

ESTUDIO GEOQUÍMICO COMPARATIVO ENTRE LAS ROCAS ENCAJANTES Y LAS MINERALIZACIONES DE URANIO DEL COMPLEJO ESQUISTO GRAUVÁQUICO EN EL ÁREA DE ACEHUCHE-CECLAVÍN (PROVINCIA DE CÁCERES)

L. PÉREZ DEL VILLAR*, C. MORO BENITO**

RESUMEN.— En este trabajo se estudian y comparan las características geoquímicas de las rocas encajantes y las mineralizaciones de uranio del área de Acehuche-Ceclavín. En las primeras, se establece la posible evolución geoquímica de la materia orgánica, uranio y otros elementos metálicos durante el metamorfismo, y se define el carácter fértil en uranio del tramo del Complejo Esquisto Grauváquico (C.E.G.) al que pertenecen las rocas encajantes.

Así mismo, se estudian las modificaciones geoquímicas que la mineralización introduce en las rocas encajantes, y se deduce que la fuente más probable del U concentrado en las mineralizaciones estudiadas es el tramo del C.E.G. donde éstas se encuentran.

ABSTRACT.— The geochemical characteristics of the host rocks and the uranium deposits of the Acehuche-Ceclavín area are studied and compared in this paper. In the first ones, the possible geochemical evolution of the organic matter, uranium and other metallic elements, during metamorphism, is established, as well as the uranium «fertile» character of the «Complejo Esquisto-Grauváquico (C.E.G.)» level, to which the host rocks belong to.

In the same way, the geochemical modifications, originated by the mineralization processes in the host rocks, are studied, and it is deduced that the most probable source of the uranium concentrated in the studied mineralization is the C.E.G. level, where the deposits are located.

* División de Técnicas Geológicas del C.I.E.M.A.T. (Madrid).

** Área de Cristalografía y Mineralogía del Dpto. de Geología de la Universidad de Salamanca.

1. INTRODUCCIÓN

El origen de las mineralizaciones de U encajadas en las pizarras del Complejo Esquisto-Grauváquico (C.E.G.) y del Ordovícico del Macizo Hespérico es objeto de controversia. La localización sistemática de aquéllas en las inmediaciones de los batolitos graníticos hercínicos, el carácter fértil en U de ambas formaciones rocosas y la gran movilidad de este elemento, tanto en régimen supergénico como hidrotermal, hacen que, en la actualidad, exista la duda razonable sobre si el U procede de las propias rocas encajantes o de los granitos adyacentes.

La edad absoluta obtenida últimamente para la pechblenda de los yacimientos de Ciudad Rodrigo, 37 M.a., (SAINT-ANDRE, 1986), muy posterior a la actividad granítica y postgranítica del área, el estudio geoquímico de las pizarras del C.E.G. realizado por ARRIBAS et al. (1983), en dicha área, y que la mina Fe se encuentra a unos 4 Km de la cúpula granítica de Gallegos de Argañán, se han venido a sumar a otras consideraciones que parecen indicar que dichos yacimientos se formaron a partir del U lábil existente en aquellos materiales (ARRIBAS, 1985 y MARTÍN IZARD, 1985).

En este orden de ideas, se ha realizado el estudio geoquímico de las rocas encajantes y las mineralizaciones de U del área Acehuche-Ceclavín al objeto de comprobar el carácter fértil de las primeras e investigar, en las segundas, posibles rasgos geoquímicos que indiquen si el U concentrado en las mineralizaciones procede de los materiales donde están encajadas, o de los granitos adyacentes.

Respecto a estos últimos materiales, cabe señalar que el contenido medio en U de las tres facies mayoritarias del batolito de Cabeza de Araya, *granitos con megacristales de FdK y biotita dominante*, *granitos equigranulares de dos micas* y *granitos aplíticos con tendencia alcalina*, es de 4, 8 y 8 ppm. respectivamente, en muestras tomadas en superficie. En la primera de ellas, que es la más extensa del batolito y próxima a los indicios uraníferos investigados, el U se encuentra, casi en su totalidad, en los minerales refractarios del granito: circón, monacita y apatito. Es decir, se trata de U inmovilizable o, al menos, difícilmente lixiviable (PÉREZ DEL VILLAR, 1988). En este sentido, PAGEL (1981 y 1982a) y BASHAM et al. (1982a) estimaron que la cantidad de U necesaria para saturar los minerales accesorios y esenciales de granitos semejantes a los del batolito de Araya es, por lo general, de 4 ppm. Es a partir de este valor cuando se puede segregar uraninita ortomagmática, que es un mineral más fácilmente lixiviable.

2. METODOLOGÍA DE ESTUDIO

2.1. Muestreo y métodos de análisis

Los sondeos realizados en los indicios de U investigados (Fig. 1) han permitido muestrear sistemáticamente la mineralización y las rocas encajantes. Este muestreo puede considerarse representativo, tanto en la vertical como en la horizontal, dada la disposición subvertical del tramo del C.E.G. donde se localizan las mineralizaciones y la separación entre los indicios investigados, respectivamente.

La mineralización se ha muestreado sistemáticamente cada 20 cm, tomándose como radiometría de corte 150c/s SPP-2 NF. El de la roca de caja se ha efectuado, al igual que el anterior, cada 20 cm, y de manera que los tramos mineralizados quedaron horquillados por intervalos suficientemente amplios de roca encajante.

El número de muestras analizadas para U_3O_8 , mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (F.R.X.) ha sido 3737, y la distribución de éstas, entre los indicios investigados, se recoge en la Tabla I.

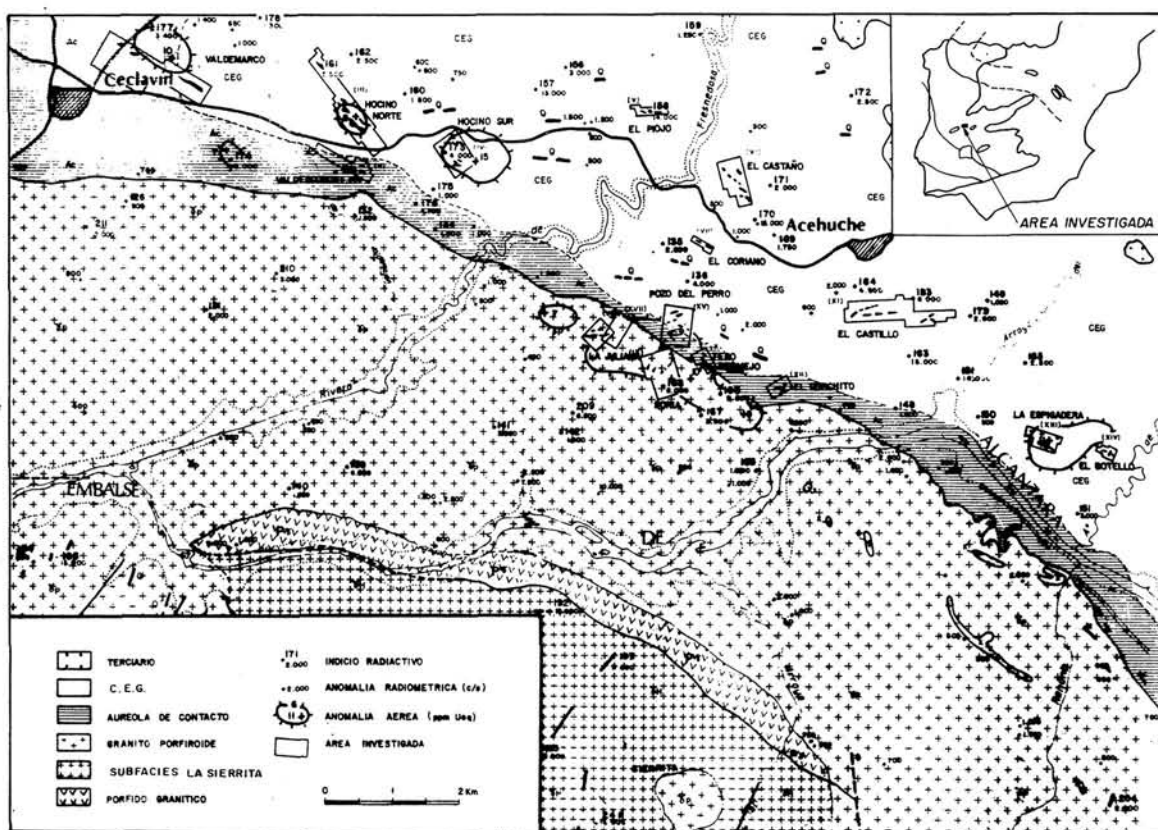


Figura 1. Situación de los indicios uraníferos más importantes del C.E.G. en el área Acehuche-Ceclavín.

TABLA 1. Distribución de los análisis de U por indicios.

		Nº de muestras
Valdemarco	La Espigadera ..	2.083
	El Viesgo 1	532
	El Viesgo 2	580
	El Castillo	336
	El Piojo	100
	Valdescobón	60
	El Hocino Sur ..	40
	El Hocino Norte	6
Total		3.737

De todas estas muestras, en 391 se han determinado además S y C org., mediante un analizador elemental Leko CS-244, y Mo, Zn, Ni, Cu, V, Co, Pb, La, Y, Li, Be, Zr, Ba, Sr y W, por espectroscopía de I.C.P. El primero se ha determinado por su asociación directa con el U en las mineralizaciones estudiadas, el segundo por su posible asociación con el U de las rocas encajantes, y el Mo, Zn, Ni, Cu, V, Co, Pb, Ba, La e Y por ser elementos que se asocian frecuentemente a la fracción orgánica de las pizarras negras (KRAUSKOPF, 1955; ZUBOVIC et al., 1961; VINE y TOURTELOT, 1970 y DELIAN, 1983). El Mo, Be y W están, en la mayor parte de las muestras, en concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica analítica empleada.

Por último, en 30 muestras se han determinado también los elementos mayores, incluido el CO₂ inorg., combinando las técnicas de F.R.X. (SiO₂), I.C.P. (Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, TiO₂, P₂O₅), espectroscopía de emisión en llama (Na₂O y K₂O) y analizador elemental (CO₂ inorg.). Estos datos se han utilizado solamente para clasificar dichas muestras desde el punto de vista químico.

2.2. Tratamiento estadístico de los datos analíticos

A fin de definir las poblaciones «Roca encajante» y «Mineralización», y seleccionar las muestras representativas de ambas para el análisis de los elementos mayores, menores y traza de interés, se ha realizado el estudio estadístico previo de los 3.737 valores observados de U₃O₈ (PÉREZ DEL VILLAR, 1988), por el método de SINCLAIR (1974). Los datos obtenidos son los siguientes:

1º El conjunto integrado por los 3.737 valores observados de U₃O₈ está constituido por tres poblaciones que, consideradas independientemente, presentan una distribución lognormal.

2º Estas poblaciones, definidas por (8-23-15), (40-115-145) y (1.750-1.250-750), para un intervalo comprendido entre $\bar{X} \pm 1 \sigma$, se han denominado POBLACIÓN ROCA ENCAJANTE, INTERMEDIA Y MINERALIZACIÓN, respectivamente.

3º En función de las zonas de solape entre las tres poblaciones definidas, el conjunto de valores de U_3O_8 que, con mayor probabilidad, pertenece a cada una de ellas está comprendido entre los límites siguientes:

POBLACIÓN ROCA ENCAJANTE	40 ppm	$> U_3O_8$	> 4 ppm
POBLACIÓN INTERMEDIA	230 ppm	$> U_3O_8$	> 40 ppm
POBLACIÓN MINERALIZACIÓN		U_3O_8	> 230 ppm

4º El número proporcional de muestras, todas ellas reducidas, representativo de cada una de las poblaciones definidas es el siguiente:

POBLACIÓN ROCA ENCAJANTE	82
POBLACIÓN INTERMEDIA	142
POBLACIÓN MINERALIZACIÓN	167
Total	<u>391</u>

Por otra parte, a partir de las dieciocho variables obtenidas en cada muestra, agrupadas de acuerdo con las poblaciones anteriormente diferenciadas, se han calculado:

- Los valores medios de cada variable y las desviaciones típicas.
- Las matrices de coeficientes de correlación entre variables de cada una de las poblaciones diferenciadas.
- Las rectas de regresión entre los elementos con coeficientes más significativos de correlación.
- Los coeficientes medios de asociación entre variables y muestras.
- El agrupamiento ponderado entre pares de variables y su ordenamiento mediante dendrogramas de asociación (KRUMBEIN y GRAYBILL, 1965 y LE MAITRE, 1982).

3. ESTUDIO GEOQUÍMICO

3.1. Elementos mayores

En la Tabla 2 se recoge la composición química media de las muestras analizadas, clasificadas por poblaciones.

De acuerdo con estos datos, y teniendo en cuenta el escaso número de muestras analizadas por población, se puede decir que, desde el punto de vista de los elementos mayores, las tres poblaciones son muy semejantes entre sí. No obstante, el SO_2 , CO_2 org. y CO_2 inorg. son los que presentan mayores diferencias, pero dado que son a su vez los valores más variables de una muestra a otra, no parece procedente, por el momento, aventurar explicación alguna que las justifique. Además, los dos primeros han sido determinados en las 391 muestras seleccionadas, por lo que los valores medios y las diferencias entre ellos se discutirán más adelante.

Por otra parte, la composición química de las muestras aquí estudiadas es muy semejante a la que dio PETTIJOHN (1975) para las pizarras, por lo que aquéllas se pueden clasificar en este grupo de rocas. No obstante, el contenido en CaO y CO_2 inorg. de las pizarras de Acehuche-Ceclavín es mucho menor, lo que se explica al comprobar que son también muy pobres en calcita y en otros carbonatos. Estos minerales están bien representados sólo en las muestras intensamente mineralizadas, en las que el contenido en CO_2 inorg. y CaO es generalmente más alto.

TABLA 2. Composición química media de las poblaciones diferenciadas.

% Óxidos	Roca encajante (8 muestras)		Intermedia (4 muestras)		Mineralización (18 muestras)	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
SiO_2	61,50	6,64	59,98	4,55	57,11	3,96
Al_2O_3	17,12	1,74	18,67	2,81	18,00	7,78
Fe_2O_3	5,98	1,75	6,10	2,12	6,7	1,50
MnO	0,07	0,06	0,04	0,03	0,06	0,03
MgO	2,51	0,42	1,93	0,93	2,52	0,57
CaO	0,64	0,47	0,32	0,15	0,35	0,18
Na_2O	1,91	0,60	1,38	0,95	1,68	0,63
K_2O	3,79	0,33	4,70	0,26	4,26	0,42
TiO_2	0,76	0,24	1,00	0,07	0,86	0,12
P_2O_5	0,14	0,05	0,14	0,18	0,15	0,08
SO_2	2,32	1,65	0,85	1,67	3,03	1,38
CO_2 org.	1,69	2,17	1,24	0,72	2,05	2,16
CO_2 inorg.	0,20	0,32	0,07	0,09	0,06	0,08
H_2O^+	1,97	1,15	4,41	0,89	2,91	1,83
Total	100,60		100,84		99,93	

Igualmente, al representar las muestras estudiadas sobre el diagrama $\text{Al}/3\text{-K}$, $\text{Al}/3\text{-Na}$ de LA ROCHE (1968) se observa que aquéllas se sitúan en el dominio de las pizarras (Fig. 2).

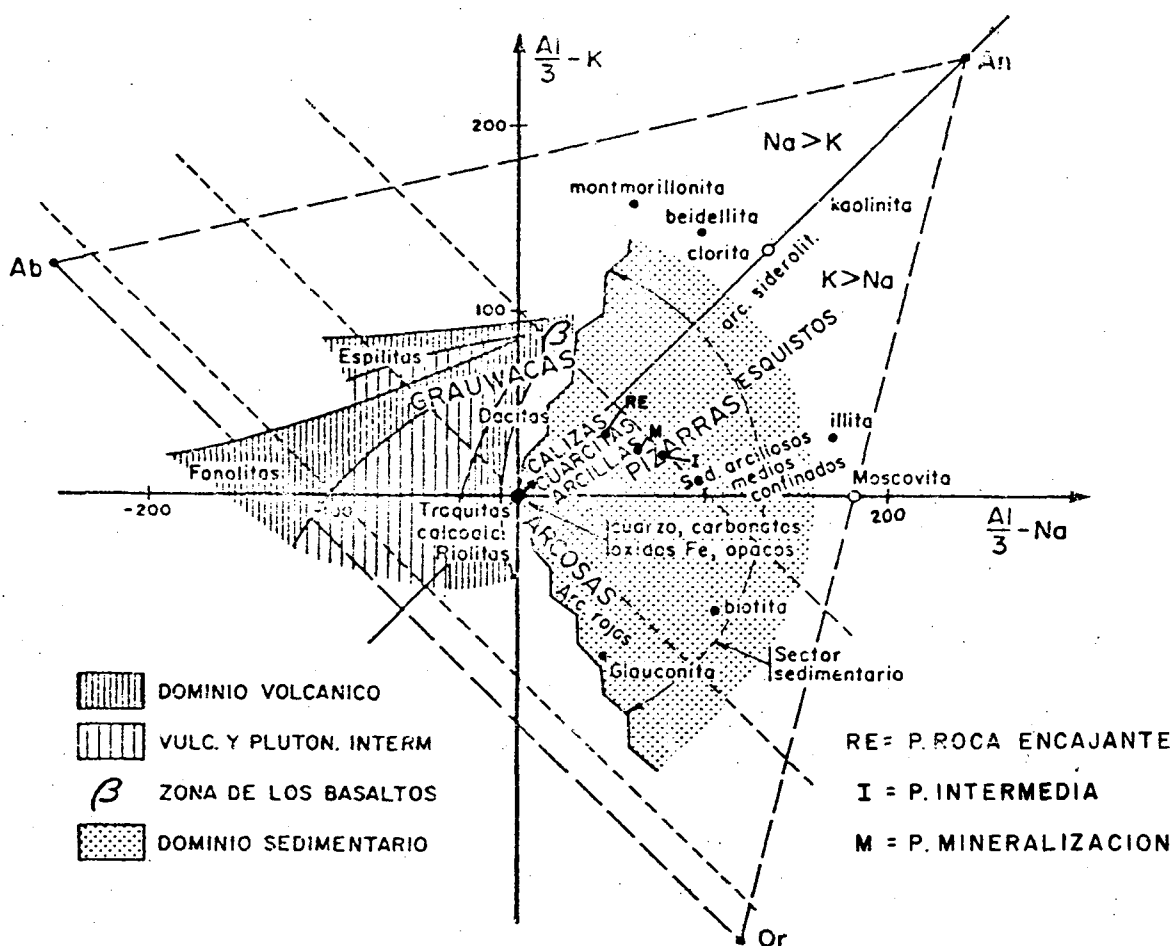


Figura 2. Diagrama Al/3-K, Al/3-Na (LA ROCHE, 1968) aplicado a las poblaciones estudiadas.

A partir de los elementos mayores, la consecuencia más inmediata e importante que puede obtenerse es que la diferencia entre el contenido en U de las poblaciones Roca Encajante e Intermedia no es debida a la naturaleza de la roca.

3.2. Elementos traza, C org. y S

1º *Contenidos medios.* Si se comparan los contenidos medios de los elementos analizados en las tres poblaciones (Tabla 3) se observa que son muy semejantes entre sí a excepción del U_3O_8 . No obstante, si se comparan además los valores máximos de todos los elementos se observa que el Y, Pb, Zn, Cu y S aumentan en paralelo con el U, mientras que los valores mínimos permanecen prácticamente constantes. Esto encuentra explicación en que los valores máximos de dichos elementos son minoritarios y que, por lo tanto, su incidencia en la media es mínima.

Por otra parte, si se observa el listado de los datos analíticos de la población Mineralización (PÉREZ DEL VILLAR, 1988), se comprueba que los valores máximos

TABLA 3. Contenidos medios en elementos traza (ppm), C org. y S (%).

	P. Roca encajante 82 muestras	P. Intermedia 142 muestras	P. Mineralización 167 muestras		P. Roca encajante 82 muestras	P. Intermedia 142 muestras	P. Mineralización 167 muestras
Ni	$\bar{X} = 52,13$ $\sigma = 10,09$ V. Min = 8 V. Máx = 94	$\bar{X} = 63,71$ $\sigma = 12,69$ V. Min = 9 V. Máx = 135	$\bar{X} = 60,14$ $\sigma = 12,85$ V. Min = 14 V. Máx = 115	Be	$\bar{X} = 7,41$ $\sigma = 5,66$ V. Min = 5 V. Máx = 91	$\bar{X} = 8,30$ $\sigma = 7,51$ V. Min = 5 V. Máx = 88	$\bar{X} = 7,57$ $\sigma = 6,92$ V. Min = 5 V. Máx = 91
Ba	$\bar{X} = 566$ $\sigma = 131,97$ V. Min = 20 V. Máx = 1680	$\bar{X} = 543,87$ $\sigma = 142,39$ V. Min = 51 V. Máx = 1725	$\bar{X} = 554,05$ $\sigma = 178,32$ V. Min = 32 V. Máx = 1540	La	$\bar{X} = 27,90$ $\sigma = 6,23$ V. Min = 5 V. Máx = 96	$\bar{X} = 26,42$ $\sigma = 6,00$ V. Min = 5 V. Máx = 90	$\bar{X} = 27,38$ $\sigma = 7,26$ V. Min = 5 V. Máx = 76
Sr	$\bar{X} = 74,58$ $\sigma = 12,96$ V. Min = 11 V. Máx = 165	$\bar{X} = 68,24$ $\sigma = 11,49$ V. Min = 25 V. Máx = 145	$\bar{X} = 71,14$ $\sigma = 15,78$ V. Min = 25 V. Máx = 95	Y	$\bar{X} = 24,86$ $\sigma = 4,03$ V. Min = 5 V. Máx = 46	$\bar{X} = 23,91$ $\sigma = 4,92$ V. Min = 5 V. Máx = 60	$\bar{X} = 27,02$ $\sigma = 7,53$ V. Min = 5 V. Máx = 100
Zr	$\bar{X} = 153,90$ $\sigma = 20,40$ V. Min = 7 V. Máx = 240	$\bar{X} = 156,89$ $\sigma = 22,82$ V. Min = 11 V. Máx = 390	$\bar{X} = 171,27$ $\sigma = 22,30$ V. Min = 57 V. Máx = 280	Pb	$\bar{X} = 28,68$ $\sigma = 5,35$ V. Min = 10 V. Máx = 69	$\bar{X} = 29,15$ $\sigma = 4,91$ V. Min = 10 V. Máx = 78	$\bar{X} = 31,06$ $\sigma = 6,40$ V. Min = 14 V. Máx = 98
U ₃ O ₈	$\bar{X} = 24,14$ $\sigma = 6,02$ V. Min = 4 V. Máx = 40	$\bar{X} = 110,15$ $\sigma = 29,29$ V. Min = 50 V. Máx = 220	$\bar{X} = 1597,83$ $\sigma = 1402,70$ V. Min = 230 V. Máx = 23050	Zn	$\bar{X} = 82,19$ $\sigma = 25,75$ V. Min = 10 V. Máx = 285	$\bar{X} = 102,15$ $\sigma = 36,21$ V. Min = 22 V. Máx = 360	$\bar{X} = 96,66$ $\sigma = 33,08$ V. Min = 23 V. Máx = 365
Li	$\bar{X} = 67,07$ $\sigma = 16,75$ V. Min = 5 V. Máx = 150	$\bar{X} = 67,37$ $\sigma = 27,37$ V. Min = 6 V. Máx = 150	$\bar{X} = 62,04$ $\sigma = 16,60$ V. Min = 5 V. Máx = 140	V	$\bar{X} = 153,79$ $\sigma = 30,30$ V. Min = 8 V. Máx = 325	$\bar{X} = 175,48$ $\sigma = 30,62$ V. Min = 22 V. Máx = 330	$\bar{X} = 181,60$ $\sigma = 26,26$ V. Min = 59 V. Máx = 295

	P. Roca encajante	P. Intermedia	P. Mineralización
Co	$\bar{X} = 26,50$ $\sigma = 3,74$ V. Min = 10 V. Máx = 41	$\bar{X} = 28,47$ $\sigma = 4,10$ V. Min = 10 V. Máx = 67	$\bar{X} = 26,37$ $\sigma = 5,13$ V. Min = 10 V. Máx = 46
Mo	$\bar{X} = 10,01$ $\sigma = 0,06666$ V. Min = 10 V. Máx = 11	$\bar{X} = 10,06$ $\sigma = 0,27$ V. Min = 10 V. Máx = 15	$\bar{X} = 10,24$ $\sigma = 0,36$ V. Min = 10 V. Máx = 50
C org.	$\bar{X} = 0,327$ $\sigma = 0,197$ V. Min = 0,041 V. Máx = 1,920	$\bar{X} = 0,469$ $\sigma = 0,289$ V. Min = 0,051 V. Máx = 2,10	$\bar{X} = 0,450$ $\sigma = 0,26$ V. Min = 0,085 V. Máx = 1,94
Cu	$\bar{X} = 31,02$ $\sigma = 11,385$ V. Min = 5 V. Máx = 110	$\bar{X} = 34,40$ $\sigma = 13,74$ V. Min = 5 V. Máx = 115	$\bar{X} = 38,45$ $\sigma = 14,26$ V. Min = 5 V. Máx = 545
W	$\bar{X} = 25,44$ $\sigma = 1,16$ V. Min = 25 V. Máx = 38	$\bar{X} = 25,22$ $\sigma = 1,60$ V. Min = 25 V. Máx = 44	$\bar{X} = 25,12$ $\sigma = 1,40$ V. Min = 25 V. Máx = 32
S	$\bar{X} = 1,043$ $\sigma = 0,397$ V. Min = 0,021 V. Máx = 2,55	$\bar{X} = 1,11$ $\sigma = 0,471$ V. Min = 0,001 V. Máx = 3,24	$\bar{X} = 1,21$ $\sigma = 0,685$ V. Min = 0,001 V. Máx = 10,1

del S y, particularmente, los del Y y Pb coinciden, generalmente, con los valores más altos de U₃O₈, los que, a su vez, son minoritarios.

De ello se deduce que, además del U, el Y, Pb y, en menor proporción S, son también elementos diferenciadores de la población Mineralización o, al menos, de aquellas muestras intensamente mineralizadas.

2º *Coefficientes de correlación, rectas de regresión y análisis cluster.* Con el fin de establecer las relaciones entre las variables de cada una de las poblaciones definidas, se han calculado los coeficientes de correlación entre pares de ellas y los coeficientes medios de asociación entre todas las variables. Además, el grado de homogeneidad de las muestras de cada población se ha determinado mediante el coeficiente medio de asociación entre ellas.

Por otra parte, al objeto de conocer cómo se asocian los pares de elementos con coeficientes de correlación más alto, se han calculado y representado sus respectivas rectas de regresión. Las diferencias existentes entre los valores máximos del S, C org. y U, y los del resto de los elementos han aconsejado transformar

las escalas de los ejes cartesianos, de manera que los valores mínimos y máximos se corresponden a 0 y 1 respectivamente.

Los valores medios de cada par de elementos, la ordenada en el origen, la pendiente de la recta (tang α), así como la probabilidad de que la regresión sea real, se han expresado en cada una de las rectas representadas.

a) *Población Roca Encajante*. Del estudio de los coeficientes de correlación de esta población (Tabla 4) se obtienen los siguientes datos:

TABLA 4. Matriz de coeficientes de correlación. Población roca encajante.

	Ni	Ba	Sr	Zr	U	Li	Be	La	Y	Pb	Zn	V	Co	Mo	C(org)	Cu	W	S
Ni	1.000																	
Ba	-.305	1.000																
Sr	-.004	.288	1.000															
Zr	.443	.152	.202	1.000														
U	.161	-.063	-.045	-.034	1.000													
Li	.092	.302	.328	.022	.072	1.000												
Be	.186	-.062	-.065	-.090	.202	-.156	1.000											
La	.320	.283	.090	.383	-.192	.022	.038	1.000										
Y	.335	.087	.462	.361	-.066	.315	.121	.182	1.000									
Pb	.159	.033	.072	-.106	-.041	.172	.032	.090	.114	1.000								
Zn	.697	-.246	.080	.230	.145	.050	.147	.202	.034	.190	1.000							
V	.737	.009	-.073	.559	.161	.106	.042	.271	.133	.155	.628	1.000						
Co	.737	-.164	-.000	.573	.196	.168	.192	.340	.290	.249	.430	.623	1.000					
Mo	.217	-.180	.043	-.013	.175	-.012	-.017	.001	-.179	.041	.499	.256	.044	1.000				
C(org)	.291	.275	-.033	.008	.188	-.076	.118	.008	-.184	.034	.593	.487	.047	.248	1.000			
Cu	.620	-.154	-.177	.149	.068	.314	.037	.176	.126	.130	.338	.530	.491	.187	.0189	1.000		
W	.635	.220	.098	.140	-.036	.161	.070	-.002	-.066	-.093	-.055	.113	.259	-.025	-.049	.018	1.000	
S	.709	-.318	.005	.227	.072	-.055	.196	.157	.333	.207	.570	.491	.433	.147	.292	.598	-.184	1.000

Nº DE MUESTRAS = 82
COEFICIENTE MEDIO DE CORRELACION ENTRF VARIABLES = .2812
COEFICIENTE MEDIO DE ASOCIACION ENTRF MUESTRAS = .9358

— El U no está asociado de manera significativa con los elementos analizados, lo que induce a pensar que éste está asociado a las fases silicitadas de la roca o se encuentre libre, en forma de pechblenda y/o coffinita, bien intergranular o dispuesto en las superficies de discontinuidad de la roca. Este interesante aspecto no ha podido ser dilucidado por carecer de una fuente de neutrones lentos capaz de activar la muestra y obtener las trazas de fisión del U contenido en ellas.

— El Zn y el V son los elementos que presentan coeficientes de correlación más altos con el C org. (.593 y .487 respectivamente), mientras que el S (.292), Ni (.291) y Cu (.187) sólo tienen cierta tendencia a asociarse con él.

En las correspondientes rectas de regresión (Fig. 3) se ha señalado, en trazo grueso, el intervalo de valores en el que estos elementos están asociados con el C org.

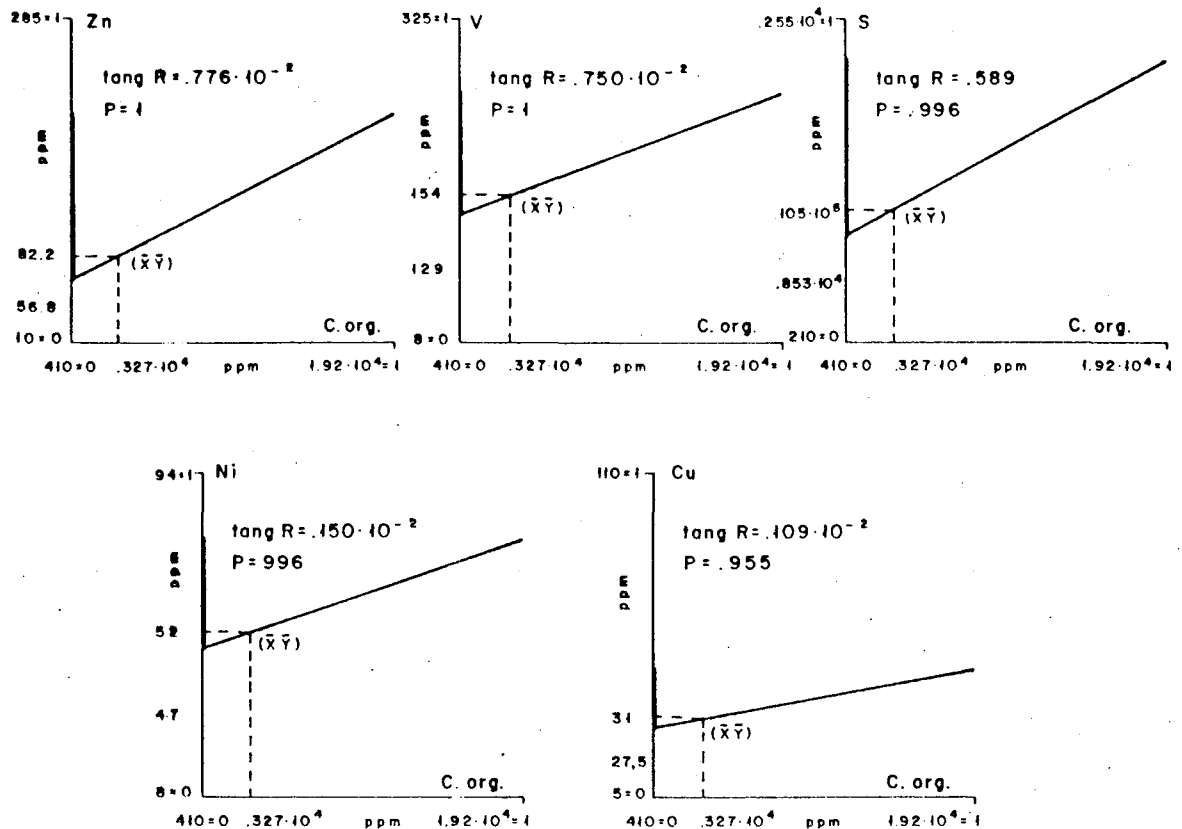


Figura 3. Población roca encajante: rectas de regresión transformadas del Zn, V, S, Ni y Cu «versus» C. orgánico.

— Los elementos que se asocian más entre sí —Ni-Zn (.737), Ni-Co (.737), Ni-Cu (.620), V-Zn (.628), V-Co (.623), V-Cu (.530), Zn-Co (.430) y Co-Cu (.491)— son aquéllos que teóricamente tienen mayor afinidad por la materia orgánica, aunque aquí, en general, no la presentan. Además, todos los elementos citados están significativamente asociados con el S, —Ni-S (.709), V-S (.491), Zn-S (.570), Co-S (.433) y Cu-S (.549)— elemento que, en su mayor parte, está en la roca en forma de piritita y, en algunas ocasiones, esfalerita y calcopirita. Estos tres sulfuros serían los que, probablemente, albergarían la mayor parte de los elementos metálicos citados, bien como constituyentes mayores, bien como trazas. En la Fig. 4 se representan las rectas de regresión de los pares de elementos considerados y el intervalo de valores en que éstos están asociados entre sí.

El dendrograma de asociaciones ponderadas entre pares de variables (Fig. 7A) permite visualizar las asociaciones discutidas. Así, en él se pueden diferenciar cuatro grupos de elementos, de los cuales, el primero, integrado por Zr y La, y el cuarto, por Sr, Y, Li y Ba, son de difícil interpretación por estar constituidos por elementos que, en principio, son propios de la fracción silicatada de la roca. El tercer grupo, formado por Cu, S, Ni, V, Co, Zn y C org., parece reflejar la asociación geoquímica característica de la fracción orgánica y de los sulfuros de la roca. El cuarto grupo, integrado por el U, es independiente de los tres anterio-

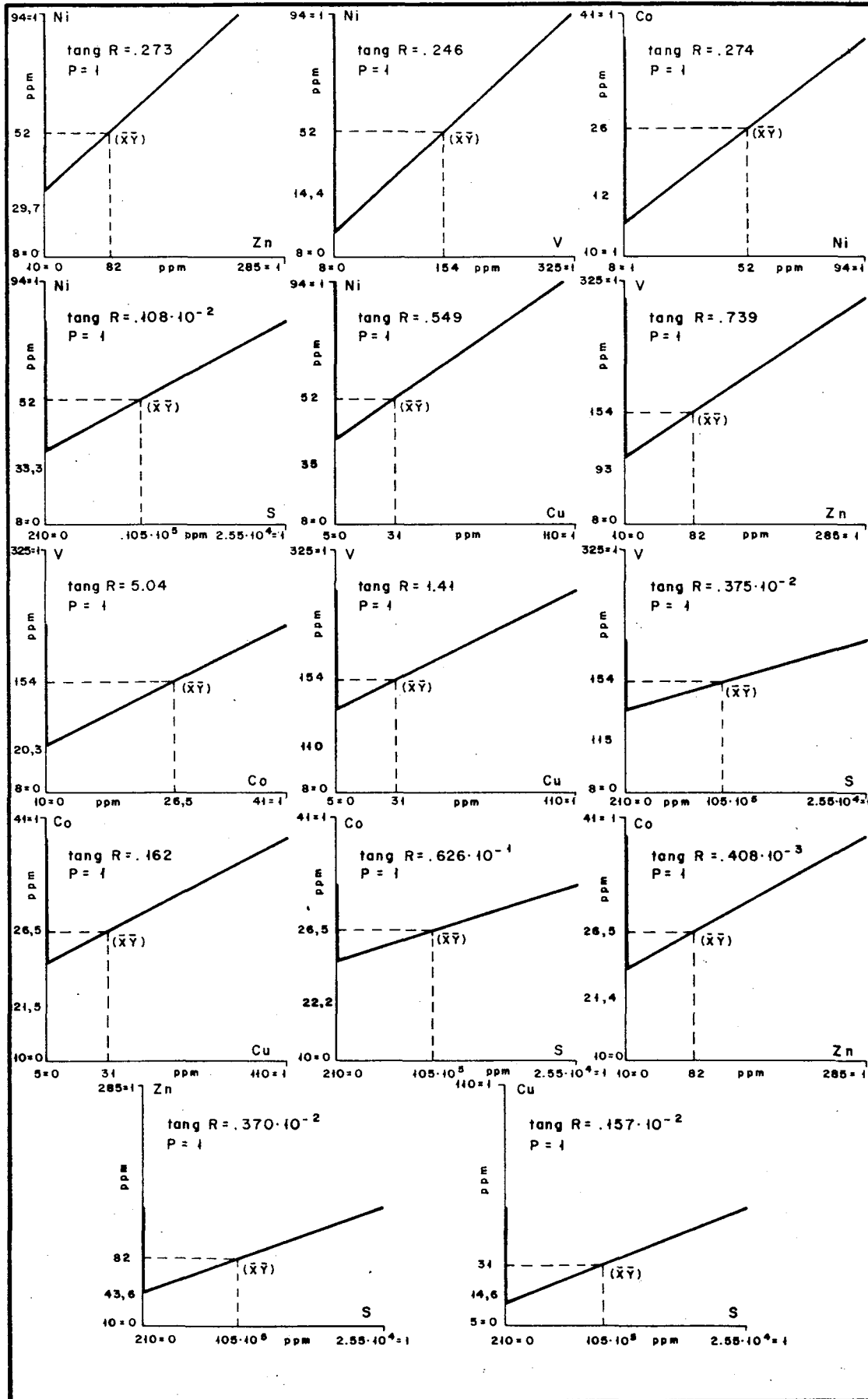


Figura 4. Población Roca Encajante: Algunas rectas de regresión transformadas.

res, lo que corrobora el carácter libre de dicho elemento con relación a los elementos analizados.

b) *Población Intermedia*. La Tabla 5 pone de manifiesto los siguientes hechos:

— Al igual que en la población anterior, el U no está correlacionado significativamente con los elementos analizados.

— Las asociaciones C org.-Zn y C org.-V se mantienen como en la población anterior, mientras que se refuerzan las asociaciones C org.-S, C org.-Cu y C org.-Ni. Las rectas de regresión de estos pares de elementos son también muy semejantes a las correspondientes de la población Roca Encajante (PÉREZ DEL VILLAR, 1988).

TABLA 5. Matriz de coeficientes de correlación. Población intermedia.

	Ni	Ba	Sr	Zr	U	Li	Be	La	Y	Pb	Zn	V	Co	Mo	C(org)	Cu	W	S
Ni	1.000																	
Ba	-.251	1.000																
Sr	-.210	.232	1.000															
Zr	.214	.455	.356	1.000														
U	-.007	-.040	.044	-.066	1.000													
Li	.270	.029	-.065	.163	-.169	1.000												
Be	.081	-.018	-.056	-.018	.227	-.351	1.000											
La	.166	.019	.137	.211	-.054	.031	.206	1.000										
Y	-.042	.341	.378	.395	-.117	.104	.218	.257	1.000									
Pb	.324	.038	.046	-.094	.006	.083	.123	.076	.116	1.000								
Zn	.494	-.249	-.314	.048	.228	.067	.127	.126	-.368	.005	1.000							
V	.653	-.009	-.109	.575	.083	.298	.134	.275	-.057	.009	.650	1.000						
Co	.594	.090	.112	.563	-.104	.463	-.169	.056	.148	.141	.262	.604	1.000					
Mo	.293	-.002	-.118	-.015	.033	-.030	.035	-.055	.015	.142	.148	.105	.015	1.000				
C(org)	.465	-.286	-.368	-.012	.171	.115	.194	.168	-.372	.010	.711	.639	.134	.063	1.000			
Cu	.705	-.282	-.257	.043	-.060	.348	.086	.158	-.217	.233	.430	.542	.446	.156	0.406	1.000		
W	.068	.102	.127	.126	.064	.139	.001	.001	.109	-.034	.009	.115	.136	-.011	-.016	.022	1.000	
S	.603	-.323	-.360	.028	-.056	.249	.086	.176	-.229	.150	.540	.545	.310	.242	.562	.611	-.022	1.000

Nº DE MUESTRAS = 142
COEFICIENTE MEDIO DE CORRELACION ENTRE VARIABLES = .2813
COEFICIENTE MEDIO DE ASOCIACION ENTRE MUESTRAS = .8741

— Al igual que en la población anterior, los elementos que tienen mayor afinidad por el C org. —Ni, Zn, V, Co y Cu— son los que presentan mayores coeficientes de correlación entre sí y con el S. Las correspondientes rectas de regresión son también muy semejantes a las de la población Roca Encajante (PÉREZ DEL VILLAR, 1988).

Igualmente, el dendrograma B de la Fig. 7 corrobora la semejanza existente entre los grupos de elementos que se diferencian en esta población y en la de la Roca Encajante, así como el carácter independiente del U.

Antes de entrar en el estudio de la población Mineralización, conviene hacer una recapitulación de los aspectos que son comunes a las dos poblaciones consi-

deradas. Así, además de la semejanza existente entre los pares de elementos con mayor o menor tendencia a asociarse, se observa que las dos poblaciones tienen idénticos coeficientes medios de asociación entre variables y muy bajos, lo que implica que, en general, todas las variables analizadas, a excepción de las comentadas, son prácticamente independientes entre sí, en ambas poblaciones.

Por otra parte, los coeficientes medios de asociación entre muestras son altos y muy parecidos, lo que implica que las muestras que integran cada población son muy semejantes.

De todo ello puede concluirse que ambas poblaciones son idénticas, tanto por sus contenidos medios en los elementos traza analizados como por la asociación existente entre ellos. Las mayores diferencias estriban en los contenidos medios de U_3O_8 , quizás en el ligero aumento del contenido en C org., V, Ni y Zn que se observa en la segunda, y los coeficientes de correlación entre estos tres elementos y el C org.

c) *Población Mineralización.* Esta población se caracteriza por lo mal definida que está con relación al U, ya que el valor de σ (1.403) es muy aproximado al de \bar{x} . Además, el coeficiente medio de asociación entre las muestras de esta población (.793) refleja cierta heterogeneidad en la composición de las muestras que la constituyen.

Hechas estas salvedades, del estudio de la Tabla 6 se obtienen los datos siguientes:

TABLA 6. Matriz de coeficientes de correlación. Población mineralización.

	Ni	Ba	Sr	Zr	U	Li	Be	La	Y	Pb	Zn	V	Co	Mo	C _(org)	Cu	W	S
Ni	1.000																	
Ba	-.545	1.000																
Sr	-.121	-.135	1.000															
Zr	-.203	-.013	.014	1.000														
U	.228	-.225	-.049	.205	1.000													
Li	.340	.362	-.007	.167	.178	1.000												
Be	.074	.196	-.158	-.150	-.091	-.332	1.000											
La	.239	-.248	.373	.206	.207	.180	.277	1.000										
Y	.362	.261	.283	.352	.413	.189	.160	.277	1.000									
Pb	.215	-.012	.021	.280	.504	.206	.059	.271	.315	1.000								
Zn	.360	-.062	-.212	-.024	.048	.026	.096	.052	.080	.028	1.000							
V	.331	.025	-.381	.454	.163	.198	.174	.158	.053	.159	.290	1.000						
Co	.719	-.480	.146	.388	.166	.445	-.010	.318	.443	.315	.247	.207	1.000					
Mo	.014	.067	-.039	.018	-.034	-.051	-.017	-.041	-.000	-.008	0.001	.006	.001	1.000				
C _(org)	.096	.102	-.318	-.212	-.071	.003	.264	.234	-.302	-.054	.349	.550	-.199	-.040	1.000			
Cu	.166	-.195	-.162	.152	.137	.361	.116	.096	-.058	.176	-.071	.344	.154	-.070	.071	1.000		
W	-.105	.110	.027	.201	-.065	.032	.033	-.097	.003	.051	-.078	.070	-.022	-.012	-.089	.054	1.000	
S	.461	-.541	-.060	-.044	.289	.290	.025	.205	.288	.142	.176	.053	.498	-.082	.091	.177	-.112	1.000

Nº DE MUESTRAS = 167
 COEFICIENTE MEDIO DE CORRELACION ENTRE VARIABLES = .2646
 COEFICIENTE MEDIO DE ASOCIACION ENTRE MUESTRAS = .7930

— El U presenta un coeficiente de correlación significativo con el Pb (.504), lo que se interpreta considerando que parte de este elemento se encuentra en la pechblenda, como producto final de la serie de desintegración del U^{238} (Pb radiogénico). Por el contrario, el U es independiente del C org., lo que se explica al observar que la mineralización es alóctona, y que los minerales de U, pechblenda y coffinita, epigenizan a las pizarras independientemente de su contenido en C org. (PÉREZ DEL VILLAR, 1988).

Por otra parte, el U tiene cierta tendencia a correlacionarse con el Y (.413) y el La (.207), los que a su vez se correlacionan entre sí (.577) y tienden a asociarse con el Pb (.315 y .271) respectivamente. Este fenómeno, que no se observa en las poblaciones anteriores, podría explicarse si parte del Y y quizás del La aparecieran como trazas en la pechblenda o en los carbonatos de la mineralización. En este sentido, se observa que el valor medio del Y es ligeramente más elevado en esta población, y los valores más altos, considerados individualmente, coinciden por lo general con los valores más elevados de U_3O_8 (PÉREZ DEL VILLAR, 1988).

A diferencia de lo que ocurre en las dos poblaciones anteriores, el U se asocia débilmente al S (.289). Esto puede ser debido a que la pirita es uno de los minerales de la roca encajante y de la paragénesis uranífera, sin que se pueda establecer en qué proporción participan ambos tipos de pirita del S total de las muestras. Además, el U tiende a asociarse al Ni (.228) y al Co (.166) y éstos, a su vez, al S.

Las asociaciones U-Ni y U-Co no son extrañas ya que, si en mineralizaciones mesotermales de U la pechblenda suele ir acompañada de sulfoarseniuros de estos elementos, en una paragénesis epitermal, como es la que mineraliza las muestras de esta población, pueden encontrarse unas asociaciones geoquímicas en el rango de las descritas, máxime cuando la pirita y marcasita son los sulfuros de la ganga.

La tendencia asociativa del par U-Zr y el hecho de que el segundo tienda a asociarse al Y, La y Pb, hace pensar que una pequeña proporción del Zr pueda encontrarse también en la pechblenda y/o coffinita.

En la Fig. 5 se representan las rectas de regresión de las asociaciones discutidas.

— Al igual que en las dos poblaciones anteriores, el V y el Zn son los elementos que presentan mayor coeficiente de asociación con el C org., mientras que, por el contrario, los coeficientes de correlación entre éste, Cu, Ni y S son prácticamente nulos. Por ello, de las cinco asociaciones, sólo se han representado las rectas de regresión de las dos primeras (Fig. 6).

— A excepción de la asociación Ni-Co (.179) y la de éstos con el S (.461 y .498 respectivamente), los coeficientes de correlación de los pares Ni-Zn, Ni-V, Ni-Cu, V-Zn, V-Co, V-Cu, V-S, Zn-Co, Zn-S, Co-Cu y Cu-S son generalmente

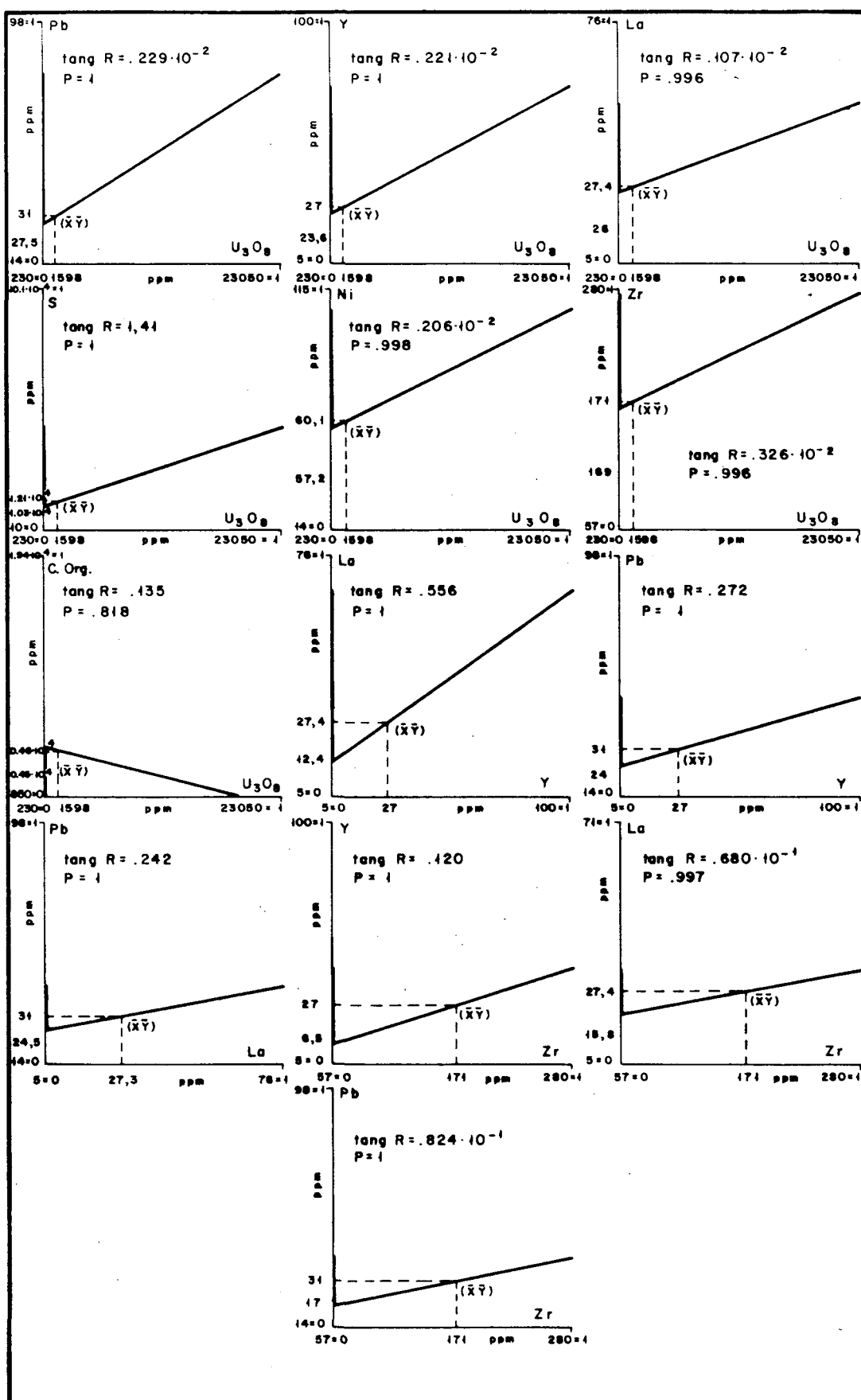


Figura 5. Población Mineralización: algunas rectas de regresión transformadas.

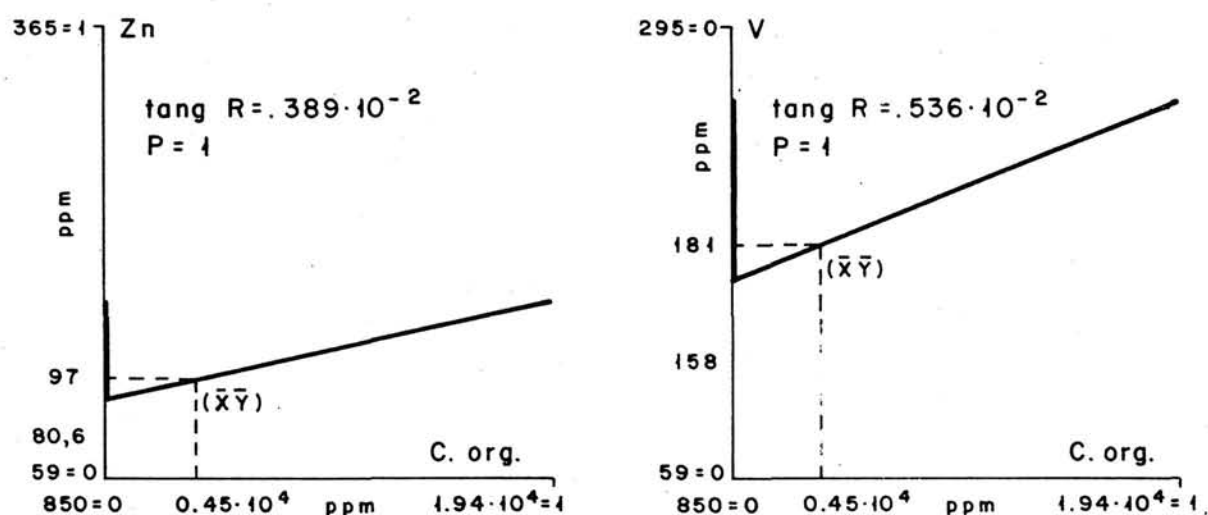


Figura 6. Población Mineralización: Rectas de regresión transformadas del Zn y V «versus» C. orgánico.

más bajos que en las dos poblaciones anteriores, aunque siguen mostrando una cierta tendencia a asociarse entre ellos. El primer hecho confirma que el Ni y Co están como trazas en la pirita, y el segundo explica que las rectas de regresión entre los pares de elementos citados sean semejantes a las de las dos poblaciones anteriores (PÉREZ DEL VILLAR, 1988).

En el dendrograma C de la Fig. 7 se representan gráficamente las asociaciones discutidas. En él se diferencian netamente 5 grupos de elementos. El 1º constituido por Li y Cu, no se explica fácilmente. El 2º formado por Ni, Co y S, parece representar la fase sulfurada de la mineralización y la roca encajante. El 3º integrado por U, Pb y Zr, representa la fase uranífera de la mineralización. El 4º compuesto por La, Y y Sr, podría representar, como se verá más adelante y

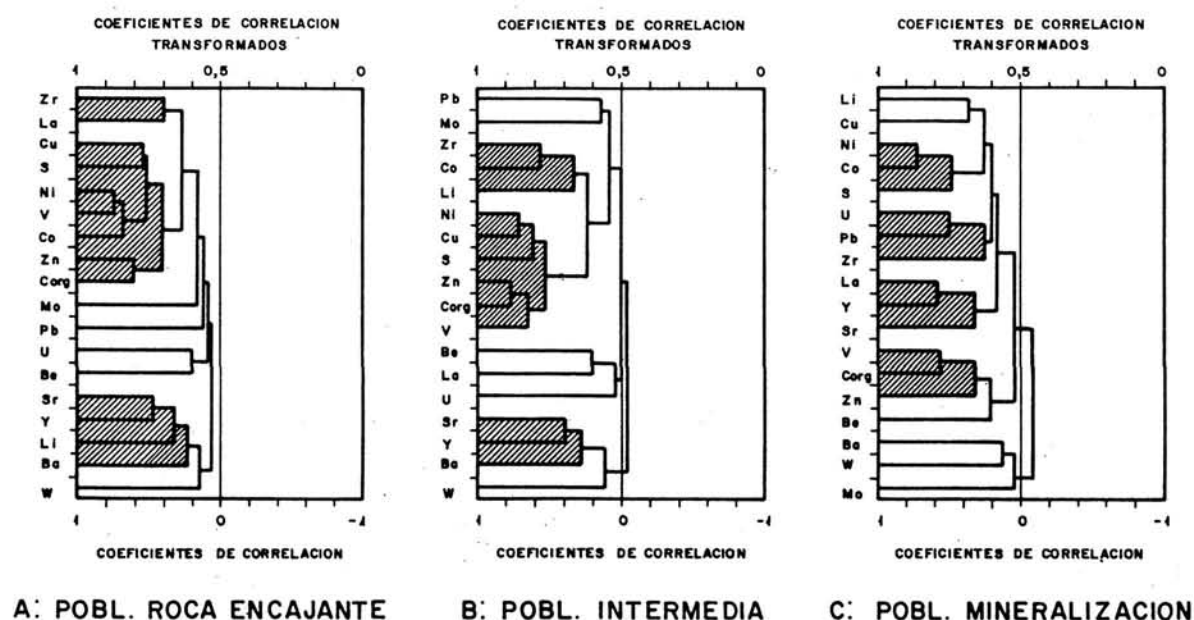


Figura 7. Dendrogramas de asociaciones ponderadas de pares variables.

en parte, la fase carbonatada de la mineralización. Y el 5º grupo, integrado por C org., V y Zn, representaría la fracción orgánica de las muestras. El Ba forma un grupo independiente y relacionado negativamente con los anteriores.

Al comparar este dendrograma con los dos anteriores se obtiene la siguiente consecuencia: la mineralización uranífera introduce en la roca solamente un reajuste de los elementos traza analizados, ya que sus contenidos medios, a excepción del U, no varían ostensiblemente.

4. ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DEL URANIO

Al objeto de conocer la proporción de U lábil existente en las muestras de las poblaciones Roca Encajante e Intermedia, se lixiviaron, en medio ácido y alcalino, 9 muestras con contenidos en U_3O_8 comprendidos entre 20 y 200 ppm.

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos fueron las siguientes: 12 gr de muestra, 120 cc de soluciones ácida y alcalina oxidantes (pH = 1,8 y 10,43), 72 horas de lixiviación y $85 \pm 5^\circ C$ de temperatura. La solución ácida empleada fue nítrica, mientras que la alcalina se preparó con 16 gr de CO_3Na_2 y 4 gr de CO_3HNa , que se disolvieron en un litro de H_2O destilada. A esta solución se le añadieron 0,25 gr de MnO_4K , como oxidante.

Con estas condiciones se pretendió una aproximación a las de un proceso hidrotermal de baja temperatura. Así, el factor tiempo, importante en el proceso natural, habría estado contrarrestado, en alguna medida, por el pH de las soluciones empleadas, así como por la molienda de las muestras. La lixiviación se realizó en medio ácido por ser en éste en el que el U se lixivia, en principio, más fácilmente, y en medio alcalino por ser en el que el U es normalmente transportado, como complejos carbonatados de UO_2^{++} , en condiciones hidrotermales de baja temperatura.

De los resultados obtenidos, que se recogen en la Tabla 7, se deduce que las muestras de ambas poblaciones se comportan de manera semejante frente a la lixiviación ácida y alcalina y que, en ambas, aproximadamente el 50% del U_3O_8 es lábil.

TABLA 7. Resultados de los ensayos de lixiviación.

Muestra	Ley Inicial (1) U ₃ O ₈ (ppm)	U ₃ O ₈ lábil (2) (ppm)	U ₃ O ₈ fijo (2) (ppm)	Ley Calculada U ₃ O ₈ (ppm)	Solubilización (3) % U ₃ O ₈	Solubilización \bar{x} σ		pH final
A: LIXIVIACIÓN ÁCIDA								
1*	20	5	11	16	31,25			3
2*	20	11	12	23	47,82			2,6
3*	40	19	20	39	48,71	42,59	9,53	2,7
4**	60	36	27	63	57,14			2,8
5**	80	32	42	74	43,24			2,8
6**	110	43	48	91	47,25			2,8
7**	120	68	41	109	63,28			2,6
8**	140	73	54	127	57,48			2,8
9**	200	118	88	206	57,28	54,29	7,50	2,9
B: LIXIVIACIÓN ALCALINA								
1*	20	7	10	17	41,2			10,25
2*	20	15	12	27	55,6			10,1
3*	40	26	16	42	61,9	52,9	10,61	10,2
4**	60	34	28	62	54,8			10,35
5**	80	27	45	72	37,5			10,25
6**	110	51	45	96	53,1			10,3
7**	120	74	40	114	84,9			10,45
8**	140	77	55	132	58,3			10,1
9**	200	123	72	195	63,1	55,3	9,83	10,25

(1) Obtenidas por espectroscopía de fluorescencia de Rayos X.

(2) Obtenidas por fluorimetría.

(3) Referido a la ley calculada.

* Muestras de la población Roca Encajante.

** Muestras de la población Intermedia.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

a) *Roca Encajante*. La interpretación de los resultados obtenidos en esta población no tendría demasiada significación geoquímica si no se tuvieran en cuenta los datos existentes sobre otras formaciones similares, así como la mineralogía y la evolución geológica de la que aquí se ha estudiado.

Los datos analíticos localizados más completos sobre pizarras y pizarras negras son los debidos a GREEN (1959), TUREKIAN y WEDEPOHL (1961) y VINE Y TOURTELOT (1970).

Al comparar los datos obtenidos por dichos autores y los de este estudio (Tabla 8) se comprueba que la composición química media de las pizarras del C.E.G. se asemeja más a la de las pizarras s.l. que a la de las pizarras negras.

Por lo que se refiere a los elementos mayores, las diferencias más claras son las correspondientes al contenido en Ca y C inorg., lo que se debe fundamentalmente a la escasa proporción de calcita y otros carbonatos en las pizarras del C.E.G. de la zona estudiada.

En relación con los elementos traza, la única diferencia neta observable es la correspondiente al contenido en Sr, elemento que, además de estar adsorbido por los filosilicatos de la arcilla, suele sustituir, aunque en muy pequeña proporción, al Ca de la calcita. Por lo tanto, la escasez de este último mineral en las pizarras del C.E.G. y la transformación de los filosilicatos de la arcilla, en sericitamoscovita, durante la diagénesis y el metamorfismo, podrían explicar el bajo contenido en Sr observado.

Por otra parte, el contenido en C org. de las pizarras del C.E.G. es muy similar al de las analizadas por GREEN (1959) y extraordinariamente diferente del valor medio de las pizarras negras americanas. Además, los contenidos en elementos traza de estas últimas son muy similares a los que tienen las pizarras del C.E.G., a excepción del Zr y Sr ya que, al encontrarse el primero normalmente en el *circón* y el segundo en los filosilicatos de la arcilla y carbonatos, la proporción de estos dos elementos puede ser muy diferente de unas pizarras a otras. A este respecto conviene apuntar que el contenido medio en C inorg. de las pizarras negras es también muy superior al de las pizarras del C.E.G. Además, de los elementos que tienden a concentrarse con la materia orgánica, el Cu es el único que tiene un valor medio muy superior en las pizarras negras.

En consecuencia, sin tener en cuenta los efectos del metamorfismo regional que afectó al C.E.G., las semejanzas y diferencias observadas entre los tipos de pizarras comparadas parecen indicar que existen otros factores, además de la materia orgánica, que pueden influir en la concentración de ciertos elementos en este tipo de formaciones. Entre ellos cabría destacar la capacidad de adsorción de los minerales de la arcilla, así como la de los geles de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, etc.

TABLA 8. Composición química media de distintos tipos de pizarras.

Óxidos	Pizarras (C.E.G.)	Pizarras s.l.		Pizarras negras EE.UU (3)
		(1)	(2)	
Al	9,06%	7,8%	8%	7%
Fe	4,18	4,3	4,72	2
Mg	1,51	1,9	1,5	0,7
Ca	,45	5,2	2,21	1,5
Na	1,42	,65	,96	2
Mn	0,05	,67	,085	,015
Ti	0,45	,44	,46	0,2
P	0,06	—	—	—
C inorg.	0,05	1,62	—	,33
C org.	0,46	,65	—	3,2
S	1,16	—	—	—
Ag	—	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
B	—	120	100	50
Ba	566 ppm	800	580	300
Be	7	7	3	1
Co	26	12	13	10
Cr	—	160	90	100
Cu	31	38	45	70
Ga	—	40	19	20
La	28	40	92	30
Mo	10	1	2,6	10
Ni	52	21	68	50
Pb	28	20	20	20
Sc	—	10	13	10
Sr	74	299	300	200
V	154	130	130	150
Y	25	33	26	30
Zn	82	80	95	< 300
Zr	154	200	160	70
Li	67	—	—	—
W	≤ 25	—	—	—
U ₃ O ₈	24	—	—	—

(1) GREEN (1959).

(2) TUREKIAN y WEDEPOHL (1961).

(3) VINE y TOURTELOT (1970).

Sin embargo, en el caso de las pizarras del C.E.G., que han sufrido diagénesis y, al menos, una fase importante de recristalización metamórfica, los únicos elementos que presentan coeficientes de correlación significativos en el C org. son

el V y Zn, lo que no implica, como bien se ha demostrado, que estén ligados a aquélla en su totalidad. No obstante, puede considerarse que estos dos elementos se han concentrado, al menos en parte, singenéticamente, con o en función de la materia orgánica. Probablemente, la proporción de estos elementos correlacionada con el S de los sulfuros se debe a las reorganizaciones y segregaciones relacionadas con la diagénesis y el metamorfismo que han afectado a las pizarras.

Algo parecido podría haber ocurrido con el Ni, Cu y Co que, si bien están asociados fundamentalmente al S, conservan cierta tendencia a correlacionarse con el C org.

Por lo que se refiere al U, las comparaciones se han realizado con los datos analíticos recogidos por HEINRICH (1958), y que corresponden a distintas formaciones de pizarras negras uraníferas (Tabla 9).

TABLA 9. Contenidos en U de pizarras negras (HEINRICH, 1958).

U o U_3O_8 (ppm)	Formación	Litología	Edad	Localidad	Autor
24 U_3O_8	C.E.G.	P ⁺ M. Or- gánica	Precam. Sup.	Acehuche- Ceclavín	En este trabajo
10-350 U	Chatta- nooga	Pizarras negras	Dev. Sup.	Tennessee	BATES et al. (1954)
10-140 U_3O_8		Pizarras negras	Pens. Medio	Illinois	OSTROM et al. (1955)
170 U_3O_8		Pizarras negras	Pensilva- niense	Kansas	SWANSON (1956)
50-100 U_3O_8	Hartville	Pizarras negras	Pensilva- niense	Wyoming- Nebraska	En HEIN- RICH (1958)
$2 \cdot 10^{-7}$ % U	Kupfers- chiefer	P. negras Bitum	Pérmico Sup.	Alemania Central	KHOL (1954)
200-300 U	Alum-Shale	P. negras (Kolm)	Cam.-Or- dov.	Suecia	En HEIN- RICH (1958)
100 U	Alum-Shale	P. negras (Kolm)	Cam.-Or- dov.	Noruega	En HEIN- RICH (1958)

Así, el contenido medio de la población Roca Encajante (24 ppm de U_3O_8) es mucho más bajo que el de las pizarras negras, lo que estaría de acuerdo, en principio, con la diferencia que se aprecia en el contenido medio en C org. de las pizarras del C.E.G. (0,46%) y el de las pizarras negras (3,2%).

Al contrario de lo que ocurre generalmente en las pizarras negras uraníferas, donde existe una correlación significativa entre el U y el C org. (HEINRICH, 1958), en las pizarras del C.E.G. el coeficiente de correlación entre ambos elementos es

0,116 y, al igual que en las pizarras de la formación Chattanooga, el U es independiente del resto de los elementos analizados. En consecuencia, y de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de lixiviación, se puede decir que parte del U (50%) se encuentra asociado a ciertos minerales y fases silicatadas de la roca (U inmovilizable), y el resto, probablemente en forma de óxido o silicato, dispuesto en los espacios intra o intergranulares y en las superficies de discontinuidad de la roca (U lábil). De esta manera se explica que el U no tenga actualmente relación alguna con el C org. y, por lo tanto, que el U lábil no pueda considerarse actualmente como singenético en el sentido estricto del término.

Por otra parte, sería posible aplicar al U el mismo razonamiento propuesto para el V, Zn, Co, Ni y Cu. Así, la proporción de U singenético que hubiese estado ligado a la materia orgánica se habría liberado de ella durante los procesos de carbonización y grafitización, relacionados con la diagénesis y el metamorfismo, y la reprecipitación se originaría en función de otros factores físico-químicos diferentes a los de la materia orgánica, ya inactiva.

En este sentido, el grado de metamorfismo alcanzado por los materiales del C.E.G. de la zona, situado como máximo en el límite entre las zonas de la clorita y biotita, permite estimar la temperatura a la que aproximadamente se desarrolló el proceso, la cual sería, para un intervalo de presiones comprendido entre 1 y 5 Kb, de 420 a 450°C (WINKLER, 1976). En estas condiciones, teniendo en cuenta la naturaleza de los materiales del C.E.G., y la presencia sistemática de materia grafitosa, la fase fluida liberada durante el metamorfismo habría estado constituida por H₂O, CO₂, CH₄ y CO, en concentraciones reguladas por la f_{H_2} y f_{O_2} . Así el diagrama experimental de EUGSTER y SKIPPEN (1967), calculado para 2 Kb de presión, permite aproximarse más a la composición de la fase gaseosa, en equilibrio con el H₂O y grafito, cuando la f_{H_2} y f_{O_2} están controladas por el tampón Q + Fa + Mg. De acuerdo con ello, la fase fluida existente en el medio habría estado constituida esencialmente por H₂ y CH₄, por lo que la materia grafitosa no debió contribuir de manera importante en la formación de CO₂.

Además, la ausencia casi total de hematites en la roca y la presencia de materia grafitosa parecen corroborar que la f_{O_2} fue baja, ya que la requerida para estabilizar el Fe₂O₃ hubiese sido suficiente para oxidar totalmente el grafito (FYFE et al. 1978). Igualmente, la presencia sistemática de abundante piritita confirmaría dicha hipótesis.

Por lo que se refiere al CO₂, conviene resaltar además lo siguiente:

1º La P_{CO_2} en el fluido tuvo que ser baja, dada la naturaleza de la fase inorgánica de las pizarras del C.E.G. En este sentido no se descarta la posibilidad de que los carbonatos existentes en dichas pizarras procedan del escaso CO₂ derivado de la grafitización de la materia orgánica.

2º La ausencia de pirrotina en las pizarras parece indicar que la reacción $3S_2Fe + Fe_3O_4 + 2C \rightarrow 6SFe + 2CO_2$ no tuvo lugar (FYFE et al. 1978).

Este razonamiento, realizado para el proceso metamórfico, podría extrapolarse a la fase diagenética, ya que, durante ella, la pirita fue también estable. En este sentido, JUNGTEN y KARWELL (1966) demostraron que la transformación de un carbón con un 40% de volátiles a otro con un 20%, deja libre igual cantidad de CH_4 y CO_2 , mientras que la transformación en antracita se realiza mediante liberación solamente de gran cantidad de CH_4 .

En consecuencia, las características fuertemente reductoras de la fase fluida originada durante la diagénesis y el metamorfismo no debieron facilitar la movilidad de los elementos metálicos liberados de la materia orgánica, por lo que estos precipitarían, inmediatamente, de acuerdo con su afinidad geoquímica. Es decir, el Zn, Co, Ni y Cu en la fase pirítica, y el U, en forma de U^{4+} , como óxido y/o silicato.

Por último, la evolución de la materia orgánica se puede considerar como un proceso continuado, desde la diagénesis al metamorfismo, durante el cual se produjo una disminución del contenido en C org. de la roca, por pérdida de CH_4 y algo de CO_2 , así como un aumento progresivo en el contenido en C y grado de grafitización de la materia orgánica. El primer hecho explicaría, sólo en cierta medida, la diferencia observada entre el contenido en C org. de las pizarras del C.E.G., diagenizadas y metamorfizadas, y el de las pizarras negras, afectadas solamente por el primer proceso. Por ello, no se puede asegurar que las primeras sean el resultado de la transformación metamórfica de pizarras negras, en el sentido estricto del término.

b) *Población Mineralización*. Las diferencias geoquímicas fundamentales que se observan entre las pizarras mineralizadas y las del estéril son:

1º Un aumento en el contenido en U_3O_8 .

2º Una reestructuración geoquímica de la mayor parte de los elementos analizados.

Mientras que la primera diferencia no necesita explicación, la segunda es más problemática, ya que la reestructuración geoquímica se origina sin cambios apreciables de los valores medios de los elementos analizados. No obstante, los contenidos medios y máximos del S, Y y Pb son los únicos que, aunque ligeramente, aumentan en paralelo con los del U y son, a su vez, los que tienen mayores coeficientes de asociación con él.

El aumento de S se realiza en forma de pirita y marcasita, minerales paragenéticos con los del U. Estos sulfuros pueden llevar asociado algo de Ni y Co como elementos traza, lo que, sin provocar cambios en el contenido medio de la roca, puede originar una separación neta entre el grupo de elementos que se aso-

cian preferentemente al S y el de los que se encuentran fundamentalmente con la materia orgánica (V y Zn).

El aporte de Pb y su asociación significativa con el U parecen indicar que, al menos una parte de aquel elemento, procede de la desintegración radiactiva del U.

El que el aporte de Y no incida de manera significativa en el valor medio de la población Mineralización se debe a que las muestras más ricas en este elemento son las que poseen mayores contenidos en U, siendo éstas, a su vez, minoritarias en la población. Por otra parte, la tendencia del Y a asociarse con el U, Co, Ni, Sr, Pb y S, hace pensar que parte del mismo se puede encontrar en la paragénesis uranífera. En este sentido, KOSTERIN (1959) sugiere que el Y y muchos de los lantánidos de los yacimientos hidrotermales de baja temperatura fueron transportados, en soluciones alcalinas, bajo la forma de complejos carbonatados. Es decir, de una forma similar a la que se transporta normalmente el U en medios hidrotermales semejantes.

c) *Población Intermedia*. La población intermedia, con características geoquímicas propias de la roca encajante y con leyes próximas a la de la mineralización, no puede interpretarse de otra manera que como la zona de solape entre ambas, dadas las características del desmuestre. Es decir, se trataría de una población integrada por las muestras de la población de la Roca Encajante más ricas en U (minoritarias) y las de más baja ley de la población Mineralización (mayoritarias).

En definitiva, los resultados obtenidos sugieren que el potencial uranífero de las rocas encajantes, representativas del tramo del C.E.G. donde se localizan las mineralizaciones de U, es suficientemente importante como para pensar que éstas se originaron a partir del U lábil de aquél. Además, en la población Mineralización, no se ha encontrado rasgo geoquímico suficientemente claro que permita establecer una relación directa entre las mineralizaciones y el batolito de Cabeza de Araya.

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecer a E.N.U.S.A. nos haya permitido publicar este trabajo. Así mismo, nuestro agradecimiento a los miembros del Departamento de Química Analítica del C.I.E.M.A.T. por el interés mostrado en la realización de los análisis químicos; y al Dr. E. Mingarro por su ayuda en el tratamiento estadístico de los datos.

REFERENCIAS

- ARRIBAS, A., MARTÍN-IZARD, A., y MONTES, 1983. Distribución geoquímica del uranio en los metasedimentos del C.E.G. al Oeste de la Provincia de Salamanca. *VII Congr. Intern. de Min. y Met. (Barcelona). Est. Geol.*, 41: 3-16.
- ARRIBAS, A. 1985. Origen, transporte y deposición del uranio en los yacimientos en pizarras de la provincia de Salamanca. *Est. Geol.*, 41; 3-16.
- BASHAM, I.R., VAIRINHO, M.N.V., y BOWLES, J.F.W. 1982a. Uranium-bearing accessory minerals in the Sao Pedro do Sul granite, Portugal. In *Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic. Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting. Lisbon.* 279-297.
- BATES, T.F., STRAHL, E.O., SHORT, N.M., SILVERMAN, E.N., y CAMILLI, E. 1954. Mineralogy and Petrography of the Chatanooga shale (abs). *Geol. Soc. Am. Bull.* 65; 1.230.
- DE LA ROCHE, H. 1968. Comportement géochimique différentiel de Na, K, Al dans les formations volcaniques et sédimentaires: une guide pour l'étude de formations métamorphique et plutonique. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 267, D; 39-42.
- DELIAN, F. 1983. *Polyelements in the lower cambrian black shales series in southern China*. IN: The significance of trace elements in solving petrogenetic problems. 447-474, Ed. S.S. Augustithis. Theophrastus Publications S.A. Athens (Grece).
- EUGSTER, H.P., y SKIPPEN, G.B. 1967. *Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria*. IN: Research in Geochemistry. Vol. 2 (Editor P.H. Abelson), 450-492. John Wiley and Sons. New York.
- FYFE, W.S., PRICE, N.J., y THOMPSON, A.B. 1978. *Fluids in the earth's crust. Their significance in metamorphic, tectonic and chemical transport process*. Developments in Geochemistry. Elsevier scientific publishing company. Amsterdam, Oxford, New York. 383 pp.
- GREEN, J. 1959. Geochemical table of the elements for 1959. *Geol. Soc. Am. Bull.* 70 (9); 1.127-1.183.
- HEINRICH, E.W. 1958. *Mineralogy and geology of radioactive raw materials*. McGraw-Hill Company. Inc. New York, 654 pp.
- HOEFS, J., y FREY, M. 1976. The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40; 945-951.
- JUNTGEN, H., y KARWEIL, J. 1966. IN HOEFS y FREY (1976).
- KHOL, A. 1954. IN HEINRICH (1958).
- KOSTERIN, A.W. 1959. The possible modes of transport of Rare Earths by hydrothermal solutions. *Geochemistry*, 4; 381-387.
- KRAUSKOPF, K.B. 1955. Sedimentary deposits of rare elements. *Econ. Geol.* 50 th ANNIV. Vol. 411-463.
- KRUMBEIN, W.C., y GRAYBILL, F.A. 1965. *An introduction to statistical models in geology*. MacGraw Hill Book Comp. New York, 475 pp.

- LE MAITRE, R.W. 1982. *Numerical Petrology. Statistical Interpretation of Geochemical Data*. Developments in Petrology. Elsevier, 281 pp.
- MARTÍN-IZARD, A. 1985. *El origen de los yacimientos de uranio en las pizarras del Complejo Esquisto-Grauváquico*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca, 365 pp.
- OSTROM, M.E., HOPKINS, M.E., WHITE, W.A., y McVICKER, L.D. 1955. Uranium in Illinois black shales. *Illinois State Geol. Survey Circ.* 203.
- PAGEL, M. 1981. *Facteurs de distribution et de concentration de l'uranium et du thorium dans quelques granites de la chaîne hercynienne d'Europe*. Thèse I.N.L.P. Nancy, 566 pp.
- PAGEL, M. 1982a. Successions paragénétiques et teneurs en uranium des minéraux accessoires dans les roches granitiques: guides pour la recherche de granites favorables a la présence de gisements d'uranium. *C.R. Symposium «Méthodes de prospection de l'uranium» A.E.N./A.I.E.A. Paris.* 445-456.
- PÉREZ DEL VILLAR, L. 1988. *El uranio en el batolito de Cabeza de Araya y en el C.E.G. del borde septentrional (Prov. de Cáceres): Prospección, Geoquímica, Mineralogía y Metalogenia*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca, 470 pp.
- PETTIJOHN, F.J. 1975. *Sedimentary rocks*, 3ª ed. Ed. Harper an Row. New York, 628 pp.
- SAINT-ANDRE, B. 1986. *Rapport confidentiel de fin de contrat sur les datations U-Pb sur minéralisations uranifères en provenance du secteur de la mine de Fe. Province de Salamanca, Espagne*. IAEA Technical Committee Meeting. Uranium Deposits in Magmatic and Metamorphic Rocks. University of Salamanca, 30 pp.
- SINCLAIR, A.J. 1974. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Geochem. Explor.* 3; 129-149.
- SWANSON, V.E. 1956. Uranium in marine black shales of the United States. *Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. Proc.* 6; 430-434.
- TUREKIAN, K.K., y WEDEPOHL, K.A. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.* 72; 175-192.
- VINE, J.D., y TOURTELOT, E.B. 1970. Geochemistry of the black shale deposits. A summary report. *Econ. Geol.* 65; 253-272.
- WINKLER, H.G.F. 1976. *Petrogenesis of metamorphic rocks*. Springer-Verlag. Heidelberg, 334 pp.
- ZUBOVIC, P. STADNICHENKO, T., y SHEFFEY, N.B. 1961. Chemical basis of minor element associations in coal and other carbonaceous sediments. U.S.G.S. Proff. Paper 424 D, 345.

Recibido el 25-Septiembre-1989

Aceptado el 12-Febrero-1990