13	41	20	11	14	1121	101	154	151	58	681	32	236	15	8	29	56	24
MRG14	178	123	355	163	627	34	> 82500	90	152	84	31	523	27	168	12	< 3	< 2	48	21
MRG24	45	18	93	51	352	38	> 45700	235	108	79	62	426	27	205	11	< 3	< 2	38	18
Media (log)	71.0	31.0	110.5	54.6	132.4	26.4	> 16168	129.0	135.9	100.2	47.9	533.1	28.8	200.8	12.5	2.7	3.1	46.6	20.8
D Std (log)	1.9	2.7	2.4	2.4	6.1	1.6	6.7	1.5	1.2	1.3	1.4	1.2	1.1	1.2	1.1	2.2	4.9	1.2	1.1

INTERVALOS DE CONFIANZA DE LA MEDIA UNIVERSAL, DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT

	REGIONAL N = 8		CONTACTOS Vp N = 4		CONTACTOS Vo N = 3				
Cu	31.6	$\leq \mu \leq$	33.7	41.0	$\leq \mu \leq$	45.5	65.1	$\leq \mu \leq$	76.80
Pb	12.1	$\leq \mu \leq$	14.1	51.9	$\leq \mu \leq$	66.1	22.8	$\leq \mu \leq$	39.09
Zn	81.2	$\leq \mu \leq$	83.5	112.7	$\leq \mu \leq$	118.0	103.1	$\leq \mu \leq$	117.96
Ni	27.1	$\leq \mu \leq$	29.6	35.9	$\leq \mu \leq$	41.6	47.4	$\leq \mu \leq$	61.84
Mo	0.2	$\leq \mu \leq$	2.7	0.6	$\leq \mu \leq$	5.4	113.9	$\leq \mu \leq$	150.9
As	2.6	$\leq \mu \leq$	4.4	13.3	$\leq \mu \leq$	18.6	21.7	$\leq \mu \leq$	31.2
Sb	0.6	$\leq \mu \leq$	2.4	129.0	$\leq \mu \leq$	135.7	16148.0	$\leq \mu \leq$	16189.0
Rb	86.3	$\leq \mu \leq$	88.5	180.1	$\leq \mu \leq$	185.1	96.2	$\leq \mu \leq$	104.3
Sr	62.6	$\leq \mu \leq$	64.7	57.9	$\leq \mu \leq$	62.1	43.7	$\leq \mu \leq$	52.1
Ba	451.2	$\leq \mu \leq$	453.4	907.0	$\leq \mu \leq$	912.0	529.4	$\leq \mu \leq$	536.8
Y	27.0	$\leq \mu \leq$	29.0	37.3	$\leq \mu \leq$	41.7	25.5	$\leq \mu \leq$	32.1
Zr	237.4	$\leq \mu \leq$	239.7	274.3	$\leq \mu \leq$	278.7	197.3	$\leq \mu \leq$	204.3
Nb	11.8	$\leq \mu \leq$	13.8	15.3	$\leq \mu \leq$	19.7	9.0	$\leq \mu \leq$	15.9
Th	7.0	$\leq \mu \leq$	9.0	8.0	$\leq \mu \leq$	12.4	-4.2	$\leq \mu \leq$	9.5
La	25.1	$\leq \mu \leq$	27.0	33.1	$\leq \mu \leq$	37.3	-11.9	$\leq \mu \leq$	18.1
Ce	50.1	$\leq \mu \leq$	52.1	73.8	$\leq \mu \leq$	78.2	43.0	$\leq \mu \leq$	50.2
Ga	16.8	$\leq \mu \leq$	18.9	26.4	$\leq \mu \leq$	30.9	17.4	$\leq \mu \leq$	24.2
Cr	73.4	$\leq \mu \leq$	75.5	120.0	$\leq \mu \leq$	129.5	124.4	$\leq \mu \leq$	133.7
V	106.4	$\leq \mu \leq$	108.6	179.8	$\leq \mu \leq$	184.3	132.3	$\leq \mu \leq$	139.5

Nivel de confianza: 95%

N: Número de muestras

μ : Media del universo

Intervalos de confianza de la media universal, distribución t de Student, calculados para los análisis de elementos traza en las muestras de Mari Rosa.

EL JUNCALON

BRECHAS NEGRAS

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	SUM	SiO2/LOI	K2O/Na2O
JG1	62.65	0.96	18.88	2.83	0.00	0.84	0.02	0.21	4.24	0.05	8.41	99.09	7.45	20.13
JG2	62.33	1.17	21.05	1.89	0.00	1.07	0.03	0.18	4.20	0.12	5.73	97.77	10.87	23.47
JG7	59.63	0.88	18.37	8.34	0.00	0.70	0.01	0.22	4.25	0.32	6.12	98.84	9.74	19.70
JG14	74.61	0.74	12.86	2.30	0.00	0.44	0.02	0.12	2.81	0.07	5.08	99.05	14.68	22.77
Media	64.81	0.94	17.79	3.84	0.00	0.76	0.02	0.18	3.87	0.14	6.34	98.69	10.68	21.52
D Std	5.78	0.15	3.02	2.62	0.00	0.23	0.01	0.04	0.62	0.11	1.25	0.54	2.62	1.63

BRECHAS OCRES

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	SUM	SiO2/LOI	K2O/Na2O
JG3	63.69	3.59	14.96	6.38	0.02	1.81	0.66	0.23	2.46	1.24	4.29	99.32	14.86	10.71
JG15	72.91	0.26	5.52	13.09	0.01	0.21	0.10	0.10	0.97	0.62	4.68	98.46	15.57	10.20
Media	68.30	1.92	10.24	9.73	0.01	1.01	0.38	0.16	1.72	0.93	4.48	98.89	15.22	10.45
D Std	4.61	1.67	4.72	3.35	0.00	0.80	0.28	0.07	0.74	0.31	0.20	0.43	0.36	0.25

BRECHA ROJA

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	SUM	SiO2/LOI	K2O/Na2O
JG13	80.60	0.43	8.11	5.58	0.00	0.33	0.02	0.09	1.51	0.17	2.82	99.65	28.56	17.22

ROCAS ENCAJANTES ALTERADAS

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	SUM	SiO2/LOI	K2O/Na2O
JG4	65.30	0.92	20.28	1.46	0.00	0.76	0.02	0.28	4.41	0.03	5.60	99.05	11.67	15.57
JG5	58.07	0.94	20.47	6.60	0.04	2.68	0.09	0.27	4.01	0.08	5.98	99.24	9.71	14.72
JG6	57.35	0.99	19.54	8.93	0.03	2.49	0.02	0.22	3.74	0.13	5.71	99.14	10.05	17.26
JG8	58.64	0.93	20.25	5.40	0.00	0.75	0.02	0.30	4.54	0.08	8.16	99.08	7.18	15.00
JG9	64.20	0.97	20.64	2.27	0.00	0.74	0.01	0.32	4.53	0.02	5.36	99.06	11.98	14.09
JG10	59.60	1.09	20.21	6.97	0.04	2.75	0.05	0.25	3.91	0.14	4.78	99.79	12.48	15.81
JG11	63.22	0.98	20.96	3.29	0.01	0.98	0.01	0.22	4.67	0.07	4.73	99.14	13.36	21.30
JG12	67.92	0.98	18.50	2.80	0.00	0.83	0.01	0.18	4.09	0.07	4.37	99.75	15.55	22.53
JG16	72.95	0.83	16.77	0.94	0.00	0.61	0.02	0.23	3.62	0.02	3.67	99.66	19.86	15.67
JG18	65.12	0.92	17.87	5.09	0.03	2.19	0.04	0.24	3.68	0.09	4.19	99.45	15.55	15.36
JG19	63.35	0.94	17.99	6.72	0.02	1.96	0.02	0.18	3.46	0.09	5.01	99.73	12.65	19.16
JG20	61.45	1.05	19.99	5.80	0.03	2.46	0.05	0.21	4.07	0.13	4.58	99.82	13.43	19.41
JG24	74.77	0.55	10.11	5.86	0.08	1.89	0.19	0.09	1.67	0.14	3.78	99.14	19.77	19.33
Media	63.99	0.93	18.74	4.78	0.02	1.62	0.04	0.23	3.88	0.08	5.07	99.39	13.33	17.32
D Std	5.19	0.13	2.78	2.32	0.02	0.82	0.05	0.06	0.74	0.04	1.13	0.30	3.52	2.62

ARENISCAS

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	SUM	SiO2/LOI	K2O/Na2O
JG21	73.41	0.67	12.43	5.59	0.03	2.09	0.08	1.14	1.77	0.10	2.67	99.97	27.50	1.56
JG23	72.15	0.68	12.26	5.48	0.02	1.84	0.04	1.29	1.83	0.09	2.88	98.55	25.05	1.41
JG25	71.00	0.67	11.26	4.56	0.02	1.64	0.08	0.85	1.83	0.11	2.74	94.76	25.91	2.14
JG26	77.89	0.48	8.85	5.56	0.02	1.72	0.37	0.94	0.89	0.39	2.19	99.31	35.50	0.95
Media	73.61	0.63	11.20	5.30	0.02	1.82	0.14	1.05	1.58	0.17	2.62	98.15	28.49	1.51
D Std	2.61	0.08	1.43	0.43	0.00	0.17	0.13	0.17	0.40	0.13	0.26	2.02	4.14	0.42

PRITA MASIVA

Elemento (%)	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	SUM	SiO2/LOI	K2O/Na2O
JG17	37.26	0.38	6.22	34.21	0.01	0.18	0.01	0.07	1.52	0.01	20.09	99.96	1.85	21.22

346

EL JUNCALON

EL JUNCALON

BRECHAS NEGRAS

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
JG1	20	72	10	37	6	31	124	113	193	160	128	560	36	216	16	10	49	73	25
JG2	21	954	9	7	20	84	1816	163	218	189	169	607	36	260	22	2	61	102	32
JG7	30	474	7	4	23	281	2252	129	193	156	105	808	34	203	15	4	46	91	27
JG14	29	3707	13	6	3	14	98	92	143	115	81	558	27	228	14	2	34	81	26
Media (log)	24.32	588.29	9.57	8.49	9.20	57.09	471.39	121.66	184.45	152.53	116.61	625.88	32.97	225.60	16.71	3.13	46.36	86.15	27.24
D Std (log)	1.19	4.15	1.23	2.41	2.47	3.04	4.31	1.23	1.17	1.20	1.31	1.16	1.13	1.10	1.19	2.21	1.24	1.13	1.09

BRECHAS OCRES

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
JG3	13	340	46	9	10	169	601	74	237	93	81	458	31	439	89	4	60	118	25
JG15	22	5679	119	4	4	380	189	31	68	42	379	518	1	92	6	2	20	86	24
Media (log)	16.7	1389.1	73.8	6.0	5.9	253.4	337.0	48.3	126.4	62.5	174.9	487.2	5.5	200.5	23.4	2.6	34.7	100.9	24.6
D Std (log)	1.3	4.1	1.6	1.5	1.7	1.5	1.8	1.5	1.9	1.5	2.2	1.1	5.5	2.2	3.8	1.7	1.7	1.2	1.0

BRECHA ROJA

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
JG13	33	9	4	1	3	68	83	55	82	58	26	235	20	179	10	6	17	45	14

ROCAS ENCAJANTES ALTERADAS

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
JG4	22	33	11	11	5	18	288	123	186	175	73	781	32	206	16	11	28	46	28
JG5	20	29	64	29	6	7	32	123	207	153	75	794	38	205	16	13	20	35	28
JG6	44	18	72	16	5	18	138	112	174	140	64	726	39	217	17	12	21	52	27
JG8	55	25	14	23	5	18	83	131	215	167	77	855	37	206	17	12	27	31	30
JG9	14	30	11	15	3	12	33	126	201	173	79	838	32	214	17	10	33	42	30
JG10	35	9	73	19	3	12	44	117	172	141	75	764	43	253	17	11	32	63	28
JG11	33	8	21	16	5	4	17	156	239	165	74	795	39	267	17	12	29	56	28
JG12	25	10	14	5	3	4	41	112	168	144	62	699	41	271	16	12	24	40	25
JG16	19	12	8	4	1	8	22	100	134	130	63	561	35	318	15	8	26	48	21
JG18	42	14	68	18	1	4	33	105	148	134	67	610	36	247	16	11	20	31	24
JG19	25	24	58	16	2	9	51	103	149	134	74	617	36	263	16	10	25	48	26
JG20	33	10	54	17	2	9	75	117	165	146	70	653	35	271	17	13	24	39	26
JG24	30	11	66	30	1	8	15	53	72	58	39	278	42	186	11	7	17	35	14
Media (log)	28.5	15.9	30.4	14.6	2.7	8.5	46.2	110.9	165.4	138.9	67.6	667.5	37.1	237.6	15.9	10.7	24.5	42.5	25.3
D Std (log)	1.4	1.6	2.3	1.8	1.9	1.8	2.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.3	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2

ARENISCAS

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
JG21	19	9	63	12	1	245	4	7	74	85	63	57	314	27	235	12	8	18	34
JG23	30	9	58	9	1	4	2	70	98	66	65	333	25	247	13	7	21	40	16
JG25	23	10	47	10	1	4	11	74	88	68	54	337	29	317	13	9	25	52	17
JG26	23	32	70	13	1	4	2	51	61	33	48	175	72	185	10	6	25	66	12
Media (log)	23.4	12.3	58.7	10.8	1.0	3.5	3.1	66.3	81.7	54.9	55.5	280.0	34.4	241.5	11.6	7.4	22.0	46.4	15.1
D Std (log)	1.2	1.7	1.2	1.2	1.0	1.0	2.2	1.2	1.2	1.4	1.1	1.3	1.5	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3	1.2

NIVEL DE PIRITA MASIVA

Elemento (ppm)	Cu	Pb	Zn	Ni	Mo	As	Sb	Cr	V	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	Th	La	Ce	Ga
JG17	36	18	1	13	5	18	106	25	52	53	30	262	11	104	8	4	16	52	10

ANEXO III. Absorción Atómica en Horno de Grafito

III.1. Instrumental

Los análisis de Au en muestras mineralizadas y de rocas encajantes han sido realizados mediante Absorción Atómica en Horno de Grafito (AA-HG). El aparato utilizado fué un espectrómetro 1100B de PERKIN ELMER con un Horno de Grafito HGA-700 y un muestreador automático AS-70 de la misma marca.

Para el análisis, se introduce una pequeña cantidad de muestra (5-50 μ l de solución) en un tubo de grafito cuya temperatura aumenta por etapas siguiendo cuatro ciclos de calentamiento (Tabla III.1.). Los dos primeros ciclos, denominados respectivamente de secado y de reducción a cenizas (o pretratamiento térmico de la matriz), tienen por objeto reducir al máximo las interferencias procedentes de solvente y matriz. A continuación, en el ciclo de atomización, se hace aumentar la temperatura del horno bruscamente, provocando una rápida volatilización de la muestra residual y su disociación en átomos. Durante este ciclo, la corriente de gas através del tubo de grafito puede ser ralentizada, por lo que los átomos libres permanecen en el haz de radiación durante varias décimas de segundo, tiempo 1000 veces mayor que en la Absorción Atómica de Llama. Esto favorece la detección de elementos en concentraciones bajas.

Por último, la temperatura del horno aumenta algunos cientos de grados por encima de la temperatura de volatilización en lo que se denomina ciclo de limpieza, enfriándose posteriormente durante al menos 20 sg antes del siguiente análisis. El tiempo total empleado en el proceso es de aproximadamente 3 minutos por muestra.

En el análisis mediante Absorción Atómica por Horno de Grafito es común añadir a las soluciones un modificador de matriz, que en el caso del Au fué una solución de 1 ppm de Pd en HCl concentrado. Con ello se consiguió aumentar la señal en el espectrómetro y mejorar las posibilidades de análisis para concentraciones bajas del elemento.

Las condiciones de temperatura y tiempo referidas al proceso de calentamiento, así como el volumen de muestra inyectado en el horno, fueron establecidos experimentalmente, optimizando la señal para el tipo de solventes empleados.

Etapa	Temperatura del Horno	Tiempo		Flujo de Gas
		Aumento T ^a	T ^a estable	
0. Inyección	110°C			
1. Secado	210°C	20 sg	30 sg	300 ml/min
2. Secado	400°C	5 sg	10 sg	300 ml/min
3. Cenizas	1200°C	10 sg	20 sg	300 ml/min
4. Atomización	2400°C	5 sg	5 sg	20 ml/min
5. Limpieza	2650°C	1 sg	8 sg	300 ml/min

Tabla III.1. Ciclos de calentamiento, análisis por Absorción Atómica en Horno de Grafito.

Las condiciones de análisis se recogen a continuación:

Elemento:	Au
Longitud de onda:	242.7 nm
Ventana:	0.7 nm
Tiempo de integración:	10 sg
Corriente lámpara:	7 MA
Volumen de muestra:	20 μ l
Volumen de modificador:	5 μ l
Soluciones patrón:	Blanco 100 ppb Au 200 ppb Au 250 ppb Au

III.2. Preparación de muestras

El análisis geoquímico mediante Absorción Atómica requiere un tratamiento previo de las muestras con objeto de extraer el elemento a analizar de las rocas y concentrarlo en solución. En el caso del Au, este tratamiento consistió en el ataque de 10 gr de muestra, previamente molida y calcinada a 600°C, con Agua Regia, según una variante del método de Potts (1987, pg 492). El proceso seguido se describe a continuación:

1. Se calcina un peso conocido de la muestra problema a 600°C durante 3 h con objeto de eliminar los componentes volátiles y oxidar los sulfuros. Se registra la pérdida de peso sufrida por la muestra para recalcular los valores de Au al peso inicial de muestra.

2. Se pesan 10 gr del polvo calcinado en un vaso de precipitado, añadiendo 60 ml de Agua Regia (HNO_3 + HCl concentrados, en relación 1:3), se tapa con un vidrio de reloj y se deja reaccionar durante al menos 6 h. Durante las últimas 3h se coloca el vaso en una plancha caliente a 100°C. A continuación, se destapa la muestra dejando evaporar, pero con cuidado de que la solución no hierva produciendo salpicaduras.

3. Cuando la muestra presenta un secado incipiente, se añaden 30 ml de HCl 3M, se remueve y se deja cubierto en la plancha caliente durante 1h. Se descubre y se deja secar de nuevo.

4. El residuo sólido final es lixiviado con HCl 3M y la fracción soluble, conteniendo el Au, es filtrada a partir del residuo insoluble, hasta conseguir un volumen de 100 ml de solución problema.

Segun Potts (1987) la recuperación de Au mediante este procedimiento se puede considerar cuantitativa o cuasi-cuantitativa en la mayor parte de los casos. No obstante, el alto contenido en Fe de las muestras estudiadas (hasta un 5% de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{T})$ en roca total) produjo problemas analíticos ya que este elemento es soluble en Agua Regia y puede causar interferencias en las determinaciones mediante Absorción Atómica. Por este motivo, se extrajo el Au presente en las soluciones ácidas mediante un solvente orgánico, que a continuación fué lavado con ácido nítrico (10%), insoluble en dicho compuesto, para lixiviar el Fe presente. El solvente orgánico utilizado en este caso fué una solución al 1% del compuesto 336 (Cloruro tri-caprilil-metil amonio) en DIBC (siglas de Di-Iso-Butil-Cetona, cuyo nombre sistemático es 2,6 dimetilo heptano -4ona). Para mayor sencillez, este compuesto se ha referido en todos los casos simplemente como DIBC. Los pasos seguidos en la extracción del Au mediante DIBC en las muestras estudiadas se describen a continuación.

1. Se toman 50 ml de muestra en solución ácida (HCl 3M) en un matraz separador, añadiendo 5 ml de DIBC y agitando suavemente durante 1 minuto. Se deja reposar y se decanta la fracción acuosa. La presencia de silicatos, junto con un agitado demasiado fuerte,

puede provocar la formación de emulsiones que son eliminadas añadiendo 1 o 2 gotas de ácido fluorhídrico a la mezcla.

2. Se lava la fracción orgánica restante en el matraz con 40 ml de HNO_3 (10%). Se agitan los separadores durante 1 minuto, dejándolos después en reposo. Se decanta la solución de HNO_3 , guardando el solvente orgánico listo para su análisis.

En general, la efectividad de la extracción es del 100% para concentraciones de Au menores de 1 ppm en solución. Sin embargo, para valores de Au muy altos pueden quedar cantidades significativas de Au remanente en la fracción de HCl decantada, por lo que es recomendable realizar sucesivas extracciones en la solución ácida de partida.

Este sistema de extracciones consecutivas fué utilizado para las muestras MRG-23 y MR-24 de Mari Rosa (contenidos en torno a 20 ppm, apéndice 4). Los resultados obtenidos permiten establecer que el grado de efectividad en la primera extracción es mayor del 95%, lo cual se puede considerar muy satisfactorio dado la concentración de Au en las muestras. El valor final se calculó combinando los resultados obtenidos en las cuatro extracciones.

Por último, para muestras muy ricas en Sb (i.e. MRG-23, Mina Mari Rosa) se deben tomar ciertas precauciones durante el tratamiento previo. Estas se refieren a dos aspectos:

a) Durante la calcinación a 600°C , la roca molida tiende a formar una costra de Sb metal, lo que impide la completa volatilización del S presente en el interior. Esto se puede evitar removiendo frecuentemente la muestra con una espátula.

b) La solución en HCl obtenida tras el tratamiento con Agua Regia contiene cloruros de Sb que en contacto con agua se hidrolizan para dar oxicloruros de Sb insolubles. Se ha comprobado experimentalmente que estos compuestos pueden concentrar ciertas cantidades del Au presente en solución, por lo que su formación durante el tratamiento de las muestras debe evitarse cuidadosamente, impidiendo que el interior de los matraces y pipetas empleados se encuentren impregnados con agua.

III.3. Soluciones patrón

El espectrómetro de Absorción Atómica fué calibrado mediante una serie de soluciones patrón de concentración de Au conocida. Estas se prepararon a partir de una solución de HCl 3M con 1000 ppb de Au para dar tres fracciones de concentración 10, 20 y 25 ppb de Au respectivamente. La solución inicial contenía además 4% de Fe_2O_3 con el fin de conseguir una matriz similar a la de las rocas analizadas, en cuanto a contenido en hierro. Cada una de estas tres fracciones fueron extraídas en DIBC, con un factor de concentración de 10. De este modo, se obtuvieron tres soluciones patrón de 100, 200 y 250 ppb de Au en DIBC, siendo el blanco DIBC puro.

La efectividad de la extracción de Au mediante DIBC en las soluciones patrón fué comprobada mediante una segunda extracción de la fracción de HCl 3M, observándose que, a niveles por debajo de 1 ppm, la extracción es efectiva en un 100%, no quedando cantidades detectables de Au en esta fracción.

ROCAS REGIONALES

Muestra	Au (ppb)
MRG36	6
MRG37	4
MRG38	6
MRG39	33
MRG40	10
MRG41	15
MRG42	4
MRG43	17
Media (log)	9
D Std (log)	2

ROCAS ENCAJANTES -

Muestra	Au (ppb)
MRG1	9
MRG4	31
MRG8	8
MRG9	6
MRG10	10
MRG11	8
MRG12	3
MRG15	3
MRG18	5
MRG21	5
MRG22	17
MRG25	12
MRG26	4
MRG27	26
MRG28	3
MRG29	8
MRG30	4
MRG32	3
MRG33	9
MRG35	6
MRG44	46
MRG45	3
MRG46	6
Media (log)	7
D Std (log)	2.1

* (Excepto contactos)

CONTACTO VENAS Vp

Muestra	Au (ppb)
MRG2	9
MRG7	8
MRG17	7
MRG20	9
Media (log)	8
D Std (log)	1.1

CONTACTO VENAS Vo

Muestra	Au (ppb)
MRG6	8
MRG14	52
MRG24	29295
Media (log)	230
D Std (log)	33.5

VENAS Vp

Muestra	Au (ppb)
MRG3	5
MRG16	18
MRG19	18
MRG34	4
MRG47	350
MRG48	13

VENAS Vo

Muestra	Au (ppb)
MRG5	2828
MRG13	23
MRG23	32706

ABSORCIÓN ATÓMICA EN HORNO DE GRAFITO. ANÁLISIS DE Au.

IV.3. Limitaciones del análisis

La principal limitación de la técnica reside en su baja precisión para concentraciones pequeñas de N y C. Si bien el rango de medidas teórico cubre valores entre 100 ppm y 100%, en la práctica se ha observado que las determinaciones no son muy precisas cuando los contenidos están por debajo del 1%, con errores en torno al 10% relativo para contenidos de 100 ppm de C y/o N.

Sin embargo, el principal factor que afecta a la precisión de las medidas se refiere al bajo contenido en N y C de las muestras con respecto al patrón utilizado para la calibración del Analizador Elemental. Este patrón tiene una composición de 10.36%N y 71.09%C y se emplea satisfactoriamente para los análisis de materia orgánica que se llevan a cabo habitualmente en el Departamento de Geología de la Universidad de Southampton. Sin embargo, su concentración en nitrógeno y carbono está muy por encima de los valores encontrados en las muestras de este estudio (entre 500 y 4000 ppm). Ante la imposibilidad de conseguir una sustancia standard más adecuada a este rango de valores se hizo necesario calibrar el aparato con una gran exactitud (variaciones en torno a \pm (0.01-0.03%) en la determinación del standard). Esto no fue posible en todos los casos, siendo el C el elemento que sistemáticamente planteó más problemas.

La reproductibilidad⁽¹⁾ de las medidas efectuadas se verificó en varias muestras, obteniéndose errores relativos en torno al 5%, tanto para N como para C, en análisis repetidos en las mismas condiciones de calibrado. Sin embargo, se obtuvieron resultados variables cuando una misma muestra fue analizada con calibrados distintos, registrándose errores relativos entre 7 y 20%. La reproductibilidad del análisis normalmente está condicionada por la naturaleza y heterogeneidad de las muestras minerales, que presentan más problemas que otro tipo de muestras (p.ej. materia orgánica) ya que no siempre se consigue una combustión completa de las mismas. Sin embargo, en este caso los problemas parecen más bien derivados del tipo de standard empleado en los análisis.

⁽¹⁾ En este caso no se puede hablar de reproductibilidad en sentido estricto ya que el análisis es destructivo. Por lo tanto, se refiere a la realización de varios análisis en distintas fracciones de la misma muestra.

ANEXO V. Isotopos de azufre

Los análisis de isótopos de azufre fueron realizados en muestras monominerales de estibina y pirita procedentes de las mineralizaciones de Mari Rosa y de El Juncalón. La procedencia de las muestras es la siguiente:

Mari Rosa.-

- 4 muestras de estibina tomadas en venas Vo en las galerías principal y superior de la mina Mari Rosa.
- 2 muestras de pirita procedentes de venas Vp situadas en la galería principal.

El Juncalón.-

- 4 muestras de estibina procedentes de la rafa principal de explotación de El Juncalón y que corresponden a estibina en venas de cuarzo (2 muestras), en una brecha y en pizarras negras.
- 3 muestras de pirita diseminada en rocas encajantes (pizarras negras).
- 1 muestra de pirita procedente de un nivel estratiforme de pirita masiva.

V.1. Preparación de las muestras

La estibina presenta un carácter masivo en ambos depósitos, por lo que fué fácil de separar mediante una ligera trituración. Sin embargo, para la extracción de pirita fué necesario un ataque previo de la matriz silicatada mediante ácido fluorhídrico. Posteriormente, ambos minerales fueron tamizados, reservando para el análisis la fracción comprendida entre 250 y 500 μm , donde se seleccionaron cuidadosamente los fragmentos bajo una lupa binocular hasta obtener entre 100 y 200 mg de muestra. Por último, la pureza de estos concentrados fué chequeada mediante difracción de rayos X, sin que se observara la presencia de otros sulfuros.

V.2. Procedimiento analítico

Los análisis de isótopos de azufre fueron llevados a cabo en los laboratorios de la Universidad de Yale, USA, por el Dr. E. Cardellac (muestras de estibina de Mari Rosa) y en el Scottish Reactor Center de la Universidad de Glasgow, Reino Unido, por el Dr. A.E. Fallick (muestras de pirita de Mari Rosa y de estibina y pirita de El Juncalón). El procedimiento es básicamente el mismo en ambos casos.

Durante el análisis, los sulfuros fueron transformados a SO_2 gas mediante oxidación en presencia de Cu_2O a 1070°C (método de Robinson y Kusakabe, 1975). Este gas fué analizado en un espectrómetro de masas: NUCLIDE 6-60 en la Universidad de Yale; ISOPEC 44 (modificado para SO_2) en el Scottish Reactor Center. La precisión de los análisis, establecida a partir de la determinación de standards internos es, respectivamente, $\pm 0.1\text{‰}$ (Yale) y $\pm 0.27\text{‰}$ (Glasgow). Todos los resultados fueron expresados como $\delta^{34}\text{S}$ (‰) con respecto a la troilita de Cañón del Diablo.

ANEXO VI. Microtermometría de inclusiones fluidas

Los análisis microtermométricos de inclusiones fluidas realizados en este estudio fueron llevados a cabo mediante una platina calentadora-refrigeradora CHAIXMECA diseñada originalmente por Poty et al. (1976). El equipo consta de una platina calentadora-refrigeradora acoplada a un microscopio OLYMPUS con un objetivo H32/0.40 de larga distancia focal, un sistema de enfriamiento por nitrógeno líquido y una consola electrónica de control y registro.

El calibrado del instrumento se llevó a cabo mediante la medida de compuestos de temperatura de fusión conocida, repitiéndose periódicamente durante la realización del trabajo. Para la región de baja temperatura los patrones utilizados fueron tolueno ($T_f = -95^\circ\text{C}$), una inclusión de CO_2 puro ($T_f = -56.6^\circ\text{C}$) y agua destilada ($T_f = 0^\circ\text{C}$). Para altas temperaturas se utilizaron los siguientes compuestos de la casa Merck:

40°C	Merck 9640
60°C	Merck 9660
135°C	Merck 9735
180°C	Merck 9780
306.8°C	NaNO_3
398°C	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

El estudio de inclusiones fluidas fué realizado en muestras de cuarzo acompañante de las mineralizaciones de Sb. Las preparaciones, consistentes en láminas doblemente pulidas de 200-300 μm de espesor, se observaron en primer lugar en un microscopio petrográfico con el fin de establecer las características y distribución de las inclusiones. En esta etapa se seleccionaron las zonas de interés, y posteriormente se rompió la muestra en trozos pequeños para su estudio en la platina. A continuación se escogieron las inclusiones a estudiar, se registró el tamaño y relación volumétrica de las fases presentes en cada inclusión, pasando a continuación a su estudio microtermométrico.

ANEXO VII. Microsonda Raman

El análisis puntual de inclusiones fluidas mediante microsonda Raman realizado en este estudio fué llevado a cabo en los laboratorios del BRGM-CNRS de Orleáns (Francia) para muestras de Mari Rosa y en el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad Libre de Amsterdam (Holanda) para inclusiones de El Juncalón. Las características de las microsondas empleadas, así como las condiciones de análisis se recogen a continuación.

En el primer caso el espectrómetro utilizado es con un doble monocromador de tipo U1000 fabricado por JOBIN-YVON (France), equipado con redes holográficas planas al que se acopla un microscopio OLYMPUS. El aparato está controlado por un sistema SPECTRALINK y conectado a un IBM-PC. El detector (monocanal) consiste en un fotomultiplicador RCA 31034 (USA), mientras que la fuente de luz monocromática es un láser de argón ionizado de tipo INNOVA 90-5 de COHERENT (USA). La longitud de onda empleada en este estudio fué 514.5 nm (línea verde).

Las condiciones de análisis fueron:

Tiempo de integración:	2000 sg
Incremento:	-0.50 cm^{-1}
Nº barridos:	1 - 4
Potencia del láser:	600 mW
Objetivo:	x 100
Ventana:	500 μm

El equipo utilizado en la Universidad Libre de Amsterdam fué un microespectrómetro MICRODIL-28 (Burke y Lustenhouwer, 1987; Van den Kerkhof, 1988), fabricado por DILOR Co (Lille, Francia). El aparato está equipado con un pre-monocromador, consistente en dos redes holográficas planas, y un detector multicanal, compuesto por una alineación de 512 diodos, que registra simultáneamente una región de anchura entre 300 y 400 cm^{-1} , con una resolución espectral de 3 cm^{-1} . El espectro definitivo es una media obtenida por acumulación de sucesivos espectros (entre 10 y 100) lo que permite una mejor relación pico/fondo. El tiempo de registro de cada espectro varía entre 1 y 5 segundos.

La fuente luminosa empleada fué un láser de Ar ionizado modelo 164-06 2W de SPECTRA PHYSICS, con una longitud de onda de 514.5 nm. El microscopio acoplado al espectrómetro fué un OLYMPUS BH-2, con una magnificación de 100 aumentos.

Los parámetros de análisis utilizados fueron:

Tiempo de integración:	5 sg
Nº de acumulaciones;	20
Nº de diodos (detector):	512
Potencia del láser:	800 mW
Ventana:	200 μm

En ambos casos, el espectro obtenido para el N_2 en la inclusión fue comparado con el obtenido para este elemento en la matriz de la muestra a la misma profundidad, con el objetivo de eliminar cualquier influencia de N_2 atmosférico en el análisis.

Respecto a las secciones eficaces relativas de las moléculas (relative Raman scattering cross section) , los valores empleados por ambos laboratorios en el cálculo cuantitativo se recogen en la tabla VII.1.

Molécula	Frecuencia	Sección eficaz de la molécula	
		Orleáns	Amsterdam
CO ₂	1388 cm ⁻¹	1.25	2.5
	1285 cm ⁻¹	*	
N ₂	2331 cm ⁻¹	1	1
CH ₄	2917 cm ⁻¹	9	7.6

Tabla VII.1. Secciones eficaces relativas para las principales líneas de los gases de interés, para láser de 514.5 nm. Valores empleados por el BRGM-CNRS (Orleáns, Francia) y por la Universidad Libre de Amsterdam (Holanda) en este estudio. * Sólo la banda de mayor frecuencia del CO₂ es utilizada en el análisis cuantitativo.

La principal diferencia entre los dos equipos utilizados reside en el tipo de detector, monocanal y multicanal respectivamente. Esto se refleja en el tiempo de obtención de un espectro (tiempo de integración) que varía considerablemente de un equipo a otro, siendo de 2000 sg en el primer caso y 5 sg en el segundo.

Las ventajas del detector multicanal con respecto al monocanal son (Touray et al, 1985; Burke y Lustenhouwer, 1987): a) límites de detección más bajos debido a la acumulación de un gran número de medidas sobre la misma región del espectro, y b) un menor tiempo de análisis, con lo que se reducen las posibilidades de producir modificaciones en la muestra inducidas por el láser. Sin embargo, para análisis cuantitativos, se obtiene mayor precisión mediante una microsonda monocanal, aún a costa de análisis muy lentos (F. Rull, com. pers.; Pasteris et al, 1988).

ANEXO VIII. Cálculo del volumen molar de una inclusión compuesta por CH₄-N₂-(CO₂): Aplicación a las inclusiones tipo III

Para el cálculo del volumen molar de estas inclusiones (van den Kerkhof, 1988a) consideramos que todo el CO₂ se encuentra en fase sólida a la T_h CH₄-N₂. El volumen molar total (V_t) puede expresarse como

$$V_t = X_s.V_s + X_v.V_v$$

donde X_s y X_v se refieren a las fracciones molares de CO₂ sólido y de la fase fluida (L ó V) de CH₄-N₂ respectivamente; V_s y V_v corresponden a el volumen molar de estas fases. Tomando X_v = 1-X_s y V_s = 28.2 cm³/mol (Angus et al, 1976) y sustituyendo en la ecuación anterior, tenemos

$$V_t = V_v - X_{CO_2} (V_v - 28.2)$$

La densidad total se calcula conforme a la siguiente expresión

$$d_t = \frac{\sum_{i=1} X_i.P_{mol\ i}}{V_t}$$

donde i = componentes; X = fracción molar y P_{mol} = peso molecular.

Ejemplo: Inclusión MR-66 (Tipo III)

Esta inclusión presenta una T_h = -128.4°C en fase vapor; por otra parte, los análisis de microsonda Raman muestran una composición de X_{CO₂} = 0.21; X_{CH₄} = 0.18 y X_{N₂} = 0.61 (Tabla 6.2.). El volumen molar de la fracción volátil (CH₄-N₂) coexistiendo con CO₂ sólido (con una composición parcial de Z_{N₂} = 0.77) es de 105 cm³/mol (calculado en el diagrama TX del sistema CH₄-N₂ de van den Kerkhof, 1988a; Fig. 4.28.). El volumen molar global de la inclusión es por tanto de 88.9 cm³/mol y su densidad es de 0.33 gr/cm³. En este cálculo se ha considerado que la inclusión no contiene H₂O en su composición.

ANEXO IX. Cálculo teórico de la composición global de una inclusión tipo II contemporánea con una inclusión tipo III

En este estudio se han encontrado buenas evidencias de que los fluidos II y III coexisten en el momento de su atrapamiento. Esto permite hacer una estimación teórica del volumen molar y de la composición de las inclusiones tipo II considerando su V_v o d_v equivalentes al volumen molar o densidad calculado para la parte volátil de las inclusiones tipo III (Anexo VIII y Tabla 6.6.). Las inclusiones tipo II presentan una fracción molar de CO_2 algo mayor que las tipo III; sin embargo, CO_2 , CH_4 y N_2 tienen volúmenes molares muy parecidos bajo las mismas condiciones de P y T (Kreulen, 1982), por lo que la aproximación utilizada puede ser válida, teniendo siempre en cuenta que los resultados son sólo orientativos.

Para la inclusión MR-139, representativa de las inclusiones tipo II, se ha tomado un valor de $d_v = 0.33 \text{ gr/cm}^3$, correspondiente a la inclusión MR-66 (tipo III) empleada para el cálculo en el Anexo VIII. El grado de relleno de MR-139 es de 0.15; la composición de la parte no acuosa (datos de microsonda Raman) es de $Z_{\text{CO}_2} = 0.395$, $Z_{\text{CH}_4} = 0.106$ y $Z_{\text{N}_2} = 0.499$. Los cálculos se han realizado según el método propuesto por Ramboz et al. (1985). Los resultados obtenidos muestran que esta inclusión podría tener una composición global aproximada de:

$$\begin{aligned} X_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.97 \\ X_{\text{CO}_2} &= 0.012 \\ X_{\text{CH}_4} &= 0.003 \\ X_{\text{N}_2} &= 0.015 \end{aligned}$$

La densidad global tentativa se situaría en torno a 0.9 gr/cm^3 y el volumen molar en torno a $20 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

ANEXO X. Calculo de isocoras para inclusiones tipo III

Las inclusiones tipo III pueden contener una proporción de agua de hasta el 10% en volumen sin que ésta sea observable al microscopio. Por esta razón, no ha sido posible determinar su temperatura de homogenización total y comprobar si ésta se encuentra en el mismo rango que la de las inclusiones tipo II, como cabría esperar en un proceso de ebullición. Para estimar las condiciones de presión y temperatura de las inclusiones tipo III a las condiciones PT estimadas para la inmiscibilidad del fluido (270°-300°C y 0.9-1.1 Kb), se han calculado las isocoras correspondientes a dos inclusiones representativas (MR66 y 2MR116), considerando distintas proporciones de H₂O en las mismas. La ecuación de estado empleada ha sido la MRK de Holloway (1977), mediante el programa de cálculo FLINCOR (Brown, 1989).

Inclusion MR-66 (vena Vo)

MR-66, 5% H₂O

Composición global: XCO₂ = 0.17
XCH₄ = 0.14
XN₂ = 0.48
XH₂O = 0.21

Densidad global: 0.36 gr/cm³
Volumen molar global: 74.88 cm³/mol

Isocora:	T	P
	270	772
	275	781
	280	790
	285	799
	290	807
	295	816
	300	825

MR-66, 7% H₂O

Composición global: XCO₂ = 0.15
XCH₄ = 0.13
XN₂ = 0.45
XH₂O = 0.27

Densidad global: 0.38 gr/cm³
Volumen molar global: 68.83 cm³/mol

Isocora:	T	P
	270	839
	275	848
	280	858
	285	868
	290	878
	295	888
	300	898

MR-66, 10% H₂O

Composición global: XCO₂ = 0.14
XCH₄ = 0.12
XN₂ = 0.39
XH₂O = 0.35

Densidad global: 0.40 gr/cm³
Volumen molar global: 63.29 cm³/mol

Isocora:	T	P
	270	883
	275	894
	280	905
	285	916
	290	927
	295	938
	300	949

Inclusion 2MR-116 (vena Vp)

2MR-116, 5% H₂O

Composición global: XCO₂ = 0.17
XCH₄ = 0.18
XN₂ = 0.45
XH₂O = 0.20

Densidad global: 0.37 gr/cm³
Volumen molar global: 71.8 cm³/mol

Isocora:	T	P
	270	826
	275	835
	280	845
	285	854
	290	864
	295	873
	300	882

2MR-116, 7% H₂O

Composición global: XCO₂ = 0.155
XCH₄ = 0.16
XN₂ = 0.425
XH₂O = 0.26

Densidad global: 0.39 gr/cm³
Volumen molar global: 66.6 cm³/mol

Isocora:	T	P
	270	887
	275	898
	280	908
	285	919
	290	929
	295	939
	300	950

2MR-116, 10% H₂O

Composición global: $X_{CO_2} = 0.14$
 $X_{CH_4} = 0.14$
 $X_{N_2} = 0.37$
 $X_{H_2O} = 0.34$

Densidad global: 0.40 gr/cm^3
Volumen molar global: $62.24 \text{ cm}^3/\text{mol}$

Isocora:	T	P
	270	908
	275	919
	280	931
	285	942
	290	953
	295	964
	300	976

De acuerdo estos cálculos, las inclusiones tipo III con contenidos en agua en torno a 7% (en volumen) muestran un rango de presiones entre 840 y 950 bars para el intervalo de temperaturas 270°-300°C. Los resultados obtenidos son consistentes con las condiciones estimadas para el proceso de inmiscibilidad, por lo que las inclusiones tipo III (con H₂O ≈ 7% vol) pueden corresponder a la fracción vapor de un fluido en ebullición, coexistiendo con la fracción líquida que representan las inclusiones tipo II.

BIBLIOGRAFIA

- ABALOS B. y EGUILUZ L. (1992) Geología estructural del Corredor Balstomilonítico de Badajoz-Córdoba. Bol. Geol. Min., 103-1, 3-41.
- AHRENS L.H. (1954) The lognormal distribution of the elements: a fundamental law of geochemistry and its subsidiary. Geoch. Cosm. Acta, 5, 49-73.
- ALLAMAGNY P. (1976) Encyclopedie des Gaz: L'air liquide. Elsevier, Amsterdam.
- ANDERSON M. (1963) An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. Clay and Clay Minerals, 10, 380-388.
- ANGUS S., AMSTRONG B. y RENCK K.M. eds (1976) International Thermodynamic Tables of Fluid State. 4.- Carbon Dioxide; 5.- Methane. Pergamon Press.
- ARAI Y. KAMINISHI G. y SAITO S. (1971) The experimental determination of the PTVX relations for the carbon dioxide-nitrogen and the carbon dioxide-methane systems. J. Chem. Eng. Jap., 4, 113-122.
- ARREHENIUS G. (1950) Carbon and nitrogen in subaquatic sediments. Geoch. Cosm. Acta, 1, 15-21.
- ARTHAUD, F. Y MATTE., P. (1975) Les décrochements tardi-hercyniens du sud-ouest de l'Europe. Géométrie et essai de reconstitution des conditions de la déformation. Tectonophysics, 25, 139-171.
- AUTRAN A. y COGNE J. (1980) La zona interna de l'orogène varisque dans l'ouest de la France et sa place dans le développement de la chaîne hercynienne. Geology of Europe. Mémoire du Bureau de Recherches Géologiques et Minières 108, 90-11.
- BARNES H.L. (1979) Solubilities of Ore Minerals. En: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. H.L. Barnes, Ed. pp. 404-460.
- BARTA L. y BRADLEY D.J. (1984) Extension of specific interaction model to include gas solubilities in high temperature brines. Geoch. et Cosmoch. Acta, 49, 195-203.
- BASCONES L. Y MARTIN HERRERO D. (1982) Mapa Geológico de España, E/1:50.000. Hoja 674-675, Sever-Santiago de Alcántara. I.G.M.E.
- BASTOUL A. (1983) Etude des fluides carbo-azotés associés au métamorphisme de contact des schistes noirs sur l'exemple des Jebilet Centrales (Maroc). Comparaison la région des Bondons et de Peu Ar Ran (France). Tesis Doc. INPL, Nancy, 191 pp.
- BELHAJ O., MOINE B., MUNOZ M. y FORTUNE J.P. (1991) Conditions of formation of the antimony deposit of Boujaada (Morocco). En: Source, Transport and Deposition of Metals. Pagel y Leroy, Eds. Balkema, Rotterdam.
- BLOUNT Ch.W., WENGER L.M., TARULLO M. y PRICE L.C. (1980) Methane solubility in aqueous NaCl solutions at elevated temperatures and pressures. Geol. Soc. Amer. Abstr. Programs, 12, 276.
- BODNAR R.J. (1983) A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and PVTX properties of inclusion fluids. Econ. Geol., 78, 535-542.
- BODNAR R.J., REYNOLDS T.J. y KUEHN C.A. (1985) Fluid inclusions systematics in epithermal systems. En: Geology and Geochemistry of Epithermal Systems. Reviews in Economic Geology, 2, Capítulo 5: 73-97.
- BOIRON M.C. (1987) Mineralisations a Au, As, Sb, Alterations hydrothermales et fluides associés dans le bassin de Villeranges (Combrailles, Massif Central français). Tesis Doc., Mem. n° 15 CREGU, 302 pp.
- BOIRON M.C., CATHELINÉAU M., DUBESSY J. & BASTOUL A.M. (1990) Fluids in the Hercynian Au veins from the French Variscan belt. Min. Mag. 54, 231-243.
- BONHAM L.C. (1978) Solubility of methane in water at elevated temperatures and pressures. Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. 62, 2478-2481.

- BOTTINGA Y. y RICHET P. (1981) High pressure and temperature equation of state and calculation of the thermodynamic properties of gaseous carbon dioxide. Am. J. Sci., **281**, 615-660.
- BOUYX E. (1970) Contribution à l'étude des Formations Ante-Ordoviciennes de la Meseta Méridionale (Ciudad Real et Badajoz) Mem. I.G.M.E., **73**, pp. 63.
- BOWERS T.S. (1991) The deposition of gold and other metals: Pressure-induced fluid immiscibility and associates stable isotope signatures. Geoch. et Cosmoch. Acta **55**, 2417-2434.
- BOWERS T.S. y HELGESON H.C. (1983a) Calculations of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. Geoch. et Cosmoch. Acta, **47**, 1247-1275.
- BOWERS T.S. y HELGESON H.C. (1983b) Calculations of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. Amer. Mineral. **68**, 1059-1075.
- BOWERS T.S. y HELGESON H.C. (1985) Fortran programs generating fluid inclusion isochores and fugacity coefficients for the system H₂O-CO₂-NaCl at high pressures and temperatures. Computers and Geosciences, **11**, 203-211.
- BOYLE R.W. (1974) The use of major elemental ratios in detailed geochemical prospecting utilizing primary haloes. J. Geoch. Expl., **3**, 345-369.
- BOYLE R.W. (1979) The geochemistry of Gold and its deposits. Can. Geol. Sur. Bull., **280**, 584 pp.
- BOYLE R.W. (1982) Chemical methods for the discovery of blind mineral deposits. C.I.M. Bull., **75**, 844, 113-142.
- BOYLE R.W. y JONASSON I.R. (1984) The geochemistry of antimony and its use as an indicator element in geochemical prospecting. Jour. Chem. Expl., **20**, 223-302.
- BOZZO A.T., CHEN J.R. y BARDUHN A.J. (1973) The properties of hydrates of chlorine and carbon dioxide. En: Fourth International Symposium on Fresh Water from the Sea. A. Delyannis and El Delyannis, eds., **3**, 437-451.
- BRIL H. (1983) Etude métallogénique des minéralisations à antimoine et associées du district de Brioude-Massiac (Massif Central français); conditions géochimiques de dépôt; implications génétiques. Annales scientifiques de l'Université de Clermont-Ferrand II; Fasc. 35, n° 77, pp. 1-340. Thèse d'Etat.
- BRIL H. y PERICHAUD J.J. (1986) Les Gisements d'antimoine. En: Les richesses du sous-sol en Auvergne et Limousin (Aurillac: Musée d'Aurillac, 1986). Capítulo IV-3, pp. 165-178.
- BROWN P.E. (1989) FLINCOR: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. Am. Min., **74**, 1390-1393.
- BROWN P.E. y LAMB W.M. (1989) P-V-T properties of fluids in the system H₂O-CO₂-NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. Geoch. et Cosmoch. Acta, **53**, 1209-1221.
- BURG J.P., IGLESIAS M., LAURENT PH., MATTE PH. Y RIBEIRO A. (1981) Variscan intracontinental deformation: the Coimbra-Cordoba shear zone (Sw Iberian Peninsula) Tectonophysics **78**, 161-177.
- BURKE E.A.J. y LUSTENHOUWER W.J. (1987) The application of a multichannel laser Raman microprobe (MICRODIL-28) to the analysis of fluid inclusions. Chemical Geology, **61**, 11-17.
- BURRUS R.C. (1981) Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions. En: Short course in fluid inclusions: applications to petrology, 39-74. L.S. Hollister y M.L. Crawford, eds. Mineral. Ass. Canada.
- BYK S.S. y FOMINA V.I. (1968) Gas hydrates. Russian chemical reviews, **37(6)**, 469-491.
- CANN J. (1970) Rb, Sr, Y, Zr and Nb in some ocean floor basaltic rocks. Earth and Plan. Sc. Lett., **10**, 7-11.
- CARLISLE T.R. y HODSON G.W. (1985) The formation of natural-gas hydrates in sedimentary rock. Chemical Geology, **49**, 371-383.

- CASTRO A. (1984) Los granitoides y la estructura hercínica en Extremadura Central. Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca.
- CAVARRETTA G. y TECCE F. (1991) Flincs and CO2WAT: A PC package for handling fluid inclusion data. Plinius 5, pp. 40.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPALN I.R., SAKAI H. y ZAK I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine and their mutual interpretation. Chem. Geol. 28, 199-260.
- CLYNNE M.A. y POTTER R.W. (1977) Freezing point depression of synthetic brines (abst.). Geol. Soc. Am. Abst. Prograns, 9, 930.
- COLLINS P.L.F. (1979) Gas hydrate in CO2 bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. Econ. Geol. 74, 1435-1444.
- CORRETGE L.G. (1983) Las rocas graníticas y granitoides del Macizo Ibérico. En: Geología de España. Libro Jubilar J.M. Ríos, T-I, pp. 569-592.
- COUTO H., ROGER G., MOELO Y. y BRIL H. (1990) Le district à antimoine-or Durico-Beirao (Portugal): évolution paragénetique et géochimique; implications métallogéniques. Mineral Dep. 25, 69-81.
- CRAIG J.R. y VAUGHAN D.J. (1981) Ore Microscopy and Ore Petrography. Ed. John Wiley and sons. Nueva York.
- CRAWFORD M.L. (1981) Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. En: Short course in fluid inclusions: applications to petrology. L.S. Hollister y M.L. Crawford (Eds), Mineralogical Association of Canada.
- CRESPO V. Y REY J. (1971) Contribución al estudio del Valle de Alcadia. Bol. Geol. Min., 82-6, 512-515.
- CROOK K.A.W. (1974) Lithogenesis and geotectonics: the significance of compositional variation in flysch arenites (greywackes). SEPM Spec. Publ. 19, 304.
- CRUZAT A. (1984) Prospección geoquímica aplicada a yacimientos de Au. Rev. Geol. de Chile, 21, 53-75.
- CULBERSON O.L. y MCKETTA J.J. (1951) Phase equilibria in hydrocarbon-water system: III) The solubility of methane in water at pressures to 10.000 PSIA. IV) Vapor-Liquid equilibrium constants in the methane-water and ethane-water systems. Petroleum transactions, AIME, vol. 192, 223-226 y 297-300.
- CHACON J. Y PASCUAL E. (1977) "El anticlinorio Portoalegre-Badajoz-Córdoba, divisoria entre las zonas Centro-Ibérica y Ossa-Morena (Sector SW del Macizo Ibérico)". Cuad. Geol. 8, 21-35.
- CHEN H.S. (1972) The thermodynamics and composition of carbon dioxide hydrate. Unpub. M.S. thesis, Syracuse University, 67 pp.
- DALLMEYER R.D. y PIEREN A. (1987) Evidences of Late Proterozoic tectonometamorphic events in SW Iberia. Significance and palaeogeographic implications. Univ. Georgia, Abstract. Ser. IGCP Proj. 233 Nouakchott Meeting, pp 73-76.
- DARIMONT A. y HEYEN G. (1988) Simulation des équilibres de phases dans le système CO2-N2: application aux inclusions fluides. Bull. Minéral. 111, 179-182.
- DARIMONT A., BURKE E. y TOURET J. (1988) Nitrogen-rich metamorphic fluids in Devonian metasediments from Bastogne, Belgium. Bull. Min. 111, 321-330.
- DARIMONT A. (1986) Genese des filons transverses du Paléozoïque belge. Inclusiones fluides. These Doct. Sciences, Univ. Liege, 138 pp.
- DELHAYE M. y DHAMELIN COURT P. (1975) Raman microprobe with laser excitation. J. Raman Spectrosc., 3, 33-43.
- DENIS M., PICHAVANT M., POTY B. y WEISBROD A. (1980) Le porphyte cuprifere de Sierrita Esperanza, Arizona, USA. Comparaison avec quelques porphyres voisins. Bull. Min., 103, 613-622.
- DHAMELIN COURT P. (1979) Etude e réalisation d'une microsonde moléculaire á effect Raman. Quelques domaines d'applications. Thèse doct. Université de Lille.

- DIEZ BALDA M.A. (1982) El Complejo Esquistoso Grauváquico, las series paleozoicas y la estructura hercínica al sur de Salamanca. Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca.
- DIEZ BALDA M.A., VEGAS R. y GONZALEZ LODEIRO F. (1990) Autochthonous Sequences: Structure. En: Premesozoic Geology of Iberia, R.D. Dallmeyer and E. Martínez, Eds. pp. 172-188. Springer Verlag, Berlin.
- DILL H.G. (1988) Model for metallogenesis in Mid-European Varicides at plate boundary between Saxo-Thuringian and Moldanubian regions. Trans. Inst. Min. Metall., B, 97, pp. 149-157.
- DOBLAS M. (1991) Tardi-Hercynian extensional and transcurrent tectonics in Central Iberia. Tectonophysics 191, 325-334.
- DOBLAS M. y OYARZUN R. (1990) Caledonian and late Caledonia Europe: a working hypothesis involving two contrasted compressional/extensional scenarios. Estud. Geol. 46, 217-222.
- DRUMMOND S.E. (1981) Boiling and mixing of hydrothermal fluids: Chemical effects on mineral precipitation. Ph.D. dissertation, Pennsylvania State Univ., University Park, PA, 397 pp.
- DRUMMOND S.E. y OHMOTO H. (1985) Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. Econ. Geol. 80, 126-147.
- DUBESSY J. (1984) Simulation des équilibres chimiques dans le système C-O-H. Conséquence méthodologiques pour les inclusions fluides. Bull. Min. 107, 155-168.
- DUBESSY J. (1985) Contribution à l'étude des interactions entre paléo-fluides et minéraux à partir de l'étude des inclusions fluides par microspectrométrie Raman. Conséquences métallogéniques. Unpub. Thesis, INPL Nancy, 198 pp.
- DUBESSY J. y RAMBOZ C. (1986) The history of organic nitrogen from early diagenesis to amphibolite facies: mineralogical, chemical, mechanical and isotopic implications. 5th Int. Symp. Water-Rock Interaction, Reykjavik, Islandia, Agosto 8-17 1986, Extended Abstracts, 170-174.
- DUBESSY J., POTY B. y RAMBOZ, C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. Eur. J. Mineral., 1, 51-534.
- DUBESSY J., THIERY R. y GUINDLE I. (1991) Modelling of phase equilibria involving mixed gas clathrates: application to the determination of the molar volume of the gas phase and of the salinity of the aqueous solution of fluid inclusions. Plinius, 5, 64-65 (ECROFI XI Abstracts volume).
- DUIT W., JANSEN J.B.H., BREEMEN A.V. y BOS A. (1986) Ammonium micas in metamorphic rocks as exemplified by dome l'Agout (France). Am. Journ. of Sc. 286, 702-732.
- ELLIS A.J. y GOLDING R.M. (1963) The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. Am. J. Sci., 261, 47-60.
- ERD R.C., WHITE D.E., FAHEY J.J. y LEE D.L. (1964) Buddingtonite: an ammonium feldspar with zeolitic water. Am. Min. 49, 831-850.
- ETMINAN H. (1977) Le porphyre cuprifère de Sar Cheshemh (Iran): Role des phases fluides dans les mécanismes d'altération et de minéralisation. Sciences de la Terre, Mem. Fr., 34, 1-242.
- EVANS A.M. (1976) Genesis of Irish base-metal deposits. In: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Vol. 5. K.H. Wolf, Ed. Cap. 6, pp. 231-254. Elsevier, Amsterdam. 319 pp.
- FISHER J.R. (1976) The volumetric properties of H₂O, a graphical portrayal. U.S. geol. survey jour. res., 4, 189-193.
- FLANAGAN F. y CARROLL G.V. (1976) Micaschist SDC-1 from Rock Creek Park, Washington, D.C. U.S.G.S. Prof. Paper 840, 29-32.
- FOUQUET M. (1980) Les districts antimonifères de Quimper et du Cap Sizun (Finistère) leur place dans la métallogénie de l'antimoine dans le Massif Armoricaïn (France). Thèse 3ème cycle, Clermont-Ferrand, 212 pp.
- GADDUM J.H. (1945) Lognormal Distributions. Nature, 156, 463-466.

- GALLEGO M. (1992) Las mineralizaciones de litio asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la Zona Centro Ibérica. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 323 pp.
- GALLEGO M. y GUMIEL P. (1993) Li-mineralization at Tres Arroyos (Albuquerque, Badajoz) as a result of the mineralogical and geochemical evolution of the Albuquerque batholith. Geogaceta 13, 29-32.
- GEHRING M., LENTZ H. y FRANCK E. (1979) Thermodynamic properties of water-carbon dioxide-sodium chloride mixtures at high temperatures and pressures. En: K.D. Timmerhaus and M.S. Barber, eds. 6th International Conference on High-Pressure Science and Technology (1977, Univ. of Colorado): Vol. T, Physical properties and material synthesis. Plenum Press, Nueva York.
- GEHRING M. (1980) Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. Ph.D. dissertation, Univ. of Karlsruhe, W. Germany. Pub. por Hochschul Verlag, Freiberg.
- GOKÇE A. y SPIRO B. (1991) Sulfur isotope study of source and deposits of stibnite in the Turhal Area, Turkey. Min. Dep. 26, 30-33.
- GONZALEZ-BONORINO F. (1971) Metamorphism of the crystalline basement of Central Chile. Journ. Petrol., 12, 149.
- GRIFFITHS J.C. (1971) Problems of sampling in geoscience. Trans. Inst. Min. Met., 80, B346-B356.
- GUILHAUMOU N., DHAMELINCOURT P., TOURAY J.C. y TOURET J. (1981) Etude des inclusions fluides du système N₂-CO₂ de dolomites et de quartz de Tunisie Septentrional. Données de la microcryoscopie et de l'analyse à la microsonde à effet Raman. Geoch. et Cosmochim. Acta, 45, 657-673.
- GUILLOT C. (1989) Origine et comportement de l'azote dans les formations métamorphiques: Etude des inclusions fluides et géochimie de l'ammonium dans le dôme de Montredon (Montagne Noire, France). Tesis Doc., Univers. Paul Sabatier, Toulouse. 239 pp.
- GUMIEL P. (1982) Metalogenia de los yacimientos de Sb de la Península Ibérica. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca.
- GUMIEL P. (1983) Metalogenia de los yacimientos de Sb de la Península Ibérica. Tecniterrae, 27, 6-120.
- GUMIEL P., ARRIBAS A. y SAAVEDRA J. (1976) Geología y metalogenia del yacimiento de estibina-scheelita de San Antonio, Albuquerque, Badajoz. Studia Geol. 10, 61-93.
- GUMIEL P. y VINDEL E. (1982) Geología y metalogenia de las mineralizaciones de Pb-Zn y Sb del grupo minero Dolores (Anchuras de los Montes, Ciudad Real). Tomo Homenaje a C. Felgueroso, 61-72.
- GUMIEL P. y ARRIBAS A. (1987) Antimony deposits in the Iberian Peninsula. Econ. Geol. 82, 1453-1463.
- GUMIEL P. y ARRIBAS A. (1990) Autoctonous sequences: Metallogeny. En: Premesozoic Geology of Iberia. R.D. Dallmeyer and E. Martínez, Eds. pp. 212-219. Springer Verlag, Berlin.
- GUMIEL P. y GALLEGU M. (1990) Chapter 5: Other prospects. In: Development of new multi-disciplinary techniques for mineral exploration in several areas of the Western Iberian Peninsula. Albuquerque - La Codosera Area (Extremadura - Spain). ECC Contract MA1M-0032-C(A) Final Report. P. Gumiel, C. Antón-Pacheco, R. Campos, F. Perez-Cerdán, R.W. Nesbitt, S. Roberts & D. Sanderson Eds. ITGE, Madrid.
- GUMIEL P. Y GALLEGU M. (1991a) Geological Background of La Codosera area. En: Development of new multi-disciplinary techniques for mineral exploration in several areas of the Western Iberian Peninsula, pp. 3-6. P.Gumiel, C.Antón-Pacheco y R.Campos, Eds. Publicaciones Especiales del Bol. Geol. Min.
- GUMIEL P. Y GALLEGU M. (1991b) Other prospects. En: Development of new multi-disciplinary techniques for mineral exploration in several areas of the Western Iberian Peninsula, pp. 43-53. P.Gumiel, C.Antón-Pacheco y R.Campos, Eds. Publicaciones Especiales del Bol. Geol. Min.
- GUTIERREZ MARCO J.C., S.JOSE M.A. y PIEREN A. (1990) Autochthonous sequences: Post-Cambrian Paleozoic Stratigraphy. En: Premesozoic Geology of Iberia. R.D. Dallmeyer and E. Martínez, Eds. pp. 160-171. Springer Verlag, Berlin.

- HAAS J.L. (1978) An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and aqueous sodium chloride solutions up to 25 weight percent, 360°C, and 138 MPa. U.S. Geol. Survey Open-file Rept. 78-1004, 41 pp.
- HALBACH H. y CHATTERJEE N.D. (1982) An empirical Redlich-Kwong type equation of state for water to 1000°C and 200 kbar. Contrib. Min. Petr., **79**, 337-345.
- HALLAM M. y EUGSTER H.P. (1976) Ammonium silicate stability relations. Cont. Min. Petrol. **57**, 227-244.
- HAMMAN W., ROBARDET M., ROMANO M., GIL CID M.D., GUTIERREZ MARCO J.C., HERRANZ P., MARCOS A., MARTIN J., PELAEZ J.R., PEREZ ESTAUN A., PRIETO M., RABANO I., S.JOSE M.A., TRUYOLS J., VEGAS R., VILAS L., VILLAS E., VILLENA J. (1982) The Ordovician System in southwestern Europe (France, Spain & Portugal). IUGS Publ. **11**, 1-47.
- HAND J.H., KATZ D.L. y VERMAN V.K. (1974) Review of gas hydrates with implications for ocean sediments. En: Natural Gases in Marine Sediments. I.R. Kaplan (Ed.). Plenum, Nueva York. pp 179-194.
- HANOR J.S. (1980) Dissolved methane in sedimentary brines: potential effect on the PVT properties of fluid inclusions. Econ. Geol., **75**, 603-609.
- HEDENQUIST J.W. y HENLEY R.W. (1985) The importance of CO₂ on freezing point measurements of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. Econ. Geol. **80**, 1379-1406.
- HEDENQUIST J.W., REYES A.G., SIMMONS S.F. y TAGUCHI S. (1992) The thermal and geochemical structure of geothermal and epithermal systems: A framework for interpreting fluid inclusion data. Fur. J. Mineral. **4**, 989-1015.
- HENDEL E.M. y HOLLISTER L.S. (1981) An empirical solvus for CO₂-H₂O-2.6 wt% salt. Geoch. et Cosmoch. Acta, **45**, 225-228.
- HERNANDEZ A.M. (1984) Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de la zona de Almadén. Serie resúmenes de Tesis Doctorales. Fac. Ciencias, Universidad de Salamanca, T-C-370, 64 pp.
- HERSKOWITZ M. y KISCH H.J. (1984) An algorithm for finding composition, molar volume and isochores of CO₂-CH₄ fluid inclusions from Th and Tfm (for Th < Tfm). Geochim. et Cosmoch. Acta **48**, 1581-1587.
- HEYEN G., RAMBOZ C. y DUBESSY J. (1982) Simulation des équilibres de phases dans le système CO₂-CH₄ en dessous de 50°C et de 100 bar. Application aux inclusions fluides. C.R. Acad. Sc. Paris t. 294, série II, 203-206.
- HEYEN G. (1981) A cubic equation of state with extended range of application. Proc. 2nd World Congres. Chem. Eng., Montreal, paper 8.2.6.
- HEYEN G. (1980) In phase equilibria and fluid properties in the chemical industry. E.F.C. publication, series 11, 9. Dechema Frankfurt.
- HOLL R. y MAUCHER M. (1976) The strata-bound ore deposits in the Eastern Alps. En: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Vol. 5. K.H. Wolf, Ed. Cap. 1, pp. 1-30. Elsevier, Amsterdam. 319 pp.
- HOLL R. (1977) early Paleozoic ore deposits of the Sb-W-Hg Formation in the Eastern Alps and their Genetic Interpretation. En: Time- and strata-bound ore deposits. D.D. Klemm and H.J. Schneider, Ed. pp. 170-196. Springer Verlag, Berlin. 444 pp.
- HOLLISTER L.S. y BURRUS R.C. (1976) Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. Geoch. et Cosmoch. Acta **40**, 163-175.
- HOLLISTER L.S. y CRAWFORD M.L. eds. (1981) Short course in fluid inclusions: applications to petrology. Mineral. Ass. Canada, 304 pp.
- HOLLOWAY J.R. (1977) Fugacities and activity of molecular species in supercritical fluids. En: Thermodynamics in geology. D.G. Fraser (Ed),

- HOLLOWAY J.R. y REESE R.L. (1974) The generation of N_2 - CO_2 - H_2O fluids for use in hydrothermal experimentation. I. Experimental method and equilibrium calculations in the C-O-H-N- system. Am. Min. **59**, 587-597.
- HOLLOWAY J.R. (1981) Compositions and volumes of supercritical fluids in the earth's crust. En: Short course in fluid inclusions: applications to petrology, L.S. Hollister y M.L. Crawford (Eds), Mineralogical Association of Canada.
- HONMA H. e ITIHARA Y. (1981) Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granitic rocks. Geoch. et Cosmoch. Acta **45**, 938-988.
- HOY R.B., FOOSE R.M. y O'NEILL B.J.Jr. (1962) Structure of Winnfield salt dome, Einn Parish, Louisiana. A.A.P.G. Bull. **46**, 1444-1459.
- HUBERT P. (1986) Texture e inclusions fluides des quartz aurifères. Application au gite de Cros Gallet (Haute Vienne, France) et au prospect de Sanoukou (District de Kinieba, Mali). Tesis Doc., Univ. Orleans, Document du BRGM 114, 350 pp.
- HUTCHISON C.S. (1983) Economic Deposits and their tectonic setting. Ed. McMillan Education, Londres. 365 pp.
- INESON P.R. (1989) Introduction to practical ore microscopy. Ed. Longman Earth Science Series. 181 pp.
- ITGE (1993) Exploración e Investigación de fosfatos sedimentarios en las Reservas Hespérica 1-7 y Malagón y de sustancias metálicas en las Reservas de Valdelacasa, Alcudia y Guadalupe. Segunda Fase: 1987-1990. Tomo I: Introducción al proyecto y Contexto geológico regional. Tomo IV: Exploración geológico minera de sustancias metálicas. Fondos Documentales del Instituto Tecnológico Geominero de España.
- JACOBS G.K. y KERRICK D.M. (1981) Methane: an equation of state with application to the ternary system H_2O - CO_2 - CH_4 . Geoch. et Cosmoch. Acta, **45**, 607-614.
- JANKOVIC S. (1960) Allgemeine Charakteristika der Antimon-Erzlagerstätten Jugoslawiens. N.Jb. Miner. Abh. **94**, 506-538. (Clasificación de depósitos de Sb de Yugoslavia, traducida en Gumiel, 1982).
- JAPAS M.L. y FRANCK E.U. (1985) High pressure phase equilibria and P-V-T data of water-nitrogen system to 673°K and 250 MPa. Ber. Bunsenges Phys. Chem., **89**, 793-800.
- JHAVERI J. y ROBINSON D.B. (1965) Hydrates in the methane-nitrogen system. Canadian Jour. Chem. Eng., **43**, 75-78.
- JULIVERT M., FONTBOTE J.M., RIBEIRO A., CONDE L. (1974) Memoria Explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E/1:1.000.000. I.G.M.E.
- JUSTER T.C., BROWN P.E. y BAILEY, S.W. (1987) NH_4 -bearing illite in very low grade metamorphic rocks associated with coal, northeastern Pennsylvania. Am. Min. **72**, 555-565.
- KATZ D.L., CORNELL D., KOBAYASHI I., POETTMANN F.H., VARY J.A., ELENBAAS J.R. y WEINAUG C.F. (1959) Water-Hydrocarbon Systems. En: Handbook of Natural Gas Engineering. Cap. 5. McGraw-Hill, Nueva York, pp. 189-221.
- KERKHOF A.M., van den (1988a) The system CO_2 - CH_4 - N_2 in fluid inclusions: Theoretical modeling and geological applications. Tesis Doctoral. Free University Press. Amsterdam, Holanda.
- KERKHOF A.M., van den (1988b) Phase transitions and molar volumes of CO_2 - CH_4 - N_2 inclusions. Bull. Min. **111**, 257-266.
- KERKHOF A.M., van den (1990) Isochoric phase diagrams in the systems CO_2 - CH_4 and CO_2 - N_2 : Application to fluid inclusions. Geochim. et Cosmoch. Acta **54**, 621-629.
- KERRICK D.M. y JACOBS G.K. (1981) A modified Redlich-Kwong equation for CO_2 , H_2O and H_2O - CO_2 mixtures at elevated pressures and temperatures. Am. Journ. Science, **281**, 735-767.
- KRADER T. y FRANCK E.U. (1987) The ternary systems H_2O - CH_4 - $NaCl$ and H_2O - CH_4 - $CaCl_2$ to 800°K and 250 MPa. Ber. Buns. Phys. Chem., **91**, 627-634.

- KRAUSKOF K. (1982) Introduction to Geochemistry. McGraw Hill, 2ª Ed., 617 pp.
- KREULEN R. (1987) Thermodynamic calculations of the C-O-H system applied to fluid inclusions: are fluids inclusions unbiased samples of ancient fluids? Chemical Geology 61, 59-64.
- KREULEN R. y SCHUILING R.D. (1982) N₂-CH₄-CO₂ fluids during formation of the Dôme de l'Agout, France. Geoch. Cosm. Acta 46, 193-203.
- KRUPP R.E. (1988) Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350°C. Geoch. et Cosmoch. Acta 52, 3005-3015.
- KRUPP R.E. y SEWARD T.M. (1990) Transport and deposition of metals in the Totokawa geothermal system, New Zealand. Min. Dep. 25, 73-81.
- LA ROCHE H. (1965) Sur l'existence de plusieurs facies geoquimiques dans les schistes paleozoiques des Pyrenees Luchonaises. Geol. Rundschau, 55, 274-301.
- LA ROCHE H. (1972) Geochemical character of the metamorphic domains: Survival and testimony of their metamorphic history. Contribution to the 1st Congress (IAGC) Moscú, Julio 1971, T. III, V.1: Metamorphisme et Metasomatose, pp. 263-290, Moscú, 1972.
- LA ROCHE H. y MARCHAL M. (1978) Leucogranites et granites du Massif de Valencia de Alcantara (Espagne). Sciences de la Terre 22-2, 181-200.
- LAFFITTE P. (1972) Traité d'informatique géologique. Masson Ed., Paris, 624 pp.
- LANDIS G.P. y RYE R.O. (1974) Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the Pasto Bueno tungsten-base metal ore deposit, Northern Peru. Econ. Geol. 69, 1025-1059.
- LE FORT J.P. Y RIBEIRO A. (1980) "Le faille Porto-Badajoz-Cordonue a-t-elle controlé l'évolution de l'ocean Paléozoique Sud-Armoricain?" Bull. Soc. Geol. Fr. (7) XXII-3, 455-462.
- LE FUR Y. (1984) Remarques sur la distribution des gîtes métallifères du Massif Armoricaín (Francia) et sur les métalotectes régionaux qu'elle suggère. Chron. Recher.Min. n° 475, 3-10.
- LEROY J. (1979) Contribution a l'etalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur decrepitation. Bull. Mineral. 102, 584-593.
- LILLO J. (1990) Tectonic controls in Linares-La Carolina Pb-ore field: inheritance from a collisional regime. Mineral Deposits Study Group, Annual Meeting, 10-13 December 1990. Dublin, Ireland.
- LOPEZ PLAZA M. Y MARTINEZ CATALAN J.R. (1987) Síntesis estructural de los granitoides hercínicos del Macizo Hespérico. En: Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico. Libro Homenaje a L.C. Figuerola, pp. 195-210.
- LOTZE F. (1945) Zur Giedering der Varisziden der Iberischen Meseta. Geotekt Forsch 6, 78-82. Traducido en: Publicaciones Extranieras sobre Geol. Esp. 5, 149-166.
- LOTZE F. (1956) Über Sardische Bewegungen in Spanien und ihre Beziehungen Zur Assuynatischen Faltung. Geotect. Symp. Hans Stille, pp. 129-139.
- LYNCH J.V.G., LONGSTAFFE F.J. y NESBITT B.E. (1990) Stable isotopic and fluid inclusion indications of large-scale hydrothermal paleoflow, boiling, and fluid mixing in the Keno Hill Ag-Pb-Zn district, Yukon Territory, Canada. Geoch. et Cosmoch. Acta 54, 1045-1059.
- MARCOUX E. y BRIL H. (1986) Héritage et sources des métaux d'après la geoquímica isotópica del plomo. Min. Deposita 21, pp. 35-43.
- MARCOUX E., MOELO Y., PICOT P., BANBRON J.C. (1988) Evolution mineralógica et isotópica (Pb) du filon sulfuré complexe des Borderies (Massif Central français). Implications metalogénicas. Min. Deposita 23, pp. 58-70.
- MARSAL D. (1987) Statistics for Geoscientists. Ed. Pergamon Press, Oxford. 176 pp.
- MASTERS H.B. (1992) Antimony. Metals & Minerals Annual Review, 1992, pp. 95-96.

- MAUCHER A. (1976) The strata-bound cinnabar-stibnite-scheelite deposits (discussed with examples from the Mediterranean region). En: Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Vol. 7. K.H. Wolf, Ed. Cap. 10, pp. 477-501. Elsevier, Amsterdam. 656 pp.
- McCLAY K. (1987) The mapping of geological structures. Ed. Geol.Soc.Londres, Handbook Series. 161 pp.
- McKINSTRY M.E. (1957) Source of iron in pyritezed wall rocks. Econ. Geol. 52, 739-754.
- MILOVSKIY A.V. y VOLYNETS V.F. (1966) Nitrogen in metamorphic rocks. Geoch. Intern. 3, 752-758.
- MIYASHIRO A. (1975) Volcanic rock series and tectonic setting. Annual Review of Earth and Planet. Sc. 3, 251-269.
- MIYASHIRO A. (1978) Metamorphism and metamorphic Belts. George Allen & Unwin Eds., London, 491 pp.
- MONTESERIN V. y LOPEZ M.J. (1985) Mapa Geológico de España. Hoja 682, Sevilleja de la Jara. E/ 1:50.000. I.G.M.E.
- MORENO F. (1975) Olistostromas, fanglomerados y "slump folds". Distribución de facies en las series de tránsito Cámbrico-Precámbrico en el anticlinal de Valdelacasa (provincias de Toledo, Cáceres y Ciudad Real). Estud. Geol. 31, 249-260.
- MOSSMAN D.J., LEBLANC M.L. y BURZYNSKI J.F. (1991) Antimony-gold deposits of North Atlantic Acadian-Hercynian domain. Trans. Inst. Min. Metall. B, 100, pp. 227-233.
- MÜLLER P.J. (1977) C/N ratios in pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds absorbed by clays. Geoch. Cosm. Acta 41, 765-776.
- MULLIS J. (1979) The system CH₄-H₂O as a geologic thermometer and barometer from the external part of Central Alps. Bull. Min. 102, 526-536.
- MULLIS J. (1987) Fluid inclusion studies during very low-grade metamorphism. In: Low Temperature Metamorphism. M. Frey, Ed. Blackie, Nueva York. pp. 162-199.
- MUNOZ M. y SHEPHERD T.J. (1987) Fluid inclusion study of the Bournac polymetallic (Sb-As-Pb-Zn-Fe-Cu...) vein deposit (Montagne Noire, France). Min. Dep. 22, 11-17.
- MUNOZ M., COURJAULT-RADE P., TOLLON F., MOINE B., FORTUNE J.P. y BELHAJ O. (1991) The massive stibnite lode-deposits of the French Paleozoic basement. Evaluation of physical-chemical factors for stibnite precipitation from thermodynamic modelling. Source, Transport and Deposition of Metals. Pagel & Leroy, Eds. Balkema, Rotterdam.
- MUNOZ M., COURJAULT-RADE P. y TOLLON F. (1992) The massive stibnite veins of the French Paleozoic basement: a metallogenic marker of Late Variscan brittle extension. Terra Nova 4, 171-177.
- NICHOLLS J. y CRAWFORD M.L. (1985) FORTRAN programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. Computers & Geosciences, 11, 619-645.
- NOCKOLDS S.R. (1954) Average chemical composition of some igneous rocks. Geol. Soc. Am. Bull. 65, 1007-1032.
- NOZAL F. (1982) Mapa Geológico de España, E/1:50.000. Hoja 708, Minas de Santa Quitería. I.G.M.E.
- O'SULLIVAN T.D. y SMITH N.O. (1970) The solubility and partial molar volume of N₂ and CH₄ in water and in aqueous sodium chloride from 50 to 125°C and 100 to 600 atm. The Journ. of Phys. Chem., 74(7), 1460-1466.
- OHMOTO H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Econ. Geol. 67, 551-578.
- OHMOTO H. y RYE R. (1979) Isotopes of Sulfur and Carbon. En: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 2ª Ed. H.L. Barnes, Ed. pp. 509-567. John Wiley & Sons, Nueva York.
- ORTEGA E. (1988) Geology and metallogeny of the Almaden area, Centro Iberian zone, Spain. En: Second European Workshop on Remote Sensing in Mineral Exploration, CEC Report EUR 11317, 145-173.

- ORTEGA E. y GONZALEZ LODEIRO F. (1986) La discordancia intra-Alcudiense en el dominio meridional de la Zona Centro Ibérica. Breviora Geol. Astúrica 27, 27-32.
- ORTEGA E., HERNANDEZ URROZ J. y GONZALEZ LODEIRO F. (1988) Distribución paleogeográfica y control estructural de los materiales anteordovícicos en la parte suroriental del autóctono de la Zona Centro Ibérica. Simposio sobre Cinturones Orogénicos. II Congreso Geol. Esp. 85-89.
- ORTEGA L., VINDEL E. y GALLEGO M. (1990) Estudio de las inclusiones fluidas de la mineralización de antimonio de El Juncalón (Anchuras de los Montes, Ciudad Real). Bol. Soc. Esp. Min. 13-1, 79.
- ORTEGA L., VINDEL E. y DUBESSY J. (1991a) Fluid evolution in a boiling system around a cooling granite: a Hercynian antimony deposit case study. Plinius 5, 162-163.
- ORTEGA L., VINDEL E. y BENY C. (1991b) C-O-H-N fluid inclusions associated with gold-stibnite mineralization in low-grade metamorphic rocks, Mari Rosa mine, Cáceres, Spain. Min. Mag. 55, 235-247.
- OYARZUN R. (1982) Geology and geochemistry of the Banded Iron Formations in the Nahuelbuta Mountains, Chile. PhD thesis. Univ. Leeds, 226 pp.
- OYARZUN J. (1978) Geochemistry of Molybdenum. In: International Molybdenum Encyclopedia, 1778-1978. Volumen I: Resources and Production, pp. 154-173. A. Sutulov Ed., Santiago de Chile.
- PANIAGUA A., RODRIGUEZ S. y GUTIERREZ J.L. (1987) Mineralizaciones de As-Sb-Au asociadas a rocas ígneas filonianas de NE de León: las minas de Burón. Bol. Soc. Esp. Min. 10-1, pp. 25-26.
- PARRISH W.R. y PRAUSNITZ J.M. (1972) Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. 11, 26-35.
- PASTERIS J.D., WOPENKA B. y SEITZ J.C. (1988) Practical aspects of quantitative laser Raman microprobe spectroscopy for the study of fluid inclusions. Geochim. et Cosmochim. Acta 52, 979-988.
- PEARCE J. y CAN J. (1973) Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. Earth & Planet. Sci. Lett. 19, 290-300.
- PEARCE J. y GALE G. (1977) Identification of ore-deposition environment from trace element geochemistry of associated igneous rocks. In: Volcanic Processes in Ore genesis, pp. 14-24. Special publication nº 7 of the Geological Society of London.
- PEARCE J. y NORRY M. (1979) Petrogenetic Implications of Ti, Zr and Y variations in volcanic rocks. Cont. Min. Petr. 69, 33-47.
- PEHNA M.H. y ARRIBAS A. (1974) Datación geocronológica de algunos granitos uraníferos españoles. Bol. Geol. Min. 85, 271-273.
- PENG D.Y. y ROBINSON D.B. (1976) a new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59-64.
- PERICHAUD J.J. (1980) L'antimoine, ses minerais et ses gisements. Synthèse géologique sur les gisements du Massif Central français. Chron. Rech. Min. 456, 5-64.
- PETRUCCI R.H. (1989) General Chemistry. Principles and Modern Applications. Ed. Mc Millan Pub. Co., Nueva York, 5ª Ed.
- PHILPOTTS J., SCHNETZLER C. y HART S. (1971) Geochemical aspects of some Japanese lava. Earth & Planet. Sci. Lett. 12, 89-96.
- PICHAVANT M., RAMBOZ C. y WEISBROD A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse. I: Phase equilibria analysis, a theoretical and geometrical approach. Chem. Geology, 37, 1-27.
- PIEREN A. y DALLMEYER R.D. (1989) Tectonic instability in the Ordovician-Silurian boundary of the Central-Iberian zone (Spain): new stratigraphic and radiometric data. Southern Appalachian Conference P.I.C.G. 233 Terranes in the Circum-Atlantic Paleozoic orogens. Athens, Georgia, USA.
- PILLOLA G.L. y GUTIERREZ MARCO J.C. (1988) Graptolites du Tremadoc du Sud-ouest de la Sardigne (Italie). Geobios 21-5, 553-565.

- PINEDA A. (1984) Las mineralizaciones metálicas y su contexto geológico en el área volcánica neógena del Cabo de Gata (Almería, SE de España). Bol. Geol. y Min. **95-6**, pp. 569-592.
- PLACZEC G. (1962) Rayleigh and Raman scattering. U.S.A.A.E.C. UCRL Trans., **562, 2**. Univ. California Berkeley Radiation Lab, Berkeley, CA 94720.
- PLACZEC G. (1934) Handbuch der Radiologie. K. Marx Akad. Verlag, Leipzig, **6, 2**, 209-375.
- PORTUGAL M., SANTOS OLIVEIRA J.M., SANTAREM R. (1971) Ocorrencias de antimónio no Norte de Portugal. Cong. Hispano-Luso-Americano Geol. Econ. **1**, Madrid-Lisboa, Vol. **1**, pp. 597-617.
- POTTER R.W. y BROWN D.L. (1977) The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available literature data. U.S. geol. survey, Open file Rep. **75-636**, 31 pp.
- POTTER R.W., CLYNNE M.A. y BROWN D.L. (1978) Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. Econ. Geol., **73**, 284-285.
- POTTS P.J. (1987) Handbook of silicate rock analysis. Ed. Blackie.
- POTTS P.J., TINDLE A.G. y WEBB P.C. (1992) Geochemical Reference Material Compositions. Ed. Whittles Publishing, Reino Unido. 313 pp.
- POTY B., LEROY J. y JACHIMOWICZ L. (1976) A new device for measuring temperatures under the microscope: the Chaixmeca microthermometry apparatus. Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., **99**, 182-186.
- POTY B. y WEISBROD A. (1976) Les inclusions fluides comme guide pour la prospection des gites metallifères. Ann. Mines, Feb. 1976, 1-7.
- PRICE L.C. (1979) Aqueous solubility of CH₄ at elevated pressures and temperatures. A.A.P.G. Bull., **63(9)**, 1527-1533.
- QUESADA C., FLORIDO P., GUMIEL P. Y OSBORNE J. (1987) Memoria del Mapa Geológico y Minero de Extremadura, E/1:300.000. Ed. Junta de Extremadura: Consejería de Industria y Energía; Dirección General de Industria, Energía y Minas.
- RAMBOZ C. (1979) A fluid inclusion study of the copper mineralization in South-west Tintic District (Utah). Bull. Min., **120**, 622-632.
- RAMBOZ C. (1980) Geochimie et étude des phases fluides de gisements et indices a Sn-W du sud du Massif Central (France). Tesis Doctoral, Nancy.
- RAMBOZ C., PICHAVANT M. y WEISBROD A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes. Use and misuse of fluid inclusion data. II. Interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. Chem. Geol., **37**, 29-48.
- RAMBOZ C., SCHNAPPER D. y DUBESSY J. (1985) The P-V-T-X-fO₂ evolution of H₂O-CO₂-CH₄-bearing fluid in a wolframite vein: Reconstruction from fluid inclusion studies. Geoch. et Cosmoch. Acta, **49**, 205-219.
- RAMDOHR P. (1980) The Ore Minerals and their Intergrowths. 2ª Ed., Int. Ser. in Earth Sc., 35. London, Pergamon Press. 1205 pp.
- REDLICH O. y KWONG J.N.S. (1949) On the thermodynamics of solutions V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. Chem. Rev., **44**, 233-244.
- ROBERTS S., SANDERSON D., DEE S. Y GUMIEL P. (1991) "Tectonic setting and Fluid Evolution of Auriferous Quartz veins from the La Codosera area, SW Spain" Econ. Geol., **86**, 1012-1022.
- RODA QUEROL J. (1986) "Nuevos datos sobre la fase de deformación sárdica. Geometría de los pliegues pre-hercínicos del Rio Salor (Cáceres)" Geogaceta, **1**, 13-15.
- ROEDDER E. (1962) Studies of fluid inclusions. I: Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage. Econ. Geol., **57**, 1045-1061.

- ROEDDER E. (1963) Studies of fluid inclusions II: Freezing data and their interpretation. Econ. Geol., **58**, 167-211.
- ROEDDER E. (1971) Fluid inclusion studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. Econ. Geol., **66**, 98-120.
- ROEDDER E. (1976) Fluid-inclusion evidence on the genesis of ores in sedimentary and volcanic rocks. En: Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits. K.H. Wolf, ed., Amsterdam, Elsevier, **2**, 67-110.
- ROEDDER E. (1984) Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, vol. **12**, (P.H. Ribbe ed.) Mineral. Soc. America, 644 pp.
- ROEDDER E. y BODNAR R.J. (1980) Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **8**, 263-301.
- ROIZ J.M. (1979) La estructura y la sedimentación herciniana, en especial el Precámbrico Superior, en la región de Ciudad Real-Puertollano. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- ROSASCO G.J. y ROEDDER E. (1975) Laser excited Raman spectroscopy. Science, **190**, 557-560.
- ROUTHIER P. (1963) Les Gisements Metallifères. Géologie et principes de recherche. Ed. Masson, París. 1282 pp.
- RYE R. y OHMOTO H. (1974) Sulfur and Carbon isotopes and ore genesis: a review. Econ. Geol. **69**, 826-842.
- S.JOSE M.A. (1983) El complejo sedimentario pelítico-grauváquico. En: Libro Jubilar de J.M. Ríos. J.A. Comba, Ed. T1, 91-99. I.G.M.E.
- S.JOSE M.A. (1984) Los materiales anteordovícicos del anticlinal de Navalpino. Cuad. Geol. Ib. **9**, 81-117.
- S.JOSE M.A., PIEREN A., GARCIA FIDALGO J.F., VILAS L., HERRANZ P., PELAEZ J.R. y PEREJON A. (1990) Autochthonous sequences: Ante-ordovician Stratigraphy. En: Premesozoic Geology of Iberia. R.D. Dallmeyer y E. Martínez Catalan, Eds. pp. 147-159.
- SANDERSON D., ROBERTS S., GUMIEL P. Y MCGOWAN J. (1991a) Structural setting of the La Codosera area. En: Development of new multi-disciplinary techniques for mineral exploration in several areas of the Western Iberian Peninsula, pp. 7-13. P.Gumiel, C.Antón-Pacheco y R.Campos, Eds. Publicaciones Especiales del Bol. Geol. Min.
- SANDERSON D., ROBERTS S., MCGOWAN J. Y GUMIEL P. (1991b) Hercynian transpressional tectonics at the southern margin of the Central Iberian Zone, West Spain. Journ. Geol. Soc. London, **148**, 893-898.
- SANTIS R. de, BREEDVEKD G.J.F. y PAUSNITZ J.M. (1974) Thermodynamic properties of aqueous gas mixtures at advanced pressures. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **13**, 374-377.
- SANTOS J.A. y MEDINA E. (1978) Mineralización auro-antimonífera en el SO de Cáceres: Mina Vidal y Portoviejo. Tecniterrae, **22**, 17-23.
- SANTOS J.A. y CASAS J. (1982) Memoria Explicativa del Mapa Geológico de España, E/ 1:50.000, Hoja 727, Alburquerque. I.G.M.E., 33pp.
- SARASHINA E., ARAI Y. y SAITO S. (1971) Vapor-liquid equilibria for the nitrogen-methane-carbon dioxide system. Jour. of Chem. Eng. of Japan, **4(4)**, 377-378.
- SAWKINS F.J. y BURKE K. (1980) Extensional tectonics and mid-Paleozoic massive sulfide occurrences in Europe. Geol. Rundschau **69**, 349-360.
- SEITZ J.C., PASTERIS J.D. y WOPENKA B. (1987) Characterization of CO₂-CH₄-H₂O fluid inclusions by microthermometry and laser Raman microprobe spectroscopy: inferences for clathrate and fluid equilibria. Geochim. et Cosmochim. Acta, **51**, 1651-1664.
- SEITZ J.C. y PASTERIS J.D. (1990) Theoretical and practical aspects of differential partitioning of gases by clathrate hydrates in fluid inclusions. Geoch. et Cosmoch. Acta, **54**, 631-639.

- SERMENT R. (1978) La mine d'antimoine et or de La Lucette (Mayenne, France). Chron. Rech. Min. 442, 35-52.
- SERRANO PINTO M., CASQUET C., IBARROLA E., CORRETGE L.G. Y PORTUGAL FERREIRA M. (1987) Síntese geocronológica dos granitoides do Maciço Hesperico. En: Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico. Libro Homenaje a L.C. Figuerola, pp. 69-86.
- SHAW D. (1956) Trace elements in pelitic rocks. Part III: Major elements and general geochemistry. Geological Society of Am. Bull. 67, 919-934.
- SHAW D. (1964) Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines. Masson et Cie, 237 pp.
- SHEPHERD T.J., RANKIN A.H. y ALDERTON, D.H.M. (1985) A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies. Ed. Blackie, Londres, 239 pp.
- SHEPHERD T.J., BRADLEY D., CHERNERY C. y SPIRO B. (1989) Fluid related characteristics of a black shale vein-type gold deposit: Escadia Grande, Portugal. Gold in Europe, 1989. Abstract.
- SORBY H.C. (1858) On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of mineralsand rocks. Geol. Soc. London Quart. J., 14, pt. 1, 453-500.
- SPYCHER N.F. y REED M.H. (1989) Evolution of a Broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths: implications for the transport and deposition of base, precious and volatile metals. Econ. Geol. 84, 328-359.
- STANLEY C.J., HALLS C., CAMM G.S. y JAMES, J. (1989) Gold-antimony mineralization at Loddiswell, Devon, U.K. Terra Abstracts, 1, pp. 6.
- STEED G.M. y MORRIS J.H. (1986) Gold mineralization in Ordovician Greywackes at Clontibret, Ireland. In: Turbidite hosted gold deposits. Ed. K.J. Duncan, R.W. Boyle y S.J. Haynes. Geol. Ass. Can. Spec. Pap. 32, 67-86.
- STEVENSON F.J. (1962) Chemical state of nitrogen in rocks. Geoch. et Cosm. Acta 26, 797-806.
- STONE H.W. (1943) Solubility of water in liquid carbon dioxide. Indus. Eng. Chem. 35, 1284-1286.
- STUMM W. y MORGAN J.J. (1981) Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2nd Ed., Wiley, 780 pp.
- SWANENBERG H.E.C.(1979) Phase equilibria in carbonic systems and their application to freezing studies of fluid inclusions. Contr. Mineral. Petrol., 68, 303-306.
- SWANENBERG H.E.C.(1980) Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from S.W. Norway. Geologica Ultraiectina, 25 (Univ. Utrecht), 146 pp.
- TAKENOUCI S. y KENNEDY G.C. (1964) The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. Am. J. Sci., 262, 1055-1074.
- TAKENOUCI S. y KENNEDY G.C. (1965) The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions ata high temperatures and pressures. Am. J. Sci., 263, 445-454.
- TAMAIN G. (1972) Recherches géologiques et minières en Sierra Morena orientale (Espagne). Thesis. Univ. París Sud (Centre d'Orsay), 870 pp.
- TATLOCK D., FLANAGAN F., BASTRON H., BERMAN S. y SUTTON A. (1976) Rhyolite RGM-1 from Glass Mountain, California. U.S.G.S. Prof. Pap. 840, 11-14.
- TAYLOR S.R. y MCLENNAN S.M. (1985) The Continental Crust: its composition and evolution. Blackwell Sc. Pub., 312 pp.
- THOMPSON J.E. (1950) Geology of Teck Township and the Kenogami Lake area, Kirkland Lake gold belt. Ont. Dep. Mines 57th Ann. Rep. 1948, v. 57, 5, 1-53.
- TISSOT B.P. y WELTE D.W. (1978) Petroleum Formation and Ocurrence. A new approach to Oil and Gas Exploration. Springer Verlag, 538 pp.

- TOURAY J.C., BENY C., DUBESSY J. y GUILHAUMOU N. (1985) Microcharacterization de fluid inclusions in minerals by Raman microprobe. Scanning Elect. Microscopy, **1**, 103-118.
- TOURET J.L.R. (1982) An empirical phase diagram for a part of the N₂-CO₂ system at low temperature. Chem. Geology, **37**, 49-58.
- TOURET J. (1987) Fluid inclusions and pressure-temperature estimates in deep-seated rocks. In: H.C. Helgeson (ed.) Chemical transport in metasomatic processes. NATO ASI Series (C): Mathematical and Physical Sciences, vol. **218**, 91-121.
- TOURET J.L.R. y BOTTINGA (1979) Equation d'état pour le CO₂: application aux inclusions carboniques. Bull. Mineral., **102**, 577-583.
- TOURET J.L.R. y KERKHOFF A.M., van den (1986) High density fluids in the lower crust and upper mantle. Physica, **139 & 140B**, 834-840 (Proceedings of the Xth AIRAPT International High Pressure Conference).
- TUREKIAN K. y WEDEPHOL K. (1961) Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. Bull. Geol. Soc. Am. **72**, 175.
- UBANELL A.G. (1982) Estudio de la fracturación tardihercínica en un segmento del Sistema Central Español. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 280 pp.
- UNRUH C.H. y KATZ D.L. (1949) Gas hydrates of carbon dioxide-methane mixtures. Jour. Petrol. Technol., **1**, 83-86.
- WEISBROD A. (1982) Physical and chemical changes in natural fluids in hydrothermal processes and mineral deposition, studied with fluid inclusions. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 19016-1027.
- WEISBROD A. (1984) Utilisation des inclusions fluides en géothermobarométrie. En: Thermométrie et barométrie géologiques, M. Lagache (Ed.). Soc. Franc. Min. y Crist., 415-459.
- WEISBROD A. y POTY B. (1975) Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres Pegmatite. Petrologie, **1**, 1-16, 89-102.
- WEISSBERG B.G., BROWNE P.R.L. y SEWARD T.M. (1979) Ore metals in active geothermal systems. En: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. H.L. Barnes, Ed. pp. 738-780.
- WELCH H. (1973) Die systeme xenon-wasser bei hohen drucken and temperturen. Ph.D.thesis, Institute for physical chemistry, Karlsruhe.
- WIEBE R. y GADDY V.L. (1940) The solubility of carbon dioxide in water at variable temperatures. Am. Chem. Soc. **62**, 815-817.
- WILSON J.W.J., KESLER S.E., CLOKE P.L. y KELLY W.C. (1980) Fluid inclusion geochemistry of the Graniste and Bell porphyry copper deposits, British Columbia. Econ. Geol. **75**, 45-61.
- WOOD S.A., CRERAR D.A. y BORSICK M.P. (1987) Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200°C to 350°C. Econ. Geol. **82**, 1864-1887.
- WOPENKA B. y PASTERIS J.D. (1986) Limitations to quantitative analysis of fluid inclusions in geological samples by Laser Raman microprobe spectroscopy. Applied Spectroscopy, **40**, **2**, 144-151.
- WOPENKA B. y PASTERIS J.D. (1987) Raman intensities and detection limits of geochemically relevant gas mixtures for a Laser Raman microprobe. Analytical Chemistry, **39**, 2165-2170.
- WOPENKA B., PASTERIS J.D. y FREEMAN J.J. (1990) Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy. Geochim. et Cosmochim. Acta, **54**, 519-533.
- XAVIER R.P., FOSTER R.P. y BURKE E. (1991) Post-entrapment modifications of inclusion fluids: implications for modelling of fluid chemistry and gold precipitation in mesothermal gold deposits. Plinius, **5**, 249-250 (ECROFI XI Abstracts volumen).
- ZISERMAN A. y SERMENT R. (1976) Classification typologique des grands gites d'antimoine. Mem. h. Ser. Soc. Geol. Francia, **7**, pp. 285-293

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1. Esquema geológico-estructural de la Zona Centro Ibérica, con el Dominio de Pliegues Recumbentes al N y el Dominio de Pliegues Verticales al S (Basado en Dfiez Balda et al., 1990) . . .	6
Fig. 1.2. Columna estratigráfica esquematizada del sector SW de la Zona Centro-Ibérica, área de la Sierra de San Pedro. Basada en datos de Gutiérrez Marco et al. (1990) y Gumiel y Gallego (1991a). Sin escala vertical	7
Fig. 2.1. Situación de los principales yacimientos de antimonio del mundo	22
Fig. 2.2. Esquema tectónico del cinturón hercínico de Europa Occidental	28
Fig. 2.3. Depósitos de antimonio en el basamento Paleozoico francés	28
Fig. 2.4. Depósitos e indicios de antimonio en la Península Ibérica (Gumiel y Arribas, 1987).	32
Fig. 2.5. Distrito antimonífero de Dúrico-Beirao (Portugal). Depósitos situados en torno al granito de Entro-os Rfos: 1. Ribeiro da Igreja; 2. Vale do Inferno; 3. Montalto; 4. Pinheirinhos; 5. Tapada; 6. Ribeiro da Serra; 7. Alto do Sobrido. (Couto et al., 1990).	37
Fig. 2.6. Situación de mineralizaciones de antimonio en el S de Irlanda y SW de Inglaterra y su posición en la provincia metalogénica Varfscica. En Evans (1976).	39
Fig. 2.7. Esquema de situación de mineralizaciones de antimonio en Marruecos Central (en Mossman et al., 1991). Las principales áreas son las formaciones paleozoicas de Azarar (A), Tafoudeit (T) y Samala (S). Otros indicios menores se encuentran en el macizo de Tazzeka (K).	39
Fig. 3.1. Tipos de transiciones de fase en inclusiones de CO ₂ -CH ₄ -N ₂ entre -160 y +35°C (van den Kerkhof, 1988 a y b). Negro: CO ₂ sólido; punteado: fase líquida; blanco: fase vapor	49
Fig. 3.2. Diagramas de cálculo de la densidad a partir de la T _h para: a) CO ₂ (Valakovich y Altunin, 1968, en Shepherd et al., 1985); b) CH ₄ (Zagorouchenko y Zhuravlev, 1970, en Mullis, 1987) y c) N ₂ (Swanenberg, 1980)	51
Fig. 3.3. Relaciones de fase en el sistema CO ₂ -CH ₄ (van den Kerkhof, 1988a). T: punto triple; C: punto crítico	53
Fig. 3.4. Asociaciones de fase para V = 50 cm ³ /mol para el sistema CO ₂ -CH ₄ (van den Kerkhof, 1988a)	53
Fig. 3.5. Diagrama V-X para mezclas CO ₂ -CH ₄ de Heyen et al. (1982)	55
Fig. 3.6. Diagrama V-X para el sistema CO ₂ -CH ₄ de Herskowitz y Kisch (1984)	55
Fig. 3.7a. Diagrama V-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO ₂ -CH ₄	55
Fig. 3.7b. Diagrama T-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO ₂ -CH ₄ . Línea continua: homogenización en líquido; línea cortada: homogenización en vapor	56
Fig. 3.8. Relaciones de fase en el sistema CO ₂ -N ₂ (van den Kerkhof, 1988a). T: punto tripe; C: punto crítico	58
Fig. 3.9. Asociaciones de fase para V = 50cm ³ /mol para el sistema CO ₂ -N ₂ (van den Kerkhof, 1990)	58
Fig. 3.10a. Diagrama V-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO ₂ -N ₂	59
Fig. 3.10b. Diagrama T-X de van den Kerkhof (1988a, 1990) para el sistema binario CO ₂ -N ₂	59

Fig. 3.11a. Diagrama V-X de van den Kerkhof (1988a) para el sistema binario CH ₄ -N ₂	61
Fig. 3.11b. Diagrama T-X de van den Kerkhof (1988a) para el sistema binario CH ₄ -N ₂	61
Fig. 3.12. Diagrama P-T para el sistema CH ₄ -N ₂ (van den Kerkhof, 1988a)	62
Fig. 3.13. Estimación del comportamiento microtermométrico en inclusiones de CO ₂ -CH ₄ -N ₂ para volúmenes molares comprendidos entre 40 y 200 cm ³ /mol (van den Kerkhof, 1988a)	62
Fig. 3.14. Isocoras para H ₂ O (Fisher, 1976; en Crawford, 1981)	65
Fig. 3.15. Diagrama T-X para el sistema H ₂ O-NaCl (Roedder, 1984)	67
Fig. 3.16. Relación entre salinidad y T _f de halita y de silvina (Shepherd et al., 1985)	67
Fig. 3.17. Cálculo gráfico de la densidad a partir de T _H y salinidad para H ₂ O-NaCl (Bodnar, 1983)	68
Fig. 3.18. Diagrama PTX para el sistema H ₂ O-NaCl, mostrando los intervalos de inmiscibilidad y la composición de las fases coexistentes para distintas P y T (Shepherd et al., 1985)	68
Fig. 3.19. Condiciones de formación del hidrato de gas en el sistema a) CO ₂ -CH ₄ (Unruh y Katz, 1949) y b) CH ₄ -N ₂ (Jhaveri y Robinson, 1965)	70
Fig. 3.20. a) Superficies solvus (Takenouchi y Kennedy, 1964) y b) isopletras indicando %moles de CO ₂ (Weisbrod, 1984) para el sistema H ₂ O-CO ₂	74
Fig. 3.21. Secciones isopletras y líneas isocoras para el sistema H ₂ O-CO ₂ -NaCl (Weisbrod, 1984)	74
Fig. 3.22. a) Dominio de inmiscibilidad en un diagrama PTX (T = °C) (Welch, 1973) y b) isopletras (Guillot, 1989) para el sistema H ₂ O-CH ₄	76
Fig. 3.23. a) Curva solvus para 8% NaCl (Krader y Franck, 1987) y b) isopletras para 1.89% NaCl (Guillot, 1989) en el sistema H ₂ O-CH ₄ -NaCl	77
Fig. 3.24. Superficies de inmiscibilidad (a) (isotermas en °C) e isopletras (b) para el sistema H ₂ O-N ₂ (Japas y Franck, 1985)	78
Fig. 3.25. Ejemplo de ebullición en un pórfido cuprífero, Shar-Shesmeh, Irán (Etminan, 1977, en Weisbrod, 1984 y Touret, 1987)	85
Fig. 3.26. Histogramas de T _H para a) inclusiones con fugas; b) inclusiones con ebullición moderada y c) ebullición violenta (Touret, 1987)	85
Fig. 4.1. Situación geográfica de las mineralizaciones de Mari Rosa y Portoviejo	88
Fig. 4.2. Situación geológica de las mineralizaciones de Mari Rosa (2) y Portoviejo (1). Otros indicios filonianos de Sb en torno al batolito de Albuquerque corresponden a Cuadrillas de Barbellido (3), Santa Aurelia (16), Mari Pepa (31) y La Covacha (32). Mapa Geológico y Minero de Extremadura, Escala 1:300.000	90
Fig. 4.3. A. Metagrauvas encajantes, con textura samítico-esquistosa. Esquistosidad principal S ₂ . B. Alternancias pelítico-grauváquicas mostrando S ₀ , S ₁ y S ₂ . C. Detalle de la anterior. D. Venas replegadas, Vr, con flancos alargados según S ₂ . Incluyen algunos cristales de pirita. E. Esquistosidad de crenulación, S ₃ , en pizarras negras. L.T., un polarizador	94
Fig. 4.4. Relaciones de blastesis/deformación durante el metamorfismo regional	96
Fig. 4.5. Elementos estructurales en el entorno de la mineralización de Mari Rosa	98
Fig. 4.6. Diagrama de polos en el área de Mari Rosa (proyección equiareal, hemisferio inferior). a) Estratificación; b) Esquistosidad principal, S ₂ ; c) Venas Vr; d) Venas Vp; e) Venas Vo	99

Fig. 4.7. Area de Mari Rosa-Portoviejo. A. Aspecto de campo de las venas Vr. B. Charnela de vena Vr, atravesada por S ₂ . C. Kink band tardío en metapelitas	101
Fig. 4.8. Esquema de la galería de explotación de la mina Mari Rosa (Gumiel, 1982; Gumiel y Gallego, 1991b)	104
Fig. 4.9. Tipos de venas mineralizadas en el área de Mari Rosa. A) Vp, venas subverticales paralelas a la esquistosidad principal, S ₂ . Aparecen siempre encajadas en pizarras negras. B) Vo, venas subhorizontales oblicuas a la esquistosidad principal, con mineralización masiva de estibina . . .	107
Fig. 4.10. A. Vena abudizada Vp, encajada en pizarras negras. En ella se observan distintos tipos de cuarzo. B. Detalle de la anterior. Cuarzo metamórfico en fibras (Q ₁), orientado paralelamente a la dirección de la vena. C. Cuarzo oqueroso hidrotermal (Q ₄)	108
Fig. 4.11. A. Vena de estibina Vo, sección S-N, según la dirección. B. Esquema de la figura anterior. Se observan ligeros efectos de arrastre que indican un pequeño movimiento dextral de la fractura .	110
Fig. 4.12. Vena de estibina masiva Vo. A. Sección E-W, según el buzamiento, correspondiente a la dirección de movimiento principal de la fractura. B. Esquema de la figura anterior en el que se recogen las distintas estructuras observadas. C. Esquema estructural de una zona de cizalla frágil (según McClay, 1987). El esfuerzo compresivo principal δ_1 se sitúa en la horizontal.	112
Fig. 4.13. Esquema de relaciones temporales entre venas de cuarzo y deformación regional . .	115
Fig. 4.14. Relación cronológica de las distintas generaciones de cuarzo y sulfuros en relación con las venas mineralizadas Vp y Vo. S ₂ : esquistosidad principal, correspondiente a la primera etapa hercínica, D ₂ regional; Stb: estibina; Q: cuarzo	117
Fig. 4.15: Esquema de paragénesis y sucesión mineral en la mineralización de antimonio de Mari Rosa-Portoviejo	119
Fig. 4.16. Aspecto microscópico de la estibina (Etapa 2), L.R., nícoles cruzados (excepto E). A. Maclas en forma de cuña en la zona de borde de un cristal. B. Agregado de pequeños cristales poligonales, junto a un cristal mayor maclado. C. Maclado polisintético, típico de estibina. D y E. Alteración de estibina a óxidos de antimonio	122
Fig. 4.17. A y B. Mineralización tardía de sulfuros asociada a cuarzo microcristalino Q ₄ (Etapa 3). Este a su vez rodea al cuarzo Q ₃ (L.T., un polarizador y nícoles cruzados, respectivamente). C y D. Relaciones texturales entre arsenopirita (Apy), estibina (Stb) y oro nativo. Estos dos últimos forman intercrecimientos que rellenan huecos y fracturas en la arsenopirita temprana. E. Grano de oro nativo, en contacto con arsenopirita. L.R., un polarizador	125
Fig. 4.18. A. Cristal idiomorfo de arsenopirita, bordeado por un óxido de Sb. B. Cristal de pirita, incluyendo esfalerita (gris oscuro) y galena (blanco) C. Esfalerita englobando tetraedrita. D. Cristal tabular de bertierita. E. Pirrotina bordeada por estibina. F. Pirrotina bordeada por un sulfoantimoniuro de Ni y Co. G. Cristal de boulangerita. H. Nódulo de carbonatos (siderita y sideroplesita) en pizarras negras a lo largo de S ₂ . Microscopía electrónica de barrido	126
Fig. 4.19. A. Clorita hidrotermal en el borde de una vena Vp, en contacto con pizarras negras encajantes. B. Carbonatos de alteración adaptándose a la esquistosidad de crenulación S ₃ en pizarras negras. C. Zona brechificada en el contacto de una vena Vo, con fragmentos de roca en una matriz constituida fundamentalmente por estibiconita (marrón rojizo). D. Micas blancas y probablemente estilpnomelana (marrón) y fragmentos de cuarzo hidrotermal en una matriz de grano fino, contacto de Vo. E. Alteración supergénica a estibiconita en las rocas encajantes de venas Vo. Luz transmitida, un polarizador	130
Fig. 5.1. Proyección de las rocas del área de Mari Rosa-Portoviejo en el triángulo de "roca total" de La Roche (1965)	132

Fig. 5.2. Proyección de las muestras regionales del área de Mari Rosa-Portoviejo en el diagrama Al-Na-K de La Roche (1972). Los distintos parámetros están expresados en valores equivalentes (% peso óxido / peso eq. óxido x 1000)	132
Fig. 5.3. Composición media regional del Complejo Esquisto-Grauváquico en la zona de Mari Rosa-Portoviejo normalizada respecto a otras series clásticas seleccionadas	132
Fig. 5.4. Composición media de los contactos de Vp y Vo, normalizada con respecto a la media regional (MR) y a una pizarra negra regional (MRG40), que representan la composición de rocas no alterada	144
Fig. 5.5. Comportamiento generalizado de elementos mayores en yacimientos filonianos de oro (Cruzat, 1984)	144
Fig. 5.6. Diagrama %K ₂ O/%Na ₂ O versus %SiO ₂ /%volátiles como indicador del grado de alteración de las distintas muestras en la zona de estudio. Campo A: Contactos de las venas, incluye las muestras más alteradas. Campo B: Otras muestras de rocas encajantes y muestras regionales. Campo C: Rocas encajantes que muestran un cierto grado de alteración de acuerdo con los coeficientes utilizados como indicadores. Línea AB: límite arbitrario que separa las muestras alteradas de las no alteradas ..	147
Fig. 5.7. Valores medios de distintos elementos traza en muestras regionales y en contactos de venas Vp. El grado de correlación de la nube de puntos es de R=0.9228	159
Fig. 5.8. Valores medios de distintos elementos traza en muestras regionales y en contactos de venas Vo. El grado de correlación de la nube de puntos es de R=0.5304, indicando que existe un aporte importante de ciertos elementos (Sb, Mo, Au) desde las venas mineralizadas	160
Fig. 5.9. Diagrama de variación de Sb frente a Mo en venas mineralizadas y rocas encajantes (s.l.), indicando una fuerte correlación entre ambos elementos	163
Fig. 5.10. Diagrama de variación de Sb respecto a Au en venas mineralizadas y rocas encajantes	165
Fig. 5.11. Diagrama de variación de Mo respecto a Au en venas mineralizadas y rocas encajantes	166
Fig. 5.12. Diagrama de variación de Au con respecto a As en venas mineralizadas y rocas encajantes (s.l.). El grado de correlación entre ambos elementos es muy bajo	167
Fig. 5.13. Diagrama de variación de Sb respecto a As en venas mineralizadas y rocas encajantes	168
Fig. 5.14. Variación del contenido en Sb respecto al índice de alteración %SiO ₂ /%volátiles en las rocas encajantes. La correlación general es negativa, observándose que la pendiente es más acusada en los contactos Vo como consecuencia del fuerte enriquecimiento en Sb que presentan	170
Fig. 5.15. Variación del contenido en Sb respecto al índice de alteración %K ₂ O/%Na ₂ O en las rocas encajantes. Se observa una cierta correlación general positiva, con los contactos Vp mostrando una pendiente menor que la tendencia general	171
Fig. 5.16. Distribución de nitrógeno en las rocas encajantes con respecto al índice de alteración hidrotermal K ₂ O/Na ₂ O	183
Fig. 5.17. Variación de nitrógeno con respecto a carbono orgánico en las rocas encajantes ...	185
Fig. 6.1. Comportamiento microtermométrico de inclusiones tipo I	194
Fig. 6.2. Histogramas de distribución de frecuencias de los resultados microtermométricos en inclusiones tipo I	195
Fig. 6.3. Comportamiento microtermométrico de una inclusión tipo II, durante enfriamientos sucesivos. Las fotografías han sido tomadas durante el calentamiento posterior.	198
Fig. 6.4. Histogramas de distribución de frecuencias de temperaturas de fusión del hielo y salinidad en inclusiones tipo II.	200

Fig. 6.5. Histogramas de distribución de frecuencias de temperaturas de homogenización total y de decrepitación antes de homogenizar en inclusiones tipo II	206
Fig. 6.6. Comportamiento microtermométrico de una inclusión tipo III	208
Fig. 6.7. Histogramas de distribución de frecuencias de los resultados microtermométricos en inclusiones tipo III	209
Fig. 6.8. Histogramas de distribución de frecuencias de los resultados microtermométricos en inclusiones tipo IV	211
Fig. 6.9. Composición del clatrato de CO ₂ -CH ₄ en las inclusiones tipo I calculado a partir de la composición del fluido a temperatura ambiente y a la T _f CO ₂ en base al modelo propuesto por Seitz y Pasteris (1990)	216
Fig. 6.10. Composición de L y V carbónicos a la T _f CO ₂ para inclusiones tipo I calculado a partir de la ecuación de Heyen et al. (1982) para el sistema CO ₂ -CH ₄	216
Fig. 6.11. Cálculo del volumen molar para las fases L y V no acuosas a la T _f CO ₂ en cuatro inclusiones tipo I a partir del diagrama VX para el sistema CO ₂ -CH ₄ (van den Kerkhof, 1988a)	217
Fig. 6.12. Representación gráfica de la composición de las fases L y V (fluido no acuoso) a la T _f CO ₂ (obtenida a partir del diagrama PT del sistema CO ₂ -CH ₄) y de la composición global de la parte no acuosa a temperatura ambiente (datos de microsonda Raman)	218
Fig. 6.13. Cálculo del volumen molar parcial de siete inclusiones tipo III a partir de su composición, obtenida por microsonda Raman, y de la T _h CH ₄ -N ₂	223
Fig. 6.14. Cronología y distribución de los distintos tipos de inclusiones en las venas mineralizadas V _p y V _o	226
Fig. 6.15. Esquema ilustrativo de la distribución de los distintos tipos de inclusiones en las venas V _p (A) y V _o (B). Q ₂ -Q ₄ : Generaciones de cuarzo. I-IV: Tipos de inclusiones. Sin escala	227
Fig. 6.16. A) Cuarzo con caras de crecimiento procedente de una vena V _o con estibina. B) Detalle de la anterior	230
Fig. 6.17. Inclusiones fluidas tipo II, próximas a un cristal de estibina en una vena V _o	231
Fig. 6.18. A) Cuarzo con caras de crecimiento en una vena de estibina masiva. B) Detalle de la fotografía anterior, en la que se observan inclusiones de tipo II y de tipo III a lo largo de las caras de crecimiento del cuarzo	232
Fig. 6.19. Muestra de cuarzo con caras de crecimiento en una vena de estibina. Las inclusiones tipo II y tipo III se distribuyen en alineaciones subparalelas (A) o dentro de la misma alineación (B), siguiendo la orientación de las caras del cristal. C) Inclusiones tipo III con una pequeña proporción de agua .	233
Fig. 6.20. Composición (fracción molar) de la parte no acuosa de los distintos tipos de inclusiones en el sistema ternario CO ₂ -CH ₄ -N ₂	235
Fig. 6.21. Diagramas PTX para los sistemas A) H ₂ O-CH ₄ (Welch, 1973) y B) H ₂ O-N ₂ (Japas y Franck, 1985)	239
Fig. 7.1. Situación geológica de la mineralización de antimonio de El Juncalón. También se observa su situación relativa a la mineralización de Mari Rosa	247
Fig. 7.2. Situación geográfica de la mina El Juncalón (Anchuras de los Montes, Ciudad Real) .	248
Fig. 7.3. Esquema de labores mineras en la mineralización de El Juncalón	251

Fig. 7.4. Mina El Juncalón. A. Aspecto de la rafa principal, de dirección NW-SE. B. Calicata de dirección N-S junto al arroyo Fresnedoso. La zona de color negro corresponde a la brecha de falla asociada al filón. C. Pliegue asimétrico en metapelitas, correspondiente a la primera fase de deformación hercínica (orientación de la foto N-S)	252
Fig. 7.5. Zonas de granitos aflorantes, subaflorantes y profundos en el sector de Guadalupe-Valdelacasa. También se han marcado las bandas de anomalías geoquímicas de As-Sn-W y Pb-Zn-Ag. Basado en esquemas de ITGE (1993)	254
Fig. 7.6. A. Alternancia de grauvacas y pizarras negras encajantes de la mineralización, mostrando laminación paralela y estratificaciones cruzadas a pequeña escala. B. Cristales idiomorfos de pirita en pizarras negras, atravesadas además por venillas de cuarzo. L.T., un polarizador. C. Nivel de pirita masiva, concordante con S ₀ . D. Aspecto microscópico del anterior, L.R., un polarizador. E. Aspecto microscópico de las areniscas, con cuarzo, plagioclasa y moscovita. L.T., nícoles cruzados . . .	258
Fig. 7.7. Rafa principal de El Juncalón. A. Fractura del filón, rellena por una brecha negra. En el contacto derecho se observa la brecha ocre. B. Aspecto microscópico de la brecha negra C. Azufre nativo en pizarras negras brechificadas. D. Aspecto microscópico de la brecha ocre, con cristales aciculares de rutilo y algunos pseudomorfos de pirita. E. Brecha negra mineralizada con estibina. Fotos microscopio, L.T., un polarizador	261
Fig. 7.8. A y B. Cristales aciculares de estibina en venillas microscópicas en pizarras y grauvacas. L.T., un polarizador. C. Estibina con texturas en peine rellenando pequeñas fracturas en las rocas encajantes. L.T., nícoles cruzados. D. Estibina rellenando huecos en la brecha filoniana. L.R., un polarizador. E. Mosaico de cristales poligonales de estibina rellenando una venilla en el encajante, L.R., y nícoles cruzados	264
Fig. 7.9. Diagrama K ₂ O/Na ₂ O versus SiO ₂ /volátiles como indicador del grado de alteración de las distintas muestras. Campo A: Brechas negras. Campo B: Pizarras y grauvacas negras, más arenisca JG-24. Campo C: Brechas ocre. Campo D: Areniscas	269
Fig. 7.10. Composición media de los distintos grupos de muestras normalizada con respecto a la media regional (MR). BN: Brechas negras; BO: Brechas ocre; REA: Rocas encajantes alteradas	273
Fig. 7.11. Diagrama de variación de Sb frente a Mo en los distintos grupos de muestras. Se observa que en general existe una buena correlación entre ambos elementos, en especial en las muestras de brecha	278
Fig. 7.12. Diagramas de variación de Sb con respecto a As (A) y a Au (B) para los distintos grupos de muestras analizados	279
Fig. 7.13. Diagramas de variación de nitrógeno con respecto a carbono orgánico (A) y al índice de alteración K ₂ O/Na ₂ O	284
Fig. 7.14. A. Cuarzo en mosaico mostrando inclusiones de pequeño tamaño. B-G. Distintos tipos de inclusiones. B. Tipo A1. C. Tipo B. D. Tipo A2. E. Tipo C. F. Grupo de inclusiones tipo C, junto con una A1. G. Alineación de inclusiones tipo D, junto con algunas monofásicas tipo E	292
Fig. 7.15. Histogramas de distribución de frecuencias para medidas microtermométricas en inclusiones tipo A1, A2, B y A3	293
Fig. 7.16. Histogramas de distribución de frecuencias para medidas microtermométricas en inclusiones tipo C	296
Fig. 7.17. Histogramas de distribución de frecuencias para medidas microtermométricas en inclusiones tipo D	298
Fig. 7.18. Diagrama de variación de la salinidad con la temperatura de homogenización a lo largo de las sucesivas etapas hidrotermales	304
Fig. 8.1. Evolución de la composición de los fluidos en la mineralización de Mari Rosa	320

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Minerales de antimonio más comunes en la naturaleza	20
Tabla 2.2. Resumen de la clasificación de yacimientos de Sb de Routhier (1963). Incluye ejemplos de yacimientos donde se obtiene Sb, ya sea como producto principal o como subproducto. Ej. Coeur d'Alene (yacimiento de Ag-Pb-Zn)	25
Tabla 2.3. Resumen de la clasificación de yacimientos de Sb de Ziserman y Serment (1976)	26
Tabla 2.4. Resumen de datos geológicos, mineralógicos y microtermométricos de depósitos de estibina masiva en los Macizos Armoricano y Central (Francia). En Munoz et al. (1992), a partir de datos de diversos autores	30
Tabla 3.1. Trancisiones de fase en inclusiones con CO ₂ -CH ₄ -N ₂ (van den Kerkhof, 1990)	48
Tabla 3.2. Clasificación del comportamiento microtermométrico en inclusiones de CO ₂ -CH ₄ -N ₂ entre -180 y + 35°C (van den Kerkhof, 1990)	48
Tabla 3.3. Puntos triples y puntos críticos de algunos sistemas monocomponentes. Datos de Allamagny (1976), en Mullis (1987)	50
Tabla 3.4. Mínimos eutécticos e hidratos presentes a baja temperatura para distintos sistemas acuoso-salinos (Shepherd et al., 1985)	
Tabla 5.1. Composición media del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa -Portoviejo (muestras regionales) y de algunas series sedimentarias seleccionadas para su comparación. Valores medios en %, recalculados sin volátiles; () desviación estándar. n.d.: no disponible	134
Tabla 5.2. Tabla de coeficientes de correlación de Rangos de Spearman para elementos mayores en base a los datos de la Tabla 5.1.	135
Tabla 5.3. Contenidos medios de algunos elementos traza del Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa - Portoviejo. Media aritmética, () desviación estándar	137
Tabla 5.4. Valores medios de elementos traza inmóviles en el Complejo Esquisto Grauváquico, sector de Mari Rosa-Portoviejo, y en una riolita de referencia. Media aritmética, () desviación estándar.	138
Tabla 5.5. Valores medios de algunos elementos traza en el Complejo Esquisto Grauváquico, sector de Mari Rosa - Portoviejo, y en otras rocas metamórficas de referencia. Media aritmética, () desviación estándar. * Au expresado en ppb	139
Tabla 5.6. Contenido en Sb de rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas (Boyle, 1984). X: media aritmética, S: desviación estándar, N: número de muestras. (*) Grauvacas en el área de Yellowknife, Northwest Territories (Boyle y Jonasson, 1984)	140
Tabla 5.7. Composición química de pizarras, filitas y grauvacas en el área de Mari Rosa-Portoviejo. Valores medios en %, () desviación estándar	143
Tabla 5.8. Relaciones K ₂ O/Na ₂ O y SiO ₂ /Volátiles (% pérdida por ignición) en distintos grupos de muestras. Valores medios en %, a partir de los análisis recogidos en el Anexo II. () desviación estándar	146
Tabla 5.9. Análisis de elementos traza en venas mineralizadas de Mari Rosa y Portoviejo, expresados en ppm excepto Sb en % cuando se ha especificado así	151
Tabla 5.10. Matriz de coeficientes de correlación para los principales elementos traza presentes en la mineralización. Cálculo realizado para 9 muestras de venas mineralizadas, utilizando transformaciones	

logarítmicas de las concentraciones recogidas en la Tabla 5.9.	152
Tabla 5.11. Contenidos medios de elementos trazas en los distintos grupos de muestras, expresados en ppm. Media y desviación standard () geométricas, calculadas a partir de los valores de los análisis después de su transformación logarítmica	156
Tabla 5.12. Matriz de coeficientes de correlación para los principales elementos traza presentes en la mineralización	162
Tabla 5.13. Contenido de N y C orgánico en pizarras, filitas y grauvacas del área de Mari Rosa - Portoviejo. Concentraciones en ppm	180
Tabla 5.14. Contenido en N y C orgánico en el Complejo Esquisto Grauváquico en el área de Mari Rosa y en series metamórficas de bajo grado del Domo de l'Agout (Duit et al., 1986) y del Domo de Montredon (Guillot, 1989), Montaña Negra, Macizo Central Francés	181
Tabla 5.15. Contenidos medios de N y C orgánico (transformaciones logarítmicas) de los distintos grupos de muestras del área de Mari Rosa	182
Tabla 5.16. Composición isotópica de estibina y pirita, expresada como $\delta^{34}\text{S}$ (‰) con respecto a la troilita de Cañón del Diablo	188
Tabla 5.17. Composición isotópica de H_2S en equilibrio con a) estibina a 300°C (T de precipitación de estibina en Mari Rosa) y b) pirita a 270°C (T máxima de precipitación de pirita). Factores de fraccionamiento calculados a partir de Ohmoto y Rye (1979)	188
Tabla 6.1. Lista de abreviaturas y símbolos empleados en el texto	191
Tabla 6.2. Resultados de microsonda Raman en las inclusiones fluidas de Mari Rosa	196
Tabla 6.3. Valores típicos de sobreenfriamiento por debajo de la temperatura de cambio de fase para algunos sistemas composicionales (en Shepherd et al., 1985, pg. 94)	202
Tabla 6.4. Fracción molar de CH_4 en el fluido no acuoso (analizado por microsonda Raman a temperatura ambiente) y fracción molar de CH_4 presente en el clatrato según el modelo de Seitz y Pasteris (1990) a la T_f . T en $^\circ\text{C}$	214
Tabla 6.5. Características de la parte no acuosa de algunas inclusiones tipo I seleccionadas: se recoge la composición y volumen molar de las fases L y V coexistentes a la T_f (CO_2 (calculadas en las Figs. 4.21. y 4.22.), junto con la composición global del fluido homogéneo a temperatura ambiente, obtenido mediante espectroscopía Raman. T en $^\circ\text{C}$, V en cm^3/mol	218
Tabla 6.6. Composición y volumen molar parcial ($X_v = \text{CH}_4\text{-N}_2$ y $X_s = \text{CO}_2$ sólido a la T_h) y total (a temperatura ambiente) de algunas inclusiones tipo III. V en cm^3/mol , d en gr/cm^3	224
Tabla 6.7. Composición, volumen molar y densidad globales para algunas inclusiones tipo III, considerando contenidos de H_2O del 0%, 5%, 7% y 10% (en volumen). El procedimiento de cálculo es el propuesto por Ramboz et al. (1985). V en cm^3/mol , d en gr/cm^3	225
Tabla 6.8. Resumen de datos geológicos, mineralógicos y microtermométricos de los principales depósitos de estibina masiva de los Macizos Central y Armoricano (Francia). En Munoz et al. (1992), a partir de datos de diversos autores	243
Tabla 7.1. Valores medios de elementos traza inmóviles en el Complejo Esquisto Grauváquico, área de Mari Rosa, y en la Formación Estomiza, área de El Juncalón. Media y desviación estándar () geométricas, calculadas con los logaritmos de los valores	267
Tabla 7.2. Relaciones $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2/\text{volátiles}$ promedio en los distintos grupos de muestras de El Juncalón y valor regional, calculado para el área de Mari Rosa	270
Tabla 7.3. Composición química de brechas, pizarras, grauvacas y areniscas en El Juncalón	272

Tabla 7.4. Contenidos medios de elementos trazas en los distintos grupos de muestras, expresados en ppm. Media y desviación estándar geométricas	276
Tabla 7.5. Matriz de coeficientes de correlación para algunos elementos traza. Cálculo realizado para 21 muestras de rocas encajantes alteradas y brechas, incluyendo el nivel de pirita masiva, utilizando transformaciones logarítmicas de los valores analíticos	277
Tabla 7.6. Contenido de nitrógeno y carbono orgánico en brechas, pizarras, grauwacas y areniscas de El Juncalón. Concentración expresada en ppm. Media calculada a partir de transformaciones logarítmicas de los valores	281
Tabla 7.7. Contenidos medios en nitrógeno y carbono orgánico en materiales pelíticos del área de Mari Rosa y de El Juncalón. Concentraciones expresadas en ppm. Las medias han sido calculadas tomando los valores transformados a logaritmos de todas las muestras analizadas en cada sector	282
Tabla 7.8. Contenidos medios de nitrógeno y carbono orgánico (transformaciones logarítmicas) para los distintos grupos de muestras	283
Tabla 7.9. Composición isotópica de estibina y pirita, expresada como $\delta^{34}\text{S}$ (‰) con respecto a la troilita de Cañón del Diablo. Error analítico: $\pm 0.3\%$	285
Tabla 7.10. Características microtermométricas de los distintos tipos de inclusiones presentes en la mineralización de Sb de El Juncalón	291
Tabla 7.11. Composición de la parte no acuosa de las inclusiones presentes en El Juncalón. Análisis mediante microsonda Raman	294
Tabla 7.12. Etapas hidrotermales y características microtermométricas en las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón	305
Tabla 7.13. Resumen de los datos geológicos, mineralógicos y microtermométricos de las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón, Zona Centro-Ibérica meridional	308