STVDIA GEOLOGICA VIII

ACTA SALMANTICENSIA IVSSV SENATVS VNIVERSITATIS EDITA CIENCIAS 51

STVDIA GEOLOGICA

VIII



UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

1974

SECRETARIADO DE PUBLICACIONES E INTERCAMBIO CIENTIFICO DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA

Depósito Legal: S. 355 - 1970

Printed in Spain

GRAFICESA.-Ronda de Sancti-Spíritus, 9.-Salamanca, 1974

CARACTERISTICAS PETROGRAFICAS Y QUIMICAS DE LOS GRANITOS ROSA AL N Y NE DE BEJAR (SALAMANCA): ASPECTOS PETROGENETICOS

J. M. UGIDOS*

RESUMEN.—Se consideran diversos aspectos de los granitos rosa asociados a los granitos calcoalcalinos de Béjar, llegándose a la conclusión de que son debidos a un proceso metasomático de carácter endogenético facilitado probablemente por líneas de fractura.

SUMMARY.—Several aspects of pink-granites related with Béjar calcoalcaline granites are considered concluding that they are caused by a endogenous metasomatic process probably favoured by fracture lines.

INTRODUCCION

Los granitos rosa constituyen un interesante grupo de rocas asociadas exclusivamente a los granitos calcoalcalinos de Béjar y áreas adyacentes (v. esquema geológico; UGIDOS, 1974). Su disposición es frecuentemente vertical y de dirección NE-SO, si bien no siempre ocurre así ya que en ocasiones se encuentran dispuestos en otras direcciones y en forma subhorizontal.

La denominación de "granitos rosa" obedece a la coloración de estas rocas, tratándose en realidad de cuarzosienitas y sienitas de feldespato alcalino según las normas de clasificación recomendadas por la IUGS (1973). Anteriormente ya habían sido señalados estos tipos de rocas con las mismas denominaciones (SAN MIGUEL DE LA CÁMARA y DE PEDRO HERRERA, 1960; GARCÍA DE FIGUEROLA, 1960) en áreas al este y noreste de las aquí consideradas, siendo todos ellos muy similares en lo que respecta a sus relaciones de campo y aspectos macro y microscópicos. La interpretación petrogenética propuesta coincide con la establecida por los citados autores, en el sentido de que estos granitos se consideran originados a causa de esfuerzos tectónicos y el color rosa como debido a movilizaciones de cationes férricos. Esta interpretación se amplía con datos químicos que permiten deducir la existencia de un metasomatismo alcalino.

^{*} Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Salamanca.

Características macro y microscópicas

El grado de dependencia respecto a los granitos calcoalcalinos viene indicado también por la relación textural que existe entre ambos. Así, los granitos rosa tienen la misma facies (según tamaño de grano, presencia o ausencia de megacristales, etc.) que el granito en el que se presentan. Por otra parte es poco frecuente el tránsito brusco entre ambos y el paso de la tonalidad más o menos leucocrática de los granitos calcoalcalinos a la coloración rosada-rojiza tiene lugar de un modo gradual siendo posible encontrar todas las gamas intermedias.

Las dimensiones de los afloramientos no suelen sobrepasar los 200-300 metros en los casos extremos y la anchura máxima oscila entre 3-4 metros, siendo también frecuentes manchas aisladas de 4-5 metros de longitud.

En ocasiones es posible en los márgenes de estos granitos la observación de venas o pequeños filones de cuarzo y clorita.

El estudio microscópico revela las siguientes características mineralógicas fundamentales que establecen una diferencia con los granitos calcoalcalinos:

- Clorita: muy abundante, está generalmente representada por pennina procedente de la alteración de la biotita, de la que conserva a veces su hábito e inclusiones. Asociada a la clorita es relativamente frecuente la presencia de minerales opacos y esfena. Otro tipo de clorita menos frecuente es la vermiculita (Fig. 1).



FIG. 1 Vermiculita en los granitos rosa. L.N. \times 140

CARACTERISTICAS PETROGRAFICAS Y QUIMICAS DE LOS GRANITOS...

La biotita puede llegar a faltar por completo en la mayor parte de los casos.

— Plagioclasas: en general deformadas (Fig. 2) suelen presentar maclas cuyos individuos son muy variables en su dimensión longitudinal hasta hacerse prácticamente inapreciables. Han sido atribuidas por VERNON (1965) como debidas a efectos mecánicos.



FIG. 2 Plagioclasa deformada. En el borde superior derecho prismas de zoisita. N.C. × 40

Las plagioclasas son muy ácidas respecto a las que presenta el granito calcoalcalino y su contenido en anortita oscila entre 4-6 % de An. Generalmente macladas según la ley de la albita, no presentan zonación y al igual que el feldespato potásico tienen una tonalidad rosada que microscópicamente parece debida a un gran número de inclusiones.

- Feldespato potásico: de características semejantes a las consideradas en trabajos anteriores (UGIDOS, 1974 b) incluye sinneusis de plagioclasas, cuarzo, clorita, cordierita, etc.

— Cuarzo: el aspecto más interesante de este mineral es que su proporción es muy variable de unos afloramientos a otros, pudiendo llegar a ser inferior al 8-10 % de la roca total.

— Zoisita-Clinozoisita: incolora en lámina delgada puede presentar en ocasiones un ligero pleocroísmo amarillento-verdoso. En general se presenta

según ejemplares de hábito euhedral prismático de desarrollo variable y otras veces en granos irregulares que forman un conjunto de aspecto noduloso de hasta 1 ctm.

El resto de las características mineralógicas no ofrece apenas variación respecto a las de los granitos calcoalcalinos ya estudiados.

Aspectos petrogenéticos

La problemática de estos tipos de granitos rosa ha sido considerada en numerosas ocasiones y equivalen, al menos mineralógicamente, a los "epidote bearing late-kinematic granites" de MARMO, el cual en sus trabajos de 1967 y 1971, señala la importancia de un autometasomatismo hidrotermal potásico (autohydrothermal potassium metasomatism) para explicar la formación de los granitos rosa y especialmente la aparición de la zoisita.

Este mecanismo no es totalmente aplicable a los granitos de este estudio, ya que como revelan los datos químicos (Tabla I) no ha tenido lugar un incremento de potasio sino de sodio, respecto a los granitos calcoalcalinos (en los cuales la media de 18 análisis presenta un 3,09 % de Na₂O; UGIDOS, 1974 b), al mismo tiempo que hay un descenso importante de contenido en Fe₂O₃ y FeO (valores medio de 18 análisis en los granitos calcoalcalinos: Fe₂O₃ = 1,65 % y FeO = 2,45 %; Ibid.).

TABLA I

ANALISIS DE LOS GRANITOS ROSA¹

		N U M	ERO	
	S-15	R-2	R-3	S-5
SiO ₂	67,89	67,00	68,50	66,22
Al_2O_3	14,05	14,07	13,09	13,48
Fe_2O_3	1,00	1,39	1,32	1,44
FeO	1,63	1,82	1.68	1,43
CaO	1,70	1,36	1.61	2,87
MgO	1,57	1,92	1,47	1,24
Na ₂ O	5,36	5,57	5,42	5,91
K ₂ O	5,15	4,71	5.09	5,82
TiO ₂	0,26	0,29	0,31	0,44
MnO	0,05	0,06	0,06	0,05
P_2O_5	0,31	0,41	0,37	0,23
P.F	1.01	1,36	1,21	1,03
Total	99,98	99,96	100,13	100,16

¹ Análisis realizados por F. BEA, en el Departamento de Petrología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias. Salamanca.

Entonces el tipo de reacción que ha tenido lugar como consecuencia del aporte sódico ha debido ser semejante a la propuesta por ORVILLE (1962), según la cual bajo condiciones hidrotermales la anortita de las plagioclasas se transforma en albita:

 $CaAl_{2}SiO_{2}O_{8} + Na^{+} + Si^{+4} \rightarrow NaAlSi_{3}O_{8} + Ca^{+2}$

La formación de albita tiene como consecuencia la producción de un exceso de Al^{+3} que junto con el Ca^{+2} y un exceso de sílice en la disolución condicionan el desarrollo de zoisita (TURNER y VERHOOGEN, 1963).

Otro problema importante en la génesis de estos granitos es el color rosado de los feldespatos, que ha sido objeto del estudio de diversos investigadores siendo diferentes las soluciones aportadas.

ERNST (1960), NEUMAN Y CHRISTIE (1962) han propuesto que en los feldespatos inicialmente cristalizados a alta temperatura el Fe⁺³ ocupa el lugar del Al⁺³ en la red cristalográfica, siendo sustituido en estadios tardíos del enfriamiento por Al⁺³ con subsecuente formación de hematites, responsable de tono rosado. En la misma opinión coinciden CERNY y MACEK (1971), a partir de datos químicos de feldespatos rosados y "normales".

Contrariamente a estos resultados, BOONE (1969) en su estudio de los granitos de la Península de Gaspé (Canadá) muestra que la importancia cuantitativa de la hematites producida según el proceso antes considerado es mínima y la causa principal de precipitación de hematites en los feldespatos es debida a que en su hidrolisis tiende a descender la actividad de H⁺ de la solución en contacto con los mismos, los cuales han actuado a modo de focos de concentración de H⁺. El incremento de pH es, así, responsable de la precipitación de la hematites en los feldespatos.

En los casos que aquí se consideran no se dispone de datos acerca de los feldespatos y sus inclusiones por lo que se acepta, al menos provisionalmente, la solución de BOONE dado que parece más adecuada al contexto petrogenético de los granitos rosa.

La variación de FeO y Fe_2O_3 es con toda probabilidad debida a la migración de Fe⁺ en soluciones de bajo valor de pH y responsable de la formación de venas cloríticas frecuentes en los granitos calcoalcalinos y también los bordes de los granitos rosa, donde a veces se encuentran asociadas a filoncillos de cuarzo.

Como consecuencia de todo lo expuesto puede concluirse que este tipo de granitos es el resultado de un proceso secundario, endogenético, debido a una migración local de disoluciones hidrotermales enriquecidas en sodio que ha tenido lugar en el propio granito calcoalcalino. La concentración de las disoluciones debió de producirse en fracturas desarrolladas en momentos en los que la roca estaba en vías de consolidación.

La deformación de las plagioclasas y biotita (clorita) son datos que favorecen la idea de una causa inicial debida a esfuerzos tectónicos, los cuales determinaron la deformación, probablemente protoclástica, de los citados minerales. Fluidos sobrecalentados han debido de ser los causantes del metasomatismo sódico, ya que según muestra ORVILLE (1962) el sodio migra preferentemente a medios de mayor grado térmico.

BIBLIOGRAFIA

- BOONE, G. M. (1969): Origin of clouded red feldspars: petrologic contrasts in a granitic porphyri intrusion. Am. J. Sc., 267, 633-668.
- CERNY, P. y MACEK, J. (1972): Coloured potassium feldspars. Canad. Miner., 2 (3), 679-689.
- ERNST, W. G. (1960): Dyabase-granophyre relations in the Endion sill, Duluth, Minnesota. J. Petr., 1, 286-303.
- GARCÍA DE FIGUEROLA, L. C. (1960): Los granitos del centro-oeste de España. XXI Int. Geol. Cong. Copenhague, Part. 14, 131-137.
- IUGS SUBCOMMISION OF THE SYSTEMATICS OF IGNEOUS ROCKS (1973): Classification and Nomenclature of Plutonic Rocks. Recommendations. Neues Jahrb. f. Miner. Mon., 4, 149-164.
- MARMO, V. (1967): On granites: a revised study. Bull. Com. Geol. Finl., 227.
- (1971): Granite petrology and the granite problem. Dev. in Petrology, 2; Amsterdan, Elsevier Publ. Co.
- NEUMANN, H. y CHRISTIE, O. H. J. (1962): Observations on plagioclase aventurines from southern Norway. Norks. Geol. Tidssk., 2, 389-393.
- ORVILLE, P. M. (1962): Alkali metasomatism and feldspars. Norks. Geol. Tidssk. Feldspar volume, 283-316.
- SAN MIGUEL DE LA CÁMARA, M. (1960): Explicación de la hoja n.º 532, Las Navas del Marqués (Avila, Segovia, Madrid). Inst. Geol. y Min. de España. Madrid.
- TURNER, F. J. y VERHOOGEN, J. (1963): Petrología Ignea y Metamórfica. Traducción de la 2.ª edición norteamericana por J. M. Fúster y P. Martínez Strong. Barcelona, Ed. Omega, S. A.
- UGIDOS, J. M. (1974): Granitos de dos micas y moscovíticos en la región de Barco de Avila-Plasencia y áreas adyacentes. (Avila-Cáceres). Stvdia Geológica, 7, 63-86.
- (1974b): Los granitos biotíticos ± cordierita de Béjar y áreas adyacentes. Bol. Geol. y Min. de Esp., 85 (2), 66-74.
- VERNON, R. H. (1965): Plagioclase twins in some mafic gneisses from Broken Hill. Miner. Mag., 35.

the second s

(Recibido el 15 - I - 74)

STVDIA GEOLOGICA, VIII, 1974 (13-26).

GEOQUIMICA DE LOS PROCESOS POSTMAGMATICOS DE GRANITOS Y SU RELACION CON LAS MINERALIZACIONES ASOCIADAS DEL GRUPO Sn - W - Mo

JULIO SAAVEDRA*

RESUMEN.—Se ha realizado una revisión de los principales factores geoquímicos que afectan a los yacimientos relacionados con el plutonismo ácido, sobre todo en los aspectos de distribución y transporte de los elementos Sn, W y Mo, y alteración postmagmática de las rocas graníticas.

SUMMARY.—A review of the main geochemical factors related to mineral deposits associated to acid plutonism has been accomplished, specially on the distribution and transport of the elements Sn, W and Mo, and also on the post magmatic alteration of granitic rocks.

INTRODUCCION

El problema de averiguar el potencial metalogénico de un granito ha sido intentado muchas veces desde diversos puntos de vista, tales como el petrológico, estructural y geoquímico. Particularmente, la estrecha asociación entre estas rocas y los yacimientos minerales del tipo Sn, W-Mo, es un hecho reconocido en todo el mundo desde hace mucho tiempo. Pero aún se desconocen los detalles de esta vinculación, la forma de transporte de dichos metales, y otros muchos aspectos del problema. En efecto, las explicaciones propuestas para unos yacimientos no son válidas en otros, ya que el fenómeno es muy complejo.

La primera dificultad para la generalización estriba, sin duda, en que bajo el término "granito" se engloban rocas originadas por muy diversos procesos geológicos, en condiciones termodinámicas variables, que dan lugar a una distribución peculiar de los elementos citados. Es decir, no se pueden encontrar explicaciones satisfactorias sin admitir que actúan muchas variables.

Una revisión de la bibliografía reciente demuestra que las teorías sobre el depósito de los minerales correspondientes al grupo Sn-W-Mo se agrupan

^{*} Sección de Mineralogía del Centro de Edafología y Biología Aplicada del C.S.I.C., Salamanca, y Departamento de Mineralogía, Universidad de Salamanca.

fundamentalmente alrededor de dos ideas básicas: génesis por procesos magmáticos y génesis por procesos postmagmáticos. HESP y RIGBY (1972) señalan que hay muchos argumentos que favorecen a la segunda de estas hipótesis, dentro de la cual se pueden discutir dos posibilidades: que los granitos sean simplemente el soporte a través del cual circulan las sustancias portadoras de la mineralización —origen profundo— como sostienen algunos autores europeos (STEMPROK, 1963 b), o que ésta provenga de la extracción de los elementos aludidos y contenidos en el propio granito.

La capacidad metalogénica de un granito es el resultado favorable de muchos factores. Modernamente se resalta la diversidad de éstos (DRUZHININ, 1968; FLINTER, 1971; KHETAGUROV y cols., 1970; LYAKHOVICH, 1969; PA-TAP'YEV y cols., 1967). En cualquier caso, la importancia de los fenómenos postmagmáticos en la repartición de aquellos elementos es indudable. Por ello, en este trabajo se pretende poner de relieve determinados aspectos de la relación entre dichos fenómenos, la naturaleza del granito, y la mineralización.

FACTORES QUE AFECTAN A LA DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS TRAZAS EN LAS ROCAS GRANITICAS

Desde el punto de vista metalogénico, sigue teniendo gran interés la clasificación de los granitos debida a RAGUIN (1957), clásica por otra parte, que da una primera idea del contenido en elementos trazas y las mineralizaciones asociadas. Según ella, los granitos anatécticos son, en su mayoría, estériles, y provienen de la transformación de rocas preexistentes sin pasar por un verdadero estadio magmático. Los granitos circunscritos, de bordes bien definidos, derivan por el contrario de masas ígneas fundidas, por lo que, al enfriarse éstas, los elementos menores o en trazas se distribuyen de acuerdo con sus tendencias geoquímicas.

El principal problema que se plantea al intentar explicar la repartición de dichos elementos es que su retención en las redes cristalinas de los minerales es muy débil, no comparable en absoluto a la de los elementos mayores. Por tanto, las reglas de sustitución de GOLDSCHMIDT (1937), se han mostrado ineficaces en muchas ocasiones. Otros criterios, tales como los basados en las electronegatividades (RINGWOOD, 1956) o la relación entre los potenciales de ionización (AHRENS, 1952), se pueden aplicar en ciertos casos y con determinados elementos con mejores o peores resultados, pero nunca con un criterio general. GoÑI (1966) ha demostrado que una parte importante de los elementos en trazas no ocupa posiciones fijas dentro de la red cristalina de los minerales. Por todo ello, es evidente que una clasificación racional de los elementos en trazas debe tener en cuenta implícitamente los principios teóricos que rigen su repartición.

La clasificación de TAUSON (1965), aunque no sea la ideal, es interesante a este respecto. Se consideran en ella los siguientes grupos: elementos dispersos, fuertemente litófilos, que reemplazan isomórficamente a elementos mayores de los silicatos (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba, Se, Ga y Ge); elementos accesorios, que entran a formar parte de los minerales accesorios (Tierras Raras, Y, Zr, Hf y Th); y elementos integrantes de óxidos y sulfuros, que pueden dar lugar a pequeñas concentraciones microscópicas, o aparecer adsorbidos en posición diadócica en otros minerales (Pb, Zn, Mo, Hg, Cd, Ag, In, Sn y W).

RANCHIN (1970) propone otra clasificación con la misma idea básica. Divide los elementos trazas en dos grupos: elementos que sustituyen fácilmente a otros de los principales minerales silicatados (Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Co, Ni, Cr, V y, en menor grado, Pb, Zn y Cu) y elementos cuyo comportamiento está regulado en general, por reglas distintas a las que rigen el reemplazamiento isomórfico, bien se trate de elementos sin posibilidad de sustitución diadócica en los silicatos principales (Tierras Raras, Zr y Th) o con alguna posibilidad, y que se separan como minerales independientes cuando su contenido es alto (Sn, W, Nb, Be y B).

Es evidente, pues, que la distribución de los elementos en traza es un fenómeno complejo para cuya explicación es necesario aceptar el concurso de muchos factores.

Desde el punto de vista geológico, la generalización más importante ha sido, sin duda, la propuesta por TAUSON (1967) para los granitos circunscritos, magmáticos. Este autor tiene en cuenta el tamaño de la intrusión, la profundidad de formación de magma granítico, y su composición, lo que pone en evidencia la existencia de dos tendencias geoquímicas para los elementos en trazas: una, la dispersión cristaloquímica, y otra, la concentración residual.

En los batolitos abisales —emplazados a profundidades de más de 8 km.—, los elementos aludidos se distribuyen con arreglo a sus propiedades cristaloquímicas, pues las condiciones son ideales: enfriamiento lento, influencia tectónica atenuada, y volúmenes de magma considerables. En estos granitos, la diferenciación es muy completa, y en los últimos diferenciados se acumulan elementos que forman compuestos estables con los elementos volátiles o de bajo punto de fusión. Otros elementos se distribuyen uniformemente en cualquiera de los diferenciados, pudiéndose medir el grado de diferenciación por la variación regular de la relación entre dos elementos trazas

químicamente semejantes pero concentrados de manera opuesta. Por ejemplo, Zn/Pb. Dentro de una fase, la dispersión es siempre pequeña.

En las intrusiones mesoabisales —de 4 a 6 km. de profundidad—, la influencia tectónica es mayor, y por ello la diferenciación es imperfecta. Aparece entonces un gran número de facies y la dispersión es ya importante.

Los granitos intrusivos hipoabisales se emplazan a poca profundidad —puede haber ya una gradación entre plutonismo y vulcanismo— y por ello muestran una débil diferenciación. Entonces, si el contenido en volátiles es pequeño, también lo es la dispersión; en caso contrario, los elementos con afinidad para los volátiles se concentran en la parte apical. En cualquier caso, la relación Zn/Pb varía muy poco, y aquélla entre el contenido en volátiles y la distribución espacial de los elementos menores y trazas adquiere ahora gran importancia (TAUSON, 1972).

Por otra parte, la naturaleza de la roca es de por sí un factor condicionante en la distribución de los elementos. Dentro de la serie granítica, STAVROV (1971) ha demostrado, con datos obtenidos en batolitos de todas las partes del mundo, que la evolución desde granodioritas a granitos leucocráticos se traduce, en los granitos magmáticos, por un incremento del contenido en Sn, Ta, W, Mo, etc., mientras que los valores K/Rb y Rb varían linealmente según una recta de pendiente negativa. Sin embargo, en los granitos anatécticos, incluso en los que han sufrido un desplazamiento parcial, ocurre justamente lo contrario. Es decir, que las mineralizaciones de Sn, W y Mo van asociadas a las del *primer tipo*, y dependen en parte del grado de diferenciación.

MECANISMO DE LAS ALTERACIONES POSTMAGMATICAS EN LOS GRANITOS

Los procesos postmagmáticos son una consecuencia natural de la intrusión de los granitos en la corteza superior, bajo condiciones diferentes a las de su formación. Los elementos volátiles, al enfriarse la masa granítica, tienden a separarse del volumen principal solidificado. Este proceso comienza ya entre los 500 y 600° C, pero la profundidad es normalmente lo bastante alta para que la presión sea supercrítica, dando lugar a una fase poco viscosa y susceptible de penetrar incluso en las fisuras más finas. La interacción entre la fase principal sólida y la fase fluida puede ser muy importante dada la gran superficie de contacto que puede haber entre ambas. Las correlaciones entre las observaciones efectuadas en muchos yacimientos asociados con rocas ígneas y los datos experimentales han permitido coordinar una serie de teorías que pueden explicar convincentemente los fenómenos naturales. Síntesis excelentes aparecen en varias publicaciones (BEUS, 1963; KORZHINSKII, 1963 y 1967; SHCHERBA, 1968), y por ello, aunque en este breve trabajo se dé sólo una explicación simplificada de dichos fenómenos, es preciso destacar que aquélla tiene una base matemática bien desarrollada y un sólido fundamento termodinámico, claramente expuestos, entre otros, por los autores que se acaban de mencionar.

Dada la evidencia experimental de la estabilidad de los complejos inorgánicos en la fase gaseosa a altas temperaturas, se puede admitir que las disoluciones acuosas en estado supercrítico contienen una gran cantidad de elementos al estado de complejos del tipo MXY, donde M = base fuerte, X = elemento anfótero o formador de complejos —p. ej., Si, Al, B—, e Y = anión. La disociación se efectúa según el esquema MXY \rightarrow M⁺ + (X Y)⁻.

En el magma granítico que cristaliza, los fluidos tienen un carácter inicial básico, lo que favorece la estabilidad de los complejos, y una fugacidad de oxígeno alta --medio oxidante--, de acuerdo con la reacción probable $4(OH^-) \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$. Al ascender los fluidos a través de la masa solidificada y disminuir la temperatura la estabilidad de los complejos decrece; la condensación -paso del estado supercrítico al hidrotermal, con aparición de disoluciones acuosas- aumenta la acidez, ya que los coeficientes de actividad de los ácidos son más altos en los líquidos que en los gases o en los fluidos supercríticos, por lo que la desestabilización de los complejos libera precisamente los componentes ácidos. De acuerdo con ello, al comienzo del proceso son las bases más fuertes. K y Rb, las que inician el conjunto de reacciones postmagmáticas, la primera de las cuales es la microclinización, a la que sigue la albitización por el carácter menos alcalino del Na; todo ello dentro de un cuadro de acidez creciente que alcanza su máximo en la transformación completa de los fluidos supercríticos en hidrotermales —etapa de greisenización—, lo que generalmente ocurre en las zonas de contacto. Es preciso insistir en que el término "albitización" no implica necesariamente un fuerte metasomatismo sódico, sino que puede ser solamente una consecuencia de la redistribución del Na contenido en los feldespatos, apareciendo entonces como albita fisural y otras formas de diversa índole (BARSUKOV y KLINTSOVA, 1969).

A partir de aquí, el incremento de acidez ocasionado por el descenso de temperatura no compensa ya el aporte de bases procedente de la reacción con las rocas preexistentes, y vuelve a aumentar el carácter alcalino. Hay,

pues, una complicada serie de cambios definida por una alternancia de máximos de acidez y alcalinidad que, en esquema, se podría establecer así:

> 1.^a microclinización (potasio) \downarrow Acidez creciente 1.^a albitización (sodio) \downarrow Desarrollo de topacio y mica \downarrow Greisen \downarrow 2.^a albitización \downarrow Acidez decreciente 2.^a microclinización

De esta manera, puede explicarse que la ola de acidez creciente afecte a un volumen considerable de roca. Primero, son las bases más fuertes —Rb, K, Na, Ca, etc.—, las que van siendo eliminadas progresivamente, pudiendo llegarse incluso a la eliminación del Al (silificación completa). La disminución subsecuente de acidez, tras alcanzarse un máximo, hace que los elementos básicos se vayan depositando sucesivamente. Entonces, los elementos más móviles —Ca, Ag, Pb, Zn, etc.— pueden ser transportados más lejos que otros menos móviles —W, Sn, Mo, Nb, Ta, Al, Ti, etc.—. De esta forma, se explica también la greisenización, que se produce exclusivamente alrededor de fracturas por ser estas zonas de debilidad, de brusco descenso de presión, y en donde hay por lo tanto una desestabilización de complejos, con un brusco y correspondiente incremento de acidez.

Desde el punto de vista mineralógico, el proceso postmagmático se inicia, como ya se ha dicho, con una microclinización y albitización sucesivas. En las áreas graníticas donde se producen estos fenómenos se pueden formar ya algunos yacimientos de Sn, Mo y otros elementos, pero son aún poco numerosos. Es en los procesos posteriores en donde se manifiesta más claramente esta relación. En la greisenización de los granitos, entre 300 y 500°C, los minerales de esta roca sufren los cambios que se indican a continuación:

Biotita \rightarrow clorita + magnetita \rightarrow moscovita + pirita Plagioclasa \rightarrow sericita \rightarrow moscovita + fluorita + albita Feldespato potásico \rightarrow albita + cuarzo + moscovita \rightarrow moscovita + cuarzo Cuarzo \rightarrow cuarzo de grano fino \rightarrow cuarzo de grano grueso Moscovita \rightarrow topacio + cuarzo \rightarrow cuarzo Ilmenita \rightarrow rutilo + pirita

El estudio de las inclusiones líquidas en los minerales demuestra también la importancia de los gases en los procesos póstumos. El greisen, en particular, se produce solamente cuando hay abundancia de volátiles en la solución, pero no si éstos elementos están enlazados con otros para formar complejos. Así, se han reconocido las siguientes formas complejas:

$(Th (CO_3)_2 (OH)_2 (H_2O)_2)^{2-}$	$(A1 F_2 (H_2O)_4)^+$	(Si F ₆) ²⁻
$(UO_2 (CO_3)_2 (H_2O)_2)^{2-}$	(Al F $(H_2O)_5)^{2+}$	Na Be F_3
$((H \ W_6 \ O_{21})^{5-} \ x \ H_2O)n$	(Sn (OH, F) ₆) ²⁻	Li Al F ₄
(Be F (OH) ₃) ³⁻	Na ₂ Be F (Cl) ₄	K Be F_3
(Be F $(H_2O)_3)^+$	(Si (OH) ₆) ²	$K_2 \ Be \ F_4$
K_2 (Be (CO ₃) ₂)	Na Al Cl ₄	
	Na Al F ₄	

A temperaturas inferiores a 300°C, el comportamiento teórico de los fluidos hidrotermales ha sido expuesto detalladamente, entre otros autores, por HELGESON (1970). La reacción de dichos fluidos con rocas esencialmente graníticas ---en ausencia de anortita---, a temperaturas de unos 200°C se manifiesta por una formación de cuarzo y montmorillonita a expensas de la destrucción de los feldespatos y la biotita, mientras que aumentan el pH y la concentración de pirita en la disolución. Posteriormente, precipita ya la pirita, mientras que continúa la destrucción de la biotita. Al avanzar el proceso, la concentración de calcopirita va aumentando hasta la saturación, precipitando entonces hasta sustituir completamente a la pirita. A continuación, es una biotita secundaria la que aparece en la fase sólida, mientras que la líquida se satura con bornita y el pH aumenta. La bornita llega a precipitar y sustituir a la calcopirita totalmente. Después precipitan microclina, biotita, cuarzo, montmorillonita y bornita, hasta la saturación de la disolución en calcosina, la cual va reemplazando a la bornita hasta su eliminación total. Finalmente precipitan microclina, biotita, cuarzo, montmorillonita y calcosina.

A temperaturas inferiores, por ejemplo, a 100° C, hay cambios importantes en el esquema indicado. Así, la montmorillonita no aparece en las primeras fases, pero sí el caolín y la moscovita; es después que se han formado estos minerales cuando hace su aparición aquel mineral. A temperaturas más elevadas, de unos 300°C, aparece magnetita, la cual sustituye a la pirita, y es sustituida nuevamente por pirita en presencia de altas concentraciones de un acomplejante por ejemplo, cloro. La esfalerita entra en juego sólo con débiles concentraciones de Cl o muy grandes de Cu, Zn S^{2–} o SO₄^{2–}.

La reacción de disoluciones hidrotermales con granodioritas es también diferente y presenta complicaciones. Se produce una montmorillonita esencialmente cálcica, calcita, y labradorita o andesina, como minerales nuevos,

19

siendo de gran importancia la aparición de calcita por su efecto regulador del pH. Aún en zonas de contacto caliza-granito, el Ca procede del mismo granito y no de la roca carbonatada, como resaltan diversos autores (BARA-BANOV, 1970).

La complejidad de los fenómenos postmagmáticos es, por lo tanto, bien evidente, contribuyendo a éstos en mayor o menor grado a los procesos de mineralización y a los cambios mineralógicos que tienen lugar en las rocas encajantes. Así, la microclinización y albitización primarias —metasomatismos potásico y sódico, respectivamente— implican una desestabilización de la biotita y la aparición de moscovita, tal y como se observa frecuentemente en muchos granitos hercinianos donde los elementos que contienen las biotitas pueden ser liberados y reprecipitados. Para más detalles, referirse a la bibliografía contenida en los trabajos de AKTANOV (1971); CHAROY (1971); LEUTWEIN (1965); RANCHIN (1970); RENARD (1971); SAAVEDRA y colaboradores (1973 a y b).

El incremento en K inhibe la entrada isomórfica del Sn en las biotitas, concentrándose en el resto del magma, tal y como ha sido demostrado por LEVASHEV y cols. (1971). A este respecto, es significativo que las moscovitas metasomáticas contienen W en inclusiones, así como óxidos de Fe y Ti, en mucha mayor cantidad que las biotitas (IL'IN y cols., 1972). Hecho que, junto con otros de análogo significado ha permitido establecer criterios para distinguir cuáles son los granitos susceptibles de contener mineralizaciones estanno-wolframíferas.

KARAYEVA (1968), basándose en más de 1.000 análisis, representa cada tipo de granito por medio de un diagrama constituido con los parámetros

B (=
$$-$$
 Ca
K (= Na + K - Ca) de tal forma, que ciertos valo-
K

res de estos parámetros pueden indicar la fertilidad o esterilidad de aquellos tipos graníticos; lo que, en último extremo, no es sino un reflejo de la alteración postmagmática. KALITA y cols. (1972) utilizan los parámetros (Na + K + Li) / (Ca + Mg + Fe + Mn + Ti) y Si/Al para determinar los tipos de mineralización en las pegmatitas.

Como mineral indicador de la alteración postmagmática, muy conveniente desde el punto de vista metalogénico, se ha utilizado frecuentemente la biotita. LEVASHEV y cols. (1972 a) encuentran que en los granitos estanníferos hay un predominio absoluto del Al hexaédrico sobre el tetraédrico en las biotitas. IVANOV (1970) precisa las ideas de MARAKUSHEV y TARARIN (1965) estableciendo que, si bien el incremento de la cantidad de Al en las biotitas implica un incremento de la acidez, el aumento de Fe supone un incremento de la temperatura. SYRITSO y cols. (1970) observan que las relaciones K/Rb, Al/Li, Mg/Li y Al/Fe aumentan en la biotita al crecer la acidez de las disoluciones postmagmáticas, mientras que en un medio de alcalinidad creciente ocurre lo contrario. KOVAL' y cols. (1972) concluyen que al ser traducido un incremento en la alcalinidad por un aumento de la fugacidad del oxígeno, hay una desestabilización de los minerales ferrosos, y la biotita férrica pasa a magnésica.

Es muy ilustrativa la distribución mineralógica del W en rocas graníticas en función de la acidez o alcalinidad. Así, LEVASHEV y cols. (1972 b) han demostrado que este elemento entra fácilmente a formar parte de los silicatos alumínicos de los granitos esencialmente sódicos, pero no cuando hay minerales potásicos. En general, este elemento no se acumula en los ortosilicatos —silicatos alumínicos de cadena corta— o en los óxidos, sino que lo hace sobre todo en los silicoaluminatos en cadenas y en láminas. El W en el cuarzo o el feldespato potásico está presente en muy ba as cantidades, bien sea por contaminación o por absorción, mientras que se concentra en las plagioclasas en razón directa a su contenido en anortita. En las biotitas es generalmente escaso, habiendo enriquecimiento únicamente cuando el sistema tiene ya W en exceso, por ejemplo, biotitas ricas en Al, ya que en ellas hay una correlación positiva entre el W y el Alvi, y negativa entre el Al^{IV} y el Ti y K. Todo lo cual demuestra una vez más, la gran importancia de la actividad del K, esto es, la alcalinidad.

TRANSPORTE DE LOS ELEMENTOS Sn, W, Mo

Una de las propiedades químicas más generales que caracteriza a los compuestos de estos elmentos es la facilidad de formar complejos de carácter apolar típico y bajo punto de volatilización. Por ello, dada la frecuente presencia en los yacimientos de dichos metales de minerales halogenados, ha resultado siempre muy atractivo suponer que el transporte de aquellos se ha efectuado bajo formas volátiles, tal y como ha resaltado STEMPROK (1963 b). Sin embargo, el fenómeno no es tan sencillo, y los trabajos de BARNES (1963); SAINSBURY y HAMILTON (1968); HOLLAND (1972), y HESP y RIGBY (1972) contienen interesantes revisiones de aquella hipótesis y datos experimentales de gran importancia para su interpretación.

Las clásicas ideas de enriquecimiento de los fluidos magmáticos en complejos halogenados con Sn, W, etc., y posterior reacción hidrolítica en las partes apicales de las intrusiones graníticas, con liberación de los minerales correspondientes, han demostrado ser inaplicables en general, bien por la existencia de yacimientos generados en ausencia de halógenos (AHLFELD,

1936), bien por la imposibilidad termodinámica de transporte (IVANOVA, 1966).

Desde el punto de vista químico, una propiedad característica de estos elementos es su carácter aniónico, por lo que forman molibdatos, wolframatos y estannatos estables. La génesis de yacimientos a partir de soluciones enriquecidas en estos elementos ha sido demostrada teóricamente por KURIL' CHIKOVA y BARSUKOV (1970).

BARSUKOV (1967) indica que las disoluciones alcalinas postmagmáticas son susceptibles de extraer el Sn de los minerales graníticos en forma de oxifluorocomplejos, de forma que al crecer la acidez, el Sn precipita. Hay, además un apoyo experimental para estas ideas, las cuales han sido comprobadas en diversos yacimientos (SMIRNOV, 1968).

HESP y RIGBY (1972) concluyen que el principal agente de transporte del Sn en los procesos postmagmáticos es el Cl⁻ —mejor aún que el F⁻—, mientras que dicho transporte al estado de estannato es sólo posible a muy baja temperatura. HOLLAND (1972) establece experimentalmente que el Zn, Mn y Pb se acumulan en la fase hidrotermal —es decir, en disoluciones acuosas en equilibrio con fundidos graníticos— proporcionalmente a la concentración de Cl.

Portador	Disolución ácida pH < 6	Disolución neutra pH 6-8	Disolución alcalina pH > 8
Complejos oxige- nados (SbO ⁺ , WO4 ²⁻ , etc.)	Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zr	As, Ba, Ca, Mg, Mo, Sb, Se, Sr, V, W	Al, As, Ba, Ca, Cr, Mo, Nb, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr
Iso y heteropoli- complejos	As, Mo, Nb, Sb, Sn, Ta, Te, V, W		
Complejos haloge- nados y oxihaloge- nados (FeCl ₄ ⁻ , VOF ₄ ²⁻ , etc.)	Ag, Au, Be, Bi, Cd, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, In, La, Mo, Nb, Pb, Pt, Re, Sb, Sn, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, Zn, Zr	CaCO ₃ , CaSO ₄ , CuS, PbS, SrSO ₄ , ZnS	
Complejos anióni- cos (SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO_3^{2-})	Cr, La, Th, Ti, Tb, U, V, Zr	Ag, Be, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Sb, Th, Ti, U, V, Zr	Ag, Be, Cu, La, Th, U

GUNDLACH (1963) cita varios tipos de complejos existentes para diferentes estados de acidez:

GEOQUIMICA DE	LOS	PROCESOS	POSTMAGMATICOS	DE	GRANITOS	
---------------	-----	----------	----------------	----	----------	--

Portador	Disolución ácida pH < 6	Disolución neutra pH 6-8	Disolución alcalina pH > 8
Bicarbonatos		Ba, Ca, Co, Fe, Mg. Mn, Sr	
Complejos sulfu- rados e hidrogeno- sulfurados	Ag, Ca, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn	Ag, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn	Ag, As, Au, Bi, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Mo, Ni, (Pb), Pt, Re, Sb, Se, Sn, Te, Tl, W, Zn
Complejos del ión $S_2O_3^{2-}$ y politióni- cos		Ag, Au, Cu, Hg, In, Pb, Zn	Ag, Au, Cu, Hg, In, Pb, Zn
Coloides	Au, Fe (O-sol.) Ni (S-sol.) Sn (O-sol.)	Au, Fe (O-sol.) Ni (S-sol.) Sn (O-sol.)	Au, Fe (O-sol.) Ni (S-sol.), SiO ₂

BIBLIOGRAFIA

AHLFELD, F. (1936): The Bolivian tin belt. Econ. Geol., 31, 48-72.

- AHRENS, L. H. (1952): The use of ionisation potentials. Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155-169.
- AKTANOV, M. T. (1971): Behavior of tin in postmagmatic alteration of granitoids of Southern Tien Shan (Southern Kirghiziya). Geochem. Int., 8, 367-370.

BARABANOV, V. F. (1970): Geochemistry of tungsten. Internat. Geology Rev., 13, 332-344.

- BARNES, H. L. (1963): Environmental limitations to mechanismis of ore transport. Symposium on Problems of post-magmatic ore deposition, Prague.
- BARSUKOV, V. L. (1967): Source of the ore substance of tin deposits. Trans. Inst. Min. Met., 76 B, 220.
- BARSUKOV, V. L. and KLINTSOVA, A. P. (1969): Experimental modeling of postmagmatic alteration of granites. Geochem. Int., 2, 310-315.
- BEUS, A. A. (1963): On the evolution of the chemical composition of high-temperature postmagmatic solutions. Symposium on Problems of post-magmatic ore deposition, Prague.

CHAROY, B. (1971): Différentiations pétrographiques et géochimiques dans les granites à deux micas du massif de Questembert (Morbihan). Sciences de la Terre, 16, 5-44.

23

- DRUZHININ, A. V. (1968): Structural factors governing distribution of tungsten and molybdenum ore in Eastern Transbaykal. Internat. Geology Rev., 11, 1226-1238.
- FLINTER, B. H. (1971): Tin in acid granitoids: the search for a geochemical scheme of mineral exploration. CIM Sp., Vol. 11, "Geochemical Exploration", 3-10.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1937): The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. Journ. Chem. Soc., 655.
- GOÑI, J. (1966): Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques. Mém. B.R.G.M., 45, 1-70.
- GUNDLACH, H. (1963): Chemische Aspekte des Transportes von Metallen in hydrothermalen Lösungen. Symposium on Problems of post-magmatic ore deposition, Prague.
- HELGESON, H. C. (1970): A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. Mineral. Soc. Amer., Spec. Pap., 3, 155-186.
- HESP, W. R. and RIGBY, D. (1972): The transport of tin in acid igneous rocks. Pacific Geology, 4, 135-152.
- HOLLAND, H. D. (1972): Granites, solutions and Base Metal Deposits. Econ. Geol., 67, 281-301.
- IL'IN, N. P. and IVANOVA, G. F. (1972): X-ray microanalysis of muscovites from zones with tungsten mineralization. Geochem. Int., 9, 186-193.
- IVANOV, V. S. (1970): Composition of biotite in granitoids, as influenced by temperature and chemical activity of potassium. Internat. Geology Rev., 13, 649-657.
- IVANOVA, G. F. (1966): Thermodinamic evaluation of the possibility of tungsten transport as halogen compounds. Geochem. Int., 3, 964-973.
- KALITA, A. P.; AYZDERDZIS, D. Ya.; MELENT'YEV, G. B.; FILIPPOVA, Yn. I. and BOL'SHAKOVA, T. N. (1972): Comparative petrochemical analysis of rare metal granite pegmatites. Geochem. Int., 9, 558-566.
- KARAYEVA, Z. G. (1968): Geochemistry of mineralized granitoids. Doklady Akad. Nauk SSSR, 179, 164-166.
- KHETAGUROV, G. V.:; REKHVIASHVILI, K. L. and SHCHEPETOVA, L. V. (1970): Zonal distribution de Pb, Zn, Cu, Ag, Co and Mo in the endogene aureoles and ores of some polymetallic deposits of the Northern Caucasus. Geochem. Int., 7, 764-774.
- KORZHINSKII, D. S. (1963): Hypothesis of the advancing wave of acidic components in postmagmatic solutions. Symposium on Problems of post-magmatic ore deposition, Prague.
- (1967): La théorie du zonage métasomatique. Trad. B.R.G.M., n.º 5073.
- KOVAL', P. V.; KUZ'MIN, M. I.; ANTIPIN, V. S.; ZAKHANOV, M. N.; ZNAMENSKIY, Ye. B.; GORMASHEVA, G. S. and YUCHENKO, S. A. (1972): Composition of biotite from granitoids in East Transbaykalia. Geochem. Int., 9, 656-668.
- KURIL'CHIKOVA, G. E. and BARSUKOV, V. L. (1970): Stability of hydroxystannate complexes and experimental crystallization of cassiterite under hydrothermal conditions. Geochem. Int., 7, 31-37.
- LEUTWEIN, F. (1965): Les caractéristiques géochimiques de l'évolution des gisements d'étain et de wolfram de l'Erzgebirge (Allemagne). Sci. Terre, 10, 35-70.

- LEVASHEV, G. B.; STRIZHKOVA, A. A. and GOLUBEVA, E. D. (1968): Geochemistry of tin in the granitoids of different tectonic zones of the Maritime Province. Geochem. Int., 6, 643-659.
- (1972a): Composition of biotite as a criterion for recognition of stanniferous granitoids and the factors responsible for tin mineralization. Doklady Akad. Nauk SSSR, 202, 207-210.
- LEVASHEV, G. B.; GOVOROV, I. N.; STRIZHKOVA, A. A. and GRECHISHCHEVA, A. P. (1972b): The regional geochemistry of tungsten in Primorye. Geochem. Int., 9, 279-296.
- LYAKHOVICH, V. V. (1969): Indications of ore-generating capacity of granitoids. Internat. Geol. Rev., 13, 1045-1053.
- MARAKUSHEV, A. A. and TARARIN, I. A. (1965): Mineralogical criteria of granitoid alkalinity. An SSSR Izvestiya.; ser. Geol. (en ruso).
- POTAP'YEV, V. V.; MALIKOVA, I. N.; GREBENNIKOV, A. M. and DOROSH, V. M. (1967): Geochemical Indications of tantalum mineralization in granitoids. Doklady Akad. Nauk SSSR, 173, 202-204.
- RAGUIN, E. (1957): Géologie du granite. Masson et Cie., Paris.
- RANCHIN, G. (1970): La géochimie de l'uranium et la différentiation granitique dans la province uranifère du Nord-Limousin. Tesis doctoral, Nancy, 383 pp.
- RENARD, J. P. (1971): Etude pétrographique et géochimique des granites du district uranifère de Vendée. Liaisons entre l'évolution minéralogique et le comportement de l'uranium. Conséquences pour la prospection. Tesis doctoral, Nancy, 189 pp.
- RINGWOOD, A. E. (1956): The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. Part I: The influence of electronegativity. Geochim. Cosmochim. Acta, 7, 189-202.
- SAAVEDRA, J.; LA ROCHE, H. de et LETERRIER, J. (1973a): Essai de typologie géochimique des granites à deux micas des Vosges moyennes. B.S.G.F., 15, 541-554.
- SAAVERA, J.; GARCÍA SÁNCHEZ, A.; BERZAS NEVADO, J. J.; HERRERO, J. y RODRÍGUEZ PÉREZ, S. (1973b): Caracterización geoquímica de los granitos de Montánchez (Cáceres) y extremo oriental del batolito de Los Pedroches (Córdoba). Bol. Inst. Geol. Min. España (en prensa).
- SAINSBURY, C. L. and HAMILTON, J. C. (1968): The geology of lode tin deposits. Tech. Conf. on Tin, London 1967, 1, 313-345 (Intnl. Tin Council).
- SHCHERBA, G. N. (1968): Greisens. Internat. Geology Rev., 12 (1), 114-150; (2), 239-255.
- SMIRNOV, V. I. (1968): The sources of ore-forming material. Econ. Geol., 63, 389.
- STAVROV, O. D. (1971): Ore content in granite and the geochemistry of rubidium. Geochem. Int., 8, 739-754.
- STEMPROK, M. (1963a): Distribution of Sn-W-Mo formation deposits around granites Symposium on Problems of post-magmatic ore deposition, Prague.
- (1963b): Genetic features of the deposits of tin, tungsten and molibdenum formation. Id.

- SYRITSO, L. F.; ZALASHKOVA, N. Ye.; ZORINA, M. L. and SOKOLOVA, Ye. P. (1970): Micas in metasomatically altered granites of the acid series. Intermal. Geology Rev., 13, 717-729.
- TAUSON, L. V. (1965): Factors in the distribution of trace elements during the crystallisation of magmas. Physics and Chemistry of Earth, 6, 215-249; Pergamon Press.
- (1967): Geochemical behavior of rare elements during crystallization and differentiation of granitic magmas. Geochem. Int., 4, 1067-1075.
- -- (1972): Crystallization of hypabyssal intrusions. Doklady Akad. Nauk SSSR, 204, 181-183.

(Recibido el 21 - I - 74)

METASOMATISMO Y GRANITIZACION EN EL COMPLEJO METAMORFICO DE BEJAR - BARCO DE AVILA - PLASENCIA. PETROGENESIS DE LOS GRANITOS DE TENDENCIA ALCALINA

J. M. Ugidos*

RESUMEN.—El área estudiada comprende rocas graníticas y metamórficas parcialmente descritas en anteriores publicaciones. En este trabajo se añaden nuevos datos petrográficos y químicos que muestran la existencia de un importante metasomatismo potásico responsable del desarrollo de los granitos de dos micas. La interpretación petrogenética se basa en el citado metasomatismo y en la variación de la presión de vapor de agua durante los estadios anatécticos. Las relaciones espacio-temporales entre los procesos anatécticos y la intrusión de granitos calcoalcalinos sugiere que estos granitos representan el foco térmico que causó el metamorfismo y por otra parte son la fuente de potasio en el proceso metasomático que condicionó la formación anatéctica de los granitos de dos micas.

SUMMARY.—Included in the studied area are granitic and metamorphic rocks partly described in previous papers. In the present work new petrographical and chemical data are adduced which show an important potassic metasomatism responsible for the two mica granites development. Petrogenetic interpretation is based on this metasomatism and on water vapor pressure variation during anatectic stages. Time and space relations between anatectic processes and calcoalcaline granite intrusion suggest that these granites were the thermal source which caused metamorphism and, on the other hand, the potassium source for the metasomatic process which conditionned anatectic formation of the two-mica granites.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior (UGIDOS, 1974 a) se han expuesto las condiciones bajo las que se han desarrollado los principales acontecimientos metamórficos de la región Béjar-Plasencia, concluyéndose que la formación de migmatitas y granodioritas cordieríticas había tenido lugar bajo presiones de H_2O inferiores a la presión total. Posteriormente (UGIDOS, 1974 c) se ha hecho referencia a la relación entre los granitos de dos micas con los niveles metamórfico-anatécticos de las mismas áreas.

^{*} Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Salamanca.

Se pretende establecer, ahora, el nexo de unión entre metamorfismo y formación de los granitos de tendencia alcalina, así como las causas que los han determinado.

La base de la interpretación petrogenética general está por una parte en el estudio de la petrografía resultante a consecuencia del metamorfismo y por otra en el estudio de procesos que han tenido lugar en conexión con el mismo, si bien ligeramente posteriores y que han conducido a la granitización de los primeros productos. El estudio petrográfico realizado se completa con la consideración de fenómenos que han determinado la inestabilidad de la mineralogía producida durante los primeros estadios del metamorfismo y con la aportación de datos químicos.

Se ha señalado (UGIDOS, 1974 a) que la asociación mineralógica más representativa del metamorfismo creciente está integrada por sillimanita-cordierita-biotita-feldespato potásico-cuarzo, formando parte de distintos tipos de migmatitas y de las granodioritas cordieríticas. Sin embargo, sólo en áreas muy concretas y de extensión restringida es posible observar esta asociación ya que es muy frecuente su transformación en asociaciones más hidratadas según los siguientes efectos:

— Sillimanita: transformada parcialmente en moscovita que se dispone en láminas anhedrales alrededor de restos del mineral originario.

— Feldespato potásico: pasa, en ocasiones, a la asociación moscovita + cuarzo que sustituye casi por completo al primero. El componente albítico del feldespato se individualiza como tal y se dispone conjuntamente con los otros productos de la transformación.

- Biotita: es el mineral menos afectado y su alteración, cuando tiene lugar, es a clorita con formación de esfena o rutilo.

- Plagioclasas: alteradas en mayor o menor grado a sericita.

— Cordierita: generalmente transformada en productos pinnitico-cloríticos que seudomorfizan al anterior mineral. En algunos casos y asociados a los productos de la alteración se encuentran también pequeños granos de andalucita.

La mineralogía resultante es, por lo tanto, mucho más hidratada que la original y en su formación han intervenido procesos de movilización potásica.

En el gráfico que se adjunta (Fig. 1) puede apreciarse la importancia de la variación de la $P_{H_{nO}}$ en la estabilidad del equilibrio:

Moscovita + Cuarzo \implies Feld. K + SiAl₂O₅ + H₂O aún en el caso de que no haya descenso en la temperatura. Se deduce, por tanto, que las aso-

ciaciones mineralógicas hidratadas que aquí se consideran pueden ser debidas no a un proceso de retrogresión (en el que está implicado un descenso de temperatura) sino simplemente a un fenómeno de hidratación que tiene lugar durante el metamorfismo, el cual puede continuar bajo las nuevas condiciones, más ricas en agua.



Una asociación mineralógica integrada en parte por feldespato potásico (FK) y un mineral alumínico (Si) obtenidos en condiciones señaladas por el punto A, para PH₂O menor de 3 Kb puede hacerse inestable por incremento de PH₂O, sin que necesariamente haya descenso en la temperatura, pasando a la asociación moscovita (M) y cuarzo (Q). Gráficas basadas en WYLLIE (1971) y TOURET (1971). Las gráficas de KERRICK (1972) para condiciones de PH₂O inferiores a P_t son diferentes a las de los autores citados pero los efectos de la variación son los mismos

Los tipos petrográficos resultantes, con una mineralogía más hidratada, no tienen una distribución regular y definida (ni siempre la transformación tiene lugar en todos los minerales con la misma intensidad) y se les incluye en el conjunto petrográfico denominado "granitos heterogéneos", dentro del cual y a escala de metros se encuentran pasos de rocas nebulítico-graníticas,

J. M. UGIDOS

en las que han tenido lugar los procesos citados, con rocas anatécticas en las que éstos no se han producido y se conserva la mineralogía inicial estable. Se presenta, así mismo, la transición gradual a granitos de dos micas en los que va desapareciendo el carácter nebulítico y tienen ya una textura homogénea y mineralogía estable con ocasionales palimpsestos de rocas metamórficas o de cordierita (pinnita) y sillimanita.

La gran abundancia de la cordierita en toda la región estudiada y otras implicaciones de tipo petrogenético hacen que este mineral sea objeto de un apartado que se considera a continuación.

Significado de la cordierita

El problema de la cordierita y sus productos de alteración ha sido ampliamente considerado en trabajos experimentales, algunos de los cuales se citan:

WYART y SABATIER (1959) partiendo de composiciones químicas equivalentes a las de sedimentos pelíticos obtienen a 800°C y 1.800° bars un sistema de cuatro componentes: biotita, cordierita, espinela y un baño líquido integrado por cuarzo, alúmina y feldespato.

Según sus experiencias, la biotita se mantiene estable durante el período de enfriamiento. La espinela está condicionada a sedimentos pobres en sílice y desaparece durante el citado período si hay suficiente cantidad de sílice en exceso. La cordierita tiende a desaparecer por reacción con los otros constituyentes según las reacciones:

> $Cord + Ortosa \longrightarrow Biotita + Sillimanita + cuarzo$ $Cord + Ortosa \longrightarrow Biotita + Moscovita + cuarzo$

MICHEL-LEVY (1960) indica que si bien la alteración de la cordierita tiene lugar a clorita bajo condiciones hidratadas, un fluido acuoso con una solución de 1-2 % de potasio produce una alteración a moscovita y flogopita. Entre 400° y 500°C la transformación no es completa y se acentúa notablemente con contenido creciente en aluminio.

SCHREYER Y SCHAIRER (1961), SCHREYER Y YODER (1964) Y SCHREYER Y SEIFERT (1969) en sus trabajos sobre la estabilidad de la cordierita muestran que en condiciones de 5-10 Kbars y temperaturas de 500° a 700°C bajo condiciones hidratadas la cordierita se altera según la reacción:

 $Cord + vapor \implies Clorita + Al-silicatos + cuarzo$

y si las rocas tienen un contenido normal en potasio, moscovita y sericita toman el lugar de los aluminosilicatos. El potasio de los aluminosilicatos puede venir de soluciones filtrantes o es posible que se origine por un "breakdown" de la biotita según:

Cord + Biotita \rightleftharpoons Moscovita + Clorita + cuarzo

LAL (1969) señala como productos naturales en la retrogresión de la cordierita la asociación andalucita-distena y también pinnita en una fase anterior a la formación de los otros dos minerales.

SEIFERT y SCHREYER (1970), en su estudio sobre las condiciones de formación y campos de estabilidad de cordierita demuestran que el hecho de aparecer sillimanita junto con clorita y cuarzo como productos de transformación de la primera es debido a un desequilibrio provocado por la formación retrógrada de la clorita a partir de la biotita, siendo entonces posible una persistencia metaestable de la sillimanita. Este caso no es frecuente y constituye una excepción más que la regla general, tal como había sido expuesto por GREEN (1963).

SEIFERT y SCHREYER (1970) proponen a partir de sus investigaciones los siguientes casos de retrogresión de la cordierita en presencia de soluciones ricas en potasio.

a) Cordierita $+ OH^- \implies Moscovita + Clorita dependiendo de la composición de la clorita si aparece además un aluminosilicato o cuarzo. Teóricamente este "breakdown" tendría lugar dentro del campo de estabilidad de la cordierita pura, si la concentración de potasio es suficientemente alta en la solución.$

b) "Breakdown" de la cordierita en aluminosilicatos + clorita + cuarzo y subsecuente sericitización del aluminosilicato por soluciones potásicas, conduciendo a la consumición (al menos en parte) del cuarzo primeramente formado.

c) Transformación de la cordierita en pirofilita + clorita + andalucita a muy bajas presiones de agua y sericitización de la andalucita así como de la pirofilita.

Tal como puede apreciarse, todos los trabajos experimentales muestran que pueden producirse aluminosilicatos entre los productos de retrogresión de la cordierita y es de esperar también cuarzo entre los mismos.

En el presente caso y debido al pequeño tamaño de grano es muy difícil, sino imposible, distinguir por medios ópticos los diferentes modos de origen.

El problema se acentúa debido a que los procesos relacionados con la transformación de la cordierita implican al mismo tiempo un incremento de agua y soluciones potásicas, con lo que el resultado final sólo presenta clorita, moscovita y pinnita. Sin embargo, en algunos casos ha podido comprobarse la presencia de andalucita asociada a los productos de retrogresión de la cordierita, conservándose el primer mineral en forma de pequeños cristales irregulares dentro de un conjunto clorítico-moscovítico, que seudemorfiza el hábito de cristales cordieríticos anteriores.

En cualquier caso, por lo tanto, parecen claros los siguientes puntos según se deduce de los procesos experimentales y de la observación petrográfica directa:

a) La formación de la cordierita como componente del neosome y de las granodioritas cordieríticas (UGIDOS, 1974 a) ha sido posible en gran parte debido a un defecto de potasio en las rocas afectadas por las condiciones anatécticas, junto con una sobresaturación en alúmina y condiciones relativamente anhidras.

b) En las etapas subsecuentes al paroxismo térmico (o parcialmente solapado en él) ha tenido lugar una movilización potásica que ha provocado los procesos de alteración de cordierita y otros minerales anteriores.

c) Es necesario admitir, así mismo, una modificación notable en la P_{H₂O} en el sentido de que es superior a la existente antes de los procesos de alteración. Si la entrada de agua supone que el potasio movilizado es también alóctono o por el contrario la transformación es isoquímica (excepto para el agua) será discutido más adelante en función de datos químicos.

Granitos heterogéneos

Bajo esta denominación se incluye toda la petrografía de afinidad granítica que se encuentra asociada al dominio migmatítico con el que guardan una estrecha relación de continuidad espacial y mineralógica (v. esquema geológico, UGIDOS, 1974 c).

Dos tipos petrográficos extremos se encuentran en esta zona. Por una parte granitos de dos micas con abundancia de restos de estructuras y minerales formados durante los procesos metamórfico-anatécticos iniciales y por otra migmatitas en mayor o menor grado de evolución, en las que con frecuencia han tenido lugar las transformaciones minerales que se han citado anteriormente.

Pueden establecerse, así mismo, todos los tipos petrográficos intermedios entre los dos citados, existiendo entre todos ellos una transición gradual y continua, si bien según una disposición totalmente irregular.

Relativamente frecuentes son granitos de facies aplíticas semejantes a los granitos aplíticos de nódulos (UGIDOS, 1973 c), que se presentan en aflo-

ramientos de menor extensión y carácter local. Indudablemente su génesis y significado es el mismo que en el caso de los granitos de nódulos ya estudiados y la diferencia es más bien cuantitativa por lo que se refiere al volumen y modo de emplazamiento respecto al encajante. Microscópicamente no existen diferencias texturales ni mineralógicas.

El conjunto de las características petrográficas de los granitos heterogéneos indica que la causa que ha determinado la formación de las rocas de afinidad granítica a partir de las rocas metamórfico anatécticas iniciales, estables en su mineralogía, ha sido la introducción de un componente aplítico en algunos casos y en otros un fenómeno de hidratación-movilización potásica. La comparación de los análisis químicos entre las zonas afectadas por estos fenómenos y las no afectadas revela una variación significativa para el potasio.

Estudio comparativo de los análisis químicos

No ha sido posible la obtención de un elevado número de muestras susceptibles de ser analizadas a fin de comparar los resultados analíticos entre las facies afectadas por la hidratación-movilización potásica, con las que no presentan evidencia petrográfica de este fenómeno. En consecuencia, los resultados analíticos han sido comparados a través del método estadístico basado en la obtención de la "t" de Student, aplicable a populaciones de las que se puede disponer solamente de un pequeño número de datos cuantitativos (Tablas I, II y III).

El desmuestre ha sido realizado después de un estudio petrográfico previo, de tal forma que un grupo de análisis corresponde a nebulitas y granodioritas cordieríticas en las que no parece haberse producido un fenómeno de movilización potásica y la mineralogía no ha sido modificada por fenómenos de hidratación o alteración.

El otro grupo de muestras corresponde al mismo tipo de rocas con la diferencia de haber sido afectadas por los citados fenómenos.

Se designará como serie I al primer grupo y como serie II al segundo.

La determinación de la "t" de Student revela como de significativa a muy significativa la variación de FeO y muy significativa la variación de K₂O. En ambos casos para un nivel de confianza superior al 95 %.

Las demás variaciones en los otros componentes químicos se muestran como no significativas para el citado nivel y el número de análisis realizados.

Dado que la variación de FeO no está balanceada por una variación significativa de Fe_2O_3 , es necesario suponer que parte del mismo ha pasado a la disolución y ha precipitado en otros puntos con la formación de venas

*	
-	
TABLA	

ANALISIS QUIMICOS SERIE I

				Z	UMER	0			
		P-1	O-85	0-84	B-7	PC-28	B-11	M-48	0-44
15,17 $12,83$ $12,50$ $16,85$ $16,95$ $15,92$ $16,25$ $17,50$ $1,83$ $3,34$ $2,69$ $2,61$ $1,90$ $1,88$ $2,60$ $1,56$ $3,24$ $5,01$ $4,12$ $4,60$ $3,36$ $2,73$ $3,20$ $2,82$ $5,01$ $1,39$ $0,93$ $1,63$ $1,29$ $1,30$ $2,82$ $2,72$ $1,10$ $1,39$ $0,93$ $1,63$ $1,29$ $1,82$ $2,82$ $2,16$ $2,16$ $2,83$ $1,41$ $3,27$ $2,83$ $1,92$ $2,78$ $2,16$ $2,16$ $2,83$ $1,41$ $3,27$ $2,83$ $1,92$ $2,78$ $2,12$ $3,12$ $3,17$ $3,08$ $3,10$ $3,10$ $3,19$ $2,18$ $3,11$ $2,12$ $3,12$ $3,17$ $3,08$ $3,10$ $3,10$ $3,18$ $3,11$ $2,007$ $0,31$ $0,31$ $0,31$ $0,31$	3	67,21	66,59	66,27	66,19	65,19	66,70	65,70	64,97
7 $1,83$ $3,34$ $2,69$ $2,61$ $1,90$ $1,88$ $2,60$ $1,56$ 7 $3,24$ $5,01$ $4,12$ $4,60$ $3,36$ $2,73$ $3,20$ $2,82$ 7 $2,72$ $1,10$ $1,39$ $0,93$ $1,63$ $1,29$ $1,30$ $2,82$ 2 $2,16$ $2,16$ $2,83$ $1,41$ $3,27$ $2,83$ $1,92$ $2,78$ 2 $2,12$ $2,12$ $2,13$ $2,62$ $3,11$ $2,38$ $1,82$ $2,77$ 4 $3,12$ $2,17$ $3,08$ $2,62$ $3,11$ $2,38$ $1,82$ $3,11$ 7 $0,38$ $0,94$ $0,81$ $0,65$ $0,72$ $0,78$ $0,74$ 6 $0,91$ $0,73$ $0,10$ $0,08$ $0,09$ $0,99$ 7 $0,31$ $0,73$ $0,72$ $0,78$ $0,78$ $0,79$ 7 $0,91$ $0,73$ <td>5</td> <td>15,17</td> <td>12,83</td> <td>12,50</td> <td>16,85</td> <td>16,95</td> <td>15,92</td> <td>16,25</td> <td>17,50</td>	5	15,17	12,83	12,50	16,85	16,95	15,92	16,25	17,50
3,24 $5,01$ $4,12$ $4,60$ $3,36$ $2,73$ $3,20$ $2,82$ $2,72$ $1,10$ $1,39$ $0,93$ $1,63$ $1,29$ $1,30$ $1,82$ $2,16$ $2,16$ $2,83$ $1,41$ $3,27$ $2,83$ $1,92$ $2,78$ $2,42$ $2,42$ $2,68$ 2.08 2.08 $2,62$ $3,11$ $2,38$ $1,92$ $2,78$ 4 $3,12$ $3,17$ $3,08$ $3,10$ $3,11$ $2,38$ $3,11$ $2,38$ $3,11$ 7 $0,38$ $0,94$ $0,81$ $0,65$ $0,72$ $0,58$ $0,86$ $0,44$ $0,07$ $0,11$ $0,09$ $0,09$ $0,10$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ 6 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ $1,08$ $1,38$ $2,62$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ $0,41$	75	1,83	3,34	2,69	2,61	1,90	1,88	2,60	1,56
6 $2,72$ $1,10$ $1,39$ $0,93$ $1,63$ $1,29$ $1,30$ $1,82$ 2 $2,16$ $2,83$ $1,41$ $3,27$ $2,83$ $1,92$ $2,78$ 9 $2,42$ $2,42$ $2,68$ 2.08 2.62 $3,11$ $2,38$ $3,11$ 7 $0,38$ $0,94$ $0,81$ $0,65$ $0,72$ $0,58$ $0,86$ $0,44$ 8 $0,07$ $0,11$ $0,09$ $0,09$ $0,00$ $0,09$ $0,09$ $0,09$ 6 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,10$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ 7 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ 6 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ 7 $0,81$ $0,96$ $0,96$ $0,96$ $0,10$ $0,09$ $0,09$ $0,09$ 7 $0,981$ $99,34$ $99,67$ $99,74$ $100,19$ $99,90$ $99,90$ $99,90$	15	3,24	5,01	4,12	4,60	3,36	2,73	3,20	2,82
	26	2,72	1,10	1,39	0,93	1,63	1,29	1,30	1,82
2,42 $2,42$ $2,68$ 2.08 $2,62$ $3,11$ $2,38$ $3,11$ 4 $3,12$ $3,17$ $3,08$ $3,10$ $3,10$ $3,18$ $3,61$ 7 $0,38$ $0,94$ $0,81$ $0,65$ $0,72$ $0,58$ $0,86$ $0,44$ 8 $0,07$ $0,11$ $0,09$ $0,09$ $0,10$ $0,08$ $0,09$ $0,04$ 8 $0,07$ $0,11$ $0,09$ $0,09$ $0,10$ $0,08$ $0,09$ $0,09$ 6 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ 6 $1,08$ $1,38$ $2,69$ $0,96$ $1,20$ $1,35$ $2,00$ $1,03$ 6 $9,81$ $99,34$ $99,67$ $99,74$ $100,19$ $99,90$ $99,69$ $99,69$ $99,99$	42	2,16	2,16	2,83	1,41	3,27	2,83	1,92	2,78
	66	2,42	2,42	2,68	2.08	2,62	3,11	2,38	3,11
7 $0,38$ $0,94$ $0,81$ $0,65$ $0,72$ $0,58$ $0,86$ $0,44$ 8 $0,07$ $0,11$ $0,09$ $0,09$ $0,10$ $0,08$ $0,09$ $0,09$ 5 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,09$ 5 $0,41$ $0,34$ $0,43$ $0,29$ $0,15$ $0,33$ $0,21$ $0,25$ 5 $1,08$ $1,38$ $2,69$ $0,96$ $1,20$ $1,35$ $2,00$ $1,03$ 6 $99,81$ $99,34$ $99,67$ $99,74$ $100,19$ $99,90$ $99,69$ $99,69$ $99,99$	34	3,12	3,12	3,17	3,08	3,10	3,10	3,18	3,61
8 0,07 0,11 0,09 0,09 0,10 0,08 0,09 0,09 5 0,41 0,34 0,43 0,29 0,15 0,33 0,21 0,05 5 1,08 1,38 2,69 0,96 1,20 1,35 2,00 1,03 6 99,81 99,57 99,74 100,19 99,90 99,69 99,98	57	0,38	0,94	0,81	0,65	0,72	0,58	0,86	0,44
5 0,41 0,34 0,43 0,29 0,15 0,33 0,21 0,25 5 1,08 1,38 2,69 0,96 1,20 1,35 2,00 1,03 6 99,81 99,67 99,74 100,19 99,90 99,69 99,98	.88	0,07	0,11	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,09
5 1,08 1,38 2,69 0,96 1,20 1,35 2,00 1,03 5 99,81 99,67 99,74 100,19 99,90 99,69 99,98	,36	0,41	0,34	0,43	0,29	0,15	0,33	0,21	0,25
5 99,81 99,67 99,74 100,19 99,90 99,69 99,98	,76	1,08	1,38	2,69	0,96	1,20	1,35	2,00	1,03
	36	99,81	99,34	99,67	99,74	100,19	06,90	99,69	99,98

J. M. UGIDOS

Π	
¥.	
BI	
₹_	
	

ANALISIS QUIMICOS SERIE II

	B-15	67,06	15,50	1,95	2,50	2.28	1,46	3.08	4,26	0,64	0,09	0,26	1,00	100,08
	B-10	66,97	15,28	2,31	3,02	1,68	2,85	1,91	3,61	0,69	0,09	0,33	1,00	99,74
	0-6	 65,41	16,02	1,95	2,97	1,26	2,28	3,01	3,76	0,83	0,09	0,16	2,55	100,29
	M-19	 67,26	14,72	2,15	3,28	1,17	2,45	2,35	3,89	0,43	0,08	0,26	1,13	99,76
	U-2	67,12	14,85	2,11	3,11	1,26	1,70	2,34	4,64	0,71	0,08	0,37	1,43	99,72
ERO	M-11	67,31	14,03	2,00	2,97	1,51	1,51	3,48	4,22	0,65	0,05	0,19	1,56	99,48
N U W	279	67,43	14,64	2,61	2,89	0,90	2,06	2,48	4,59	0,76	0,05	0,21	1,31	99,93
	S-28	 65,22	17,66	1,43	1,43	1,75	2,82	2,54	4,37	0,75	0,10	0,30	2,11	100,48
	B-5	65,16	15,76	2,09	2,34	2,25	2,23	2,87	4,38	0,92	0,11	0,23	1,30	99,64
	U-5	65,50	16,03	1,72	3,10	1,80	1,71	2,62	4,31	0,90	0,09	0,24	2,07	100,09
	0-83	68,08	14,25	1,91	3,23	1,34	1,76	2,83	4,59	0,87	0,05	0,10	1,29	100,30
	A-25	 67,16	15,70	1,98	2,47	2,22	1,40	3,00	4,25	0,60	0,09	0,21	1,10	100,18
	<u> </u>	 SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K20	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F	Total

METASOMATISMO Y GRANITIZACION EN EL COMPLEJO METAMORFICO... 35

TABLA III

	Serie 9 aná	e I llisis	Serie 12 an	e II álisis		Significativo (+)
	$ar{\mathrm{x}}_{\mathrm{I}}$	S	$\bar{\mathbf{X}}_{\mathbf{H}}$	S	t 0,95 = 2,09	
SiO ₂	66,15	0,73	66,63	1,01	1,20	
Al ₂ O ₃	15,48	1,76	15,35	0,98	0,21	
Fe ₂ O ₃	2,24	0,59	2,01	0,29	1,15	
FeO	3,58	0,80	2.77	0,52	2,78	+ a + +
CaO	1,43	0,62	1,58	0,55	0,60	<u> </u>
MgO	2,42	0,56	2,02	0,50	1,68	
Na ₂ O	2,64	0,36	2,71	0,42	0,39	—
K ₂ O	3,20	0,17	4,24	0,33	8,56	+ +
TiO ₂	0,66	0,18	0,73	0,13	1.00	
MnO	0,17	0,26	0,08	0,20	1,28	
P ₂ O ₅	0,30	0,09	0,25	0,07	1,58	

DESVIACION STANDARD Y t DE STUDENT*

 \bar{X} = valor medio

S = desviación standard

cloríticas asociadas a filoncillos de cuarzo, relativamente frecuentes en todos el dominio metamórfico-granítico.

La variación de K_2O , altamente significativa, indica que se ha dado un auténtico metasomatismo potásico responsable de la granitización de las facies metamórfico-anatécticas previas. Es decir, que la transformación de las migmatitas y granodioritas cordieríticas tiene lugar bajo condiciones abiertas al aporte de productos alóctonos y no en sistema cerrado.

El origen de las soluciones potásicas es atribuible a los granitos biotíticos próximos, cuya estrecha relación con los granitos heterogéneos (UGIDOS, 1974 b) permite establecer un proceso de granitización semejante a los considerados frecuentemente en la bibliografía sobre temas graníticos.

Entre los trabajos más interesantes desde un punto de vista teóricoexperimental conviene destacar los de WALTON (1960), quien basándose en la ecuación de Stockes-Einstein obtiene unos valores para los coeficientes

^{*} Cálculos realizados según el método citado por C. E. WEATHERBURN (1968) con tablas de R. A. FISHER.
de difusión del orden de $10^{-3} - 10^{-4}$ ctms/seg., en condiciones de agua supercrítica.

Si la difusión en las rocas tiene lugar según la ecuación citada, se dispone de un mecanismo capaz de conseguir migraciones importantes de material a distancias considerables en tiempos relativamente cortos.

La causa que posibilita este movimiento es la existencia de un gradiente térmico y de concentraciones, mostrando las experiencias de ORVILLE (1962) cómo el potasio migra hacia zonas térmicamente más bajas.

Las diferencias de temperatura, contenido en agua y de concentraciones de potasio entre los granitos biotíticos y rocas encajantes son las causas que determinaron la migración potásica hacia éstas y en consecuencia su granitización, siendo el movimiento de agua hacia zonas del menor energía libre el vehículo que ha permitido un importante desarrollo de metasomatismo.

De la comparación de las características petrográficas de los granitos aplíticos de nódulos, moscovíticos y granitos heterogéneos, se hace patente la relación directa que existe entre todos ellos, en el sentido de que están constituidos por dos conjuntos de componentes de distinto significado petrogenético. Por una parte restos petrográficos anteriores en mayor o menor grado de evolución y de carácter cuantitativo variable: muy abundantes en los granitos heterogéneos, en forma de nódulos en los granitos aplíticos y muy aislados en los granitos homogéneos de dos micas. Por otra parte, un componente aplitoide-granitoide que actúa de englobante del anterior y de importancia variable según los casos.

El estudio conjunto y la evidencia petrográfica, química y de relaciones espaciales indican que en los acontecimientos más intensos del proceso térmico-anatéctico y probablemente solapado con ellos se ha dado un estadio de aporte de productos externos que ha condicionado una evolución y desarrollo de tipos graníticos cuya representación final más importante son los granitos de dos micas, siendo el resto de los granitos pasos intermedios (por ejemplo, los granitos heterogéneos) o concreciones locales particulares del proceso general (granitos aplíticos de nódulos, granitos moscovíticos).

Granitos y metamorfismo: petrogénesis

Conocidas ya las condiciones de P y T bajo las cuales debió de desarrollarse el metamorfismo (UGIDOS, 1974 a) en la región Béjar-Plasencia, se hace necesario plantear su significado en relación con el conjunto metamórfico-anatéctico y con el gran volumen de granitos biotíticos presentes, ya que tanto desde el punto de vista del espacio como del tiempo, la mayor parte de los acontecimientos están demasiado próximos entre sí como para no pensar en la posibilidad de una interdependencia causal. Se han puesto de manifiesto los siguientes datos:

1) "Telescoping" de un metamorfismo sindinámico o al menos pre fase II, siendo el desarrollo de la sillimanita muy largo en el tiempo (UGIDOS, *op. cit.*), llegando a momentos posteriores a la citada fase.

2) Aumento de H_2O y K_2O en la petrología de las rocas metamórficas y anatécticas.

3) Los estadios anatécticos y fenómenos relacionados son posteriores a las principales fases de deformación (UGIDOS, *op. cit.*).

4) Situación del complejo metamórfico alrededor de los granitos biotíticos (v. esquema geológico; UGIDOS, 1974 b).

5) Facies marginales de estos granitos ricas en cordierita semejante a la de las nebulitas y granodioritas cordieríticas, debidas a un proceso de asimilación de las rocas encajantes (UGIDOS, 1974 b).

6) Relación entre los granitos de dos micas con las migmatitas y los granitos heterogéneos de anatexia.

Todos los cuales hacen necesario admitir un incremento de temperatura en conexión con los granitos biotíticos, cuyo carácter tardío respecto a las fases de deformación marca su coincidencia temporal con la fenomenología anatéctica. Estos aspectos favorecen la idea de que el metamorfismo y fenómenos relacionados han sido inducidos por la intrusión de los granitos biotíticos, como consecuencia del incremento de temperatura que aporta su emplazamiento sobre el gradiente geotérmico anterior.

La temperatura final deducida como mínima de alrededor de 700° en las rocas metamórfico-anatécticas más evolucionadas no ha sido suficiente como para permitir una migración de los productos anatécticos iniciales a niveles superiores ya que las condiciones en que se han formado se encuentran muy próximas a la curva solidus del sistema.

El desarrollo del metasomatismo potásico y el incremento de agua con él asociado, modifica notablemente las anteriores condiciones no sólo en cuanto a la variación química sino también a la temperatura ya que según ha mostrado HORI (in TURNER, 1968) la cantidad de calor transferida fuera por fluidos derivados de magmas es notable y la aureola térmica alrededor de éstos puede, así, ser ampliada.

Durante el metamorfismo y antes de producirse el metasomatismo las condiciones de P_{H_2O} condicionan la curva sólidus de tal forma que tiene una pendiente positiva y hace necesaria una mayor temperatura para obtener fundidos anatécticos. El sistema responde, así, a las características de un sistema tipo III de WYLLIE (1971), en condiciones deficientes en agua.

El metasomatismo subsiguiente a este estadio proporciona una gran cantidad de agua al sistema, que se aproxima o llega a un tipo IV, con exceso de agua. Es decir, que ahora las curvas sólidus tienen una pendiente negativa correspondiente a sistemas con exceso de hidratación.

Las consecuencias más interesantes que se deducen de los trabajos de PIWINSKII y WYLLIE (1968), BURHAM (1967), ROBERTSON y WYLLIE (1971), WYLLE (1971) para sistemas con exceso y defecto de agua y otras variables químicas son:

a) La curva sólidus del sistema se desplaza hacia más bajas temperaturas como consecuencia del aumento de potasio.

b) En el mismo sentido actúa el incremento de P_{H_2O} y contenido en agua.

c) La cantidad de magma anatéctico depende de los dos factores anteriores y aumenta con el contenido creciente en agua y composición química más próxima a la granítica.

En la Fig. 2, puede apreciarse gráficamente cómo en las nuevas condiciones se dispone de un amplio campo de posible fusión anatéctica y que además ésta puede producir magmas sobrecalentados, de composición alejada de la curva sólidus y por tanto con posibilidad de ascenso a niveles superiores. La anatexia se continúa, en consecuencia, en unas condiciones más hidratadas que determinan el desarrollo de granitos heterogéneos y magmas graníticos sobrecalentados en los que ya no es estable la cordierita debido a los procesos que se han considerado anteriormente, en el apartado dedicado al significado del citado mineral.

Es decir, que como resultado de los procesos anteriores se derivan magmas graníticos cuya posibilidad de aloctonía es causa de la formación de granitos desenraizados, emplazados en niveles epizonales.

Los granitos de Plasencia-Montehermoso (UGIDOS, 1974 c) parcialmente asociados a granitos heterogéneos son originados según el proceso citado. Así mismo, los otros tipos graníticos de Torremenga y granitos moscovíticos (Ibid.), tienen su origen en la misma causa inicial y estos últimos, al igual que los granitos aplíticos de nódulos (UGIDOS, 1973 b) representan casos concretos del fenómeno general, en los que probablemente la proporción de volátiles o las condiciones de temperatura han jugado un papel ligeramente diferente al primer caso. Es decir, que en función de la temperatura, volátiles o de la conjugación de los dos factores pueden producirse en algunos niveles fenómenos locales de fusión, al mismo tiempo que se da el fenómeno general en un nivel inferior. A este respecto es interesante exponer la opinión de BROWN y FYFE (1970): "There are also no reason why melting at more than one level should not virtually syncronous".



Un magma anatéctico producido en A bajo condiciones de P_{H_2O} inferiores a P_t se encuentra muy próximo a la curva sólidus para $P_{H_2O} = 2$ Kb y difícilmente podrá migrar a niveles superiores. La ampliación del campo hasta A' por adición de H_2O permite un amplio intervalo de posible fusión y sobrecalentamiento y por tanto de migración. Gráficas basadas en TUTTLE-BOWEN (1958) (curva de fusión mínima del granito); RICHARDSON et al. (1968) (equilibrio And-Sill-Dist); ROBERTSON y WYLLIE (1971), WYLLIE (1971), y TOURET (1971) (curvas de fusión del granito para condiciones deficitarias en agua)

DISCUSION

El planteamiento y solución propuesta para explicar el desarrollo del metamorfismo y formación de los distintos tipos de granitos supone aceptar varios puntos, algunos de los cuales traen como consecuencia otras implicaciones que serán discutidas en este apartado.

La idea de que cuerpos magmáticos o fluidos sobrecalentados son los responsables de la formación de metamorfismos de baja presión y fenómenos asociados ha sido frecuentemente considerada en la bibliografía de los últimos años (por ejemplo, MIYASHIRO, 1961, 1972; DE ROEVER, 1965; ZWART, 1967) y la aplicación de la misma al caso que aquí se estudia permite aportar

una solución unitaria a los diversos fenómenos petrogenéticos que han tenido lugar.

Independientemente de cual sea el material a partir del que se han originado los granitos calcoalcalinos en el Macizo Hespérico, existe acuerdo en que proceden de zonas profundas de la corteza terrestre (CAPDEVILA, 1969; OEN ING SOEN, 1970; FLOOR et al., 1970), si bien pueden representar magmas híbridos según se ha puesto de manifiesto por ALBUQUERQUE (1971) en su estudio de los granitos calcoalcalinos del N de Portugal, similares petrográfica y químicamente a los aquí considerados.

Por otra parte estos magmas calcoalcalinos han pasado por temperaturas de valores próximos a 900°C (cristalización de piroxenos) 800°C (cristalización de anfíboles) (WINKLER, 1967; BROWN y FYFE, 1970; DEN TEX, 1971) y los estadios finales con biotita como único mineral fémico han debido de desarrollarse bajo temperaturas entre 700°C y 800°C (BROWN y FYFE, *op. cit.*; WINKLER, 1967).

Según datos de JAEGER (1957, 1959) admitidos y analizados posteriormente por WINKLER (1967) y TURNER (1968) la temperatura alcanzada a una distancia dada del contacto de una masa magmática medida normal al mismo depende de dicha masa, a igualdad de otras condiciones.

El tiempo durante el que se mantiene tal temperatura es función de la anchura del batolito y viene dado por la expresión:

 $t = 0,01 D^2$ (Winkler, 1967)

D = anchura del batolito expresada en metros

En las áreas aquí estudiadas, la anchura de la masa de granitos calcoalcalinos oscila de 30 a 40 kmts. (v. mapa de la región; UGIDOS, 1974 c) medida transversalmente a la misma lo cual no representa probablemente la anchura real de la intrusión inicial ya que por una parte se han dado fenómenos de asimilación (UGIDOS, 1974 b) con el correspondiente aumento de volumen y por otra existen dos direcciones principales de intrusión de los citados granitos (NE-SO y E-O; UGIDOS, 1973 a) lo cual hace que la extensión aparente de la masa granítica en el actual nivel observable pueda ser superior a la real en niveles inferiores.

No obstante el gran volumen de granitos calcoalcalinos existentes en el área considerada y áreas próximas (hacia NO y O) de granitos similares permite pensar que las anchuras citadas no son una excepción local sino que se continúan a lo largo de una gran extensión. Los datos químicos de NICCOLI (1966) para los granitos del Sistema Central permiten establecer que son mayoritariamente calcoalcalinos. Puede establecerse, entonces, que las temperaturas en los bordes de estas masas magmáticas se han mantenido durante varios millones de años, suficiente como para desarrollar los fenómenos anatécticos señalados.

La lógica de la hipótesis que se mantiene en este trabajo conduce a pensar en un proceso continuo en el tiempo en el que pueden darse fenómenos anatécticos previos a los que han producido los granitos de tendencia alcalina tardíos o postectónicos y que los magmas así resultantes originaran granitos que serán afectados por las últimas deformaciones.

Igualmente pueden presentarse granitos calcoalcalinos, que ascendieron antes que el conjunto de la masa magmática total a través de estructuras favorables, los cuales estarán deformados si su emplazamiento final tuvo lugar en relación con las últimas fas ϵ s.

De hecho ya son conocidos estos tipos graníticos en áreas próximas a las aquí consideradas (MONTEIRO, 1973; FERNÁNDEZ LAGUNA, comunicación personal; BEA y UGIDOS, datos no publicados) por lo que pueden admitirse dos series de granitos "older" y dos series de granitos "younger", alcalina y calcoalcalina en cada caso, como consecuencia de un fenómeno general de desplazamiento del foco térmico, representado por los magmas calcoalcalinos, en el espacio y en el tiempo.

BIBLIOGRAFIA

- ALBUQUERQUE, C. A. R. de (1971): Petrochemistry of a series of granitic rocks from Northern Portugal. Geol. Soc. Am. Bull., 82, 2783-2798.
- BROWN, G. C. y FYFE, W. S. (1970): The production of granitic melts during ultrametamorphism. Contr. Min. Petr., 28, 310-318.
- BURHAM, C. W. (1967): Hydrothermal fluids at the magmatic stage. In "Geochemistry of Hydrothermal ore deposits". New York. Ed. H. L. Barnes. Holt, Rinehart and Winston, 34-76.
- CAPDEVILA, R. (1969): Le métamorphisme regional progressif et les granites dans le segment hercynien de Galice nord orientale (NW de l'Espagne). Tesis. Montpellier.
- FLOOR, P.; KISCH, H. J. Y OEN ING SOEN (1970): Essai de corrélation de quelques granites hercyniens de la Galice et du nord du Portugal. Bol. Geol. y Min., 81 (2/3), 242-244.
- GREEN, J. C. (1963): High level metamorphism of pelitic rocks in Northern New Hampshire. Am. Min., 48, 991-1023.
- JAEGER, J. C. (1957): The temperature in the neighborhood of a intrusive sheet. Am. J. Sc., 255, 306-318.
- (1959): Temperatures outside a cooling intrusive sheet. Am. J. Sc., 257, 44-54.

- KERRICK, D. M. (1972): Experimental determination of muscovite + quartz stability with $P_{H_2O} < P_{total}$. Am. J. Sc., 272, 946-958.
- LAL, R. K. (1969): Retrogression of cordierite to kyanite and andalusite at Fishtail Lake. Ontario. Canada. Miner. Magaz., 37, 466-471.
- MICHEL-LEVY, C. M. (1960): Sur l'altération de la cordierite. Bull. Soc. Franc. Min. Crist., 83, 142-143.
- MIYASHIRO, A. (1961): Evolution of metamorphic belts. J. of Petr., 2, 277-311.
- (1972): Metamorphism and related magmatism in plate tectonics, 272 (7), 629-656.
- MONTEIRO, H. (1973): Caracteres metalogenéticos de los yacimientos intragraníticos españoles de uranio. Tesis. Salamanca.
- NICOLLI, H. B. (1966): Estudio de la geoquímica del uranio en rocas graníticas españolas. Tesis. Salamanca.
- OEN ING SOEN (1970): Granite intrusion, folding and metamorphism in Central Northern Portugal. Bol. Geol. y Min., 81 (2/3), 271-298.
- ORVILLE, P. M. (1962): Alkali metasomatism and feldspars. Norks. Geol. Tidssk., 42, 283-316. Feldspar volume.
- PIWINSKII, A. J. y WYLLIE, P. J. (1968): Experimental studies of igneous rock series: a zoned pluton in the Wallowa Batholith, Oregon. Journ. Geol., 76, 205-234.
- RICHARDSON, S. W.; BELL, P. M. y GILBERT, M. C. (1968): Kyanite-sillimanite equilibrium between 700° and 1.500°C. Am. J. Sc., 266, 513-541.
- ROBERTSON, J. K.; WYLLIE, P. J. (1971): Rock water systems with special reference to the water-deficient region. Am. J. Sc., 271, 252-278.
- ROEVER, W. P. DE (1965): On the cause of preferential distribution of certain metamorphic minerals in orogenic belts of different age. Geol. Rundsch., 54, 933-944.
- SCHREYER, W. y SCHAIRER, J. F. (1961): Composition and structural state of anhidrous Mg-cordierites: a reinvestigation of the central part of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂. J. of Petr., 2, 234.
- SCHREYER, W. y YODER, H. S. (1964): The system Mg-cordierite-H₂O and related rocks. Neues Jahrb. Mineral. Abh., 101, 271-342.
- SCHREYER, W. y SEIFERT, F. (1969): Compatibility relations of the aluminium silicates in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O and K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, at high pressures. Am. J. Sc., 267 (3), 371-389.
- SEIFERT, F. y SCHREYER, W. (1970): Lower temperature stability limit of Mg-cordierite in the range 1-7 Kb water pressure: a redetermination. Contr. Min. Petr., 27, 225-238.
- TEX, E. DEN (1971): The facies groups and facies series of metamorphism and their relation to physical conditions in the earth crust. Lithos, 4 (1), 23-43.
- TOURET, J. (1971): Granulite facies in Southern Norway. I. The mineral associations. Lithos, 4 (3), 239-251.
- TURNER, F. J. (1968): Metamorphic petrology. Mineralogical and Field aspects. New York. McGraw-Hill.
- TUTTLE, O. F. y BOWEN, N. L. (1958): Origin of granite in the light of experimental studies in the system Na AlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O. Geol. Soc. Am. Mem. 74.

J. M. UGIDOS

- UGIDOS, J. M. (1973a): Estudio petrológico del área Béjar-Plasencia. (Salamanca-Cáceres). Tesis. Salamanca.
- (1973b): Los granitos aplíticos de nódulos en el área Béjar-Barco de Avila. (Salamanca-Avila). Stvdia Geológica, 6, 85-93.
- (1974a): Características del metamorfismo en el área Béjar-Plasencia. Bol. Geol. y Min. de Esp., 85-86, 73-81.
- (1974b): Los granitos biotíticos ± cordierita de Béjar y áreas adyacentes. Bol. Geol. y Min. de Esp., 85 (2), 66-74.
- (1974c): Granitos de dos micas y moscovíticos en la región de Barco de Avila-Plasencia y áreas adyacentes. (Avila-Cáceres). Stvdia Geológica, 7, 63-86.
- WALTON, M. (1960): Granite problems. Science, 131, 635-645.
- WEATHERBURN. C. E. (1968): A first course in mathematical statistics. Sec. Ed. Cambridge Univ. Press.
- WINKLER, H. G. F. (1967): Petrogenesis of metamorphic rocks. Sec. Ed. Berlin, Springer-Verlag.
- WYART, J. y SABATIER, G. (1959): Transformations des sediments pélitiques à 800°C sous une presion de 1.000 bars et granitization. Bull. Soc. Franc. Crist. Min., 82, 201-210.
- WYLLIE, P. J. (1971): The Dynamic Earth. New York, John Wiley and Sons.
- ZWART, H. J. (1967): The duality of orogenic belts. Geol. Mijnb., 46 (8), 283-310.

(Recibido el 31 - I - 74)

STVDIA GEOLOGICA, VIII, 1974 (45-83).

ESTUDIO GEOLOGICO DEL MOLIBDENO EN CHUQUICAMATA - CHILE

JOSÉ AMBRUS W. * Héctor Soto P. *

RESUMEN.—La mineralización de molibdeno en Chuquicamata está asociada genéticamente con la fase temprana de alteración hidrotermal de carácter sericítico.

Las vetas de cuarzo de esta etapa contienen la mayor parte de la mineralización primaria en forma de molibdenita, mientras que la diseminación en las zonas circundantes se debe a una removilización posterior.

La mineralización secundaria está representada por la oxidación de molibdenita a molibdatos sobre el nivel del "techo de los sulfuros" y por un posible enriquecimiento en molibdenita supergena, junto con la presencia de un sulfuro doble de Cobre-Molibdeno en cuya determinación precisa se trabaja actualmente.

SUMMARY.—The mineralization of molybdenum in Chuquicamata is genetically associated to the early sericitic hydrotermal alteration stage. The early quartz veins from this stage contain most of the primary molybdenite, and the disseminations to the surroundings areas are due to posterior removilization effects.

The secondary mineralization is represented by oxidation of molybdenite to molybdates above the "top of sulphides" level, and by the possibility of a secondary enrichment of molybdenite in the sulphide zone together with the presence of a Copper-Molybdenum sulphide. Some efforts are being made in order to confirm this last hypothesis.

CONCLUSIONES

La mineralización del molibdeno en Chuquicamata se atribuye a la fase temprana de alteración hidrotermal de tipo sericítico, manifestada por tres tipos de vetas de cuarzo: vetillas con sutura central, "vetas azules" y "vetas compuestas"; estas estructuras contienen mineralización primaria de molib-

^{*} Departamento de Geología. Compañía de Cobre, S. A. Chuquicamata - Chile.

deno en forma de molibdenita, pero existe mineralización primaria fuera de ellas, especialmente en superficies de fracturas y ocurrencias anómalas en estructuras hidrotermales tardías; en ambos casos se concluye que el molibdeno se ha removilizado a partir de sus estructuras propias.

La oxidación del molibdeno en la parte superior del yacimiento ocurre como transformación de la molibdenita en molibdatos que en general son poco solubles en agua y mantienen su distribución primaria. El techo de sulfuros de cobre coincide a grandes rasgos con la base de la oxidación del molibdeno, pero debido a las diferencias entre los campos de estabilidad de cobre y molibdeno en condiciones supérgenas, se puede encontrar molibdenita sobre el techo de sulfuros, como también óxidos de molibdeno dentro de la zona de sulfuros. Los minerales oxidados más importantes son lindgrenita y ferromolibdita, pero casi todos los demás molibdatos están presentes en pequeñas cantidades, incluyendo otros minerales capaces de retener molibdeno, especialmente chenevixita y algunas limonitas.

No se tiene absoluta certeza de un pequeño enriquecimiento secundario en molibdeno, pero hay diversos argumentos que sostienen esa posibilidad. Este enriquecimiento se manifestaría como molibdenita supérgena y un sulfuro doble de cobre-molibdeno.

Se describe la distribución del molibdeno en el yacimiento, dando a conocer su extensión aproximadamente paralela a la Falla Oeste tanto en la horizontal como la vertical; se observa en el yacimiento una zona de alta ley de molibdeno de extensión y ley suficientes para considerarlo como un yacimiento de molibdeno contenido en uno mayor de cobre.

Se han intentado algunas correlaciones entre leyes de cobre y molibdeno encontrándose una tendencia muy general de aumento de la ley de Mo al aumentar la ley de Cu, pero desde un punto de vista estadístico la correlación es tan baja que se pueden considerar independientes. Se tuvo más éxito al correlacionar la ley de Mo con distintos tipos de roca, pudiéndose determinar que las leyes más altas se encuentran en las rocas de cuarzo-sericita, leyes bastante uniformes en el Pórfido Oeste y el Pórfido Este no tiene influencia sobre la ley de Mo; además, las leyes de Mo decrecen bruscamente en las zonas de alteración potásica.

Desde el punto de vista metalúrgico, hay diversos motivos de carácter mineralógico que producen fuertes pérdidas en la recuperación, especialmente los óxidos de molibdeno contenidos en el mineral sulfurado, la granulometría extremadamente fina de algunas molibdenitas, oxidación superficial de minerales y la dificultad de separar en algunos casos la molibdenita de sulfuros de cobre.

El renio en el yacimiento está relacionado con la molibdenita, con conte-

nidos del orden de 200 ppm en MoS_2 puro, pero se ha podido comprobar su existencia en otros minerales; se puede esperar en cualquier roca del yacimiento contenidos del orden de 1.5 ppm, con una pequeña concentración en sulfuros puros, que llega a 4.5 ppm.

INTRODUCCION

Chuquicamata es uno de los pórfidos cupríferos más espectaculares del mundo desde el punto de vista de su contenido de cobre y es ese el motivo de la escasa atención que se ha prestado a su contenido de molibdeno, a pesar de que se obtiene como subproducto de la concentración de cobre hace 15 años. Desde 1958, Chuquicamata produce entre 2 y 5 millones de toneladas cortas anuales de concentrado de molibdenita.

Las reservas y leyes de molibdeno en el yacimiento tienen tal importancia, que haciendo abstracción del cobre, una parte de Chuquicamata podría ser considerado como yacimiento de molibdeno. Este se concentra especialmente en una banda paralela a la Falla Oeste, de 1.700 mts. de longitud, un ancho medio de 70 mts. y una profundidad aún no determinada. En esta zona se ha reconocido aproximadamente 100 millones de toneladas de 0.12 % de Mo. A esto hay que agregar que la banda mencionada está contenida en la parte más rica en cobre del yacimiento y es una de las áreas donde la explotación será más intensa en los próximos 20 años. Sin embargo, el molibdeno está presente en la mayor parte de las reservas conocidas de cobre, pero con una ley media aproximada de 0.04 % Mo, siendo 0.06 % Mo la ley que explotará la mina como subproducto en los próximos 10 años.

Estas cifras demuestran que Chuquicamata no sólo es excepcional como yacimiento de cobre, sino que se sitúa como uno de los yacimientos de cobre-molibdeno más importantes del mundo (Tabla I).

Este trabajo, elaborado en la División de Geología de Chuquicamata, tiene por finalidad definir los recursos presentes y futuros de molibdeno en el yacimiento y establecer las características mineralógicas que inciden en el proceso de su recuperación. Parte considerable de la información aquí expuesta es de conocimiento general de geólogos y metalurgistas desde hace varios años, pero se pretendió hacer un compendio de estos conocimientos para su aplicación integral.

Para la realización de este trabajo, los autores contaron con la cooperación de geólogos, ingenieros metalurgistas y químicos de la Empresa, a quienes están sinceramente agradecidos.

Yacimiento *	Localidad	Reservas de Cu	Ley Cu **	Ley Mo **
Almalyk	Uzbekstan, URSS	?	0.72	0.01
Bingham	Utah, USA	$> 500 \times 10^{6}$ tons	0.74	0.036
Chino	New Mexico, USA	$< 500 \times 10^{6}$ tons	1.02	0.01
CHUQUICAMATA	Antof., Chile	$>500 \times 10^{6}$ tons	1.80	0.06
El Teniente	O'Higgins, Chile	$> 500 \times 10^{6}$ tons	1.56	0.02
Inspiration	Arizona, USA	$<$ 500 $ imes$ 10 6 tons	1.02	0.01
Kadzharan	Armenia, URSS	?	1.50	0.15
Salvador	Atacama, Chile	$< 500 \times 10^{6}$ tons	1.45	0.03
Toquepala	Perú	$< 500 \times 10^{6}$ tons	1.20	0.02

TABLA I

Contenidos de cobre y molibdeno de los principales pórfidos cupríferos

EL MOLIBDENO EN LOS PORFIDOS CUPRIFEROS

Entre los elementos que acompañan al cobre en los pórfidos cupríferos, el molibdeno es habitualmente el de mayor importancia desde el punto de vista económico y en muchos yacimientos de este tipo ha dejado de ser un subproducto de la explotación del cobre, para transformarse en un co-producto de tal importancia que numerosos yacimientos no serían económicamente explotables sin el beneficio del molibdeno.

Aproximadamente la tercera parte de la producción mundial de molibdeno procede de los pórfidos cupríferos y Chile ocupa el cuarto lugar entre los productores, después de Estados Unidos, Canadá y Unión Soviética. Se ha estimado que Chile posee casi el 20 % de las reservas mundiales conocidas de este metal (SHERIDAN, 1970); junto con la Unión Soviética, se sitúa en segundo lugar después de Estados Unidos, cuya reserva se aproxima al 60 % de las reservas mundiales.

^{*} Según SUTULOV, 1970, excepto yacimientos chilenos.

^{**} Leyes de cobre y Molibdeno estimadas de la producción.

ESTUDIO GEOLOGICO DEL MOLIBDENO EN CHUQUICAMATA - CHILE 49

Tanto la mayor parte de las reservas, como la totalidad de producción de Chile proviene de los pórfidos cupríferos, siendo el único gran productor de este elemento que no cuenta con minas de molibdeno en producción (Tabla II).

	Producción de Mo (1970) (Millones de Lbs.)	Pórfidos cupríferos	Otras fuentes	
Estados Unidos	93,5	30 %	70 %	
Canadá	20,0	6 %	94 %	
Unión Soviética	20,0	50 %	50 %	
Chile	8,5	100 %		

TABLA II

Procedencia del molibdeno de los productores mayores

La presencia de molibdeno en la mayoría de los pórfidos cupríferos ha sido observada desde las etapas más tempranas de la investigación de estos yacimientos, pero sólo en el año 1933 se planteó la posibilidad de recuperarlo como subproducto de la flotación del cobre en Cananea, México, donde el contenido de MoS_2 era relativamente alto (KELLEY, 1935). En esa época, Climax Molybdenum Company aportaba alrededor del 90 % del molibdeno producido en el mundo, pero en breves años se empezó a recuperar molibdeno de otros pórfidos cupríferos, siendo El Teniente el primero que lo hizo en Sudamérica, en el año 1939. En Chuquicamata, se comenzó solamente en 1958, debido a la dificultad de recuperar el molibdeno de los minerales oxidados que se explotaban anteriormente.

Si bien la presencia de molibdeno ha sido considerada como un rasgo típico de la mineralización primaria de los pórfidos cupríferos (BATEMAN, 1957; CREASEY, 1966, etc.), su abundancia y proporción respecto a los minerales de cobre presentan considerables variaciones.

KESLER (1973) separó los pórfidos cupríferos en yacimientos de cobremolibdeno y en yacimientos de cobre-oro. La asociación Cu-Mo es más frecuente en los yacimientos ubicados en zonas continentales, yacimientos que comúnmente presentan mayor tonelaje en cobre y son algo más antiguos que los de la asociación Cu-Au. Estos últimos abundan más en arcos de islas, generalmente con menor tonelaje en cobre y su edad más frecuente es de 30 a 40 millones de años, comparada con 40 a 80 millones de años que es la edad de la mayoría de los yacimientos de Cu-Mo.

Los pórfidos cupríferos chilenos presentan la asociación cobre-molibdeno, excepto el yacimiento de Andacollo, que podría considerarse de cobre-oro o mixto. En este yacimiento, la relación Au-Mo es del orden de 1/10 al 1/100, mientras en Chuquicamata, considerado yacimiento de cobre-molibdeno la relación Au-Mo es del orden de 1/10.000.

La abundancia de molibdeno en pórfidos cupríferos chilenos se acentúa hacia el norte del país y se conoce un yacimiento, el prospecto de Copaquire, Iquique, donde el molibdeno parece tener importancia económica similar a la del cobre.

Los grandes yacimientos de molibdeno de Estados Unidos y México, por otra parte, presentan una serie de similitudes con los pórfidos cupríferos, especialmente desde el punto de vista genético. Climax, Colorado, que produce una parte considerable del molibdeno mundial, se presenta en forma de un extenso stockwork mineralizado en rocas plutónicas intermedias de "intrusión múltiple", con un modelo de alteración similar a un pórfido cuprífero (WALLACE, et al, 1968). Los rasgos comunes con los pórfidos cupríferos son tan abundantes que se puede asumir que la única diferencia sería la ausencia casi total de cobre en las soluciones hidrotermales, sustituida por la presencia de la asociación molibdenita-huebnerita, que en los pórfidos cupríferos sería una curiosidad.

En los pórfidos cupríferos la aparición de la molibdenita va ligada a fases bien definidas del desarrollo hidrotermal; en la mayoría de los casos, la molibdenita se presenta en vetillas de cuarzo hidrotermal y/o en fracturas del stockwork; la molibdenita diseminada en la roca es siempre escasa. En la mayoría de los vacimientos, la mineralización de molibdeno es un episodio temprano en la mineralización del depósito, apareciendo junto con calcopirita o bornita de las etapas hidrotermales más tempranas. Es el caso de algunos vacimientos norteamericanos: Bingham Canyon, Utah (PETERS, et al, 1966), tiene la mineralización de molibdenita especialmente en superficie de fracturas, asociada con bornita de la zona central del yacimiento. En Morenci (MOOLICK, 1966), San Manuel (THOMAS, 1966) y Esperanza (LYNCH, 1966), la asociación es calcopirita-molibdenita, en vetillas de cuarzo y fracturas, de las etapas tempranas de la mineralización hipógena, relacionada con la zona de alteración de biotita-ortoclasa (ROSE, 1970). En el vacimiento de Morococha, Perú (PASTOR, 1970), la molibdenita se describió como un producto hidrotermal anterior a la mineralización de cobre y se presenta también acompañando vetillas de cuarzo.

En los pórfidos cupríferos chilenos la molibdenita también tiende a apa-

recer en las etapas tempranas de mineralización, a excepción de Potrerillos y Río Blanco, donde su aparición es tardía, como se verá a continuación.

La molibdenita puede ser en algunos casos un producto intermedio y hasta tardío de mineralización hipógena en pórfidos cupríferos, pero se suele mantener su relación con las venillas de cuarzo hidrotermal. En Inspiration (OLMSTEAD AND JOHNSON, 1966) está ligada a pirita hidrotermal en cuarzo, de fase posterior a la mineralización cuprífera. En Safford (ROBINSON AND COOK, 1966) la molibdenita es de una generación francamente tardía y se presenta en vetas de cuarzo acompañada por tetrahedrita y galena.

En Chile, en el yacimiento de Potrerillos (RUIZ, et al, 1965), la molibdenita aparece en venillas de cuarzo aún posteriores a la mineralización tardía de enargita en calcita. Sería la mineralización de molibdeno más joven descrita en un pórfido cuprífero. El yacimiento de Río Blanco es otro caso en que la molibdenita cristalizó después de los minerales de cobre y es seguida por una última fase de cristalización de pirita (URQUETA, 1969).

En resumen, la mineralización hipógena de molibdeno en pórfidos cupríferos no parece tener una posición definida en los esquemas generalizados de mineralización de estos yacimientos, pero ocupa una etapa bien definida en cada yacimiento. La cristalización temprana o tardía puede estar influida entre otras causas por la migración del molibdeno durante un metasomatismo potásico (WALLACE, et al, op. cit.), hasta una removilización mecánica por esfuerzos tectónicos, que puede llevar la molibdenita a planos de fracturas y hacerla coexistir con minerales de formación más tardía. El origen del molibdeno en las soluciones hidrotermales debe buscarse en las mismas fuentes que el cobre y demás elementos presentes en estas soluciones. Su relativa escasez en la corteza terrestre y su concntración sistemática en los pórfidos cupríferos es una buena herramienta para la investigación del origen de los elementos metálicos de estos yacimientos.

MINERALOGIA DEL MOLIBDENO EN PORFIDOS CUPRIFEROS

La mineralogía hipógena del molibdeno en los pórfidos cupríferos es extremadamente simple; se reduce casi exclusivamente a molibdenita (MoS_2), que cristaliza sola o en ganga de cuarzo, muy excepcionalmente en contacto o entrecrecida con otros minerales hipógenos.

También se ha descrito, pero muy subordinada a la molibdenita cristalizada, molibdenita coloforme (SUTULOV, 1970), que en algunos casos podría corresponder a jordisita (MoS_2) que es una variedad coloidal amorfa al examen de rayos X, de molibdenita (RAMDOHR, 1969). En la zona de enriquecimiento supérgeno, la molibdenita es muy resistente al reemplazo por las soluciones mineralizantes y raras veces se la encuentra en contacto con calcosina o covelina. Hasta la fecha sólo en un pórfido cuprífero se ha descrito la ocurrencia de molibdeno supérgeno (CLARK AND SILLITOE, 1969), en el yacimiento de Potrerillos; el mineral corresponde a "Castaingita" (CuMo₂S_{5-x}) y se ha dado como un producto de la reacción de molibdenita hipógena con djurleita supérgena (UYTENBOGAARDT AND BUR-KE, 1971).

La oxidación de la molibdenita en la zona de oxidación de los pórfidos cupríferos da lugar a una gama algo más variada de minerales, aunque mucho menos extensa que los oxidados de cobre. El nivel de oxidación de los sulfuros de cobre y molibdeno se asemeja a grandes rasgos, pero los óxidos de molibdeno tienen la particularidad de ser muy resistentes a la lixiviación, debido a que son solubles sólo en medios extremadamente ácidos o extremadamente alcalinos; de este modo, la zona de oxidación de los pórfidos cupríferos suele tener una distribución de molibdeno semejante a la que se observaría en la zona de sulfuros, pero naturalmente el molibdeno presente no está en forma de molibdenita, sino como óxido, mientras el cobre de la misma zona ha sido lixiviado y redepositado en la zona de cementación. La exploración geoquímica de estos yacimientos se acostumbra hacer analizando relaciones Mo/Cu, y en algunas oportunidades la baja movilidad supergénica del molibdeno ha sido la causa principal del hallazgo de pórfidos cupríferos.

Los minerales de molibdeno que se encuentran en las zonas de oxidación son generalmente sus formas pentavalentes y hexavalentes, derivadas de la reacción de ácido molíbdico (H_2MOO_4) con diferentes cationes que dan lugar a molibdatos (BLOOM, 1966). En las rocas lixiviadas el ion MoO₄ reacciona con el hierro trivalente que caracteriza esta zona, dando lugar a ferromolibdita (ocre de molibdeno): Fe(MoO₄)₃.8H₂O. El Plomo es tan excelente precipitante para el molibdeno que por pequeña que sea la cantidad de este elemento en el yacimiento, se formará wulfenita: PbMoO₄; (MCKINSTRY, 1948); la alteración supérgena de las rocas en la zona de oxidación puede producir liberación de calcio de los feldespatos y se forma powelita: CaMoO₄. En pórfidos cupríferos puede llegar a tener bastante importancia la lindgrenita: Cu₃(MoO₄)₂(OH), descrita por primera vez en Chuquicamata (PALACHE, 1936).

El óxido azul de molibdeno, ilsmanita, de fórmula aproximada Mo_3O_8 (H₂O) (H₂SO₄) es un producto intermedio de oxidación que se presenta en pátinas sobre molibdenita, pero es químicamente inestable y pronto da lugar a los molibdatos estables (SUTULOV, *op. cit.*).

Además, el molibdeno tiene posibilidades de fijarse en varios minerales y aún en algunos óxidos de cobre como chenevixita (JARRELL, 1944).

ESTUDIO GEOLOGICO DEL MOLIBDENO EN CHUQUICAMATA - CHILE 53

Se ha observado en distintos yacimientos la presencia de molibdenita por encima del nivel de sulfuros, en zonas que no son compatibles con su campo de equilibrio; una razón para esta ocurrencia es que los molibdatos cubren y protegen de la oxidación ulterior a la molibdenita, impidiendo su oxidación total. El mayor o menor fracturamiento de las rocas y exposición y forma de los granos de molibdenita hipógena pueden hacer variar esta oxidación parcial (MICHELL, 1945). Esta molibdenita con oxidación incipiente se ha encontrado también por debajo del techo de sulfuros en algunos yacimientos, dando margen a una zona de minerales mixtos de molibdeno, donde ocurre principalmente molibdenita oxidada superficialmente a molibdatos.

MINERALIZACION DE MOLIBDENO EN CHUQUICAMATA

MINERALIZACIÓN PRIMARIA

La aparición de molibdeno en el yacimiento se atribuye a la fase temprana de la alteración hidrotermal de tipo sericítico que siguió a la etapa de alteración potásica.

La actividad hidrotermal temprana se manifiesta en el yacimiento por tres tipos de estructuras y todas ellas son portadoras de molibdeno primario. Sin embargo, existe mineralización primaria de molibdeno en otras estructuras posteriores, que se interpreta como aporte por removilización a partir de los primeros.

La mineralización primaria de molibdeno se encuentra en las siguientes estructuras:

Vetillas de cuarzo con sutura central

Se han descrito en un principio como un tipo particular de vetillas hidrotermales de la fase de alteración hidrotermal destructiva (LANGERFELDT, 1964), que no fueron correlacionadas con las "vetas azules" (WATERMAN, 1951), ni se estableció su relación de edad respecto a las vetillas tempranas de filiación magmática.

Son estructuras pequeñas, generalmente no exceden de 20 cm. de largo y su ancho varía de 0.1 a 0.5 cm. Son vetillas de cuarzo microcristalino que presentan una línea central de sutura que vista al microscopio demuestra crecimiento del cuarzo desde los bordes hacia el centro de la vetilla. Esta línea central está generalmente rellena por minerales de alteración y/o supérgenos, tales como caolín, alunita, sulfuros supérgenos de cobre o limonitas. En la mayoría de los casos tienen un estrecho halo de alteración que afecta la roca caja; generalmente, este halo es sericítico, pero se ha encontrado ocasionalmente halo alcalino, propio de las vetillas relacionadas con alteración potásica. Desde un punto de vista genético, se pueden situar en una época de transición entre la alteración potásica y la alteración sericítica destructiva, es decir, son vetillas de filiación hidrotermal temprana.

La molibdenita se presenta por lo general dispersa en forma de pequeños cristales euhedrales en el cuarzo en las inmediaciones de la vetilla. En comparación con los otros dos tipos de estructuras hidrotermales tempranas, este tipo de vetillas contiene escasa mineralización de molibdeno. Otros minerales primarios que suelen estar relacionados con este tipo son: pirita y calcopirita, siempre en pequeña cantidad. Es frecuente observar molibdenita de grano muy fino relacionada con el estrecho borde sericítico de algunas de estas vetillas, y se deposita alrededor de cristales de cuarzo. La granulometría extremadamente fina de esta mineralización (< 1 μ) ha impedido establecer si se trata de la variedad coloidal de molibdenita llamada "jordisita".

En ningún caso se ha observado molibdenita rellenando la sutura central de este tipo de vetillas de cuarzo, y la mineralización decrece hacia el centro de la vetilla. Esto prueba que el aporte de molibdeno se produjo en la fase temprana de la inyección de la vetilla de cuarzo.

"Vetas azules"

Desde el comienzo de las investigaciones geológicas del yacimiento, estas estructuras se relacionaron con la molibdenita; en un tiempo se pensó que constituían una modalidad especial de las vetillas de cuarzo-sericita (LÓPEZ, 1939) pero aún en las partes superiores de la zona de oxidación del yacimiento pronto se individualizó como "vetas de cuarzo-molibdeno" (JARRELL, 1937). La denominación de "veta azul" se empezó a usar sólo cuando hubo estudios más detallados en las zonas de mineral sulfurado. WATERMAN (1951) distinguió "vetas grises" (grey quartz stage) y "vetas azules" (blue quartz stage) y describió estas últimas como posteriores y portadoras de más molibdenita que las primeras. En estudios posteriores, sin embargo, la distinción entre "vetas grises" y "vetas azules" se fue haciendo más confusa a medida que se aportaron más datos a los ya conocidos. En la actualidad se conoce toda una gama de estados intermedios entre las "vetas grises" y "azules" de Waterman, prevaleciendo la denominación última para todas.

Las "vetas azules" son vetillas de pocos centímetros de ancho a filones de algunos metros de espesor, de cuarzo microcristalino de textura pseudo-

54





LÁMINA 1.—Molibdenita (Mo) dispersa en interior de "Veta Azul". Aumento 200 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 8/0.2 Pol.



LÁMINA 2.—Molibdenita (Mo) en fractura abierta en cuarzo (Qz) de "Veta Azul". Aumento 625 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 40/85 Pol Oel.



LÁMINA 3.—Ramificación de vetilla de cuarzo con sutura central (S.C.) a partir de "Veta Azul" (V. Az.). Aumento 250 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 16/0.40 Pol Oel.



Ubicación láminas 1,2,3 y 4



LÁMINA 4.—Molibdenita (Mo) en halo de "Veta Azul"; mineralización de pirita (Py) y calcosina (Cc.). Aumento 125 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 8/0.4 Pol Oel.

aplítica, que en el yacimiento ocupan una amplia banda paralela a la Falla Oeste, en forma de haces y segmentos fallados de diferentes rumbos; su buzamiento suele ser sinuoso y cercano a la vertical y persisten considerablemente a lo largo de su rumbo y en la vertical (Fig. 1).

La apariencia en el terreno de estas vetas es de filones compactos de cuarzo afanítico con cajas bien definidas, de color gris acerado a gris-azul; este color está dado en parte por la molibdenita contenida, que en muchos casos no es observable a simple vista. Es posible que la "molibdenita en dispersión coloidal en cuarzo" (BANDY, 1931) correspondiera a una interpretación errada sobre la forma de ocurrencia de la molibdenita en las "vetas azules". Cabe destacar que el color gris o azul de estas estructuras no sólo se debe a la molibdenita contenida, sino a la presencia de mineralización cuprífera de las asociaciones pirita-calcosina, calcopirita-covelina y pirita-covelina que contribuyen en gran medida a la coloración de la veta.

El molibdeno en las "vetas azules" se presenta en forma de cristales de molibdenita entre $10 \ \mu$ a 1 mm., dispersos en el cuarzo, pero generalmente concentrados hacia los bordes de la veta, donde se observan agrupaciones de cristales entrecrecidos. Otros minerales primarios comunes en estas estructuras son pirita y calcopirita, con escasos contactos de molibdenita (Lámina 1).

En los bordes de las "vetas azules" se observa halo destructivo de cuarzosericita, si bien el ancho del halo es siempre menor que el ancho de la veta; en esta zona se observa escasa mineralización de molibdeno (Lámina 4) excepto si hay fracturamiento intenso; en este caso la mineralización es similar al tipo que se describirá más adelante como "Mineralización en superficies de fracturas". Lo mismo ocurre en fracturas abiertas que pueden existir en el interior de la "veta azul" (Lámina 2).

Localmente se han observado relaciones de corte entre las "vetas azules" y las vetillas con sutura central, siendo las "vetas azules" posteriores a éstas; en otros casos se ha observado fusión de ambos tipos de estructura, dando impresión de inyección simultánea. También se han descrito "vetas azules" que presentan ramificaciones finas de vetillas de cuarzo con sutura central (Lámina 3). Como caso especial de "vetas azules", en las zonas más profundas del yacimiento se ha observado un tipo de vetas de cuarzo no descritas en la zona actualmente expuesta en la mina (AMBRUS, 1972); caracterizados por un contenido excepcionalmente alto de molibdeno y ausencia casi total de otros sulfuros. Son vetas masivas de cuarzo de color blanco, de textura coloforme, sin halo de alteración hidrotermal visible, en que la molibdenita se presenta en guías compuestas por pequeños cristales euhedrales. En algunas de estas vetas se ha observado pequeños cristales de estibnita.

"Vetas Compuestas"

Corresponden a estructuras generalmente grandes de 0.5 a varios metros de espesor, compuestas por sistemas de "vetas azules" advacentes; su aspecto es parecido a las "vetas azules", pero el cuarzo tiene aspecto brechoso, el interior de la veta presenta varias estrías paralelas en sus bordes, y son menos regulares que en las "vetas azules". Otra característica de estas vetas es un halo sericítico bastante bien desarrollado, aunque no tanto como en las vetillas hidrotermales propiamente tales. En trabajos recientes (TOBEY, 1971) se ha considerado a las "vetas compuestas" como "vetas azules" tectonizadas, pero en estudios anteriores (LANGERFELDT, 1964, op. cit.), se había establecido su relación con las "masas de cuarzo" (quartz pods), que se relacionarían a las áreas de "megabrecha" descritas en la zona occidental del yacimiento. Ambas interpretaciones pueden ser correctas desde el punto de vista genético, pero las características mineralógicas de estas estructuras aconsejan describirlas aparte. En efecto, la molibdenita contenida en este tipo de vetas, además de presentarse en diseminación fina, tiende a situarse en sus bordes y en las fracturas del interior de la veta en forma de agregados policristalinos gruesos; vista al microscopio, la molibdenita se observa como haces enlazados de cristales tabulares.

En la zona de fuerte enriquecimiento supérgeno, las "vetas compuestas" ofrecen las estructuras abiertas o brechizadas que son apropiadas para la deposición de calcosina o covelina; de esta manera, las zonas de "vetas compuestas" tienen también alta ley en cobre y constituyen zonas en que la molibdenita puede estar en contacto con minerales supérgenos de cobre.

Al igual que las "vetas azules", estas estructuras tienden a ser largas y profundas, pero comúnmente se presentan dislocadas y segmentadas por la tectónica posterior. Localmente se ha observado que se correlacionan espacialmente con masas irregulares de cuarzo, generalmente brechoso, que contienen una mineralización similar (Fig. 1).

Molibdeno en superficie de fracturas

Además de la mineralización primaria de molibdeno asociada a estos tres tipos principales de cuarzo hidrotermal temprano, se observa molibdenita en superficie de fracturas, no relacionada con el cuarzo; esta ocurrencia es especialmente marcada en proximidades de "vetas azules" y "vetas compuestas" y aunque no se ha hecho una evaluación cuantitativa de este tipo de mineralización, se estima que alrededor de un tercio de la molibdenita presente en el yacimiento se encuentra en superficie de fracturas. Aquí la molibdenita se presenta en masas gruesas, haces curvos de cristales, a

57



LÁMINA 5. — Molibdenita (Mo) en cristales tabulares enlazados y curvos en superficie de fractura. Se observa covelina (Cv) en los bordes de algunos cristales. Aumento 250 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 16 | 0.40 Pol Oel.

Mo

LÁMINA 6.—Contactos "casuales" de molibdenita (Mo) con covelina (Cv) en una fractura. Aumento 250 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 16 | 0.40 Pol Oel.



LÁMINA 7. — Enlazamiento estrecho de cristales de molibdenita (Mo) y calcosina (Cc) en una fractura. Aumento 625 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 40 / 0.85 Pol Oel. menudo con superficie brillante y estrías de falla y ocasionalmente masas de molibdenita plegadas o segmentadas. Estos hechos indican movimiento a lo largo de esas fracturas y la molibdenita se ha adaptado a las condiciones de la estructura mediante deformación plástica. El origen de esta molibdenita puede ser por removilización desde "vetas azules", debido a esfuerzos tectónicos (Lámina 5).

Este tipo de fracturas, generalmente abiertas, constituyen un ambiente favorable para la depositación de soluciones supérgenas de cobre, de manera que es en estas condiciones cuando más posibilidades hay de contactos entre molibdenita y minerales de cobre, especialmente calcosina y covelina. Estos contactos pueden ser "casuales" (Lámina 6), o enlazamientos estrechos de cobre-molibdeno (Lámina 7). En ambos casos es notoria la ausencia de reacción entre los minerales de cobre y molibdenita, dando la impresión de que no existe tendencia de las soluciones cupríferas a depositarse sobre molibdenita.

Se ha examinado la posibilidad de que la molibdenita en fracturas impregne la roca de caja más allá del borde de la fractura, encontrándose indicios de introducción de molibdenita en la caja, pero sólo a través de pequeñas fracturas.

Ocurrencias anómalas

Existen otras ocurrencias de molibdenita que se consideran anómalas; se ha observado que ciertas vetas tardías, con mineralización de enargitaluzonita y pirita, al cortar "vetas azules" incorporan algo de su molibdenita, que en este caso se presenta con la textura que se le observa en las superficies de fractura, pero en contacto con minerales de generación más tardía. También se ha observado fragmentos de cuarzo incorporados a estas vetas tardías, que corresponden a la "veta azul" (Lámina 8).

Este fenómeno también se ha observado en vetillas hidrotermales de cuarzo-sericita-pirita, e incluso se ha descrito arrastre de molibdenita a lo largo de pequeñas fallas que segmentan alguna estructura portadora de molibdenita (Lámina 9). Estas ocurrencias se deben a la extrema plasticidad de la molibdenita y se puede considerar como casos especiales de mineralización de molibdeno en fracturas debido a removilización.

Oxidación del molibdeno

La distribución del molibdeno en la zona de oxidación de Chuquicamata es notoriamente parecida a su distribución en la zona de sulfuros; los contenidos totales de molibdeno por debajo y encima del techo de sulfuros de



LÁMINA 8.—Ocurrencia anómala de molibdenita (Mo) en una veta tardía de enargita (En), pirita (Py) y calcosina supérgena (Cc). Aumento 250 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 16/0.40 Pol Oel



LÁMINA 9.—Ocurrencia anómala de molibdenita (Mo) en vetilla hidrotermal de la fase de cuarzo-sericita, donde coexiste con pirita (Py) y calcosina supérgena (Cc). Aumento 250 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 16/0.40 Pol Oel

cobre se mantienen en líneas generales, con algunas anomalías locales. Sin embargo, desde el punto de vista mineralógico, la diferencia es notable: mientras en la zona de sulfuros hay una clara predominancia de molibdenita, en la zona de oxidación prevalecen los minerales oxidados de molibdeno y otros minerales oxidados que en diferentes formas retienen molibdeno. Con este hecho se confirma aquí el comportamiento de este elemento en otros yacimientos del mundo, en el sentido de que la molibdenita es fácilmente



oxidable en el ambiente propio de zonas de oxidación, pero los minerales oxidados resultantes tienen poca solubilidad y por lo tanto no sufren migración importante por efecto de las aguas meteóricas que percolan hacia la zona de cementación.

La base de la zona de oxidación para el cobre y el molibdeno, aunque se asemejan a grandes rasgos, no coinciden; la presencia de molibdenita en la parte inferior de la zona de oxidación del cobre y la presencia de óxidos de molibdeno en la parte superior de la zona de sulfuros se manifiesta en todos los puntos del yacimiento que se investigaron. Este hecho se comprueba a través de la coexistencia de alto porcentaje de Mo insoluble con alto porcentaje de Cu soluble y alto porcentaje de Mo soluble con Cu insoluble (Fig. 2). Además de la evidencia química, ésto se puede comprobar visualmente.

La explicación físico química para este fenómeno es que las curvas de óxido-reducción para los sistemas Mo^{+4} — Mo^{+5} — Mo^{+6} — O^{2} (TITLEY AND AN-THONY, 1961) y Cu-Fe-S-O (GARRELS, 1960) se cortan en un punto de pH 5,5, condición fácilmente alcanzable en un proceso de oxidación natural de un yacimiento y ésto posibilita la coexistencia de molibdenita estable en la zona de óxidos de cobre, así como óxidos de molibdeno con sulfuros de cobre (Fig. 3).



Curvas de óxido-reducción para los sistemas Cu-Fe-S-O y Mo⁺⁴-Mo⁺⁵-Mo⁺⁶-O respectivamente, a 25°C y 1 atm. de presión. Obsérvese que al cortarse las curvas a un pH \sim 5.5 (condiciones supérgenas normales), se puede presentar cualquier combinación de tipo Cu Ox - Mo sulf. o Mo Ox - Cu sulf.

La presencia del molibdeno soluble por debajo del techo de la zona de cementación se manifiesta por la existencia de relleno de lindgrenita en algunas fracturas, coincidentes o contiguas a las que presentan mineralización gruesa de molibdenita; este tipo de molibdenita es la que presenta la mayor exposición a la oxidación.

Sobre el techo de la zona de cementación, en cambio, el molibdeno existente en forma de sulfuro se presenta bajo la forma de molibdenita como remanente en "vetas azules" y cuando está en superficie de fracturas se encuentra protegida por una pátina verdosa de mineral oxidado, especialmente lindgrenita.

Minerales portadores de Mo en la zona de oxidación.-La lindgrenita, $Cu_3(MoO_4)_2(OH)$, aunque posiblemente no haya sido el mineral de molibdeno más abundante de la zona oxidada del yacimiento, es el que más a menudo se observa asociado a molibdenita y es, por lo tanto, el más importante desde el punto de vista de sus implicaciones metalúrgicas. En Chuquicamata se suele encontrar en forma de pátinas verde pálidas sobre molibdenita o cuarzo; solo excepcionalmente se han encontrado cristales tabulares de color verde oliva rellenando huecos o fracturas. Este mineral es considerablemente más abundante en zonas donde hay minerales oxidados de cobre que en las zonas lixiviadas propiamente tales; ésto se debe a su relativa solubilidad en ambiente ácido. JARREL (1937), experimentó con la solubilidad de este mineral con miras a su recuperación a escala industrial de las soluciones de la Planta de Oxidos de Chuquicamata, obteniendo disoluciones de 98 a 99 % en H₂SO₄ en concentración de 64 a 68 g/l. Sin embargo, la práctica demostró que a escala industrial la lindgrenita, así como los demás minerales de molibdeno, resultaba mucho más difícil de disolver. La solubilidad promedio del Mo en los óxidos que se explotaron entre 1929 y 1937 fue sólo de 30 %.

En las zonas lixiviadas, en lugar de lindgrenita se suele encontrar ferromolibdita $Fe(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$. Este mineral se presenta como manchas o pátinas de color amarillo y no se han observado cristales. Se encuentra asociado con limonitas pardo-rojizas y cuarzo brechoso. En las rocas lixiviadas que descansan sobre la zona de alta ley de la zona oeste del yacimiento, se ha observado que este mineral es localmente bastante abundante.

La ferromolibdita es un mineral considerablemente estable en condiciones naturales. Su máxima estabilidad es a un Ph=3.2 (CARPENTER, 1968), pero sólo se solubiliza a pH extremadamente bajos. En el otro extremo, con pH muy alcalino se descompone solubilizando el ion $(MoO_4)^=$. Esto sólo ocurre a pH 6.2; al pH bajos el producto solubilizado es el ion molibdato ácido monovalente $(HMoO_4)^-$, (BHAPPY, 1964, in CARPENTER, op. cit.).

A pesar de que en diversos yacimientos de molibdeno del mundo este mineral es el principal de la zona de oxidación, no se ha encontrado aún un método apropiado para su aprovechamiento industrial. En Chuquicamata se hicieron en el pasado algunos intentos, pero fracasaron aún a escala de laboratorio. Actualmente no se hace ningún almacenamiento especial para los estériles de cobre que tienen alto contenido de Mo en forma de ferromolibdita.

Los demás molibdatos que se conocen en Chuquicamata son muy escasos; se encuentra Wulfenita, PbMoO₄, en que el plomo es aportado por vetas de mineralización tardía, Powelita, CaMoO₄, en que el calcio podría proceder de yeso o descomposición de feldespatos; sin embargo, ambos minerales son más bien curiosidades mineralógicas.

Por otra parte, algunas limonitas, especialmente la jarosita, son capaces de retener cantidades considerables de molibdeno, hasta un 1 % Mo en el mineral puro (JARREL, op. cit.). Aunque estos contenidos son mucho menores al de los minerales de molibdeno propiamente tales, la gran abundancia de limonitas en la zona lixiviada del yacimiento condiciona que una parte considerable del molibdeno contenido en la zona de oxidación se encuentre en esa forma.

Otros minerales capaces de retener ciertas cantidades de molibdeno son el "Copper Wad", mezcla amorfa de óxidos de cobre, hierro y manganeso. Sin embargo, la afinidad más curiosa del molibdeno es con chenevixita, $Cu_2Fe_2(AsO_4)_2 \cdot (OH)_4 \cdot H_2O$, que puede contener hasta 4.3 % Mo (JARREL, op. cit.). La chenevixita es un producto de la oxidación de la enargita y se presenta en las zonas oxidadas del flanco occidental de Chuquicamata como masas y agregados amorfos y cristalinos finos de color verde amarillento característico, localizado como relleno de vetas de generación tardía oxidados, acompañado por sericita, óxidos de hierro y minerales de arcilla. La chenevixita no sólo tiene la propiedad de retener molibdeno, sino también otros cationes, especialmente plata.

ENRIQUECIMIENTO SECUNDARIO DEL MOLIBDENO

La existencia de enriquecimiento supérgeno de molibdeno es un problema que sólo se ha abordado en los últimos años en estudios mineralógicos de distintos yacimientos del mundo. En base a los antecedentes que se tienen, sólo en Potrerillos se ha establecido con seguridad hasta la fecha.

En Chuquicamata se observó ya en 1938 que el molibdeno "presenta un crecimiento abrupto inmediatamente encima e inmediatamente debajo del techo de sulfuros (zona mixta), especialmente si hay una cubierta gruesa de material lixiviado sobre el mineral sulfurado" (WEISSENBORN, 1938).

Sin embargo, el único mineral de molibdeno sulfurado que se ha observado en el yacimiento es molibdenita, que habitualmente se ha considerado un mineral primario. En estudios realizados en los últimos años se ha observado que el rango genético de la molibdenita es mucho más amplio de lo que se pensaba en un principio, en que se asociaba la presencia de este mineral solamente a las fases pneumatolíticas de pegmatitas ácidas. Se ha observado formación de molibdenita de origen exhalativo (Valle de los 10.000 humos), molibdenita asociada a actividad hidrotermal de muy baja temperatura (Mansfelder Rücken) y RAMDOHR (1969), sugiere que el molibdeno presente en ciclo sedimentario, de origen biogénico, se encontraría en forma de molibdenita.

De esta forma, aunque no se ha establecido campos de estabilidad de molibdenita en condiciones supérgenas, no se puede excluir la posibilidad de que parte de la molibdenita contenida en la zona de cementación de algunos yacimientos sea de origen supérgeno.

En Chuquicamata, la relación establecida por Weissenborn se ha seguido observando sistemáticamente (Fig. 2), el crecimiento de las leyes de molibdeno en las condiciones señaladas tiene pequeña extensión en el sentido vertical, generalmente no más de 10 metros y el aumento de ley de esa zona es del orden de 50 %. Es evidente que de existir dicho enriquecimiento supérgeno, su extensión e intensidad no pueden ser grandes, debido a la escasa solubilidad de los minerales oxidados de molibdeno, necesarios para el ciclo de lixiviación-cementación.

Las evidencias mineralógicas que apoyan esta posible molibdenita supérgena son pobres; se ha observado en algunos casos agregados finos de cristales de molibdenita cubriendo parcialmente a minerales supérgenos de cobre (Lámina 10); además, en los primeros metros de la zona de cementación, la molibdenita se presenta en muchos casos como agregados muy finos de cristales que engloban cristales mayores (Lámina 11). En algunos casos se observan cristales enlazados de molibdenita con calcosina o covelina supérgena, pero esta evidencia es aún más débil que las anteriores.

En esta zona, señalada como posiblemente supérgena, estudios recientes de microscopía demostraron la existencia de un mineral estrechamente asociado a la molibdenita, en cristales de tamaño no superior a 4 micrones, que presentan un color amarillento y una dureza mayor que la molibdenita. Se clasificó tentativamente como "Castaingita" (CuMo₂S₅) pero aún no se tiene una determinación definitiva para este mineral.

DISTRIBUCION DEL MOLIBDENO EN CHUQUICAMATA

Para obtener una buena apreciación de la distribución del molibdeno en el yacimiento, se ha elegido tres bancos y cinco secciones con las que se describirá las características generales de esta mineralización.

5



LÁMINA 10.—Molibdenita (Mo) en cristales finos rodeando parcialmente a cristales de calcosina supérgena (Cc). Aumento 250 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan 16/0.40 Pol Oel.



LÁMINA 11.—Cristales de molibdenita englobados por molibdenita de grano fino; se observa oxidación parcial. Esta ocurrencia es común cerca del techo de sulfuros. Aumento 800 X, nícoles paralelos, objetivo Epiplan Pol Oel

Los bancos elegidos son I-1 (cota 2645), J-1 (cota 2593) y K-1 (cota 2541, nivel del túnel de drenaje). En la figura 4 se muestra la ubicación de estos bancos en relación al perfil actual de la mina.

Las secciones analizadas corresponden a cortes este-oeste, en las coordenadas N-2900, N-3400, N-3900, N-4400, N-4900. En la figura 4 se muestra la ubicación de estos perfiles de la mina.



Si observamos la distribución del molibdeno en planta (Fig. 5), se puede apreciar que la mineralización más intensa ocupa una banda casi vertical aproximadamente paralela a la Falla Oeste; hacia el norte de la coordenada N-4300, la faja se amplía para determinar una forma de herradura abierta hacia el norte, terminando la mineralización de alta ley aproximadamente en la coordenada N-4750. Más al norte aparece una zona de alta ley (coordenada N-4900 a 5000), que crece en profundidad. Hacia el sur, la banda de alta ley se estrecha, manteniendo su paralelismo con la Falla Oeste, y de la coordenada N-3500 al sur se hace intermitente, aunque se siguen encontrando pequeñas zonas de alta ley prácticamente hasta el término del yacimiento por el sur.

Se observa claramente que si bien la zona de alta ley mantiene su ancho en profundidad, el margen este de la mineralización de baja ley tiende a cerrarse hacia el oeste en los bancos inferiores, manteniendo cierto paralelismo con el límite oriental de la mineralización cuprífera.

Sólo en pocos puntos la mineralización útil está en contacto con la Falla Oeste y en ningún caso es cortada por ésta. Este es un argumento de peso para definir la Falla Oeste como una estructura premineral.

67







Si analizamos la distribución de molibdeno en secciones (Fig. 6), se manifiesta en todas las secciones una tendencia de estrechamiento en profun-

69

didad de los márgenes de mineralización útil, mientras las zonas de alta ley persisten o se ensanchan hacia abajo. Esto permite suponer que en las partes más profundas del yacimiento habrían contactos bruscos entre mineralización de alta ley con zonas estériles en el borde oriental del yacimiento.

En las partes superiores del yacimiento, se pone en evidencia la independencia de las leyes de molibdeno por encima y debajo del techo de sulfuros, fenómeno que ya se explicó anteriormente.

En la parte sur del yacimiento (Fig. 6, secciones N-2900 y N-3400), las zonas de alta ley se encuentran confinadas a la Falla Americana, que prácticamente controla la mineralización de molibdeno. Hacia el norte esta estructura desaparece ramificándose en "cola de caballo", pero la mineralización se ensancha formando la banda que se describió anteriormente (sección N-3900).

La sección N-4400 muestra la aparición de la rama oriental de alta ley y se puede preveer que en profundidad los dos brazos tienden a unirse en uno solo. En la sección N-4900 los dos brazos de alta ley ya desaparecen, pero se manifiesta una parte de una zona de alta ley que sólo cobra importancia en profundidad.

Aunque hay una marcada tendencia general a la verticalidad, en todas las secciones se observa una grosera disposición de paralelismo al buzamiento de la Falla Oeste.

CORRELACION CON OTROS ELEMENTOS DEL YACIMIENTO

Las curvas de distribución de frecuencias de las leyes de molibdeno (Fig. 7), son de dos tipos: una curva log-normal que corresponde a la distribución propia del molibdeno y una curva hiperbólica que representa al molibdeno obtenido en el yacimiento de cobre. Esta segunda curva, que representa las reservas calculadas, es típica para los casos en que se analiza la distribución de un fenómeno en un espacio mayor que la distribución propia del fenómeno. En este caso, el espacio considerado es el yacimiento de cobre. La curva log-normal, en cambio, representa la distribución de la mineralización de molibdeno dentro de los márgenes del yacimiento de molibdeno y su absoluta regularidad demuestra que la mineralización de molibdeno se puede considerar, desde un punto de vista estadístico como un fenómeno independiente de la mineralización de cobre.

Se ha realizado un análisis de correlación entre las leyes de molibdeno con distintas variables del yacimiento, especialmente con leyes de cobre y tipos de roca. El objetivo fue establecer relaciones de tipo genético de la mineralización de molibdeno con otros fenómenos y obtener estimaciones de carácter general sobre la intensidad de la mineralización de molibdeno en zonas donde se tiene poca información acerca de la distribución.



Curvas de distribución de frecuencias de leyes de Mo para Mo contenido en el yacimiento de cobre (curva trazada con línea llena) y para el Mo contenido en los márgenes de la mineralización de Mo (curva segmentada). Obsérvese que la primera es un segmento de hipérbola y la segunda una curva log-normal. El valor anómalo en ambos casos en leyes superiores a 0,110 % Mo significa que se podrían fijar más rangos > 0,110 % Mo

Correlación molibdeno-cobre

Para este análisis se tomaron 1.032 datos correspondientes a compuestos analizados por cobre total y molibdeno total, en que cada dato representa 14.674 toneladas cortas, es decir, el análisis es válido para aproximadamente 15 millones de toneladas que fueron extraídas de la mina desde 1971.

En la Tabla III se anota el resultado global del análisis.

Se puede concluir que no existe correlación lineal entre leyes de Cu y Mo. Las leves de Cu ($\overline{X} = 2.06$; $\sigma^2 = 1.68$) demuestran una fuerte dispersión, debido en parte a la naturaleza bimodal de la curva de distribución del cobre (Fig. 8). Las leves de Mo, en cambio ($\overline{X} = 0.070$; $\sigma^2 = 0.002$), demuestran que los valores de Mo se agrupan en una curva unimodal de escasa dispersión, con los valores agrupados en torno de la media (Fig. 9).

71
JOSE AMBRUS W. Y HECTOR SOTO P.

Ley Media Cu	2.06 %
Varianza Cu	1.68
Ley Media Mo	0.070 %
Varianza Mo	0.002
Covarianza Cu - Mo	0.009
Coeficiente de correlación lineal	0.161

TABLA	III
IADLA	111

Análisis de correlación entre leyes de Cu y Mo Datos empleados: 1.032



FIG. 8

Histograma de frecuencias de leyes de Cu, calculado con 1.032 datos, equivalentes a 15×10^6 tons. extraídos de la mina entre los años 1971 y 1973.

La curva de distribución es log. normal, pero bimodal. El aumento de la frecuencia es una ley de 2.5-3.0 % Cu se debe a la zona de intenso enriquecimiento en calcosina que deforma la curva de distribución.

Se obtiene una media de 2.06 con una varianza $\sigma^2 = 1.68$.



FIG. 9

Histograma de frecuencias de leyes de Mo, calculado con 1.032 datos, equivalentes a 15×10^6 tons. extraídos de la mina entre los años 1971 y 1973. La curva de distribución obtenida es unimodal, respeta la ley log.-normal. La distribución presenta una media de 0.070 y una varianza $\sigma^2 = 0.002$. Realizando un análisis de correlación más detallado, se estudió la distribución de las leyes de Mo contenidas en distintos rangos de leyes de Cu (Figs. 10 y 11) y a la distribución de las leyes de Cu contenidas en distintos rangos de leyes de Mo.

En el primer caso (Fig. 10), se puede observar una tendencia muy general de aumento de las leyes de Mo al aumentar las leyes de Cu, pero la varianza es tan alta que esta relación sólo tiene un significado genético. En efecto, las estructuras que produjeron la mineralización de molibdeno también aportaron cierta mineralización cuprífera y esta aparente dependencia se obtiene por superposición de mineralización de cobre sobre una mineralización de molibdeno-cobre.



FIG. 10

Cuadro de correlación de Mo en función de Cu, en que se presentan histogramas de frecuencias de leyes de Mo para distintos rangos de leyes de Cu.

Se observa que eRiste una tendencia muy general de aumento de leyes de Mo al aumentar las leyes de Cu, pero la varianza de las distribuciones resulta demasiado alta para establecer alguna relación de tipo % Mo = f (% Cu). Al analizar el motivo de que el histograma correspondiente a Cu entre 0.00 y 0.49 % es bimodal, se concluyó que la primera moda (.000-.019) corresponde a roca estéril y la segunda (.100-.119) a roca lixiviada de la parte occidental del yacimiento.

En el análisis de dependencia de Cu del Mo (Fig. 11), se puede observar que hay una completa independencia y las leyes de cobre no dependen de las leyes de molibdeno.



Fig. 11

Cuadro de correlación de Cu en función de Mo, en que se presentan histogramas de frecuencias de leyes de Cu para distintos rangos de leyes de Mo.

Se puede observar la completa independencia del Cu, con lo que se concluye que % Cu = f (% Mo).

La no aparición de la segunda moda (2.50-299 % Cu) para las leyes bajas de Mo se debe a que los valores 2.039 Mo son marginales, fuera del enriquecimiento de calcosina, que es el causante de la segunda moda.

La no aparición de la segunda moda (2.50-2.99 % Cu) para leyes bajas de Mo se debe a que los valores de Mo .039 son marginales, fuera de la zona de enriquecimiento de calcosina que es la causante de esa segunda moda.

Correlación Mo-Tipo de Roca

Se analizó la intensidad de la mineralización de molibdeno en los principales tipos de roca que componen el yacimiento: Pórfido Este, Pórfido Oeste y Roca de Cuarzo-Sericita. No se hizo con el Pórfido Banco, debido a que se tiene poca información de leyes de Mo en las zonas que ocupa, pero según los datos que se tienen, el molibdeno es muy escaso en esa roca.

Para este análisis se usaron 629 datos, equivalentes aproximadamente a 9 millones de toneladas cortas, pertenecientes al banco I-3. Se construyeron tres curvas de distribución de frecuencias (Fig. 12), de las que se pueden obtener algunas conclusiones valiosas:



Curvas de distribución de frecuencias de leyes de Mo en distintos tipos de roca. Se observa que la varianza más baja está en el Pórfido Oeste, pero los valores de Mo más altos se encuentran en la roca de cuarzo-sericita. Número de datos usados: 629

El Pórfido Oeste presenta una mineralización de molibdeno bastante pareja, pero de baja ley (63 % de los casos entre .020 y 0.050 Mo). Esto demuestra que la mineralización de molibdeno tiene una cierta dependencia genética del Pórfido Oeste, cuyas soluciones residuales de carácter hidrotermal temprano pueden haber aportado una cierta cantidad de molibdeno "background".

Quizás esto esté relacionado con la observación relativamente frecuente de vetillas de cuarzo con sutura central en el Pórfido Oeste.

El Pórfido Este, en cambio, no parece estar relacionado con ninguna intensidad especial de mineralización de molibdeno, como lo demuestra la alta varianza de la curva de distribución (68 % de los casos entre .020 y .080 % Mo). El comportamiento de esta roca durante la mineralización de molibdeno fue posiblemente pasiva.

En la roca de Cuarzo Sericita, las leyes de molibdeno tiene una varianza tan alta como en el Pórfido Este, pero los valores se concentran en torno de una media mucho más alta (76 % de los casos entre .050 y .140 % Mo). Este hecho comprueba claramente que existe una relación genética entre la mineralización de molibdeno y la alteración sericítica, que por su parte es la que produce la roca Cuarzo-Sericita a partir de cualquier tipo de pórfido. Se puede concluir que hay alta probabilidad de encontrar leyes de molibdeno superiores al promedio en las zonas de alteración sericítica intensa.

Aunque no se hizo un análisis específico de la mineralización de molibdeno respecto a los diferentes tipos de alteración hidrotermal, numerosas observaciones demuestran que las leyes de Mo decaen bruscamente al entrar en zonas de alteración potásica, situándose en leyes medias cercanas a 0.01 % Mo (Fig. 2).

MINERALIZACION DE RENIO EN CHUQUICAMATA

Se incluye este capítulo en el presente trabajo debido a la relación entre el molibdeno y el renio en los pórfidos cupríferos y debido al alto interés que este elemento raro presenta por su enorme valor en el mercado. Este estudio es solamente de carácter preliminar y se limita a llamar la atención sobre la presencia del elemento en el yacimiento para su posible futura recuperación y a resumir las ideas que en base a una limitada cantidad de datos se tiene sobre su ocurrencia en Chuquicamata.

PRECIO DEL RENIO EN EL MERCADO

Debido a la escasez de este metal, que se produce principalmente como subproducto del molibdeno que se recupera de los pórfidos cupríferos, se estima que su precio tiende a mantenerse sobre US \$ 500 por libra de Re metálico en los próximos 25 años (RENO, 1970). Los precios actuales del Re metálico en polvo se transan en forman libre entre productor y consumidor y oscilan entre US \$ 580 y US \$ 650 por libra, dependiendo el precio de la cantidad disponible. En barras y láminas, su precio es del orden de US \$ 750 a US \$ 1.580 por libra.

RECURSOS Y DEMANDA DE RENIO

Se ha estimado que los recursos explotables mundiales del renio ascienden sólo a 1 millón de libras, de las cuales 150.000 estarían en Chile, que ocuparía el tercer lugar en este rubro, después de Estados Unidos y Rusia (RENO, op. cit.). La demanda actual asciende a unas 5.200 libras anuales, siendo Estados Unidos el principal consumidor, seguido por Unión Soviética y Alemania Federal. Cabe destacar que más del 50 % de la producción mundial pasa a formar parte del stock de Estados Unidos.

Se estima que el consumo mundial en el año 2000 oscilará entre 3.500 y 6.100 libras anuales; sin embargo, la demanda está limitada por la escasa cantidad de metal disponible en el mundo.

Contenido en productos de distintos yacimientos

La casi totalidad de los yacimientos que producen molibdeno, sea como producto principal, coproducto o subproducto, presentan en sus concentrados una cantidad variable de Re, que oscila entre 2 y 1.650 ppm Re.

En la Tabla IV se indica la concentración de Re en algunos yacimientos de Estados Unidos, Rusia y Chile.

Yacimientos	ppm Re 100 % MoS ₂	Observaciones	
U.S.A.			
Climax, Colorado	2-5	Yacimiento Mo	
Questa, N. Mex.	12	Yacimiento Mo	
Mc Gill, Nevada	1.650	Pórf. Cu	
Bingham, Utah	360	Pórf. Cu	
Chino, N. Mex.	800	Pórf. Cu	
Bagdad, Arizona	200	Pórf. Cu	
U.R.S.S.			
Akchatausk	7	Yacimlento Mo	
Kounrad	510	Pórf. Cu	
Almalyk	290	Pórf. Cu	
Kadzaran	300	Pórf. Cu	
Aigedzor	1.000	Pórf. Cu	
CHILE			
Chuquicamata	200	Promedio 1972 - 73	
El Salvador	570	Sutulov, 1970	
Andacollo	160	1, muestra, 1973	
El Teniente	440	Sutulov, 1970	

TABLA IV

Contenido de Re en 100 % MoS₂ de algunos yacimientos de U.S.A., U.R.S.S. y Chile

Existe una tendencia general de que las molibdenitas de yacimientos de molibdeno solo, tales como Climax, Questa, etc., tengan contenidos menores a 10 ppm Re, mientras las molibdenitas de pórfidos cupríferos contienen normalmente sobre 150 ppm Re.

Entre los yacimientos chilenos, aunque Chuquicamata tiene un contenido menor a El Salvador y El Teniente, hay que destacar que la cantidad de molibdenita producida es bastante mayor por lo que el contenido total de Renio entregado en los concentrados de MoS_2 puede ser incluso superior al de las otras minas.

Mineralogía del renio

POPLAVKO (1962), ha descrito el único mineral de renio natural conocido hasta ahora: dzhezkazgnita, CuReS₄, pero no se tiene conocimiento de la aparición de este mineral en otros yacimientos.

En la mayoría de los casos, el renio está sustituyendo al molibdeno en la molibdenita debido a su radio iónico similar ($\text{Re}^{4+} = 0.74$ Å, $\text{Mo}^{4+} = 0.70$ Å) y a su electronegatividad parecida (Re = 1.46, Mo = 1.30).

La estructura cristalina del MoS_2 y del ReS_2 , por otra parte también son similares, de modo que existe la posibilidad de sustitución isomórfica entre ambos iones (MORRIS AND SHORT, 1969).

Se ha comprobado, sin embargo, la existencia de renio en otros minerales, especialmente minerales primarios de cobre, en los que también estaría en forma de sustitución iónica.

Aunque se tiene escaso conocimiento acerca del comportamiento geoquímico de este elemento en condiciones naturales de oxidación, se ha comprobado que los minerales oxidados de molibdeno contienen menos renio que la molibdenita original, lo que hace suponer que existe una separación del Re durante la oxidación de la molibdenita. Los óxidos de renio son solubles en agua formando ácido perrénico, HReO₄ tanto en condiciones ácidas como alcalinas (MORRIS AND SHORT, op. cit.).

Ocurrencia de Re en el vacimiento

Se ha estudiado en forma preliminar la presencia de renio en el yacimiento de Chuquicamata, realizando análisis químicos de diferentes estructuras y buscando su correlación con otros tipos de mineralización.

Como era de esperar, existe relación entre el renio y el molibdeno y las estructuras que lo contienen. Sin embargo, se ha podido concluir que existen concentraciones de renio en otros minerales, que hasta ahora no se han podido individualizar. Asimismo, en los estudios microscópicos no se ha podido establecer hasta la fecha ningún mineral parecido al que en otros lugares se ha definido como sulfuro de Mo-Re.

Al hacer una correlación de leyes de Mo-Re (Fig. 13), se observa que todos los valores analizados se encuentran sobre la recta teórica representada por la ecuación Re (ppm) = 1/4 Mo(%), que es la relación aproximada de Re-Mo de los concentrados de molibdenita de Chuquicamata suponiendo que no hay renio fuera de la molibdenita en el concentrado. Se observa que no hay relación Mo-Re debido a la gran dispersión de los valores. Se concluye que fuera de la molibdenita hay renio en otros minerales (o minerales de Re?), cuya distribución es independiente de la molibdenita, aunque podría estar relacionada con las estructuras hidrotermales tempranas.



FIG. 13

Gráfico de relación entre leyes de Mo y Re. La recta trazada representa el incremento teórico de Re contenido en MoS₂ en cuyo extremo se obtendría 200 ppm Re en 100 % MoS₂. Obsérvese que ningún valor analizado cae por debajo de esta recta, lo que significa que todas las muestras analizadas contienen Re fuera de la molibdenita

Se ha tratado de encontrar la fuente de este exceso de renio en algunos sulfuros realizando la separación de estos minerales por medios mecánicos; los análisis se hicieron también por Se, debido a la correlación Re-Se observada en el yacimiento de Kadzharan, Armenia, por Faramazyan, 1961 (MOR-RIS AND SHORT, op. cit.). Los resultados se exponen en la Tabla V.

79

Se observa que el contenido de Re es bastante parejo en todos los sulfuros, sin una concentración especial de ninguno, pero tampoco está ausente en ninguno de los casos. El contenido máximo se observó en una mezcla de calcopirita-covelina (4.5 ppm Re) y el mínimo en las muestras de covelina pura (1.8 ppm Re). Se concluye que el contenido máximo de mineral puro debe ser en calcopirita cosa que se ha observado en otros yacimientos del mundo.

Mineral	Número muestras	ppm Re	ppm Se
Calcosina	12	4.2	4.5
Covelina	3	1.8	3.7
Calcopirita - Covelina	7	4.5	25.9
Enargita - Luzonita	11	2.6	6.6
Pirita	2	3.8	3.0

TABLA V

Contenidos de Re y Se en los principales sulfuros de Chuquicamata

La correlación Re-Se sólo se observa en el caso de la calcopirita, que contiene la cantidad máxima de selenio y renio, pero la correlación, si existe, no es de tipo lineal como en Kadzharan. Además, se observa en Chuquicamata que la mayor cantidad de selenio sigue el curso de los minerales de cobre, concentrándose en los ánodos y posteriormente en el barro anódico.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a la Gerencia de Producción de la Compañía de Cobre Chuquicamata, S. A., su autorización para la presente publicación.

BIBLIOGRAFIA

- AMBRUS, J. (1972): Reconocimientos y reservas a largo plazo en Chuquicamata. Informe inédito, División Geología, Chuquicamata, 7 pp.
- BANDY, M. C. (1931): Occurrence of Molybdenum in the Chuquicamata Ore Body. Informe inédito, División Geología, Chuquicamata, 7 pp.
- BATEMAN, A. M. (1957): Yacimientos Minerales de Rendimiento Económico. Barcelona, Ed. Omega, S. A., 975 pp.
- BLOOM, H. (1966): Geochemical Exploration as Applied to Copper Molybdenum Deposits. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 111-119.
- CARPENTER, R. H. (1968): Geology and Ore Deposits of the Questa Molybdenum Mine Area, Taos County, New Mexico. In Ridge, J. D., ed., Ore Deposits of the United States, 1933-1967, The Graton-Sales Volume. New York, Amer. Inst. Mining, Metalurgy and Petroleum Engineers, Inc., 1.329-1.350.
- CLARK, A. H. and SILLITOE, R. H. (1969): Supergene CuMo₂S₅ ("Castaingite"), Potrerillos, Atacama Province, Chile. Neues Jahrb. Mineral. Monatsch. (1969), 499-503.
- CREASEY, S. C. (1966): Hydrotermal Alteration. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Ariz. Press, 51-74.
- GARRELS, R. M. (1960): Mineral Equilibria at low temperature and pressure. New York, Harper's Geosc. Ser., 254 pp.
- JARRELL, O. W. (1937): The Occurrence of Molybdenum in the Chuquicamata Ore Body. Informe inédito, División Geología, Chuquicamata, 13 pp.
- (1944): Oxidation at Chuquicamata, Chile. Econ. Geol., 39 (4), 251.
- KELLEY, V. C. (1935): Paragenesis of the Colorada Copper Sulphides, Cananea, Mexico. Econ. Geol., 30, 663-688.
- KESLER, S. E. (1973): Copper Molybdenum and Gold Abundances of Porphyry Copper Deposits. Econ. Geol., 68, 106-112.
- LANGERFELDT, H. (1964): Preliminary Survey of Rock Problems at Chuquicamata. Informe Inédito, División Geología, Chuquicamata, 49 pp.
- LÓPEZ, V. M. (1939): The Primary Mineralization at Chuquicamata, Chile, S. A. Econ. Geol., 34, 674-711.
- LYNCH, D. W. (1966): The Economic Geology of the Esperanza Mine and Vicinity. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 267-280.
- MAYMO, J. G., et al (1971): Química y Metalurgia del Cobre. Seminario de titulación, Univ. Técn. del Estado, Esc. Ing. Industr., Santiago de Chile, 365 pp.
- MCKINSTRY, H. E. (1948): Mining Geology. New York, Prentice-Hall Geol. Ser., 680 pp.
- MICHELL, W. D. (1945): Oxidation in a Molybdenite Deposit, Nye County, Nevada. Econ. Geol., 40 (2), 99.

6

- MORRIS, D. F. C. and SHORT, E. L. (1969): *Rhenium*. In Wedepohl, K. H., Handbook of Geochemistry II-1, Springer Verlag, 75-I. Berlin.
- MOVLICK, R. T. and DUREK, J. J. (1966): *The Morenci District*. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 221-232.
- OLMSTEAD, H. W. and JOHNSON, D. W. (1966): Inspiration Geology. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 143-150.
- PALACHE, C. (1935): Lindgrenite, a New Mineral from Chuquicamata. Amer. Mineral., 20, 484.
- PASTOR, J. (1970): Geología de los Yacimientos Minerales de Morococha. In 1.^{er} Congreso Latinoamericano de Geología: Geología de los Yacimientos Minerales Operados por la Cerro de Pasco Co., Lima, Perú, 60-85.
- PETERS, W. E.; JAMES, A. H. & FIELD, C. W. (1966): Geology of the Bingham Canyon Porphyry Copper Deposit, Utah. In Titley, S. R. and Hicks, C. L. eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 165-176.
- RAMDOHR, P. (1969): The Ore Minerals and Their Intergrowths. Oxford, Pergamon Press (3 ed.), p. 11.
- RENO, H. T. (1970): *Rhenium*. In Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines, U. S. Depart. Int., 361-368.
- ROBINSON, R. F. and COOK, A. (1966): The Safford Copper Deposit, Cone Star Mining District, Graham County, Arizona. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 251-266.
- ROSE, A. W. (1970): Zonal Relations of Wallrock Alteration and Sulphide Distribution at Porphyry Copper Deposits. Econ. Geol., Vol. 65, 1970, pp. 920-936.
- RUIZ, E. C. (1965): Geología y Yacimientos Metaliferos de Chile. Inst. Inv. Geol., Santiago de Chile, 303 pp.
- SUTULOV, A. (1970): Molybdenum and Rhenium Recovery from Porphyry Coppers. Univ. Concepción, Chile, 259 pp.
- TITLEY, S. R. and ANTHONY, J. W. (1961): Some Preliminary Observations on the Theoretical Geochemistry of Molybdenum under Supergene Conditions. Arizona Geol. Soc. Digest, 4, 103-116.
- THOMAS, L. A. (1966): Geology of the San Manuel Ore Body. In Titley, S. R. and Hicks, C. L., eds., Geology of the Porphyry Copper Deposits. Tucson, Univ. Arizona Press, 133-142.
- TOBEY, E. F. (1971): Preliminary Report on the Alteration and Sulphide Mineral Zoning at Chuquicamata, Chile. Informe Inédito, División Geología, Chuquicamata, 17 pp.
- URQUETA, D. I. (1969): Antecedentes de Alteración Hidrotermal y de Génesis del Yacimiento Cuprífero de Río Blanco. Univ. de Chile, Fac. de Ci. Fís. Mat.; Dep. Geol.; Memoria para optar al título de Geólogo, 68 pp.
- UYTENBOGAARDT, W. and BURKE, E. A. J. (1971): Tables for Microscopic Identification of Ore Minerals. Amsterdam, Elsevier Publ. Co. (2 ed.), 430 pp.

- WALLACE, R. S. et al (1968): Multiple Intrusion and Mineralization at Climax, Colorado. In Ridge, J. D., ed., Ore Deposits of the United States, 1933-1967, the Graton-Sales volume. New York, Amer. Inst. of Mining, Metalurgical and Petroleum Engineers, Inc., 605-640.
- WATERMAN, G. C. (1951): Geology of the Chuquicamata Drainage Tunnel. Informe Inédito, Div. Geol. Chuquicamata, 73 pp.
- (1955): Molybdenum Mineralization at Chuquicamata. Informe Inédito, Archivo Interno División Geología, Chuquicamata, 3 p., 3 planos.
- WEISSENBORN, A. E. (1938): Reasons for the Recent Increase in the Molybdenum Content of the Plant Head and Estimated Molybdenum Grade of Mine from Feb. 1st., 1937 to Feb. 1st., 1957. Informe Inédito, División Geología, Chuquicamata, 17 p.

(Recibido el 15 - III - 74)

STVDIA GEOLOGICA, VIII, 1974 (85-91).

LA SERIE CARBONATADA DE NAVARREDONDA DE LA RINCONADA (SALAMANCA, ESPAÑA)

I. CORRALES* M. MANJÓN** I. VALLADARES*

RESUMEN.—En la Sierra de Tamames (SW de Salamanca) afloran rocas carbonatadas, de edad Cámbrico inferior, las cuales presentan diversas estructuras sedimentarias que permiten deducir su medio de depósito. En la parte inferior de la sucesión los sedimentos corresponden a las zonas intermareal y submareal. Posteriormente se pasa a condiciones supramareales e intermareales. La parte superior presenta, de nuevo, características de los medios intermareal y submareal.

SUMMARY.—The carbonate rocks of Lower Cambrian age cropping out in the Sierra de Tamames (SW Salamanca) show different sedimentary structures that make possible the determination of their environment of deposition. In the lower section, the materials were deposited under subtidal and intertidal conditions while in the middle one there were mainly supratidal and intertidal. The upper part shows features of intertidal and subtidal environments.

INTRODUCCION

En el Cámbrico de la provincia de Salamanca se encuentran formaciones carbonatadas, entre las que destaca, por su desarrollo, la banda que aflora en el flanco N del Sinclinal de Tamames (Sinclinal de Sequeros-Ahigal de los Aceiteros, segmento de Tamames, según la nomenclatura de GARCÍA DE FIGUEROLA, 1971).

GARCÍA DE FIGUEROLA Y MARTÍNEZ GARCÍA (1972) estiman el espesor de esta banda en 200-250 m. y señalan la presencia en ella de "estructuras orgánicas, probablemente debidas a algas". Asimismo, le atribuyen una edad Cámbrico inferior, debido a la presencia de *Pararedlichia* HUPE (Cámbrico inferior bajo) a unos 30 m. por debajo de su base. La localidad que ha su-

^{*} Departamento de Estratigrafía. Facultad de Ciencias. Salamanca.

^{**} Departamento de Estratigrafía. Facultad de Ciencias. Oviedo.

ministrado esta fauna se encuentra a unos 4,5-5 km. al NW del lugar donde se ha obtenido la serie que aquí se estudia.



Fig. 1

La cartografía presentada por GARCÍA DE FIGUEROLA Y MARTÍNEZ GAR-CÍA (*op. cit.*), así como la que aparece en la Hoja 43 (Plasencia) del Mapa Geológico Nacional, a escala 1:200.000, muestra variaciones en su espesor *.

^{*} Realmente aparecen, en este mapa, cuarcitas en el lugar que corresponde a la banda carbonatada. Creemos que se debe a una errata en la impresión.

La potencia, en las proximidades de Navarredonda de la Rinconada, donde se levantó la serie que aquí se estudia, es mucho mayor (465-470 m.). Además de los cambios en el espesor mencionados, influye también el hecho de haber incluido aquí el tramo de tránsito entre la serie subyacente y la carbonatada.

El paso de la serie con grauvacas y pizarras que contienen *Pararedlichia* a la formación carbonatada se hace de un modo gradual, mediante la aparición de nódulos y capas de carbonatos, algo arenosos, entre las pizarras. Este tramo basal (Tramo 1 de la Fig. 2) no presenta estructuras sedimentarias que permitan deducir su medio de depósito; probablemente se tratara de un ambiente submareal, continuación del existente durante el depósito de las capas con *Pararedlichia*.

A continuación los sedimentos carbonatados pasan a ser casi los únicos constituyentes de la serie. Las estructuras que presentan (Fig. 2) ponen en evidencia la existencia de tres medios sedimentarios, repetidos a lo largo de la sucesión: supramareal, intermareal y submareal.

El medio supramareal (al que corresponden los tramos 5, 7, 9, 11 y 15, Fig. 2) está caracterizado por la presencia de grietas de desecación y de fragmentos curvados derivados de las zonas entre las grietas. En ocasiones estas corresponden a dos generaciones diferentes: la primera originó las fisuras mayores, que forman los polígonos; la segunda produjo grietas más finas y cortas que terminan contra las primeras.

Al medio intermareal corresponden los tramos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 y 22. Presentan estos sedimentos una mayor variación y abundancia de estructuras, entre las que se encuentran: estromatolitos de los tipos LLH-C y LLH-S (LOGAN, *et al.*, 1964), mallas de algas, estratificación cruzada de pequeña escala, unas veces de base curvada y otras plana, estructuras erosivas tipo "cut-and-fill", estratificación "flaser", estratificación ondulada, ripple-marks rectos y "burrows" generalmente verticales. También se encuentran construcciones "mound-like", debidas a algas, que en ocasiones debieron jugar el papel de pequeños biohermos.

Finalmente, el medio submareal sólo se ha podido caracterizar con certeza en aquellos casos en que aparecen oncolitos (Tramo 21). Se han asignado, no obstante, los tramos 1, 3, 13, 17, 19 y 21 a este dominio basándose en la mayor frecuencia de bioturbación, escasez de estructuras sedimentarias o existencia de abundantes intercalaciones de pizarras. Es preciso señalar que este medio sería muy somero, al menos en los tramos con oncolitos.

La duración de estos ambientes, como se puede observar en la Fig. 2, es muy variable. Las condiciones supramareales son las de menor duración y frecuencia, quedando, además, restringidas a la parte media de la formación. Aquí se produce una alternancia de sedimentos de medios supramareal



FIG. 3 Estromatolitos tipo LLH-S



Fig. 4

Cristal ocupado actualmente por limonita y dolomita, pero que originalmente sería de cuarzo o de siderita (véase texto), (× 33)







FIG. 5 Cristal análogo al anterior, en un estado más avanzado de dolomítización (× 33)

e intermareal. Por el contrario, en la parte inferior y superior de la sucesión sólo se encuentran sedimentos correspondientes a la zona entre los niveles de pleamar y bajamar y a la zona submareal. Esta distribución indica un carácter regresivo para la parte inferior, alcanzándose el máximo de regresión en la parte media de la serie; a partir de aquí hasta el final se dan condiciones transgresivas.

A 50-60 m. por encima de esta serie se encuentra un tramo delgado de carbonatos, cuya relación con la formación aquí descrita no se ha podido establecer debido al recubrimiento existente. Posiblemente se trate de un paso gradual —pizarras con alguna capa de carbonatos— análogo al que se da en la base.

El estudio de estos materiales en sección delgada muestra que en su mayor parte son dolomías "mudstone", afectadas generalmente por fenómenos de recristalización, en ocasiones muy intensos. En algunos casos, siempre en la parte inferior de la sucesión, se encuentra como componente cuarzo anguloso, de tamaño arena fina a limo. El contenido en cuarzo sólo sobrepasa el 10 % en las muestras 2, 3 y 10 B. Estas características, junto con las estructuras que presentan (Fig. 2) indican que los medios de depósito de estos sedimentos eran, generalmente, de baja energía. Aunque no se ha realizado un estudio detallado de la diagénesis, se han observado, además de los procesos de dolomitización y recristalización ya indicados, otros fenómenos diagenéticos. A lo largo de toda la serie son muy frecuentes los cubos de pirita que presentan una limonitización bastante marcada. En el tramo 6 (Muestra 17) aparecen cristales con contorno exagonal y otros con perfecta simetría trigonal; actualmente están constituidos por limonita y dolomita (Figs. 4 y 5), conservándose en ocasiones algo de calcita; en algunos casos también se encuentran cristales muy pequeños de cuarzo bipiramidal o cuarzo en "pajuelas". A veces sólo se conserva la dolomita en el interior de los primitivos cristales.

Se ha discutido con los Profesores ARRIBAS y CORRETGÉ, acerca de la naturaleza original de este tipo de cristales; son dos las hipótesis que aquí se apuntan:

1. Se trataría de cuarzo autígeno, remplazado inicialmente por calcita (de la que aún se conservan retazos). Posteriormente, y debido a circulación de fluidos, se depositaría limonita en las zonas más débiles. Finalmente tendría lugar un proceso de dolomitización.

2. Originalmente serían cristales de siderita, que se transformaría en limonita, la cual, a su vez, sería remplazada por calcita. Posteriormente tendría lugar la dolomitización.

Hasta que no se realice un estudio más detallado sobre la diagénesis que afecta a estos materiales no se podrá determinar cuál de las dos hipótesis es la válida.

CONCLUSIONES

Los sedimentos carbonatados, correspondientes al Cámbrico inferior de la Sierra de Tamames (Salamanca), se depositaron en medios muy someros (supramareal, intermareal y submareal), como revelan sus estructuras sedimentarias.

La distribución vertical de los diferentes medios muestra un carácter regresivo para la parte inferior de la serie, regresión que culminaría en la parte media; a partir de aquí hasta el techo de la sucesión se observa un carácter transgresivo.

Los materiales han sufrido una fuerte diagénesis. En ella se pueden diferenciar varias etapas: Formación de cristales de pirita (cubos) y de cuarzo o de siderita. A continuación tendría lugar (dependiendo de cuál de las dos hipótesis antes citadas sea la válida): a) reemplazamiento de cuarzo por calcita, precipitación de limonita, dolomitización y recristalización de la dolomita (zonado de cristales); b) transformación de siderita en limonita, reemplazamiento de ésta por calcita, dolomitización y recristalización de la dolomita.

BIBLIOGRAFIA

- CHILINGAR, G. V.; BISSELL, H. J. and WOLF, K. H. (1967): Diagenesis of carbonate rocks. Dev. in Sedimentology, vol. 8 (Diagenesis in sediments), 179-322.
- DUNHAM, R. J. (1962): Classification of carbonate rocks according to depositional texture. Am. Assoc. Petroleum Geol., Mem. 1, 108-121.
- FAIRBRIDGE, R. W. (1967): Phases of diagenesis and authigenesis. Dev. in Sedimentology, vol. 8 (Diagenesis in sediments), 19-90.
- GARCÍA DE FIGUEROLA, L. C. (1971): Una estructura interesante: El Sinclinal Ordovícico-Silúrico de Sequeros-Ahigal de los Aceiteros. Stvd. Geol., 2, 45-56. Salamanca.
- GARCÍA DE FIGUEROLA, L. C. Y MARTÍNEZ-GARCÍA, E. (1972): El Cámbrico Inferior de la Rinconada (Salamanca, España Central). Stvd. Geol., 3, 33-41. Salamanca.
- LOGAN, B. W.; REZAK, R. and GINSBURG, R. N. (1964): Classification and environmental significance of algal stromatolites. J. Geol., 72 (1), 68-83.

(Recibido el 20 - II - 74)

STVDIA GEOLOGICA, VIII, 1974 (93-124).

CARACTERES ESTRATIGRAFICOS DEL ANTICLINAL DE RIOTINTO

F. GARCÍA PALOMERO*

RESUMEN.—Los estudios litoestratigráficos y petrográficos realizados en el área de Riotinto, nos han permitido definir una columna estratigráfica detallada. De estos estudios se deduce que el núcleo del supuesto anticlinal de Riotinto, considerado como rocas volcánicas ácidas cloritizadas (STRAUSS, 1970) formadas en una posible chimenea o foco volcánico (RAMBAUD, 1969), pertenece al tramo de rocas básicas, situado debajo de las rocas ácidas, con estratificaciones bien conservadas sin indicios de foco volcánico y con estructura anticlinal comprobada (RAMBAUD —1969— le asigna una estructura dómica). También se definen las relaciones entre las masas de sulfuros y las distintas unidades estratigráficas, admitiendo la posibilidad de que existan diversos niveles de mineralización.

SUMMARY.—The stratigrafic and petrografic studies carried out at the Rio Tinto Area have permitted to define a detailed stratigrafic column. From these studies has been deduced that the core of the "so-called" Rio Tinto Anticlinal, considered as acid volcanic cloritized rocks (STRAUSS, 1970) and formed by a possible volcanic pipe (RAMBAUD, 1969), belong to the basic rocks formation underlying the acid rocks. The basic formation shows a very well defined bedding without any trace of volcanic chimney phenomena, and with a proved anticlinal structure and with no dome structure as indicated previously (RAMBAUD, 1969).

The relationship between the sulphide bodies and the different stratigraphic units is defined too, as well as the possibility of occurrences of several levels of mineralisation.

INTRODUCCION

GEOLOGÍA REGIONAL

La zona estudiada se titúa en la franja piritífera del SW Ibérico dentro de la rama S del Geosinclinal Hercínico.

La franja piritífera está formada por materiales devónicos y carboníferos distribuidos en estructuras de dirección E-W. Estos materiales desaparecen

^{*} Departamento de Geología de Minas de Riotinto, E. R. T.

hacia el S cubiertos por los terrenos más recientes del valle del Guadalquivir, y hacia el N en la Sierra de Aracena, en donde afloran materiales metamórficos más antiguos.

La columna estratigráfica simplificada, de la franja piritífera es:

Carbonífero — Pizarras, Grauvacas y flysch. (datado por fósiles) — Rocas volcánicas Devónico — Pizarras con cuarcitas y calizas (datado por fósiles)

La distribución de estas tres unidades así como el Terciario del S y el Metamórfico del N, se indica en el esquema geológico adjunto, obtenido del Mapa Geológico 1:200.000 (75) del I.G.M.E.



CARACTERES ESTRATIGRAFICOS DEL ANTICLINAL DE RIOTINTO

Estudios estratigráficos más detallados nos indican la existencia de una columna estratigráfica más compleja, especialmente en el Complejo Volcánico Sedimentario y en la posición de las masas de sulfuros dentro de este complejo. Entre estos estudios son de destacar los de G. STRAUSS (1970) sobre las minas de Lousal (Portugal), L. SCHERMERHORN (1971) sobre la estratigrafía del Cinturón Pirítico Ibérico, los de T. FEBREL (1957) sobre la zona de Calañas, los de M. LECOLLE (1970, 71, 72 y 73) sobre la zona de Calañas, los de F. Rambaud (1969) sobre la zona de Riotinto.

De entre todos estos trabajos, hemos tomado la columna estratigráfica de L. SCHERMERHORN (1971) como columna tipo, ya que en nuestra opinión es bastante completa y está apoyada en datos cronológicos precisos; aunque en algunas zonas se tengan subdivisiones más detalladas.

La columna estratigráfica general es:



Geología del anticlinal de Riotinto

Antecedentes

Aunque son muchos los trabajos geológicos realizados sobre las minas de Riotinto, en realidad, pocos han sido los estudios completos y detallados.

WILLIAMS (1934) realizó un mapa geológico detallado acompañado de una descripción de las mineralizaciones de la zona. Este trabajo fue revisado posteriormente por el mismo autor (1962) confirmando la naturaleza volcánica de las rocas porfídicas, anteriormente consideradas como pórfidos intrusivos.

F. GARCIA PALOMERO

La columna estratigráfica de Riotinto según el mapa del citado autor y de acuerdo con su interpretación de 1962 es:

Pizarras — Carbonífero Tobas marginales - Sulfuros Tobas y lavas ácidas Doleritas alternando con pizarras Pizarras — Devónico

En el núcleo del afloramiento central de Riotinto cartografía una unidad cloritizada que la interpreta como pórfidos cloritizados alternando con pizarras cloritizadas.

Las masas de sulfuros aparecen localizadas en la unidad de tobas marginales, unidad que KINKEL (1962) interpreta como un nivel de transición del vulcanismo ácido a las pizarras del Carbonífero y que parece ser el nivel portador de las mineralizaciones en toda la provincia de Huelva.

Según STRAUS (1970), el anticlinal de Riotinto está formado por un complejo piritífero-volcánico-sedimentario no subdividido en series estratigráficas, en el que no llegan a aflorar las pizarras-cuarcitas-lavas básicas de la serie basal.

RAMBAUD (1969) describe el afloramiento volcánico de Riotinto, como un posible anticlinal o domo volcánico, formado por unas rocas piroclásticas ácidas que bordean a un núcleo volcánico de lavas ácidas. En el centro del afloramiento sitúa unas brechas que interpreta como pertenecientes a un cuello o fisura volcánica explosiva. Su columna estratigráfica para el área de Riotinto es:

Pizarra - Grauvaca — Carbonífero Nivel volcánico Niveles ácidos Niveles básicos

Pizarras - Cuarcitas - Calizas — Devónicos

En general y a falta de datación precisa, se considera al nivel volcánico como perteneciente a la transición Devónico-Carbonífero. Pero como se describe en la Geología Regional, SCHERMERHORN (1971) lo incluye en el Carbonífero.

Tenemos por tanto, una columna estratigráfica bien definida para el área de Riotinto en donde el centro del "anticlinal" es considerado como pertene-



CORTES GEOLOGICOS (ZONA DE RIOTINTO)



ciente al nivel ácido no subdividido (STRAUSS, 1970) o como un cuello volcánico explosivo (RAMBAUD, 1969) o como un núcleo de rocas cloríticas sin posición definida (WILLIAMS, 1934 y 1962).

El objeto de nuestro trabajo es demostrar la naturaleza básica del núcleo clorítico del anticlinal de Riotinto, así como su estructura anticlinal bien definida sin indicios de cuello volcánico dentro de este núcleo cloritizado. También se estudiará la relación entre las masas de sulfuros y el vulcanismo, y se describirá la estructura de la zona de una forma muy general; estos dos temas serán objeto de trabajos futuros más detallados.

Caracteres litoestratigráficos

Se ha realizado una cartografía de detalles a escala 1/10.000 (ver mapa adjunto) aunque el trabajo de campo se ha hecho a escala 1/2.000 y en ocasiones a 1/1.000.

Como el objeto era conocer la estratigrafía y estructura del "Anticlinal" de Riotinto y debido a la gran alteración de esta zona, motivada por los procesos de mineralización, nos hemos visto obligados a ampliar el área de estudio para conocer con detalle la serie estratigráfica de zonas no afectadas por la alteración. La zona elegida para el estudio estratigráfico detallado ha sido el flanco S del "Sinclinorio de Riotinto", en donde aflora, en posición normal y sin alteración, toda la serie desde el Devónico al Carbonífero. En este flanco (afloramiento volcánico del S del mapa) se han realizado seis perfiles estratigráficos detallados cuyas columnas podemos ver en el plano adjunto.

El estudio de cada perfil empieza en el Devónico bien definido por la geología regional RAMBAUD (1969) y termina en las pizarras del Carbonífero antes de llegar al "anticlinal" (afloramiento volcánico del centro del mapa).

El estudio litoestratigráfico y petrográfico nos permite dividir los materiales del área de Riotinto en las siguientes unidades.

- 1. Mio-Cuaternario (Gossan transportado).
- 2. Carbonífero.
- 3. Serie de Transición.
- 4. Complejo Acido.
- 5. Complejo Básico.
- 6. Devónico.

A continuación se describen estas unidades de forma detallada. Devónico

El Devónico aparece en la banda S de la zona cartografiada y ha sido tomado como punto de partida de nuestros estudios estratigráficos. Por eso no ha sido objeto de un estudio profundo.

	LEYENDA
$\diamond \diamond \diamond$	Gossan Transportado.
RBONIFERO	Pizarras, Grauvacas, Flysch
	Tobas finas siliceas cloriticas con niveles hematíticos.
	Lavas afaniticas siliceo—feldespáticas.
	Tobas litico-cristalinas feldespáticas abigarradas. Con lentejones de aglomerados poligênicos.
	Jaspes, chert y cineritas hematiticas muy silíceas. Con oxidos de Mn.
	Lentejones de sulfuros masivos.
	Gossan "in situ."
-	
	Tobas siliceas recristalizadas.
	Lavas ácidas.
ACIDO	Lavas ácidas mezcladas con tobas y brechas siliceas.
	Tobas silíceo-feldespáticas de diversos tamaños.
	Lentejones indiferenciados de: pizarras, tobas basicas tobas siliceas y conglomerados con fragmentos de estos tipos de roca•
	Lentejon bien diferenciado de conglomerado de matriz Pizarrosa y fragmentos de cuarcita y toba silicea.
BASICO	Lentejones de pizarras bien definidos dentro del tramo básico
+ + +	Lavas básica:
DEVONICO	Pizarras con algunos niveles cuarcíticos.
x x x	Zona de StocKwork

 \rightarrow

.



Las rocas dominantes, dentro de nuestra zona, son las pizarras arcillosas de colores grises, gris-verdoso que en superficie se vuelven amarillo-rojizas, afectadas por una fuerte esquistosidad. En ocasiones van acompañadas de materia carbonosa.

En algunas zonas, especialmente al techo de la formación, aparecen cuarcitas impuras de grano fino formando delgados niveles dentro de las pizarras, en forma de lentejones de reducidas dimensiones. Estos lentejones han sido afectados por la esquistosidad dando transposiciones tectónicas con aspecto de conglomerado cuarcítico en matriz pizarrosa.

Hacia el techo de la formación pizarrosa y antes de finalizar su deposición, comienzan a producirse las primeras manifestaciones volcánicas de carácter básico. Estas rocas básicas se presentan en forma de lentejones paralelos a la dirección general de las unidades, aunque no podemos asegurar que sean concordantes con la estratificación dada su intensa alteración superficial. A falta de datos seguros los interpretamos como emisiones lávicas tempranas del vulcanismo básico superior.

Sin embargo, a 300 m. al W del Campillo hemos encontrado afloramientos aislados en forma de dique que atraviesa a las pizarras y que parecen llegar hasta casi las básicas superiores y originando a veces como pequeños sills. Este dique también parece estar en relación con las rocas ácidas situadas entre las pizarras del Devónico y que describiremos a continuación. En trabajos posteriores estudiaremos con más detalle el significado de este dique, así como sus relaciones con las pizarras, rocas básicas y rocas ácidas del Devónico.

Además de los afloramientos lenticulares de lavas básicas, aparecen dentro del Devónico pizarroso y en el extremo W del mapa, un afloramiento de rocas ácidas. Son rocas de grano fino a medio de colores blancos, que están afectadas en general por una fuerte esquistosidad aunque conserven núcleos de carácter masivo no esquistoso. Sus componentes esenciales son cuarzo y feldespatos similares a las rocas ácidas que se describirán en el Complejo Acido superior.

La presencia de estas rocas ácidas dentro de las pizarras devónicas las interpretamos como una manifestación volcánica dentro de la deposición pizarrosa.

Este fenómeno no es raro ni aislado ya que hemos encontrado otros lentejones interestratificados con las pizarras devónicas en zonas próximas al área cartografiada; al mismo tiempo y dentro del Complejo Básico veremos que abundan los materiales piroclásticos ácidos o procedentes de la destrucción de rocas ácidas preesistentes.

El límite superior del Devónico no es un contacto neto y definido en general, sino un cambio progresivo vertical en el tipo de sedimentación. Se pasa de un dominio pizarroso a un dominio de volcánicas básicas en la unidad superior; pero sin llegar a desaparecer las pizarras. En la cartografía se ha establecido el límite en el comienzo del dominio volcánicas sobre pizarras.

Complejo Básico

El Complejo Básico, aparece como una gran corrida E-W de rocas básicas bien definidas. Pero además, en el centro del Anticlinal de Riotinto, aflora un núcleo de rocas muy cloritizadas y transformadas por la presencia de la mineralización; este afloramiento lo interpretamos como perteneciente al Complejo Básico y su demostración es el objeto principal de este trabajo.

Dentro del Complejo Básico aparecen dos tipos de rocas bien definidos. Por un lado tenemos las rocas volcánicas bien diferenciadas; asociadas a ellas y en forma de interestratificaciones aparecen unas rocas piroclásticas acompañadas de rocas sedimentarias o mixtas.

En el mapa se han cartografiado las dos unidades como formando un solo tramo, debido a la dificultad de separarlas dada su reducida potencia.

Pero en el techo del Complejo Básico sí hemos podido definir un nivel sedimentario que nos ha servido para correlacionar el afloramiento de la corrida S con el del núcleo del anticlinal.

En las columnas estratigráficas adjuntas se pueden ver las relaciones entre los dos tipos de rocas dentro de cada columna, así como entre las distintas columnas.

Todas las rocas del Complejo Básico están afectadas por una alteración general clorítica-sericítica, pero particularmente las del núcleo del anticlinal, están intensamente cloritizadas, silicificadas y piritizadas debido a la presencia de las mineralizaciones en dicho anticlinal.

Rocas volcánicas.—Están formadas por grandes coladas de espesor variable que en superficie se presentan muy alteradas con colores de alteración marrones. La alteración más frecuente se realiza en forma de bolos en donde podemos ver la roca fresca de color verde obscuro formada por plagioclasas y ferromagnesianos (clorita-epidota principalmente).

Dentro de estas rocas se definen dos tipos texturales difíciles de distinguir en el campo debido a la gran alteración. *a*) tipo diabasa, formado por una trama de plagioclasas dentro de una matriz de ferromagnesianos cristalizados. *b*) tipo andesita, formado por pequeños cristales de plagioclasa generalmente alterados y con indicios de flujo y dentro de una matriz microcristalina totalmente cloritizada; aquí son frecuentes las vacuolas rellenas de calcita y cuarzo.

Asociadas a las diabasas y andesitas se encuentran sus rocas piroclásticas formadas por tobas líticas y aglomerados difíciles de separar de sus correspondientes rocas lávicas.

Tanto diabasas como andesitas ya han sido reconocidas y citadas por RAMBAUD (1969) y por KINKEL (1961) en la corrida S. Pero en el núcleo del Anticlinal de Riotinto han sido reconocidas unas rocas muy alteradas que hemos clasificado como andesitas. En superficie aparecen como rocas marrones muy alteradas y con gran cantidad de núcleos esféricos de cuarzo; en profundidad se presentan como rocas muy cloritizadas, con sombras de plagioclasas con indicios de flujo, y con una gran cantidad de vacuolas rellenas de cuarzo-calcita-opacos.

Rocas sedimentarias.—Interestratificadas con las lavas básicas, aparecen unas rocas de carácter general sedimentario, bien estratificadas, formadas por materiales que varían del típicamente piroclástico al terrígeno, pasando por términos intermedios; al mismo tiempo, también varía su composición desde los términos típicamente básicos, a los ácidos, pasando por rocas mixtas. F. GARCIA PALOMERO



Fig. 1

(× 20). Roca básica (tipo diabasa) del afloramiento S. Con cristales de plagioclasa, ferromagnesianos (cloritizados) y opacos, en matriz de la misma composición cloritizada y sericitizada



Fig. 2

(× 20). Roca básica muy cloritizada (andesita vesicular) del centro del anticlinal. Con matriz totalmente cloritizada, algo silicificada, y muy esquistosa, y con vesículas de cuarzo, calcita y opacos

Además son frecuentes las brechas mixtas formadas por dos o más de estos tipos rocosos.

Las principales rocas de esta unidad son:

Pizarra.—Aparecen en lentejones aislados de colores amarillo-rojizos y están afectadas por una fuerte esquistosidad. Se presentan en todo el Complejo Básico desde la base hasta el techo y a veces pasan lateral y verticalmente a cineritas silíceas o a tobas básicas.

Aunque localmente puede tener composición de típica pizarra arcillosa, en general es una roca mixta de material silíceo y material arcilloso. Se le ve a veces un cierto bandeado de elementos silíceos más gruesos alternando con las bandas más arcillosas acompañadas de materia carbonosa.

Cuarcitas.—Son rocas que aparecen en bandas alternando con otros tipos rocosos (tobas básicas-pizarras). En general son rocas mixtas aunque a veces pueden dar lugar a bandas más silíceas que son auténticas cuarcitas.

Están formadas por granos de cuarzo transportado y depositado en bandas de distinta granulometría y distinta proporción de cuarzo. Las bandas más silíceas son más claras y las menos silíceas son más obscuras debido a la presencia de material de origen básico ya cloritizado. En ocasiones acompañando a los granos de cuarzo hay núcleos silíceos esféricos que dan aspecto de ser microfósiles, o silicificación de núcleos esféricos de carbonatos o pirita ya que se presentan los tres tipos de núcleos juntos y con idénticos tamaños.

Estas rocas se les ve afectadas por una esquistosidad que forma 45° con la estratificación y en la que se ha desarrollado una intensa sericitización.

Cineritas silíceas.—Son rocas silíceas de grano muy fino formadas por un bandeado muy fino según composición, color y granulometría. Se presentan interestratificadas en el Complejo Básico, especialmente en su techo de la rama S y dentro de todo él en el centro del anticlinal. Están formadas casi exclusivamente por cuarzo microcristalino en forma de mosaico con a veces cristales de mayor tamaño.

Tienen textura orientada con la esquistosidad, y son frecuentes los núcleos esféricos de cuarzo en mosaico que pudieran ser fósiles silicificados.

En general se interpretan como rocas piroclásticas de grano muy fino que localmente pueden estar acompañadas de sílice coloidal, dándoles el aspecto de chert y radiolaritas tan frecuentemente descritas en esta zona.

Tobas básicas de grano fino.—Se presentan formando bancos potentes de colores verde claro con manchas más obscuras debido a la presencia de láminas de clorita. Aparecen asociadas al resto de las rocas sedimentarias tanto en la rama S como en el núcleo del anticlinal; pero aquí llegan a formar la roca dominante de todo el Complejo Básico.

Estas rocas están formadas por una matriz casi totalmente cloritizada con restos que parecen plagioclasas sericitizadas. Además se presentan grandes láminas de clorita orientadas con la esquistosidad. Es frecuente la presencia de cuarzo de neoformación que a veces sustituye a plagioclases alargadas o a núcleos irregulares de un material preexistente y desconocido.

En las zonas no afectadas por intensa alteración, aparecen formadas por una matriz microcristalina de plagioclasas sericitizadas acompañadas de clorita. F. GARCIA PALOMERO



FIG. 3

(× 20). Cinerita silícea con bandas de aspecto cuarcita. Gran cantidad de fragmentos de vidrio, núcleos esféricos de cuarzo con aspecto de microfósiles y abundante materia carbonosa. Roca situada dentro de las básicas del afloramiento S



FIG. 4

(× 20). Cinerita silícea con bandas tipo cuarcitas y otras más cloríticas. Núcleos esféricos de cuarzo tipo microfósiles. Roca del centro del anticlinal


FIG. 5

(× 20). Toba básica típica cloritizada y silicificada. Con grandes láminas de clorita y bastoncitos que pueden ser plagioclasas silicificadas. Roca del centro del anticlinal

Rocas mixtas.—Entre las rocas cineríticas silíceas y las tobas básicas de grano fino, se dan términos intermedios formados por rocas de color claro verdosas, de matriz microcristalina de plagioclasas y cuarzo acompañadas de clorita y posteriormente sericiticadas.

Brechas.—Además de todos los tipos rocosos ya citados, es frecuente la presencia de brechas mixtas formadas por fragmentos y matriz de dichas rocas. Estas brechas se sitúan preferentemente en el techo del Complejo Básico dentro de la unidad sedimentaria definida y cartografiada en el mapa.

Las brechas varían de composición aunque son predominantemente de materiales silíceo pizarrosos-cloríticos. Son fragmentos de cineritas silíceas tipo chert y cuarcitas, empastados en matriz pizarroso-clorítica; a veces también son de fragmentos silíceo-pizarrosos empostados en matriz de pizarras. A este tipo de rocas pertenece el Conglomerado Pizarroso de Corta Atalaya que también ha sido observado en diversos puntos de la Rama S.

Estas rocas bréchicas las interpretamos como brechas de slumping producidas probablemente por las explosiones que acompañan a las primeras manifestaciones ácidas superiores; como vemos en el plano, estas primeras manifestaciones ácidas son de tipo piroclástico generalmente grosero.

Todos estos tipos de rocas aparecen tanto en el afloramiento básico del S, como en el núcleo del anticlinal en donde están intensamente silicificadas y cloritizadas. Pero además existe una correlación estratigráfica, especialmente en la unidad sedimentaria localmente bréchica (slumping), del techo del complejo básico; esta unidad aparece en ambos afloramientos separando las rocas ácidas de las básicas.



FIG. 6

(× 20). Brecha tipo slumping formada por fragmentos de toba básica cloritizada en matriz de cinerita silícea de grano fino. Roca del núcleo del anticlinal

Complejo Acido

Se presenta en dos grandes afloramientos asociados al Complejo Básico ya descrito. Por un lado tenemos la corrida S y, por otro, el afloramiento del anticlinal bordeando al Complejo Básico. Pero además, las rocas ácidas aparecen tal como ya se ha descrito, dentro del Devónico pizarroso e incluso dentro del Complejo Básico. El Complejo Acido se caracteriza por su origen volcánico, por su composición mineralógica homogénea (riolítica-riodacítica) y por el predominio de las rocas lávicas sobre las piroclásticas.

La alteración general de estas rocas es la sericítica, aunque localmente en en Centro S del anticlinal se presente una débil alteración clorítica causada por la mineralización. Junto a estas alteraciones se da una intensa silicificación y piritización.

Lavas y brechas volcánicas.—Como hemos indicado anteriormente, las rocas dominantes dentro del Complejo Acido, son las lavas con sus correspondientes brechas, aglomerados y autobrechas.

Se presentan en afloramientos de forma masiva que dan los mayores relieves de la zona. Son de colores claros y generalmente están poco alteradas salvo en las proximidades de las mineralizaciones y zonas de mucha circulación de aguas ácidas.

Las rocas más típicas de esta unidad son las lavas riolíticas-riodacíticas formadas principalmente por cuarzo-plagioclasas con textura típicamente porfídica. Presenta grandes cristales de cuarzo y plagioclasas con típicos fenómenos de reabsorción de cristales por la matriz; este fenómeno es frecuente en los cuarzos. Estos son generalmente redondeados y están frecuentemente estallados y las plagioclasas son típicamente idiomorfas aunque en general están alteradas a sericita y carbonatos.

Además de los tamaños grandes (1-2 mm.) aparecen otros cristales también de cuarzo y plagioclasa de tamaños inferiores a 1/2 mm. con las mismas características que los tamaños mayores.

Pero además de los dos tamaños principales de cuarzo y plagioclasa, existe una matriz microcristalina de la misma composición (cuarzo-plagioclasa) en donde abunda la sericita especialmente asociada a los planos de esquistosidad. Esta esquistosidad está siempre presente en todas las lavas en mayor o menor grado aunque no llegue a observarse macroscópicamente.

Dentro de estas lavas se frecuente la orientación de los cristales prismáticos (lineación) que debe ser debida a un flujo de la roca.

Dentro de las lavas se encuentran muchas variaciones que no hemos podido cartografiar a esta escala y que consisten:

a) En las distintas proporciones entre los tamaños de los fenocristales. Así tenemos lavas con alto contenido en fenocristales, con contenido medio, y sin fenocristales.

- b) En la relación cuarzo/plagioclasas dentro de los fenocristales.
- c) En el grado de cristalización de la matriz.
- d) En el grado de alteración de las plagioclasas y de la matriz.
- e) En el grado de esquistosidad.
- f) En el grado de orientación de los cristales.

g) En la presencia a veces de autobrechaciones con fragmentos de distinto grado de cristalización, o con variaciones entre el grado de cristalización de los fragmentos y la matriz que los empasta.

En todas estas rocas de alto contenido en cuarzo libre, es frecuente la presencia de cuarzo de neoformación llegando a veces a recristalizarse la matriz, los fenocristales de cuarzo e incluso a sustituirse cristales de plagioclasas por cuarzo en mosaico. Estos fenómenos de silicificación son muy intensos en la zona del anticlinal en las rocas atravesadas por las vetas de sulfuros; aquí, además de la removilización del cuarzo existente, se nos ha producido un enriquecimiento debido al aporte de cuarzo hidrotermal.

Aunque la roca dominante de esta unidad son las lavas con alteración general sericítica, es frecuente encontrar variaciones en el tipo de alteración, así como en el tipo de roca. Acompañando a la sericitización general, se presenta una débil cloritización y a veces una oxidación del hierro; esto hace que el color generalmente claro de las lavas cambie a un verde claro, o a un rojizo claro que en ocasiones puede llegar a ser muy intenso. Este cambio de coloración o de alteración creemos está relacionado con el ambiente de deposición (oxidante/reductor).



Fig. 7

(× 20). Lava ácida con matriz sericitizada. Plagioclasas comenzando a sericitizarse. Roca del flanco S del anticlinal fuera de la zona de mineralización



FIG. 8

 $(\times~20).$ Lava ácida cloritizada y muy silicificada. Roca del flanco S del anticlinal en la zona de mineralización



FIG. 9

 $(\times 20)$. Lava ácida con matriz sericítica esquistosa y plagioclasas alteradas. Del flanco S del anticlinal fuera de la zona de mineralización

El otro tipo de roca que junto con las lavas forman la unidad que estamos describiendo, son las brechas y aglomerados volcánicos.

Los aglomerados aparecen localmente en pocos afloramientos asociados a tobas o lavas volcánicas. Están formados por fragmentos de lavas riolíticas de carácter generalmente afanítico, con tamaños que varían desde los 3 a los 15 cm. La matriz es de toba de tipo igualmente riolítico afectada por una fuerte esquistosidad y sericitización.

Las brechas son igualmente de tipo riolítico y las tenemos desde los tamaños casi toba grosera, hasta las brechas de bloques. En los de tamaños similares a los aglomerados se presenta una matriz tobácea esquistosa riolítica con proporción variable de fragmentos. Las brechas de bloques mayores en general están recristalizadas sin matriz piroclástica que los empaste. Ambos tipos de brechas se presentan asociados a lavas en toda la mitad W del anticlinal y en menor grado y tamaño en la mitad E; dentro de la mitad W encontramos que las brechas de bloques se localizan en el centro del afloramiento, mientras que los de tamaños menores bordean a las anteriores. Esta distribución de tamaños, junto con la presencia de tobas riolíticas en el afloramiento más occidental del anticlinal, nos hace suponer que el foco volcánico explosivo no debía estar muy lejos de esta zona. Pero además, dado que en las brechas de tamaño medio es frecuente encontrar fragmentos de lava riolítica roja con aspecto de jaspe, suponemos que el foco volcánico submarino no debía ser muy profundo, llegando dichos fragmentos a alcanzar niveles de ambiente muy oxidante.

F. GARCIA PALOMERO

Rocas piroclásticas.—Incluimos dentro de las rocas piroclásticas del Complejo Acido, a todas las rocas que tengan este origen y que se sitúen estratigráficamente dentro de dicho Complejo Acido, independientemente de su tamaño de grano.

Son por tanto, rocas silíceas, de tamaños variables entre la cinerita fina y la brecha volcánica, y que se presentan siempre asociadas a las lavas y brechas riolíticas; aunque a veces pueden ser similares a las cineritas del Complejo Básico infrayacente o a las de la unidad de transición situada sobre ellas.

Como vemos en el plano, las rocas piroclásticas se concentran: en la base del Complejo Acido en toda su extensión, y en el centro y techo dentro de la zona S, en el extremo NW de la zona cartografiada; pero además, se presentan lentejones aislados, de dimensiones reducidas, dentro de las lavas y brechas riolíticas.

Aunque todas las tobas las hemos cartografiado sin hacer distinciones, en realidad hay muchas variaciones dentro de ellas.

Las tobas de la base son generalmente menos silíceas que el resto aunque siguen conservando el carácter riolítico-riodacítico. Además dentro de ellas existen muchas variedades estructurales que varían desde las cineritas silíceofeldespáticas a las brechas de fragmentos afaníticos silíceo-feldespáticos y matriz con la misma composición, acompañada de clorita que les da un color verde. En ocasiones, en el extremo SE pueden llegar a presentarse como lavas, y en el extremo SW como tobas con sedimentación graduada. En el centro del anticlinal, aunque están muy silicificadas y cloritizadas, se les puede reconocer su estructura de tobas groseras-brechas, con aspecto a veces de lavas y con pasos locales a las brechas de tamaño fino en la mitad SW de dicho anticlinal.

Las tobas situadas en la rama S tanto en el centro como en el techo del Complejo Acido son de estructura generalmente grosera similar a los de la base, pero tienen composición típica riolítica y están afectadas por una fuerte esquistosidad.

Las tobas situadas en el extremo NW del anticlinal son también de composición riolítica pero de grano fino y fuertemente esquistosas. De este tipo son la mayoría de los lentejones aislados que aparecen dentro del Complejo Acido y no cartografiados.

Serie de Transición

Se define como Serie de Transición un conjunto de rocas muy diversas de origen generalmente piroclástico y sedimentario, con tipos rocosos que varían desde las típicas lavas riolíticas hasta las pizarras carboníferas. Son de colores fuertes; blanco, verde, rojo, en función del tipo de alteración: sericítica, clorítica, hematítica respectivamente; pero es muy frecuente la mezcla de todos los colores en la misma roca.

Su carácter general piroclástico, explica la existencia de grandes variaciones laterales y verticales de estas rocas que incluso en ocasiones casi llegan a desaparecer.

Geológicamente, la Serie de Transición, nos indica el final del proceso volcánico y comienzo de la deposición de materiales terrígenos. Esta disminución de la actividad volcánica nos crea un ambiente favorable para la



Fig. 10

(× 20). Toba silícea con granos de cuarzo, fragmentos de cinerita y sulfuros diseminados o concentrados en lentejoncillos. Muy sericítica y esquistosa. Roca de Masa San Antonio situada debajo de los sulfuros masivos

deposición de los sulfuros metálicos que progresivamente han ido enriqueciendo las aguas marinas durante el período activo del vulcanismo.

Es, pues, en esta Serie de Transición en donde se sitúan las masas de sulfuros de la zona de Riotinto.

Aunque la base de esta unidad está generalmente bien definida, en ocasiones es difícil establecer el límite cuando tenemos en contacto tobas groseras-aglomerados de esta serie con las brechas finas del Complejo Acido infrayacente. Al mismo tiempo es muy difícil de definir el techo en donde se pasa de forma progresiva de las cineritas silíceas a las pizarras carboníferas; aunque normalmente se presenta un cambio de coloración del grisverdoso al gris-negro, hay zonas tales como el extremo W en donde es prácticamente imposible establecer un límite preciso. En las zonas con límite superior dudoso se ha tomado como techo el final de la aparición de los lentejones hematíticos.

F. GARCIA PALOMERO

Dentro de esta unidad abundan los lentejones de brechas con fragmentos de distinto tipo de roca (lavas riolíticas del Complejo Acido, lavas afaníticas de la Serie de Transición, tobas cineritas diversas y mineral) empastados en matriz cinerítica o en mineral. Estas brechas tienen el mismo origen que las del techo del Complejo Básico, estando relacionadas con fenómenos de slumping producidos por las últimas explosiones volcánicas.

En general toda la Serie de Transición está afectada por una fuerte esquistosidad.

Lavas y brechas volcánicas.—Son unas lavas riolíticas muy silíceas, de textura afanítica y colores variables (rojo-blanco-verde) que se sitúan en el extremo E al techo de la rama S de volcánicas.

Están formadas por un mosaico de granos muy finos y del mismo tamaño de cuarzo y feldespatos. Presentan alto contenido en Mn, especialmente en forma de dendritas de pirolusita.

Estratigráficamente se sitúan encima del nivel de tobas líticas-aglomerados, y lateralmente pasan a brechas empastadas por cineritas diversas y por las propias tobas líticas infrayacentes. Aunque en estas brechas se nos presenta un problema en cuanto al origen de los fragmentos; al observarlos directamente pensamos en una brecha, pero vistos al microscopio tienen caracteres de cineritas silíceas recristalizadas con algunos cristales de plagioclasa y con gran cantidad de calcita en algunas muestras. Pero además de la abundancia de calcita sin conexión con vetas y totalmente incluida en la roca, se observan núcleos de cuarzo fibroso radiado que podría ser coloidal. Pero por otro lado, los fragmentos están orientados con la esquistosidad con formas angulosas similares romboides. Con todas estas observaciones interpretamos estas brechas como de origen tectónico a partir de bandas de cinerita silíceas con intercalaciones más feldespático-sericíticas y ambas rotas por la esquistosidad en fragmentos de sección romboidal; esto no excluye la existencia de auténticas brechas asociadas a las tobas líticas infrayacentes. Este fenómeno de brechas tectónicas se nos repite también con bastante frecuencia en las cineritas silíceas superiores en las zonas de alto contenido silíceo.

Además de las lavas descritas, aparecen auténticas brechas volcánicas asociadas también al techo de las tobas líticas.

Están formadas por fragmentos y bloques de lava riolítica englobados en los niveles de tobas líticas y cineritas.

Tobas lítico-cristalinas.—Es la unidad más representativa de toda la Serie de Transición ya que en ella se encuentran representados casi todos los tipos rocosos de dicha Serie, incluido a veces los lentejones de mineral masivo. Se sitúa directamente encima del Complejo Acido y aparece con mayor o menor potencia a lo largo de casi todo el techo de dicho Complejo Acido, tal como se indicó en el plano, aunque a veces se ha exagerado su potencia para poder cartografiarla a su escala. No aparecen tobas lítico-cristalinas en las zonas con sulfuros masivos situados encima de su stockwork; no sabemos si es que no existieron o que quedaron disueltas y asimiladas por las soluciones hidrotermales mineralizadoras.

Los términos más representativos de esta unidad están formados: por fragmentos de cinerita silícea, cinerita silíceo-sericítica y cinerita silíceohematítica, por granos de cuarzo y por grandes cristales de plagioclasas alterada a sericítica-carbonatos; todo a su vez empastado en euna matriz de cinerita silícea sericítica, hematítica y clorítica que les dan los colores típicos abigarrados.

113

Pero estas tobas típicas pueden variar según la proporción de matriz llegando a ser a veces casi exclusivamente cineritas abigarradas. En ocasiones pueden haber sufrido transporte depositándose en bandas de distinto color y tamaño que nos indican la inestabilidad del ambiente sedimentario en este momento.

Todas estas tobas tanto bandeadas o no, pueden sufrir fenómenos de slumping que originan pliegues y brechas. En relación posible con estas brebras de slumping tenemos los citados lentejones poligénicos, incluidos todos en el nivel de tobas líticas, salvo los lentejones de sulfuros masivos. Estos lentejones poligénicos se encuentran en las proximidades de los sulfuros masivos alejados de su stockwork ya que el origen de ambos está en relación con las depresiones submarinas; unos por la presencia de condiciones físico-químicas óptimas para depositarse en estas depresiones, y otros por ser allí donde confluyen todos los materiales que han sufrido fenómenos de slumping.

La relación entre lentejones poligénicos de slumping, tobas líticas y lentejones de sulfuros masivos, se ve perfectamente en la Masa San Antonio, en donde parte de la mina son con toda seguridad lentejones bréchicos poligénicos con predominio de sulfuros tanto en los fragmentos como en la matriz.



FIG. 11

(× 20). Toba lítico-cristalina abigarrada. Con fragmentos de cinerita silícea y cristales de plagioclasas sericitizadas. Roca de Masa San Antonio en el techo de los sulfuros masivos.



FIG. 12

(× 20). Toba silíceo-sericítica esquistosa con sulfuros diseminados. Lentejón dentro del mineral de Masa San Antonio

Cineritas.—Es la unidad que junto con las tobas lítico-cristalina se encuentra representada en toda la Serie de Transición a lo largo de toda su extensión. Al igual que dichas tobas, también presenta variaciones de potencia y son frecuentes los cambios laterales y verticales tanto en granulometría como en color y composición. Las potencias mayores se encuentran en los extremos E y W de la zona y es en estos puntos en donde es difícil definir su contacto con las pizarras carboníferas, debido probablemente a su mayor contenido en materiales terrígenos.

En general son cineritas de grano fino formadas por microcristales de cuarzo y plagioclasas alteradas a sericita. Es frecuente la presencia de clorita y carbonatos diseminados con concentraciones locales que casi originan calizas en las bandas de mayor concentración. A veces los tamaños de los granos de cuarzo-plagioclasas no son regulares, apareciendo granos mayores empastados en una matriz microcristalina de los mismos componentes, rica en sericita.

la proporción de granos de cuarzo, la granulometría y la presencia de fragmentos cineríticos anteriores nos definen las distintas variedades de cineritas



FIG. 13 (× 20). Lentejón de Masa San Antonio. Sulfuros, plagioclasas, barita, cuarzo y carbonatos

que normalmente suelen presentarse formando bandeados dentro de la misma unidad. Estos bandeados se diferencian facilmente por los diferentes colores asociados a cada tipo de roca. Así tenemos cineritas silíceas microcristalinas en donde se ven núcleos fibrosos radiados posiblemente coloidales, son de colores blancos, verdes y rojos, similares a las brechas tectónicas citadas como correlacionadas con las lavas afaníticas y que aquí también se presentan a veces con la misma estructura bréchica.

Cuando aparecen los bandeados de los distintos tipos de cineritas se observan unas bandas sericítico hematíticas ricas en carbonatos que pasan de forma progresiva a otras formadas por fragmentos de cinerita sericítica mezclados con granos de cuarzo y plagioclasas sericiticadas-carbonatadas dentro de una matriz sericítica con abundante clorita. Este bandeado a veces se nos produce a gran escala dándonos los distintos niveles cloríticos y hematíticos asociados a los típicamente silíceo sericíticos.

Tenemos por tanto que los tipos más representativos de esta unidad son:

a) Cineritas silíceo-feldespáticas muy sericitizadas y con algo de clorita diseminada. Con carbonatos diseminados. Diferentes granulometrías.

b) Cineritas muy silíceas algo sericíticas con posible sílice coloidal y con núcleos de carbonatos.

c) Cineritas silíceas sericíticas y muy hematíticas, también con carbonatos.

F. GARCIA PALOMERO

d) Cineritas muy cloríticas en bandas aisladas formando auténticas tobas lítico-cristalinas con fragmentos de cinerita sericítica, de cuarzo y plagioclasa alterada, y matriz sericítica muy rica en clorita. Son frecuentes los carbonatos.

Finalmente y en las zonas de límite dudoso con el Carbonífero se nos forman unas cineritas con alto contenido en material arcilloso o unas pizarras ricas en granos silíceos de tamaño muy fino. Localmente, y antes de llegar a las pizarras superiores, empiezan a depositarse delgados niveles de pizarras carbonosas.

Estas cineritas aparecen frecuentemente alteradas en las proximidades de las masas de sulfuros en donde los feldespatos se descomponen a montmorillonita. Pero parte de esta alteración creemos que es de origen fumarólico producida durante la deposición de estas cineritas.



Fig. 14

(× 20). Cinerita lítico-cristalina bandeada. Bandas de grano fino sericíticas-hematíticas, y otras de grano grueso, fragmentos cineríticos, plagioclasas y cuarzo en matriz sericítico-clorítica. De Masa San Antonio

Rocas silíceas.—Se incluyen aquí una serie de rocas de origen no muy bien conocido y cuya característica fundamental es su alto contenido en cuarzo. Han sido siempre interpretadas como jaspes o chert según su coloración. Este tipo de rocas se han encontrado en todos los tramos de la zona estudiada, en el Complejo Básico, en el Complejo Acido, y en la Serie de Transición.



FIG. 15 (× 20). Cinerita silíceo-sericítica esquistosa de Masa San Antonio



(× 20).Cinerita silíceo-sericítica, impregnada de carbonatos. De Masa San Antonio

F. GARCIA PALOMERO

Las rocas silíceas del Complejo Básico ya los hemos citado y descrito como de origen cinerítico con probable aporte coloidal, pues creemos que todas las de los otros tramos se han formado de idéntica manera pero con mayor o menor proporción de sílice coloidal.

Dentro del Complejo Acido en el extremo W de la rama S, tenemos un afloramiento de rocas silíceas muy impregnadas de óxidos de hierro con aspecto de jaspes. Al estudiarlas con detalle se vio que eran cineritas típicas muy silíceas y recristalizadas que lateralmente pasan a niveles típicos de cineritas silíceo- sericíticas hematíticas. Este mismo origen tiene gran cantidad de pequeños lentejones que con las mismas características se asocian a los niveies de cineritas hematíticas dentro de la Serie de Transición. Pero este mismo fenómeno se da con los jaspes verdes asociados normalmente a cineritas silíceas cloríticas. En ambos casos, además del aporte piroclástico hay indicios de sílice coloidal.

En pequeños lentejones silíceos asociados a la unidad de tobas líticocristalinas y que podrían tener una posición estratigráfica similar a la de los sulfuros masivos, encontramos unas texturas coloidales predominantes. Estos lentejones, o concentraciones silíceas, van acompañados generalmente de Mn y son los únicos que consideramos como auténticos jaspes. Es frecuente encontrar estos jaspes en la mitad W del área estudiada.

Semejante a los jaspes es un afloramiento de roca silícea (Chert) cartografiada en el extremo E del anticlinal y ya descrita por WILLIAMS (1934).

Además de los dos tipos de rocas silíceas ya descritos, encontramos unos jaspes rellenando fracturas dentro de las lavas riolíticas. Estos jaspes que han sido observados a 400 m. al E del Campillo parecen tener un origen secundario.

Las rocas silíceas sedimentarias consideradas como auténticos jaspes deben ser contemporáneas al mineral ya que dentro de éste y en contacto con su techo aparecen núcleos de jaspes acompañados de pirita, arsenopirita, baritina y carbonatos. Además en los lentejones poligénicos del techo de los sulfuros es frecuente encontrar fragmentos de estos jaspes.

Sulfuros Masivos y Monteras de Hierro (Gossan).—Dentro de la Serie de Transición y asociadas a las tobas lítico-cristalinas abigarradas, se encuentran unas masas lenticulares de sulfuros que en general presentan estructuras sedimentarias, a veces perfectamente desarrolladas.

La composición mineralógica de estas masas es la siguiente:

Pirita	Pirrotina	Algunos minerales secundarios
Calcopirita	Bournonita	Cuarzo
Blenda	Tetraedrita	Calcita
Galena	Enargita	Baritina
Arsenopirita	Otros accidentales	Plagioclasa

Dentro del conjunto de masas de Riotinto, existen dos grupos en relación a su posición respecto del stockwork. Unas masas se encuentran localizadas



FIG. 17 (× 20). Roca silícea (Jaspe). De la Serie de Transición, flanco N del anticlinal

directamente sobre su stockwork o chimenea fumarólica; a este grupo pertenecen: Masa San Dionisio, Filón Sur, Masa Planes y Filón Norte.

El otro grupo está formado por masas alejadas de su stockwork conservando estructuras sedimentarias y de slumping perfectamente desarrolladas; a este grupo pertenece Masa San Antonio y Masa Valle, aunque los extremos de las masas del grupo anterior pueden considerarse como pertenecientes al segundo, tanto por su estructura y paragénesis como por su gran distancia al foco de stockwork.

Aunque hemos agrupado las masas en dos tipos diferentes, en realidad existen muchas semejanzas entre ambos tipos, y a veces muchas diferencias incluso dentro de la misma masa. Estas diferencias y similitudes entre masas o entre lentejones de la misma masa son de carácter estructural-textural y de paragénesis, y serán objeto de estudios posteriores junto con sus relaciones a las chimeneas de stockwork.

Como ya hemos indicado, las masas de sulfuros están relacionadas con la unidad de tobas lítico-cristalinas abigarradas, de forma que las podemos considerar casi como auténticos lentejones poligénicos asociados a estas tobas. Este carácter poligénico se ve claramente en las masas alejadas de su stockwork en donde gran parte de ellas son lentejones de acumulación de sulfuros y rocas, mezcla de aportes tipo slumping y aportes típicos sedimentarios, en la misma depresión submarina. En las masas situadas sobre su stockwork, en general son menos bréchicas, aunque en su base se sitúan gran cantidad de diversos lentejones similares a las masas transportadas. En pequeños lentejones muy alejados del stockwork se observa mejor su carácter transportado. Son mezclas irregulares de sedimentos diversos y sulfuros con textura de slumping.

Se ha observado que la posición de los sulfuros con respecto a las tobas lítico-cristalinas, no es siempre la misma; pueden situarse debajo, interestratificados y encima. Esto nos indica que posiblemente las masas de sulfuros no son totalmente contemporáneas. También estudiaremos este problema con más detalle en trabajos posteriores.

Como parte de algunas masas de sulfuros afloran en superficie en mayor o menor grado, encontramos grandes desarrollos de monteras de hierro. Estas monteras aparecen en Masa San Dionisio, Filón Sur y Filón Norte. Entre Filón Sur y Filón Norte se situaba una masa de sulfuros en la charnela del anticlinal que se unía con ellas y que actualmente está totalmente gosanizada.

Las monteras de hierro están formadas por minerales de hierro oxidadoshematites y goetita acompañados de cuarzo, minerales arcillosos y baritinas de origen secundario con estructuras similares a las baritinas del karst. Además debido a que las masas piríticas tienen pequeñas cantidades de Au y Ag, al disminuir el volumen de las masas cuando se alteran, se nos produce un enriquecimiento de estos elementos en dichas monteras.

Pero además de las monteras originadas por la alteración de las masas de sulfuros, también se nos producen monteras al alterarse el stockworck de las rocas volcánicas; entonces se nos produce una intensa impregnación de óxidos en toda la roca. Es fácil distinguir ambos tipos de monteras tanto por su aspecto como por su composición mineralógica.

CARBONÍFERO

Forma el afloramiento más extenso del área de Riotinto y dado el poco interés para nuestro trabajo, ha sido poco estudiado.

Está formado por una serie monótona de pizarras más o menos silíceas y carbonosas con tramos en donde se presenta como un auténtico flysch de pizarras-cuarcitas en forma de bandas de 1/2 a 1 centímetro de espesor medio. A determinada altura, dentro del tramo Carbonífero y cerca del techo según RAMBAUD (1969) abundan las grauvacas y areniscas impuras, en bancos de potencia variable desde el dm. al m.

Según GONZALO Y TARIN (1870) es Carbonífero Inferior de facies Culm, según la clasificación de MALLADA de los fósiles de toda la provincia.

MIO CUATERNARIO (GOSSAN TRANSPORTADO)

Son los únicos sedimentos recientes de la zona y en general son óxidos e hidróxidos de hierro depositados discordantemente sobre las pizarras del Carbonífero. La forma de presentarse es siempre la misma y consiste en afloramientos irregulares formados por bandas superpuestas de óxidos-hidróxidos de hierro con frecuentes cantos diversos incluidos.

De estos afloramientos el más importante es el de Mesa de los Pinos y otros situados en los márgenes del Río Tinto en ciertos tramos de su recorrido. El hecho de encontrar estas masas de óxidos-hidróxidos de hierro, a distinta cota, a veces próximas al cauce de ríos actuales, y al ver que actualmente se están depositando materiales de este tipo con la misma estructura, en las charcas de los ríos, pensamos que pueden corresponder a charcas de distintos niveles de la evolución del río.

Caracteres estructurales

Aunque el estudio estructural no es objeto de este trabajo, y lo realizaremos en un futuro próximo junto con el estudio de las mineralizaciones, es posible del examen del plano geológico y los cortes obtener una primera idea de los rasgos estructurales más destacados de la zona.

En primer lugar vemos que el afloramiento de rocas volcánicas de Riotinto, es un típico anticlinorio rodeado de pizarras carboníferas. Estas volcánicas se unen a las del afloramiento S por debajo de un sinclinorio carbonífero. Este anticlinal se hunde al E y al W en donde vuelve a formar otro anticlinal con dos ramas de diferente dirección: una N. 70° y otra N. 110-120°.

La formación de este anticlinal, corresponde a la etapa principal de plegamiento que origina pliegues de dirección general E-W con plano axial buzando al N y con desarrollo de una esquistosidad general N. 100-110° E. de plano axial, que también buza al N unos 75-85°

Posteriormente al plegamiento general se desarrollan unos pliegues menores LECOLLE (1970 y 1971) producidos por una nueva fase de plegamiento o por una etapa final de la primera. Aquí se nos produce un plegamiento de la primera exquistosidad con ejes de pliegues paralelos en general a los de la fase principal.

Además de las dos fases citadas, aparece una tercera que pliega los ejes de los pliegues de la primera según ejes de dirección N-S. Así en Corta Atalaya encontramos un anticlinal con el eje plegado en forma de escalera dando tramos semi-verticales y horizontales alternativamente. Esta fase debe ser la que produce el hundimiento al E y W de los ejes de los anticlinales de la primera fase.

CONCLUSIONES

Del estudio litoestratigráfico realizado se deduce:

1. Existen cinco unidades estratigráficas bien definidas que son: Devónico, Complejo Básico, Complejo Acido, Serie de Transición y Carbonífero.

2. No existen límites netos y bien definidos entre dichas unidades. Así en el Devónico tenemos rocas ácidas al igual que en el Complejo Básico, y

F. GARCIA PALOMERO

en este Complejo Básico también tenemos pizarras devónicas. En el Complejo Acido tenemos cineritas semilares a los de la Serie de Transición y aquí lavas del Complejo Acido. Del mismo modo no existe límite neto general entre la Serie de Transición y el Carbonífero.

Todo esto nos indica la existencia en determinado momento de un vulcanismo alternativamente ácido y básico, con predominio primero del básico y finalmente del ácido.

Pero a su vez el vulcanismo ácido estaba formado por varios focos próximos, con actividades independientes en el tiempo y el espacio; así vemos que dentro de la Serie de Transición típicamente piroclástica encontramos unas lavas riolíticas incluso después de depositarse las masas de sulfuros.

3. Las masas de sulfuros están asociadas a la Serie de Transición y en particular a las tobas lítico-cristalinas. Cuando los sulfuros son transportados existen tobas lítico-cristalinas en contacto con ellos, pero cuando se sitúan encima de un foco fumarólico, dichas tobas aparecen como un paso lateral de las masas de sulfuros.

4. Tal como se observa en las columnas estratigráficas y en los cortes geológicos, el núcleo de rocas cloríticas del Anticlinal, pertenece al Complejo Básico y no al Acido tal como se ha venido interpretando. La intensa cloritización, silicificación y mineralización de estas rocas nos enmascaran sus caracteres primitivos, pero tanto estratigráficamente como petrográficamente se demuestra que pertenece a dicho Complejo Básico. El predominio de rocas piroclásticas en el núcleo del anticlinal en relación con los existentes en la rama S, se debe a una confluencia de las tobas hacia ese punto; así, en las columnas se ve mayor cantidad de tobas en la zona de Riotinto que en los extremos E y W, al mismo tiempo en sentido S-N se pasa de predominio total lávico a la existencia de abundantes tobas en solo 4 ó 5 kms.

5. La presencia de rocas sedimentarias sin diques ni chimeneas que las atraviesan en el centro del anticlinal, nos indica que el foco del vulcanismo ácido no se situaba en esta zona. Por este motivo y dado que aquí se situó el foco fumarólico, tenemos focos volcánicos y fumarólicos con distinta posición en el espacio.

6. La existencia de varios focos volcánicos ácidos independientes en el espacio y en el tiempo, y si admitimos que la formación de sulfuros masivos está relacionada con la actividad de estos volcanes, podemos admitir diferentes niveles de mineralización además del ya conocido dentro de la Serie de Transición. Esta idea esperamos comprobarla en trabajos posteriores. 7. La ausencia de una chimenea volcánica en el núcleo del anticlinal, y la presencia de estratificaciones en rocas sedimentarias con niveles guía bien definidos, nos definen el afloramiento de rocas volcánicas de Riotinto como una estructura típica anticlinal. Esta idea ya se suponía con anterioridad, pero al pensar que todo el afloramiento estaba formado por rocas ácidas no subdivididas, se admitía la posibilidad de que este afloramiento fuese un domo volcánico.

8. Dentro de la zona estudiada se definen, al menos, tres fases de plegamiento.

BIBLIOGRAFIA

- BERNARD, A. et SOLLER, E. (1971): Sur la localisation géo-tectonique des amas pyriteux massifs du type Río Tinto. C. R. Ac. Sc. Paris, 273 (D), 1.087-1.090.
- FEBREL, T. (1967): Estratigrafía, Tectónica y Petrografía de la zona de Calañas (Huelva). E.N.A.D.I.M.S.A., Madrid.
- GONZALO Y TARIN, J. (1886): Descripción física, geológica y minera de la Provincia de Huelva. Mem. Com. Mapa Geol. Esp., 2 tomos.
- KINKEL, A. R. J. (1962): Observation on the massive pyrite deposits of the Huelva district. Econ. Geol., 57.
- LECOLLE, M. (1970): Note préliminaire sur le métamorphisme et la tectonique de la Province pyrito-cuprifère d'Huelva. C. R. Ac. Sc. Paris, 270 (D), 1.563-1.566.
- (1971): Séquence lithostratigraphique et phases de déformation dans une partie de la province pyrito-cuprifère d'Huelva. C. R. Ac. Sc. Paris, 272 (D), 1.956-1.959.
- (1972): Successions lithologique et stratigraphique dans la province d'Huelva: position des minéralisations manganésifères et pyriteuses. C. R. Ac. Sc. Paris, 274 (D), 505-508.
- LECOLLE, M. et ROGER, G. (1973): Métallotectes lithostratigraphiques et paléogéographiques dans la province pyrito-cuprifère sud-Ibérique. C. R. Ac. Sc. Paris, 276 (D), 141.
- RAMBAUD, F. (1964): Notas geológico-estructurales de la zona Norte de Río Tinto. Est. Geol., 19, 67-99.
- (1969): El sinclinal Carbonífero de Río Tinto y sus mineralizaciones asociadas. Mem. I.G.M.E., 71.
- Ross, S. and SMITH, L. (1961): Ash-Flow tuffs. Their Origin, Geologic Relations and Identification. U. S. Geol. Surv., Prof. Pap., 366.
- SCHERMERHORN, L. (1971a): On outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Bol. Geol. y Min., 82 (3/4), 239-268. Madrid.
- (1971b): Pyritite emplacement by gravity flow. Bol. Geol. y Min., 82 (3/4), 304-308.

- SOLLER, E. (1971): Observations préliminaires sur la province métallogénique de Huelva. Stratigraphie et tectonique. C. R. Ac. Sc. Paris, 272 (D), 1.197-1.200.
- STRAUSS, G. (1970): Sobre la Geología de la Provincia Piritífera del Suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de Pirita de Lousal (Portugal). Mem. I.G.M.E., 77, 1-266.

WILLIAMS, D. (1934): The geology of the Río Tinto. Mines. Trans. I.M.M., vol. 43.

- (1962): Further reflections on the origin of the porphyries and ores of Río Tinto. Trans. I.M.M., vol. 71.

(Recibido el 17 - IV - 74)

CARACTERISTICAS Y PROBABLE GENESIS DE UNA ESTRUCTURA TIPICA EN GRANITOS MINERALIZADOS DE LA PROVINCIA DE CACERES (ESPAÑA)

J. SAAVEDRA* A. ARRIBAS*

RESUMEN.—Se describe en este trabajo una estructura bandeada de origen hidrotermal, análoga a los anillos de Liesegang, que existe en varios granitos con mineralizaciones de estaño y wolframio de la provincia de Cáceres, en la región centro oriental de España.

Se discuten las características químicas y mineralógicas de dichos granitos, y sus condiciones de yacimiento, y se hace una interpretación genética de aquellas estructuras aplicando la teoría cromatográfica a este sistema naturai.

SUMMARY.—A banded structure, similar to Liesegang rings of hydrothermal origin, characteristic of some tin-wolfram bearing granites of the Cáceres province, in the central part of western Spain, is described in this paper.

The morphological, mineralogical and chemical features of the granitic outcrops are given, and a genetic explanation of those structures, applying the chromatographic theory to this natural system, is discussed.

INTRODUCCION

La peculiar estructura que se describe en este trabajo ha sido observada en varias localidades de la provincia de Cáceres: en el granito de El Trasquilón, 12 kms. al S de la capital; en numerosos puntos del borde N y NW del granito de Albalá, de los cuales, el más espectacular está en las inmediaciones y al N del pueblo de Aldea del Cano, junto a la carretera Gijón-Sevilla; en la base del Castillo de Trujillo, en esta misma ciudad; en el granito de Alburquerque (Valencia de Alcántara) y, ya fuera de España, en Beirã (Portugal); y, finalmente, en el granito encajante de las mineralizaciones estanníferas situadas sobre el borde septentrional del batolito del Monte Jálama, en el límite con la provincia de Salamanca.

Esta estructura consiste en una serie de anillos coloreados de diferente diámetro, el cual varía desde unos centímetros a varios metros, formada por

^{*} Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad, y Sección de Mineralogía del Centro de Edafología de Salamanca.



FIG. 1

Aspectos de los anillos de Liesegang, formados por bandas alternantes con clorita y epidota, en el granito leucocrático que aflora al sur del pueblo de Torreorgaz (Cáceres)



Fig. 2

Granito de Albalá, en la provincia de Cáceres, junto a la carretera Gijón-Sevilla. Las bandas coloreadas, verdes y amarillas, que se desarrollan a partir de los planos de disyunción de la roca, rodean núcleos de granito leucocrático, de color gris azulado, con dumortierita

franjas alternantes que gradualmente pasan de color verde a amarillo y están separadas entre sí por granito leucocrático sobre el que destacan, a veces, manchas puntuales y dispersas de óxidos de hierro (Fig. 1).

En todos los lugares donde se presentan estas estructuras son claramente observables los siguientes hechos:

- se sitúan siempre en el contacto con las rocas encajantes, bien sean éstas esquistos u otros tipos de granito, y en las diferenciaciones cupuliformes de estos últimos, en zonas donde la profundidad de emplazamiento no ha sido grande.
- el granito dominante en la región, generalmente porfiroide y de grano grueso, contiene minerales que indican su gran riqueza en aluminio: moscovita, cordierita, silimanita y andalucita.
- los granitos leucocráticos, en los que aparecen las bandas anulares coloreadas, son claramente tardíos respecto al granito anterior, y presentan diaclasas y líneas de fractura bien definidas y características. Generaimente existen en las proximidades yacimientos de la paragénesis wolfranestaño.
- las bandas verdoso-amarillentas se desarrollan sobre las líneas de fractura que limitan los bloques paralepipédicos de disyunción, en dirección centrípeta, formando anillos sucesivos de menor dimensión cuyo borde interno está ocupado por la clorita, y que dejan entre sí espacios blancos sobre los que destacan las manchas ferruginosas puntiformes (Fig. 2). En algunas ocasiones, estas bandas verdes y amarillas rodean, a su vez, núcleos más resistentes de color gris azulado, en los que son visibles pequeñas inclusiones brillantes de minerales metálicos.
- al microscopio, se observa que el intenso color verde y amarillo de las bandas anulares se debe, en realidad, a la superposición, por transparencia a través de los minerales de la roca, del color producido por finos cristales de clorita verde probablemente ripidolita, dadas sus características ópticas— y epidota amarilla, contenidos principalmente en microfisuras del cuarzo y los feldespatos, y en planos de exfoliación de la moscovita, y menos frecuentemente en microfracturas de la roca. En ocasiones, la presencia de dumortierita en cristales, o en láminas dentro de esas mismas microestructuras, confiere a la roca el color gris azulado que caracteriza a los nódulos situados en el centro de las bandas verde-amarillentas.

Caracteres mineralógicos y químicos de los granitos leucocráticos

Los granitos moscovíticos en los que se desarrollan las bandas coloreadas son rocas compactas, de grano fino a medio, con textura frecuentemente aplítica, francamente leucocráticos.

Al microscopio se ven que están formados fundamentalmente por cristales entrelazados de albita y moscovita, y por otros de cuarzo que atacan a estos minerales y rellenan los espacios intergranulares. Como minerales accesorios, el más abundante es el topacio, en cristales con tendencia al idiomorfismo, más o menos alterados y reemplazados por dumortierita, que parecen haberse formado al mismo tiempo que los otros minerales de la roca, es decir, en la fase principal de consolidación magmática. Le siguen en importancia el apatito y la allanita, mientras que el circón es, por el contrario, bastante raro.

Como minerales accidentales, no siempre presentes, pertenecientes a una fase posterior, neumatolítica, se encuentran: turmalina, correspondiente a una variedad poco o nada pleocroica, probablemente elbaita, dada la composición química del granito; dumortierita, que generalmente reemplaza al topacio, o se introduce en microfisuras de de los otros minerales; algunos minerales metálicos, concretamente pirita y arsenopirita; y otros cristales de topacio, mucho más pequeños que los de la fase anterior, que han crecido entre los bordes de los minerales anteriormente formados, o aparecen alineados a lo largo de planos que coinciden con microfisuras de la roca.

Finalmente, cuando los granitos leucocráticos muestran bandas coloreadas, la composición mineralógica varía claramente en lo que se refiere a los minerales accesorios, ya que es a ellos a los que se debe el color de las bandas. En este caso, aparecen: clorita, una variedad con birrefringencia y colores de polarización altos, probablemente ripidolita; epidota, ligeramente pleocroica; y hematites, la cual reemplaza fundamentalmente a los pequeños cristales metamícticos de allanita. Todos estos minerales se disponen, tal y como se ha indicado anteriormente, en las microestructuras de la roca, y proporcionan a las bandas coloreadas los tonos verdes, amarillos y rojizos que las caracterizan.

Como se verá más adelante, la formación de los minerales que dan lugar a la aparición de los anillos coloreados se puede atribuir a una fase póstuma de la consolidación magmática, es decir, a la fase hidrotermal.

Elementos mayoritari	os	Elementos en traza				
SiO ₂	71.69 %	Ba 27 ppm.				
Al ₂ O ₃	16.67	Co				
Fe ₂ O ₃	0.63	Cr 13				
TiO ₂	0.04	Cu				
MnO	0.05	Ni				
M3O	0.27	Sr				
CaO	0.09	V				
Na ₂ O	4.10	Li 455				
K ₂ O	3.46	Rb 585				
Vol	1.80	Cs 112				
Total	98.79	Pb6				

La composición química media de varias muestras del granito leucocrático es la siguiente:

Co	mposición	normativa (mesonorma de Ba	rth)
Cuarzo	•••••		34.8 %
Albita			36.4
Ortosa			2.7
Moscov	ita		23.6
Biotita			2.3
		 Total	99.8

Por lo que se refiere a las bandas coloreadas, el análisis químico del granito correspondiente a una de ellas muestra únicamente una notable acumulación de algunos elementos en traza, tales como el Rb (1 %) y Pb (500 ppm).

Sobre el terreno, las estructuras bandeadas recuerdan extraordinariamente a los anillos de Liesegang que se forman en muchos tipos de roca por alteración meteórica o durante la diagénesis. En este caso, sin embargo, parece indiscutible su origen endógeno, lo cual representaría la existencia de un nuevo tipo de anillos de Liesegang sobre el cual no hemos encontrado referencia alguna en la bibliografía.

Hipótesis genética

Todo lo anteriormente expuesto permite dar una primera explicación sobre la génesis, en condiciones hidrotermales, de estos anillos de Liesegang; explicación que podrá ser más precisa cuando el estudio detallado de más casos y el empleo de técnicas más finas —microsonda electrónica, separación y análisis por diversos procedimientos de los minerales característicos de las bandas coloreadas, los cuales aparecen en cantidades ínfimas— hagan posible una generalización del fenómeno.

La observación microscópica del granito de grano grueso dominante en la región demuestra que en él son muy abundantes las plagioclasas zonadas, con el núcleo sericitizado, rodeadas por una corona albítica o de oligoclasa sódica. Debido a ello, el calcio correspondiente a las zonas alteradas ha debido incorporarse a los fluidos tardíos, mientras que el del apatito y los otros minerales cálcicos permanece en estos minerales precoces. De la misma manera, es evidente el proceso de transformación de la biotita, principalmente la moscovitización, lo que implica un enriquecimiento en hierro y magnesio de la fase fluida, si bien, parte del hierro, puede haber permanecido como óxido. Igualmente, por tratarse de granitos hiperalumínicos, se explica fácilmente la presencia de este elemento en dicha fase. En conse-

9

J. SAAVEDRA Y A. ARRIBAS

cuencia, la fase fluida, enriquecida en los componentes citados, es la que impregna la porción más superficial de los batolitos, precisamente aquella en donde aparecen los leucogranitos.

El problema de la relación fase condensada-fase fluida fue estimado siempre de gran importancia y, por tal motivo, ha recibido considerable atención. Sin embargo, como desde el punto de vista geológico la complicación es muy grande, sólo en fechas relativamente recientes se ha podido desarrollar el fundamento teórico correspondiente. En este campo, los trabajos más importantes culminaron en 1959 con la obra de KORZHINSKII, en la que este autor establece que la fase fluida —en nuestro caso, una disolución hidrotermal— que impregna una roca puede desplazarse a causa del gradiente de los potenciales químicos, fenómeno de importancia reducida en un caso real, o de la presión, muy importante en aquellos procesos en los que actúan fuerzas tectónicas.

Así, durante el desplazamiento de los fluidos por el gradiente de presión, las posibilidades de reacción ("metasomatismo de infiltración") son notables, lo que depende además del grado de saturación, con respecto a un determinado componente, de las disoluciones que entran en juego. Según ésto, cuando cristaliza un mineral en el seno de una disolución impregnante, se cumple la relación:

$$P_{m} - P_{1} = R T \rho_{m} \ln \frac{C_{m}}{C_{m}^{s}}$$

- P_m y P_1 = valores respectivos de la presión sobre el mineral y de la presión de la disolución impregnante.
- R = cte. de los gases: 0.082 l. ats./mol. °K.

$$T = T^{ra}$$
, °K.

- ρ^{m} = peso específico del mineral.
- C_m y C_m^s = valores respectivos de la concentración del mineral en la solución, y de aquélla cuando la presión sobre el mineral es igual a la de la solución que lo impregna.

Si sobre este sistema actúa una fuerza, se desplazará el equilibrio, precipitando o disolviéndose la fase mineral hasta el restablecimiento de aquél; entonces se podría estar en las condiciones aludidas en este trabajo, ya que la tectónica tardía posthercínica pudo provocar un agrietamiento del granito leucocrático consolidado y empapado de fluidos. BARABANOV (1965) ha investigado este caso. Supone que si una fisura del granito, de volumen V_0 , se llena con una disolución que percola a través de la roca, se establece el equilibrio

$$A + B \Longrightarrow D + E$$

A = mineral o minerales que forman la roca.

B = disolución que contiene un compuesto soluble.

D = componente menos soluble.

E = compuesto más soluble.

Si la fuerza tectónica ocasiona una abertura mayor de la grieta, el volumen se incrementa, $V = V_1 - V_0$, y disminuyen por tanto la presión y la temperatura de la disolución que en ella se encuentra. Entonces disminuye la solubilidad del compuesto D, y el mineral más insoluble precipita.

HOFMANN (1972) ha aplicado a este modelo la teoría de la columna estratigráfica, demostrando que es un proceso de cambio iónico. Así, las variaciones finitas a lo largo de la columna —en este caso, el sistema natural grieta-fluidos impregnantes— se traducen en equilibrios puntuales, esto es:



 $C_f y C_s =$ concentraciones de un componente en las fases fluida y sólida, respectivamente.

Por lo tanto, los cambios mineralógicos reflejarán los cambios en la composición química de los fluidos que intervienen en el proceso cromatográfico (HELFFERICH, 1962). En consecuencia, los elementos en traza de radio iónico pequeño, muy grande, o de carga elevada, podrán avanzar más que los mayoritarios, al no estar aquéllos en concentración suficiente para formar minerales propios.

Así pues, al menos teóricamente, puede explicarse el fenómeno observado en la naturaleza. En esquema, existiría un período inicial de consolidación, el cual habría dado lugar a la génesis del granito leucocrático impregnado de fluidos ricos en volátiles —hierro, calcio, magnesio y aluminio—, seguido de una etapa en la que la tectónica tardi o postmagmática provocaría la formación y desarrollo de microfisuras, y posteriormente grietas, estableciéndose un gradiente de presión que permitiría la circulación de fluidos. En estas fisuras, la disminución de presión ocasionaría la precipitación sucesiva de los minerales más insolubles: epidota y clorita. Por un lado, todo el calcio —el elemento más escaso— y parte del hierro, aluminio y los volátiles, producirían la epidota; por otro, los mismos elementos, menos el calcio, darían lugar a la aparición de la clorita; y finalmente, con el hierro restante, se formaría la hematites. Paralelamente se habrían concentrado los elementos en traza que cumplieran las condiciones antes señaladas, tal y como se ha visto que ocurre aquí con el rubidio y el plomo.

Naturalmente, en condiciones diferentes —mayor profundidad o diferente producto de solubilidad— los minerales insolubles serían quizá distintos, pudiendo llegar a producirse una zonación metasomática de minerales todos leucocráticos que sólo podría ser puesta de manifiesto por observaciones geoquímicas o mineralógicas, en este caso microscópicas, pero no a simple vista.

En conclusión, el fenómeno descrito en este trabajo habría sido debido a una circunstancia termodinámicamente fortuita y muy especial. Su frecuente asociación con las mineralizaciones de estaño y wolframio se explicaría por el hecho de que en un fluido residual enriquecido en volátiles dichos elementos pueden estar concentrados, por lixiviación, al estado de complejos oxihalogenados u oxigenados.

BIBLIOGRAFIA

BARABANOV, V. F. (1965): Nature of greisenization process in wallrock zone and formation of metasomatic concretionary veins of greisen type. Int. Geol. Rew., 8, 770-782.

HELFFERICH, F. (1962): Ion exchange. McGraw-Hill Book Co., New York.

HOFMANN, A. (1972): Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its applications to feldspars. Am. J. Sci., 272, 69-90.

KORZHINSKII, D. S. (1959): Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. Consultants Bur., New York.

VARIA

STVDIA GEOLOGICA, VIII, 1974 (135-148).

ESTUDIO MINERALOGICO DE ARCILLAS CERAMICAS DE LA PROVINCIA DE ZAMORA.

II. YACIMIENTOS TERCIARIOS Y CUATERNARIOS DE LA MARGEN DERECHA DE LA CUENCA DEL DUERO

M. A. VICENTE HERNÁNDEZ* M. SÁNCHEZ CAMAZANO*

RESUMEN.—Se realiza el estudio mineralógico de 23 muestras de arcilla procedentes de 9 yacimientos de la Provincia de Zamora, situados en terrenos terciarios y cuaternarios de la margen derecha de la Cuenca del Duero.

Las técnicas empleadas han sido las siguientes: capacidad de cambio de cationes, análisis químico, análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

Se concluye que las arcillas estudiadas están compuestas fundamentalmente por ilita, caolín y montmorillonita. El contenido en ilita oscila entre 55 y 85 %, el de caolín entre 10 y 20 % y el de montmorillonita entre 5 y 35 %. Las muestras XVII-1 y XVII-2 contienen también vermiculita y las muestras XII-2 y XIII-2 atapulgita.

SUMMARY.—The mineralogical composition of twenty-three clay samples from nine deposits of the province of Zamora has been studied. The deposits are located in tertiary's and quaternary's regions on the right side of the Duero basin.

The techniques used were mainly: cation-exchange capacity, chemical analysis, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis and X-ray diffraction.

The conclusion arrived at is that the samples are composed, mainly, by illite (55-85 %); kaolinite (10-20 %) and montmorillonite (5-35 %). The clays from samples XVII-1 and XVII-2, contain vermiculite, and the clays from samples XII-2 and XIII-2, contain attapulgite as well.

INTRODUCCION

En el año 1965 se inició en el Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca, el estudio de arcillas empleadas con fines cerámicos en la Zona Oeste de España. Se llevó a cabo en primer lugar el estudio de los yacimientos de la provincia

* Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca

de Salamanca (VICENTE HERNÁNDEZ, 1971, VICENTE HERNÁNDEZ et alios, 1973). Concluido éste se inició el de la provincia de Zamora.

Se trata de conocer la composición mineralógica y propiedades tecnológicas de las arcillas que se emplean hasta la fecha de modo empírico para la fabricación de tejas y ladrillos, y se estudian los materiales declarados en la Delegación de Industria correspondiente.

Los trabajos que se realizan comprenden en general:

- 1.º Estudio físico-químico y mineralógico de la fracción arcilla.
- 2.º Estudio tecnológico del material global.
- 3.º Estudio de la relación entre las propiedades tecnológicas y composición mineralógica.

Para su estudio los yacimientos de la provincia de Zamora, de acuerdo con la zona en que están situados se han clasificado en tres grupos:

- 1.º Yacimientos terciarios y cuaternarios de la Depresión del Duero (margen izquierda) que engloba 10 yacimientos con un total de 22 muestras.
- 2.º Yacimientos terciarios y cuaternarios de la Depresión del Duero (margen derecha) con 9 yacimientos y 23 muestras.
- 3.º Yacimientos en el Paleozoico con 8 yacimientos y 15 muestras.

En este trabajo se da cuenta del estudio mineralógico de la fracción $< 2 \mu$ de las arcillas del segundo grupo. El estudio mineralógico del primer grupo así como el estudio tecnológico de las muestras han sido objeto de otras publicaciones (Sánchez Camazano & Vicente Hernández, 1973; Vicente Hernández & Sánchez Camazano, 1973).

MATERIALES Y METODOS DE TRABAJO

En la tabla I se da la descripción de los yacimientos y de las muestras y se indican sus aplicaciones actuales.

En la fracción $< 2 \mu$ se han realizado las determinaciones siguientes: capacidad de cambio de cationes, análisis químico, análisis térmico diferencial, análisis termogravimétrico y diagramas de difracción de rayos X.

En las determinaciones físico-químicas se han empleado los métodos y técnicas habituales en el Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca (VICENTE HER-NÁNDEZ, 1971; VICENTE HERNÁNDEZ et alios, 1973). Para el análisis químico se ha seguido el método de JACOB (1944) con diversas modificaciones, determinando Fe, Al y Ti por colorimetría, Ca y Mg por espectrofotometría de absorción atómica, y Na y K por fotometría de llama.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En la tabla II se incluyen las capacidades de cambio de cationes de las arcillas de los yacimientos estudiados expresadas en meq/100 g. Su examen revela que estas arcillas tienen, por lo general, valores medios o bajos de capacidad de cambio, casi siempre TABLA I

Yacimientos terciarios y cuaternarios de la Depresión del Duero (margen derecha)

1									
Aplicaciones actuales	Ladrillos.	Ladrillos y bovedillas.	Todo tipo de ladrillos en una cerámica de Toro.		Ladrillos de todas cla- ses según la demanda.	Se fabricaba ladrillo en un tejar actualmente abandonado.	Ladrillos de todas cla- ses.	Ladrillos, rasillas y bo- vedillas.	Ladrillos en todas sus modalidades.
Descripción de yacimientos y muestras	Corte amplio con una zona uniforme de 3 o 4 m. (1) y otra debajo más arenosa (2).	Yacimiento profundo. Se tomaron a distintas profundi- dades las muestras 1 y 2.	Corte de varias capas, amplio y profundo. A un extremo está tomada la muestra 2 y debajo la 1. Al otro extremo la 5; la 3 es más arenosa y la 4 pertenece a una veta más oscura.	Pequeño yacimiento, actualmente abandonado, al lado de un manantial.	Corte amplio de 6 o 7 m. de profundidad. En la parte central del yacimiento se presentan tres capas: 1. ^a) are- nosa: 3, 2. ^a) media: 1, 3. ^a) más oscura y poco abun- dante: 4. A un extremo hay una veta más arenosa: 2.	En un yacimiento bastante uniforme hay varios cortes poco profundos.	Detrás de la cerámica hay un profundo corte. En la parte inferior del mismo se tomaron las muestras 1, 2, la primera más arenosa. A un horizonte más superficial pertenece la 3.	Dos cortes de unos 10 m. de profundidad, bastante uniformes. En uno de ellos están tomadas, arriba ia muestra 2 y en la parte más profunda la 1. En el otro aparece una arcilla más plástica que utilizan para ladrillo de fachadas, 3.	Este yacimiento es en realidad el mismo que el anterior. Existe un pequeño montículo que cada cerámica explota por una parte. Por ésta se presenta como una capa uni- forme de 10 o 12 m. de profundidad: muestra 1, y una veta más arenosa, 2.
Situación	Cerámica del Carmen	Al lado de la Cerámica del Angel	Al lado de la carretera antes de llegar al pueblo	Tejar	Pozo del agua	Ermita	Cerámica	Los tejares	Los tejares
Localidad	Zamora	Gallegos del Pan	Fuentesecas	Tagarabuena	Villalpando	Villanueva del Campo	Castrogonzalo	Benavente	Benavente
Muestra	XI-1 XI-2	XII-1 XII-2	XIII-1 XIII-2 XIII-2 XIII-3 XIII-3 XIII-5 XIII-5	I-VIX	XV-1 XV-2 XV-3 XV-4 XV-4	XVI-1	ХVП-1 ХVП-2 ХVП-3	XVIII-1 XVIII-2 XVIII-3 XVIII-3	XIX-1 XIX-2

VARIA

inferiores a 40 meq/100 g. Destacan en este sentido las muestras XIII-1 y XIII-2 con capacidades de 18,19 y 22,93 meq/100 g respectivamente. Estos hechos constituyen ya una indicación de la presencia de minerales tales como ilita y caolín, de capacidad de cambio media o baja. La montmorillonita en caso de estar presente será en proporción baja. Constituyen una excepción las dos muestras del yacimiento XI con capacidades de 52,94 y 60,02 meq/100 g.

TABLA II

Muestra	meq/100 g
XI-1	52,94
XI-2	60,02
XII-1	27,98
XII-2	33,38
XIII-1 XIII-2 XIII-3 XIII-4 XIII-5	18,19 22,93 27,68 38,65
XIII-3 XIV-1	30,10
XV-1	33,98
XV-2	32,71
XV-3	37,43
XV-4	33,38
XVI-1	29,71
XVII-1	31,27
XVII-2	34,76
XVII-3	31,27
XVIII-1	35,74
XVIII-2	32,37
XVIII-3	32,37
XIX-1	36,08
XIX-2	37,43

VARIA

Los datos del análisis químico se incluyen en la tabla III. Se trata en general de arcillas con razón silice/alúmina baja, por lo general inferior a 2, bajo contenido en MgO y CaO, contenido alto en K₂O, valores todos característicos de mezclas de arcillas con ilita como mineral predominante. También están de acuerdo con la presencia de este mineral los porcentajes de pérdida de agua a temperaturas inferiores a 110° C.

El porcentaje elevado de hierro, debe corresponder sólo en pequeña proporción a la red de los silicatos, procediendo la mayor parte de óxidos que en forma amorfa o cristalina se encuentran en la fracción arcilla como veremos más adelante.

Las curvas de análisis termogravimétrico (Figs. 1 y 2) tienen todas el mismo hábito, presentando una pérdida inicial de peso hasta temperaturas próximas a los 300° C,



FIG. 1 Curvas termogravimétricas de las arcillas de los yacimientos XI a XV



FIG. 2 Curvas termogravimétricas de las arcillas de los yacimientos XVI a XIX

F	
◄	
щ	
р	
×	
[

Datos de análisis químico de las arcillas

SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,97 1,95	1,55 1,65	2,74 2,56 1,75 2,07	1,62	1,64 1,78 1,75 1,62	1,63	1,57 1,60 1,61	$1,65 \\ 1,58 \\ 1,48$	1,57 1,62
H ₂ O (+110°) $\%$	10,65 11,25	$9,94 \\ 10,18$	11,93 9,50 9,08 11,18	9,71	10,199,7710,459,53	10,37	$10,14 \\ 9,42 \\ 9,87$	9,23 9,40 8,55	9,34 9,54
H ₂ O (—110°) %	3,63 3,47	$1,79 \\ 2,82$	2,19 2,58 2,30 3,16	2,28	2,44 3,18 2.53 2,30	2,19	2,43 2,43 2,64	2,62 2,26 2,37	3,52 2,38
Na ₂ O %	0,71 0.63	0,81 0,63	1,08 1,03 1,03 1,03	0,82	0,54 3,15 0,84 0,60	1,06	$0,90 \\ 0,81 \\ 0,71 \\ 0,71$	$\begin{array}{c} 0.76 \\ 0.71 \\ 0.60 \end{array}$	0,69 0,69
$ m K_2O$ %	1.73 2.55	2,26 0,89	3,37 3,42 4,82 2,41	2,84	2,99 2,99 3,47 2,89	3,42	2,99 3,71 3,47	3,18 2,02 2,22	2,31 2,22
MgO %	$\begin{array}{c} 1.98\\ 2.08\end{array}$	$\begin{array}{c}1,69\\2,68\end{array}$	1,73 2,31 1,59 2,10	1,92	$1,96 \\ 1,83 \\ 1,87 \\ 2,14$	1,92	$1,81 \\ 1,96 \\ 1,63$	1,45 1,17 1,37	2,21 1,41
CaO %	1,44 1,59	$0,81 \\ 1,01$	7,35 6,77 0,75 1,08	0,88	$\begin{array}{c} 0,49\\ 1,07\\ 0,90\\ 0,63\end{array}$	0,65	0,64 0,29 0,77	0,44 0,56 0,44	$1,08 \\ 0,49$
TiO ₂ %	0,88 0,58	0,58 0,58	0,50 0,50 0,63 0,58	0,58	0,58 0,63 0,60 0,65	0,58	0,58 0,58 0,50	$0,70 \\ 0,70 \\ 1,06$	0,53 0,75
${ m Fe_2O_3}$ %	8,92 7,85	9,82 8,92	6,60 7,14 10,53 9,57	9,46	9,64 7,85 8,39 8,57	9,46	10,00 9,10 8,57	9,11 9,36 9,54	7,51 10,36
$^{ m Al_2O_3}_{ m \%}$	22,95 23,60	28,04 27,85	$ \begin{array}{r} 16,99\\ 19,26\\ 25,48\\ 21,77\end{array} $	26,90	26,54 24,60 25,07 27,38	26,43	26,90 27,37 26,69	26,64 27,99 29,45	27,81 27,04
SiO ₂ %	45,42 46,22	43,38 46,00	46,56 49,36 44,58 45,38	43,50	43,50 43,92 43,98 44,24	43,02	42,26 43,88 42,96	43,88 44,16 43,48	43,68 43,84
Muestra	XI-1 XI-2	XII-1 XII-2	XIII-1 XIII-2 XIII-3 XIII-3 XIII-5	I-VIX	XV-1 XV-2 XV-3 XV-3 XV-4	XVI-1	ХVП-1 ХVП-2 ХVП-3	XVIII-1 XVIII-2 XVIII-2 XVIII-3	XIX-1 XIX-2
VARIA

correspondiente a la separación del agua de hidratación, seguida de otra pérdida de velocidad máxima entre 400-500° C, debida a la deshidroxilación. Aunque es díficil establecer correlaciones rigurosas entre la naturaleza de las mezclas de arcilla y el hábito de las curvas a que dan lugar, se observa en general que las más hidratadas corresponden a las de mayor capacidad de cambio, y que las de capacidad de cambio baja tienen pequeños contenidos en agua de hidratación. Basta comparar, a este respecto, los valores correspondientes a las muestras XI-1 y XI-2, para las que el agua de hidratación estimada de las curvas importa valores próximos al 8 %, frente a valores comprendidos por lo general entre 3 y 5 % para el resto de las muestras. Esta circunstancia apoya la presencia de montmorillonita en las muestras XI-1 y XI-2 y la ausencia o presencia en pequeña proporción de minerales hinchables en las restantes.

En las figuras 3 y 4 se muestran las curvas de análisis térmico diferencial. Todos los registros presentan un efecto endotérmico a 100-200° C más o menos acusado motivado por la deshidratación de ilita en unos casos y de ilita y montmorillonita en otros, seguido muchas veces de otro de pequeña intensidad alrededor de los 220° C, característico de la deshidratación de cationes divalentes en la montmorillonita. Algunas curvas (XI-1, XI-2, XII-1, XIII-2, XVI-1, XVII-1, XIX-2) presentan un ligero efecto endotérmico a 330° C debido a la deshidratación de óxidos de hierro o aluminio hidratados. En la zona 550-600° C aparece otro pico más o menos intenso que puede ser atribuido a la deshidroxilación de mezclas de ilita y caolín.



FIG. 3

Curvas térmico diferenciales de las arcillas de los yacimientos XI a XV. (En las curvas XIII-1 a XIV-1 la sensibilidad del registro fue la mitad que en las restantes)

En las tablas IV, V, VI y VII se incluyen las lecturas de los diagramas de difracción de rayos de las muestras naturales o tratadas con etilenglicol. En todos los casos, excepto en las muestras XIII-1, XIII-2, XIV-1, XV-1, XV-3 y XVII-3, aparece una reflexión a la que corresponde un espaciado que oscila entre 13,58 y 15,22 Å, carac-

·~.
5
Y,
20
P
F-

Datos de difracción de rayos X de las arcillas XI-1 a XIII-2

-2	Polvo	I	Vw-1-9/74-9/14-1-5/9/9/9/1-1-5/9/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/2/
XII-2 XII-1 XII-2 XIII-1 XIII-2		p	10,40 10
[-]	Polvo	I	5015401181244545454444444444444444444444444444
NIIX		q	$\begin{array}{c} 10\\ 10,08$
	Polvo+EG	I	ムみひりひみをきりし <i>ひとしての</i> ⊗ししろしく
I-2		q	$\begin{array}{c} 10, 80, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 1$
IX	0	I	∞4∞−∇∞00−∞−−−∇4−−24−
	Pol	p	$\begin{array}{c} 10,40\\ 10$
	+ EG	I	и ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч ч
-1	Polvo-	q	$\begin{array}{c} 117\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\ 107\\$
ТХП	Polvo	н	
		р	101 700 700 700 700 700 700 700
	Polvo+EG	I	01011700171007110000000000000000000000
[-2		p	107 107 107 107 107 107 107 107
X	Polvo	I	599999999999999990
		р	10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10, 10,
	Polvo+EG	I	VUUL-1004-1-1000-1-1-104
1-1		р	17,004 10
IX	Polvo	I	<pre>0000-0000-0000-0000</pre>
		p	10,71 10,710

VARIA





Curvas térmico diferenciales de las arcillas de los yacimientos XVI a XIX. (En las curvas del yacimiento XVII la sensibilidad del registro fue la mitad que en las restantes)

terístico de montmorillonita, ya que se desplaza hasta aproximadamente 17 Å por tratamiento con etilenglicol. Constituyen una excepción las muestras XVII-1 y XVII-2 en las que la línea a 14,15 Å no se modifica con este tratamiento, lo que indica que debe corresponder a clorita o vermiculita. Con el fin de saber a cual de estos dos minerales pertenece, se procedió al tratamiento de las muestras con dimetilsufóxido en caliente (GONZÁLEZ GARCÍA & SÁNCHEZ CAMAZANO, 1968), observándose la formación del complejo vermiculita-dimetilsulfóxido a 17,66 Å. Aparecen también en todos los diagramas espaciados a 10 Å y a 7 Å de ilita y caolín respectivamente. Cabe señalar la presencia de cuarzo, en algunas muestras, a juzgar por las líneas a 4,27, 3,33 y 1,82 Å, así como la de pequeñas proporciones de goethita (línea a 4,17 Å).

Las muestras XII-2 y XIII-2 presentan un espaciado a 10,40 Å bastante intenso, que junto con las reflexiones a 6,4 Å y 5,4 Å revelan la presencia de atapulgita en estas arcillas.

A partir de las intensidades relativas de los espaciados fundamentales de los diagramas de rayos X y con ayuda de los resultados obtenidos mediante las demás técnicas se ha calculado la composición mineralógica de las arcillas. Aunque se trata de una estimación aproximada se ha creído conveniente expresarla en porcentajes, en lugar de utilizar términos tan ambiguos como poco, mucho y medio. Los resultados se incluyen en la tabla VIII.

Del análisis de los resultados de la tabla se puede concluir que las arcillas de los yacimientos estudiados son fundamentalmente ilíticas, con contenidos en este mineral que oscilan entre 55 y 85 %. Existe siempre caolín en proporciones del 10 al 20 %. Sólo hay montmorillonita en proporción elevada en las dos muestras del yacimiento XI; cantidades menos importantes de este mineral tienen algunas muestras de los yacimientos XII, XIII, XV, XVI, XVIII y XIX. Hay además vermiculita en las arcillas 1 y 2 del yacimiento XVII y atapulgita en las muestras XII-2 y XIII-2.

TABLA V

Datos de difracción de rayos X de las arcillas XIII-3 a XV-2

XV-2	Polvo+EG	I	ーマット・マーマンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシンシン
		р	1,2,2,4,4,4,2,2,2,2,2,3,3,3,3,4,4,4,4,0,00,00,00,00,00,00,00,00,00,00
	Polvo	I	ーフット・2000000000000000000000000000000000000
		р	1 49 1,00,4,4,4,%,%,%,%,%,%,%,%,%,%,%,%,%,%,%,
XV-1	Polvo	I	89939999999999999999999999999999999999
		р	$\begin{array}{c} 10,08\\ 1,10$
XIV-1	0 A	Г	40-5
	Polv	q	10,04 10,040
	+ EG	I	しら40711155555001150001154101
I-5	Polvo+	p	$\begin{array}{c} 11\\ 10,00\\ 1,1$
XII	Polvo	I	15427115331162211104121
		p	$\begin{array}{c} 10,041\\$
[-4	+EG	Ĩ	
	+EC	н	Twohonunununununu ^E
1-4	Polvo+EC	d I	117 10,00 10,0
XIII-4	vo Polvo+EC	I d I	2 % \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$ \$
XIII-4	Polvo Polvo+EC	d I d I	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
XIII-4	+EG Polvo Polvo+EC	I d I d I	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
U-3 XIII-4	Polvo+EG Polvo Polvo+EC	d I d I d I d I	$ \begin{bmatrix} 17,00 & 1 & \text{arr} \\ 7,18 & 3 & 7,18 \\ 7,18 & 3 & 7,18 \\ 7,18 & 3 & 7,18 \\ 7,18 & 3 & 7,18 \\ 7,18 & 3 & 7,18 \\ 4,48 & 7 & 4,28 \\ 4,48 & 6 & 4,48 \\ 4,22 & 4 & 3,73 \\ 3,353 & 2 & 3,353 \\ 3,36 & 7 & 3,36 \\ 3,36 & 7 & 3,36 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 3,36 & 1 & 2,56 \\ 5 & 3,36 & 5 \\ 3,36 & 1 & 3,78 \\ 1,50 & 1 & 2,56 \\ 1,50 & 3 & 1,50 \\ 1,50 & 3 & 1,50 \\ 1,50 & 3 & 1,50 \\ 1,50 & 3 & 1,50 \\ 1,50 & 3 & 1,50 \\ 1,50 & 1 & 1,50 \\ 1,50 & 1 & 1,50 \\ 1,50 & 1 & 1,50 \\ 1,50 & 1 & 1,50 \\ 1,50 & 3 & 1,50 \\ 1,50 $
XIII-3 XIII-4	vo Polvo+EG Polvo Polvo+EC	I d I d I d I	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

VARIA

TABLA VI

Datos de difracción de rayos X de las arcillas XV-3 a XVIII-I

	Polvo+EG	н	^し の4222222222222222222222222222222222222
I1-1		q	1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
ΙΛΧ	vo	н	царианиание и и и и и и и и и и и и и и и и и и
7.3 XV-4 XVII-1 XVII-1 XVII-2 XVII-3 XVII-1	Pol	р	$\begin{array}{c}1\\1\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2\\2$
I-3	70	н	>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>
XVI	Polv	p	$\begin{array}{c} 1000000000000000000000000000000000000$
I-2	VO	I	020121100000000000000000000000000000000
IVX	Polv	р	$\begin{array}{c} 14,15\\ 7,18$
I-1	Polvo	г	<u> </u>
IVX		р	$\begin{array}{c} 11\\ 10,10$
	+EG	I	-00-0000000000000000000000000000000000
I-1	Polvo-	р	$\begin{array}{c} 10,00\\ 10$
XV	Polvo	I	
		ð	$\begin{array}{c} 10,024\\ 7,100\\ 7$
	Polvo+EG	آ س	せる418112137443080010105101
7-4		p	17 17 17 17 17 17 17 17 17 17
XV	Polvo	I	205219112266544621802255125512
		р	$\begin{array}{c} 1,2\\ 2,28\\ 1,229$
န	vo	Ţ	00004000000000000000000000000000000000
XV	Pol	p	974444 919444 919444 91944 9194 9194 919
		I	

VARIA

145

TABLA VII

Datos de difracción de rayos X de las arcillas XVIII-2 a XIX-2

	+ EG	I	ーマット・マート・シンクーー・シンクーー・ターシント
XIX-2	Polvo-	q	17,00 9,98 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,12 7,1
	0	I	-000-00-0000-000-000-000-000-000-000-0
I-XIX	o Polvo+EG Polv	р	4,24 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13 7,13
		I	アアらこの12207~~~~~~~~~~~
		q	17,04 17,04 10,00 10
		г	<u> </u>
	Polv	q	14,24 9,24 1,29 1,50 1,29 1,29 1,29 1,29 1,29 1,29 1,29 1,29
	+EG	П	-2000-20000000020002000
[]-3	Polvo+	р	17,00 7,18 7,18 7,18 7,18 7,18 7,18 7,18 7,18 7,18 7,20 2,57 2,88 2,281 1,29 1,
XVI	0	I	ц поманиалариалариалариал
XVIII-2	Polvo+EG Polv	q	14,24 7,18 7,18 7,18 7,18 7,18 3,75 3,75 2,81 1,22 1,29 1,2
		I	₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩₩
		р	17,04 9,98 7,18 7,18 7,18 7,18 2,56 2,23 1,29 1,2
	Polvo	т	のできるのでのないいでない。 、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、、
		q	$\begin{array}{c} 14\\ 14\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26\\ 26$

VARIA

VARIA

TABLA VIII

Muestra	Ilita %	Caolín %	Montmori- llonita %	Vermicu- lita %	Atapul- gita %	Minerales accesorios
377 1	(0)	10	20			Caethita faldeanata
XI-1 XI-2	55	10	30 35			Goethita, feldespato
XII-1	80	15	5			Goethita
XII-2	55	15	15		15	Goethita
XIII-1	85	15				Cuarzo
XIII-2	75	15			10	Cuarzo
XIII-3	75	20	5			
XIII-4	80	10	10	—		Cuarzo
XIII-5	80	10	10			Goethita
XIV-1	80	20				
XV-1	80	20	_			
XV-2	75	15	10		—	
XV-3	85	15				
XV-4	80	10	10	—		Goethita
XVI-1	75	15	10			Goethita
XVII-1	80	10		10		Goethita
XVII-2	80	10		10		Goethita
XVII-3	80	20			—	Goethita
XVIII-1	85	10	5			
XVIII-2	70	20	10			_
XVIII-3	85	10	5	_		
	75	15	10			Goethita
	80	15	5			Goethita
1111-2	00	17	, ,			0.000

Composición semicuantitativa de las arcillas

BIBLIOGRAFIA

- GONZÁLEZ GARCÍA, S. & SÁNCHEZ CAMAZANO, M. (1968): Aplicación del dimetil-sulfóxido en la identificación de minerales de la arcilla en mezclas. An. Edaf. Agrobiol., 27, 581-592.
- JACOB, J. (1944): Guía para el análisis químico de las rocas. Monografías del C.S.I.C. Madrid.

- SÁNCHEZ CAMAZANO, M. & VICENTE HERNÁNDEZ, M. A. (1973): Estudio fisicoquímico de arcillas cerámicas de la provincia de Zamora. I. Yacimientos terciarios y cuaternarios de la margen izquierda de la depresión del Duero. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (en prensa).
- VICENTE HERNÁNDEZ, M. A. (1971): Estudio de arcillas cerámicas de la provincia de Salamanca. Acta Salmanticensia, Ciencias, 37, 122-153.
- VICENTE HERNÁNDEZ, M. A.; GONZÁLEZ GARCÍA, S. & SÁNCHEZ CAMAZANO, M. (1973): Estudio de arcillas cerámicas de la provincia de Salamanca. I. Estudio fisicoquímico. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 13, 129-141.
- VICENTE HERNÁNDEZ, M. A. & SÁNCHEZ CAMAZANO, M. (1974): Estudio tecnológico de arcillas cerámicas de la provincia de Zamora. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (en prensa).

(Recibido el 1-II-74)

INDICE

Págs.

J. M. UGIDOS: Características petrográficas y químicas de los granitos rosa al N y NE de Béjar (Salamanca): Aspectos petrogenéticos	7
I. SAAVEDRA: Geoquímica de los procesos postmagmáticos de granitos y su relación con las mineralizaciones asociadas del grupo Sn-W-Mo	13
J. M. UGIDOS: Metasomatismo y granitización en el complejo metamórfico de Béjar-Barco de Avila-Plasencia. Petrogénesis de los granitos de tendencia alcalina	27
J. AMBRUS y H. SOTO: Estudio geológico del molibdeno en Chuquicamata- Chile	45
I. CORRALES, M. MANJÓN e I. VALLADARES: La serie carbonatada de Navarre- donda de la Rinconada (Salamanca, España)	85
F. GARCÍA PALOMERO: Caracteres estratigráficos del anticlinal de Riotinto	93
J. SAAVEDRA y A. ARRIBAS: Características y probable génesis de una estruc- tura típica en granitos mineralizados de la provincia de Cáceres (España)	125

VARIA:

M.	A. VICENTE HERNÁNDEZ Y M. SÁNCHEZ CAMAZANO: Estudio mineralógico de	
	arcillas cerámicas de la provincia de Zamora. II. Yacimientos terciarios y	
	cuaternarios de la margen derecha de la Cuenca del Duero	135