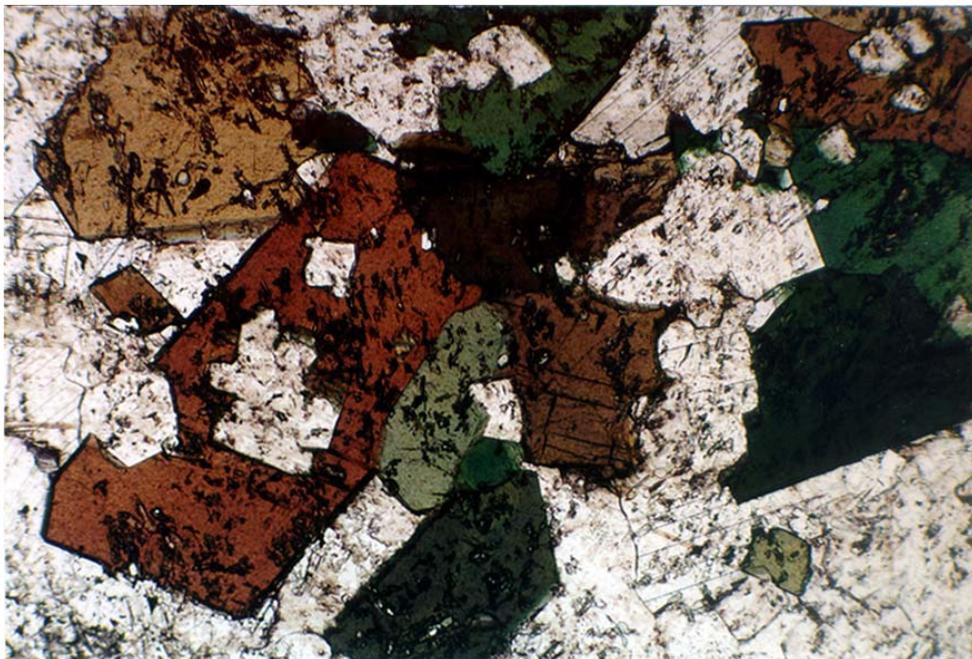




Universidad de Oviedo
Departamento de Geología

**GEOLOGÍA, MINERALOGÍA, EVOLUCIÓN
Y MODELO GENÉTICO
DEL YACIMIENTO DE Au-Cu DE “EL VALLE-BOINÁS”
BELMONTE (ASTURIAS)**



M^a Antonia Cepedal Hernández
2001



Universidad
de Oviedo

Reservados todos los derechos
© El autor

Edita: Universidad de Oviedo
Biblioteca Universitaria, 2008
Colección Tesis Doctoral-TDR nº 34

ISBN 978-84-691-6702-1
D.L.: AS.05354-2008



AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO

Luis Carlos Sánchez de Posada, Director del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, autoriza la presentación y tramitación de esta Tesis Doctoral, para su lectura y defensa.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'L' followed by a horizontal line and a small flourish at the end.

Fdo.: Dr. L. C. Sánchez de Posada

Oviedo, 22 de noviembre de 2001

Agustín Martín-Izard, profesor titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, certifica que ha dirigido el trabajo de investigación: “Geología, mineralogía, evolución y modelo genético del yacimiento de Au-Cu de “El Valle-Boinás”, Belmonte (Asturias)”, realizado por Dña. M^a Antonia Cepedal Hernández, y autoriza su presentación para optar al Grado de Doctor.



Fdo.: Agustín Martín -Izard

Oviedo, Noviembre de 2001

A mis padres



Han sido muchas las personas que me han ayudado, tanto en el ámbito académico como en el personal, y me gustaría, desde estas líneas, expresar a todos ellos mi agradecimiento por el respaldo recibido sin el cual no hubiese sido posible el desarrollo y la conclusión de esta tesis.

En primer lugar, quiero agradecer a mi director de tesis, Agustín Martín Izard, haberme puesto en contacto con la empresa Río Narcea Gold Mines lo cual me dio la oportunidad de poder realizar esta tesis. Por su interés en que esto se llevase a cabo, y por el apoyo científico que me brindó en todo momento, a la hora de resolver dudas y aclarar conceptos.

Agradecer a la empresa Río Narcea Gold Mines, que me facilitó la dedicación a este estudio mediante la financiación de una beca, junto con la Universidad de Oviedo, a través de los proyectos de colaboración entre la empresa y la Universidad. Agradecer, también, a la empresa Río Narcea Gold Mines la financiación de parte de los gastos de investigación y la aportación del material necesario y muchos de los datos empleados en el desarrollo de la misma. Quiero agradecer personalmente a Eugene D. Spiering, vicepresidente de exploración, a Luis R. Pevida y Casimiro Maldonado, los cuales han promovido la colaboración entre la empresa y la Universidad de Oviedo que tan buenos resultados ha dado para ambas partes.

Quiero destacar, así mismo, la colaboración recibida por parte del resto de la plantilla de la empresa, sobre todo de Santi y de Mónica, los cuales me facilitaron ayuda e información en todo momento, acompañándome a la corta o viendo sondeos conmigo, y compartiendo sus conocimientos de la geología del yacimiento.

A Merce, a la cual me une una amistad especial, y a la que deseo expresar mi gratitud por su interés, leyendo y discutiendo algunos de los capítulos de esta tesis, y por haberme introducido en el “mundo de las inclusiones fluidas”.

A todo el personal del Área de Cristalografía y Mineralogía, y en especial al profesor Dámaso Moreiras por sus aportaciones en cuestiones de mineralogía. También quisiera resaltar el apoyo científico que he tenido por parte de profesores del Área de Petrología, principalmente de Guillermo Corretgé y Andrés Cuesta.

Deseo agradecer especialmente al profesor Jesús García Iglesias, de la Escuela Superior de Ingenieros de Minas de Oviedo, por sus aportaciones en el capítulo de inclusiones fluidas, y al profesor Thomas Shepherd, del Servicio Geológico Británico, que me brindó la posibilidad de realizar análisis de LA-ICP-MS de mis inclusiones fluidas en los laboratorios de la institución. También quiero mencionar la colaboración de Marie Christine Boiron, en el Centro de Recherches Sur la Geologie des Matieres Premieres Minerales et Energetiques de Nancy (CREGU), en el análisis con microsonda Raman, y de Rosa Reguilón, de la Universidad de Salamanca, en el análisis e interpretación de los isótopos estables.

Agradecer también al Ministerio de Educación y Ciencia que, a través de la Secretaría de Estado de Universidades, Investigación y Desarrollo concedió el proyecto PB96-0555 ayudando así a la financiación de esta investigación.

Por último, aunque no menos importante, deseo agradecer a mis padres y hermanas, por el cariño y el respaldo personal que siempre obtuve de ellos. A Celso, por la paciencia que ha tenido conmigo durante este periodo de mi vida, sus palabras de ánimo y esos “pequeños detalles” que tiene siempre. A Toño, por su impagable asesoramiento informático. Y a mis amigos del grupo de montaña Torreblanca, con los que tan buenos ratos he pasado en las maravillosas montañas de Asturias, en las que conseguía “desconectar” de mis preocupaciones.

El yacimiento de El Valle-Boinás está situado a unos 45 Km de Oviedo, en el occidente de Asturias, dentro del Cinturón de oro del Río Narcea, uno de los más importantes distritos auríferos que existen en el NO de la Península Ibérica. Geológicamente, el cinturón se encuentra en la Zona Cantábrica, al oeste de la Región de Pliegues y Mantos, en el límite con el Antiforme del Narcea, y abarca una estrecha franja de unos 45 Km de largo que se extiende en dirección NE-SO. El cinturón está constituido por una serie de pliegues longitudinales que afectan a materiales de edad paleozoica, comprendidos entre la Formación Láncara (Cámbrico medio) y la Formación Candás (Devónico superior), y está cortado por una red de fracturas de diferentes magnitudes, similar a la que afecta al resto de la Zona Cantábrica. Esta red de fracturas comprende tres sistemas principales, de direcciones E-O a ONO-ESE, NO-SE y NE-SO, y llevan asociados una serie de cuerpos graníticos.

El yacimiento de El Valle-Boinás está directamente relacionado con el stock de Boinás, el cual está formado por rocas con tres facies graníticas diferentes que van desde cuarzomonzonitas a monzogranitos. Tienen una afinidad de subalcalinas a calcoalcalinas, hiperpotásicas y metaluminosas en el límite con el campo de las peraluminosas, al igual que el resto de los intrusivos del Cinturón. Las rocas del stock de Boinás se caracterizan por una relación ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$) baja a muy baja, y por un alto contenido en Rb, lo que indica contaminación cortical. El encajante del granitoide de Boinás está formado por los materiales carbonatados de la Formación Láncara y por los materiales siliciclásticos de la Formación Oville. La edad de la intrusión es de 300 ± 5 Ma y generó un metamorfismo de contacto de grado medio a bajo, y un importante metasomatismo que dio lugar a corneanas biotíticas y piroxénicas en las rocas pelíticas y a una mineralización de tipo skarn en el encajante carbonatado.

Se han definido dos tipos de skarn: un skarn magnésico formado sobre el miembro inferior dolomítico, rico en materia orgánica, de la Formación Láncara, y uno cálcico formado preferentemente sobre el miembro superior calcáreo. El primer tipo de skarn consiste en una alternancia de skarn diopsídico (Hd_{4-28}) y skarn olivínico (Fo_{73-91}), aumentando la proporción en piroxeno hacia el contacto con la roca ígnea, mientras que hacia las zonas más distales aparecen niveles de tremolita ($\text{Tr}_{>93}$) y flogopita. Durante la retrogradación de este skarn se formaron serpentina, tremolita, flogopita, cuarzo, calcita, feldespato potásico, clorita y apatito, junto con minerales metálicos como calcopirita, pirrotina, bornita, magnetita, pirita, marcasita y arsenopirita principalmente. En menor proporción se encuentran wittichenita, bismuto nativo, bismutinita y eléctrum. El skarn forsterítico normalmente se encuentra muy serpentizado, y tiene también tremolita, flogopita, magnetita y sulfuros, lo que le da un color negro en muestra de mano, por lo que fue denominado "skarn negro". Este skarn forsterítico tiene una gran importancia desde el punto de vista económico.

El skarn cálcico consiste principalmente en granate (Adr_{20-100}), piroxeno (Hd_{3-97}), wollastonita, y vesuvianita en menor proporción. Los minerales de retrogradación son fundamentalmente epidota (Ps_{22-42}), anfíbol (Tr_{20-58}), cuarzo, calcita, feldespato potásico, babingtonita, clorita, adularia, fluorapofilita, datolita, prehnita, titanita y apatito. La mineralización de elementos metálicos consiste en calcopirita, bornita, pirrotina, pirita, arsenopirita, calcosina, esfalerita, magnetita y marcasita, además de wittichenita, telururos de Ag y Au, eléctrum como accesorios.

El fluido formador del skarn fue predominantemente magmático, como evidencia el estudio de isótopos estables. Éste se caracterizó por tener una composición compleja (principalmente Na, K, Ca, Mg y Fe y en menor proporción Cu, Zn, Li, B, y Pb) y una alta

salinidad (hasta el 64 % en peso de (NaCl+KCl)eq). La formación del skarn tuvo lugar a unas temperaturas máximas comprendidas entre 600 y 700 °C, y una presión de confinamiento en torno a 1 Kbar, equivalente a una profundidad de entre 3 y 5 Km. La temperatura mínima del comienzo del estadio de retrogradación fue de aproximadamente 450 °C. El estudio de inclusiones fluidas puso de manifiesto la existencia de un proceso de desmezcla que dio lugar a la formación de dos fluidos de composiciones diferentes, un fluido acuoso rico en sales (hasta el 57 % de (NaCl+KCl)eq) que evoluciona por pérdida de cationes y mezcla con aguas meteóricas hacia un fluido de baja salinidad (entre el 0,3 y el 6,2 % en NaCleq), y un fluido rico en volátiles, y de baja salinidad (entre el 3,4 y el 12,6 % en NaCleq). La composición del volátil varía con su posición dentro del yacimiento. En muestras del skarn cálcico y en venas que afectan al granito, el volátil consiste fundamentalmente en CO₂. Sin embargo, en el skarn magnésico este volátil es fundamentalmente CH₄, el cual fue originado durante la interacción del fluido formador del skarn con la materia orgánica presente en el encajante. Las temperaturas del estadio de retrogradación establecidas a partir del estudio de inclusiones fluidas y de las paragénesis minerales están comprendidas de entre 450 y 360 °C en la primera etapa, y entre 360 y 250 °C en la segunda etapa de retrogradación, para unas presiones estimadas entre 0,4 y 0,2 Kbar.

La última etapa de retrogradación es la más importante en lo que respecta a la mineralización de Au y desde el punto de vista económico. El oro se encuentra en forma de eléctrum (entre el 50 y el 10 % de Ag) y preferentemente asociado a los sulfuros de cobre, calcopirita, bornita y calcosina, adosado a los bordes de grano de estos minerales o rellenando huecos y fracturas en los sulfuros y en los minerales de la ganga. Normalmente está asociado a otros minerales accesorios como telururos de oro y plata, bismutinita, bismuto nativo y wittichenita. La geoquímica de elementos metálicos muestra una fuerte correlación positiva entre Cu y Ag, mientras que la correlación entre estos elementos y el Au es más errática.

Después de una intensa erosión, y durante los episodios distensivos pre-mesozoicos, el yacimiento fue afectado por fallas de tipo dip-slip y la reactivación de estructuras previas. Estos procesos distensivos provocaron la intrusión de diques de carácter subvolcánico (entre 284±8 y 272±5 Ma, y entre 255±5 y 233±10 Ma), y la aparición de un hidrotermalismo tardío con desarrollo de importantes silicificaciones en la parte superior del yacimiento y una mineralización de cuarzo, carbonato y sulfuros sobreimpuesta al skarn. El estudio de inclusiones fluidas dio, para estos procesos unas temperaturas comprendidas entre 150 y 250 °C, y unas presiones de < 0,2 Kbars. La geoquímica de elementos metálicos muestra en estas zonas silicificadas un marcado enriquecimiento en Hg, Pb, Sb, As, y un aumento de Au y Ag. Finalmente, durante la orogenia Alpina tuvo lugar una nueva deformación del yacimiento, con desarrollo de brechas y removilización parcial de las mineralizaciones.

Palabras clave: Oro, skarn magnésico, inclusiones fluidas, metano, babingtonita, Asturias, España.

The El Valle-Boinás deposit is located around 45 km from Oviedo, in the western part of Asturias. This deposit is in the Río Narcea Gold Belt, one of the most important gold districts of the northwest of the Iberian Peninsula. From a geological point of view, the belt is to the west of the Folds and Nappes Region, in the Cantabrian Zone, at the boundary with the Narcea Antiform, and spreads out along a narrow NE-SW band of about 45 km. The belt is made up of several longitudinal folds affecting Paleozoic sediments that extend from the Láncara Formation (Middle Cambrian) to the Candás Formation (Upper Devonian). Moreover, the belt is crosscut by a fracture net similar to that which faults the rest of the Cantabrian Zone. This fracture net is formed by three main systems whose directions are from E-W to WNW-ESE, NW-SE and NE-SW. Granitoid emplacement are related to these fracture systems.

The El Valle-Boinás deposit is related to the Boinás stock. This is made up of three different facies which range from quartz-monzonite to monzogranite. These are normal calc-alkaline and subalkaline igneous rocks, high-potassium and metaluminous, bordering the peraluminous field. All of these characteristics are similar to those of the rest of the Río Narcea Gold Belt granitoids. The Boinás stock is characterized by a low to very low $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ ratio and by a high Rb-content, both features indicating a crustal contamination. The host-rocks of the Boinás granitoid are the carbonate Láncara Formation and the siliciclastic Oville Formation. The average age of the Boinás stock is 300 ± 5 Ma. This intrusion produced a low-medium grade contact metamorphism and also an important metasomatism that generated biotite and pyroxene hornfels together with skarn mineralization in carbonated host-rocks.

Based on mineralogy, two skarn types have been defined: a magnesian skarn developed from the organic matter-rich dolomite lower member of the Láncara Formation and a calcic skarn developed from the calcareous upper member of this Formation. The magnesian skarn consists of an alternance of diopsidic (Hd_{4-28}) and olivinic (Fo_{73-91}) skarns in which the pyroxene proportion increases towards the igneous rock contact whilst towards the distal zones tremolite ($>\text{Tr}_{93}$) and flogopite levels appear. Serpentine, tremolite, flogopite, quartz, calcite, k-feldspar, chlorite and apatite together with metallic minerals such as chalcopyrite, pyrrhotite, bornite, magnetite, pyrite, marcasite and arsenopyrite formed during the retrograde stage of the skarn. Wittichenite, native bismuth, bismuthinite, and electrum occur in minor proportions. The olivine skarn is normally replaced by abundant serpentinite in addition to tremolite, phlogopite, magnetite and sulfides, giving the hand specimens black colour, as a result of which is referred to as black skarn. Economically, the olivinic skarn is very important. The calcic skarn is mainly made up of garnet (Adr_{20-100}), pyroxene (Hd_{3-97}), wollastonite and, in low quantities, vesuvianite. The retrograde minerals are epidote (Ps_{22-42}), amphibole (Tr_{20-58}), quartz, calcite, k-feldspar, babingtonite, chlorite, adularia, fluorapophyllite, datolite, prehnite, titanite and apatite. The metallic mineralization consists of chalcopyrite, bornite, pyrrhotite, pyrite, arsenopyrite, chalcocite, sphalerite, magnetite and marcasite and, as accessory minerals, wittichenite, Ag and Au tellurides and electrum.

The fluid that formed the skarn was predominantly a magmatic fluid as shown by the stable isotope study. This fluid was characterized by a complex composition (mainly Na, K, Ca, Mg and Fe and, in minor quantities Cu, Zn, Li, B and Pb) and a high salinity (up to 64 wt.% $(\text{NaCl}+\text{KCl})_{\text{eq}}$). The skarn formation took place at maximum temperatures between 600 and 700°C, and a confining pressure of around 1 kbar, which is equivalent to a depth ranging between 3 and 5 km. The minimum temperature of the beginning of the retrograde stage was around 450°C. The fluid inclusion study shows an unmixing process, which generated two fluids, each with a different composition. One of them is a high-

salinity (up to 57 wt. % (NaCl+KCl)eq.) aqueous fluid that evolved into a low-salinity (between 3.4 and 12.6 wt. % NaCl eq.) due to a loss of cations and to a mixture with meteoric water. The other fluid is low-salinity (between 0.3 and 6.2 wt. % NaCl eq.) volatile-rich fluid. The volatile composition varies in accordance with its spatial position in the deposit. In the calcic skarn samples and in veins crosscutting the granitoid the volatile is mainly CO₂ while in the magnesian skarn samples the volatile is mainly CH₄. The methane was produced during the interaction between the fluid that formed the skarn and the organic matter of the host rocks. From the fluid inclusion study and the mineral paragenesis, the pressure of this retrograde stage ranges from 0.4 to 0.2 kbars, and the temperatures during the first stage were between 450 and 360°C while later they were between 360 and 250°C.

From an economic point of view, the last retrograde stage is the most important because of gold mineralization. Gold appears as electrum (between 10 and 50 % of Ag) and, principally, associated with the copper sulfides, chalcopyrite, bornite and chalcocite. The electrum rims the Cu-sulfides or filling cavities and fractures in them and, also, in the gangue. Gold often occurs along with other accessory minerals such as Au and Ag telluride, bismuthinite, native bismuth and wittichenite. The metallic element geochemistry shows a strong positive correlation between Cu and Ag while the correlation between these two elements and Au is not so good.

After intense weathering, and during the Pre-Mesozoic distension, the deposit was affected by dip-slip faults and, moreover, by the reactivation of the previous structures. This distension caused the intrusion of sub-volcanic dikes (between 284±8 and 272± My, and between 255±5 and 233±10 My) associated with a late hydrothermalism. This produced silicification in the upper part of the deposit, and quartz, carbonate and sulfide mineralization overprinting the previous skarn mineralogy. For these processes, the fluid inclusion study gives temperatures between 150 and 250°, and pressure below 0.2 kbar. The metallic element geochemistry shows that these silicified zones are enriched in Hg, Pb, Sb and As together with an increase in Au and Ag.

Finally, during the Alpine orogeny a new deformation event took place in the deposit with the development of breccias and partial remobilisation of the previous mineralizations.

Key words: gold, magnesian skarn, fluid inclusion, methane, babingtonite, Asturias, Spain.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	17
1.1. Introducción	19
1.2. Antecedentes mineros	22
1.3. Antecedentes bibliográficos	24
1.4. Objetivos	24
CAPÍTULO 2: MÉTODOS ANALÍTICOS E INSTRUMENTALES	31
2.1. Estudio por microscopía óptica	33
2.2. Análisis mediante difracción de rayos X, método de polvo	33
2.3. Análisis químico mediante microsonda electrónica.....	33
2.3.1. Procesado de datos	33
2.3.2. Geotermometría en cloritas	34
2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	34
2.5. Análisis geoquímico de roca	35
2.6. Análisis de isótopos estables	35
2.7. Estudio geocronológico mediante el método K/Ar.....	35
2.7.1. Preparación de los concentrados minerales.....	36
2.7.2. Procedimiento analítico	37
2.8. Microtermometría	37
2.8.1. Metodología.....	38
2.9. Análisis por microsonda RAMAN.....	40
2.10. Ablación por láser (LA-ICP-MS) para el análisis de inclusiones fluidas	41
CAPÍTULO 3: GEOLOGÍA REGIONAL	43
3.1. Introducción	45
3.2. La Zona Cantábrica	46
3.2.1. Estratigrafía	47
3.2.2. Evolución de la cuenca de sedimentación en la Zona Cantábrica.....	56
3.2.3. Estructura.....	59
3.2.4. Evolución estructural de la Zona Cantábrica	64
3.2.5. Rocas ígneas	69
3.2.6. Yacimientos minerales	76
CAPÍTULO 4: GEOLOGÍA DEL ÁREA DE “EL VALLE-BOINÁS”	79
4.1. El cinturón de oro del Río Narcea.....	81
4.1.1. Rasgos geológicos del Cinturón del Río Narcea.....	81
4.1.2. Los intrusivos del Cinturón del Río Narcea	84
4.2. Geología del yacimiento de “El Valle-Boinás”	89
4.2.1. Estratigrafía	89
4.2.2. Estructura.....	94
4.2.3. Las rocas ígneas en el yacimiento de “El Valle-Boinás”	99
4.2.4. Morfología del stock de Boinás.....	106
4.2.5. Las edades de los intrusivos	107
4.3. Caracterización geoquímica del stock de Boinás.....	110
4.3.1. Interpretación de los resultados	112
CAPÍTULO 5: EL YACIMIENTO DE “EL VALLE-BOINÁS”	129
5.1. Introducción	131
5.2. El metamorfismo de contacto.....	131
5.2.1. Metamorfismo de contacto en las rocas siliciclásticas.....	131

5.2.2. Metamorfismo de contacto en las rocas carbonatadas	132
5.3. El skarn de “El Valle-Boinás”	135
5.3.1. Aspectos generales: tipos de skarn, morfología y distribución.....	135
5.3.2. Endoskarn.....	138
5.3.3. El skarn magnésico	146
5.3.4. El skarn cálcico	158
5.4. Mineralizaciones post-skarn	180
5.4.1. Mineralización de sulfoantimoniuros de Pb.....	180
5.4.2. Jaspes y brechas jaseroideas	183
CAPÍTULO 6: GEOQUÍMICA DEL YACIMIENTO DE “EL VALLE-BOINÁS”	207
6.1. Introducción	209
6.2. Clasificación geoquímica del skarn de El Valle-Boinás.....	209
6.2.1. Clasificación en función de la geoquímica del intrusivo	209
6.2.1. Clasificación en función de la geoquímica de elementos metálicos en sondeos.....	212
6.3. Distribución de los elementos metálicos en el skarn	214
6.3.1. El skarn cálcico de Boinás Oeste	215
6.3.2. El skarn magnésico de Boinás Este.....	216
CAPÍTULO 7: LA NATURALEZA DE LOS FLUIDOS: ORIGEN, COMPOSICIÓN Y CONDICIONES P-T	227
7.1. Introducción	229
7.2. Microtermometría	229
7.2.1. Tipos de inclusiones fluidas y comportamiento.....	229
7.2.2. Interpretación de los resultados microtermométricos	246
7.3. Isótopos estables	263
7.3.1. Terminología, notación y fraccionación isotópica.....	263
7.3.2. Resultados analíticos.....	268
CAPÍTULO 8: CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS DE FORMACIÓN DEL YACIMIENTO	283
8.1. Introducción	285
8.2. Condiciones físico-químicas de formación del skarn cálcico.....	287
8.3. Condiciones físico-químicas de formación del skarn magnésico.....	295
8.4. Condiciones de formación de las diferentes asociaciones de minerales metálicos.....	298
8.4.1. Condiciones de T-fS ₂	298
8.4.2. Condiciones de fO ₂ -fS ₂	301
8.4.3. Evaluación del transporte y la precipitación de las fases metálicas.....	303
8.5. Comparación con otros yacimientos de tipo skarn	312
CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES	317
9.1. Evolución del yacimiento en el marco geotectónico del noroeste de la Península Ibérica	319
9.1.1. Tectónica varisca y tardi-varisca	319
9.1.2. Distensión Pre-alpina y orogenia Alpina	325
9.2. Futuras investigaciones	327
REFERENCIAS	329

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

- 1.1. Introducción.**
- 1.2. Antecedentes mineros.**
- 1.3. Antecedentes bibliográficos.**
- 1.4. Objetivos.**

1.1. INTRODUCCIÓN

El NO de la península ibérica ya fue considerado por los romanos, hace 2000 años, una provincia aurífera de gran interés económico. Son numerosos los restos de explotaciones mineras romanas presentes tanto en Asturias como en Galicia. El descubrimiento del yacimiento de oro y cobre de El Valle-Boinás en el oeste de Asturias despertó de nuevo el interés prospectivo del oro en la zona, la cual permaneció casi olvidada desde este punto de vista hasta la segunda mitad del siglo XX.

Las minas de oro romanas, así como los diferentes indicios auríferos localizados, se alinean según direcciones NE-SO, y son coincidentes con sistemas de fracturas paralelas a dicha dirección. En función de estas alineaciones se establecieron cuatro cinturones auríferos en el NO peninsular, que de oeste a este se han denominado (Spiering et al., 2000): Cinturón de Malpica, de los Oscos, de Navelgas y del Río Narcea (Fig. 1.1).

El cinturón de Malpica está localizado en Galicia, dentro de la Zona de Galicia Media Tras-Os-Montes (Farias et al., 1987). Este cinturón tiene una forma arqueada y una longitud de unos 70 Kms, siguiendo la banda de cizalla de Malpica-Tuy, próximo a la costa gallega (Spiering et al., 2000). En esta área aflora una secuencia metamórfica de esquistos, gneisses y cuarcitas. Los indicios de oro se localizan en intrusivos calcoalcalinos, en diques porfídicos y en brechas silicificadas emplazadas en rocas metamórficas alteradas.

Uno de los yacimientos más conocidos de este cinturón es el de Corcoesto, que se encuentra aproximadamente en el centro del cinturón. Este yacimiento está constituido por un sistema de venas de cuarzo con arsenopirita que generan silicificación y mineralización de oro en el encajante. Otros indicios importantes dentro de este cinturón son los de Monte Mina y Covas, situado al norte del mismo (Fig. 1.1).

Los cinturones de los Oscos, Navelgas y Río Narcea están situados en la provincia de Asturias. El Cinturón del Río Narcea es el único localizado en la Zona Cantábrica del Macizo Ibérico (Julivert et al., 1972), mientras que los otros dos están situados en la Zona Astur-Occidental leonesa.

El Cinturón de los Oscos constituye una franja de unos 20 Kms de ancho en el límite occidental de Asturias. Alberga varias explotaciones romanas alineadas paralelamente a un sistema de fracturas de dirección NE-SO que seccionan una sucesión paleozoica plegada de pizarras y cuarcitas. Dentro del cinturón se han definido cuatro tipos de mineralizaciones de oro diferentes (Spiering et al., 2000): 1.- asociadas a venas de cuarzo y arsenopirita relacionadas con el sistema de fracturas mencionado; 2.- en brechas cuarcíticas con abundante goethita, localizadas en estructuras del tipo “saddle reef”; 3.- asociadas a fallas inversas de bajo ángulo; 4.- en disseminaciones dentro de rocas intrusivas con una intensa alteración hidrotermal de tipo propilítico.

Este último tipo se corresponde con el yacimiento de Salave, el cual es, hasta el momento, el mejor estudiado de los yacimientos del Cinturón de los Oscos. La mineralización de oro esta asociada a la Granodiorita de Salave y se localiza en el contacto oeste de la roca ígnea con una secuencia siliciclástica de edad cambro-ordovícica, correspondiente a la Serie de los Cabos. La granodiorita tiene una intensa alteración hidrotermal que consiste en una primera desilicificación con albitizaciones locales posteriores, seguidas de sericitización, cloritización y, finalmente, una fuerte alteración propilítica. Esta última alteración se caracteriza por la presencia de sericita, carbonato,

albita, cuarzo y sulfuros (pirita, arsenopirita, molibdenita y estibnita) (Fernández-Catuxo, 1998; Rodríguez-Terente et al., 1998). El oro está presente mayoritariamente como oro refractario en los sulfuros y en partículas submicroscópicas incluidas principalmente en arsenopirita y pirita (Harris, 1979). El oro libre que aparece es de grano fino (entre 25 y 45 μm) aunque hay parches aislados de varios milímetros.

Hacia el sur de Salave existen otros indicios de interés como es el caso de Ouria (Fig. 1.1), con mineralizaciones de oro asociadas a venas de cuarzo y arsenopirita, o Pena Porto (Fig. 1.1) relacionado con la presencia de brechas cuarcíticas con goethita (Spiering et al., 2000).

Más hacia el este se localiza el Cinturón de Navelgas, el cual tiene una longitud de unos 70 Kms. Se extiende desde la localidad de Ibias hasta el mar Cantábrico, a lo largo del margen oriental de la Zona Astur-occidental leonesa, y abarcando una franja de unos 18 Kms de ancho. El cinturón está delimitado por tres sistemas principales de fracturas de dirección noreste, que son subparalelos a gran escala a los cabalgamientos y anticlinales de dirección similar y que afectan a sedimentos de edad Cámbrico inferior a Ordovícico (Gutiérrez Claverol et al. 1991).

Dentro de este cinturón hay más de 40 vestigios de minería romana, en los que se incluyen las explotaciones romanas de mayor tamaño de Asturias, como es el caso de la corta de La Freita (Fig. 1.1), en la que se calcula que el material removido por los romanos fue casi de 29 millones de toneladas. Las mineralizaciones de oro están asociadas bien a yacimientos mesotermales, con venas de cuarzo y arsenopirita relacionadas con cizallas, o bien a jasperoides y brechas frecuentemente asociadas con extensas zonas de alteración argilítica.

El yacimiento de Linares está asociado a un stock granítico constituido por rocas con dos facies diferentes, una porfídica y otra equigranular, equivalentes a monzogranitos con un alto contenido en K (Suárez, 1971; Martin-Izard et al., 2001). La facies equigranular posee una intensa alteración potásica y silicificación, así como una mineralización diseminada de oro y sulfuros. La facies porfídica tiene una alteración propilítica y un stockwork de venas de cuarzo. Los minerales metálicos más abundantes son pirrotina, calcopirita y arsenopirita, mientras que pirita, esfalerita y löllingita están presentes en menor proporción. El oro nativo está asociado a minerales de bismuto y teluro.

Uno de los yacimientos del cinturón que ha sido más intensamente explorado es el que se conoce como el yacimiento de Ibias (Fig. 1.1), situado muy cerca del límite suroccidental de Asturias con Galicia. Este yacimiento está constituido por un complejo sistema de venas de cuarzo encajadas en cuarcitas del Ordovícico inferior que forman la "cresta" de un anticlinal apretado, que es cortado longitudinal y transversalmente por varios sistemas de fracturas. Las venas de cuarzo se localizan en estas fracturas, y están constituidas mayoritariamente por cuarzo, arsenopirita y pirita, con menores proporciones de calcopirita, esfalerita, galena, sulfosales de Pb-Sb y eléctrum (Arias et al., 1993). Pueden llegar a alcanzar hasta 120 m de longitud, y su potencia varía entre 0,5 y 4 m, siendo en las intersecciones entre los dos sistemas de fracturas antes mencionados donde las venas alcanzan las mayores potencias y los contenidos en oro son más altos.

El Cinturón del Río Narcea es el situado más al este de todos los cinturones auríferos. Este cinturón abarca una franja de unos 45 Kms de longitud y unos 4 Kms de ancho, y está constituido por una serie de antiguas explotaciones romanas, zonas con intensa fracturación, cuencas terciarias y afloramientos de rocas intrusivas alineadas según una dirección NE-SO, al igual que ocurría en los cinturones anteriormente descritos.

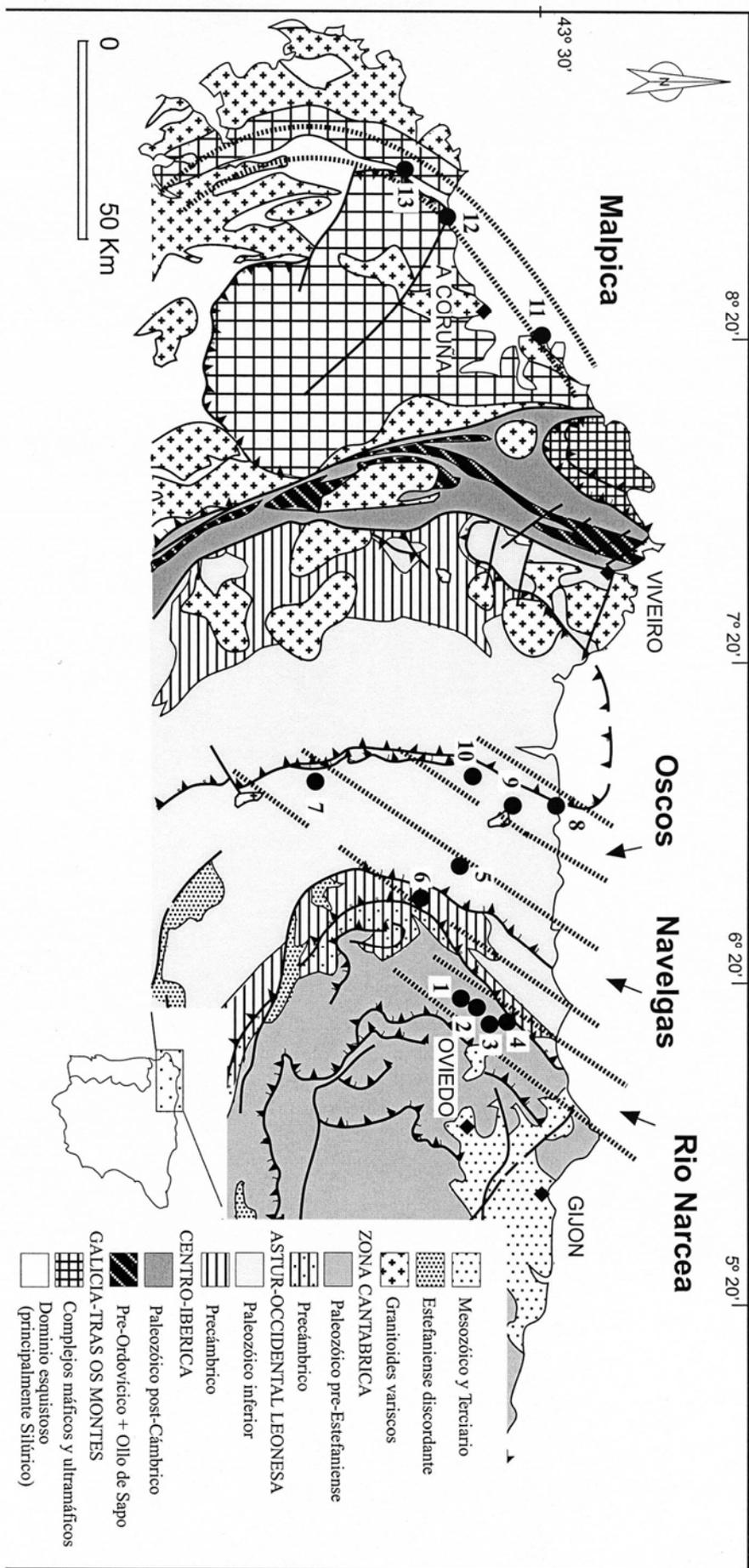


Fig. 1.1. Geología regional del noroeste de la Península Ibérica con la situación de los cinturones de oro y los principales yacimientos de oro. (1) El Valle-Boinás y La Brueba; (2) Mari Luz, Pepito y Villaverde; (3) Carlés; (4) Ortosa y Godán; (5) La Freixa; (6) Linares; (7) Ibias; (8) Salave; (9) Ouria; (10) Pena Porto; (11) Covas; (12) Montemina; (13) Corcesto. Cedida por RINGM.

Las mineralizaciones auríferas están asociadas a la presencia de skarns en el entorno de cuerpos intrusivos (Fig. 1.1), como es el caso de los yacimientos de Ortosa, Godán, Carlés, Villanueva, La Brueva y el propio El Valle-Boinás, o asociadas a zonas con una intensa oxidación hipogénica y silicificación generadas por alteraciones hidrotermales tardías. También se han localizado mineralizaciones en brechas tectónicas tardías relacionadas con fallas normales de alto ángulo, como en el caso de Mari Luz, Pepito y la Brueva, o fallas inversas de bajo ángulo, como en el caso de El Valle-Boinás y Villaverde (Spiering et al., 2000). Estas mineralizaciones en brechas podrían deberse bien a la removilización de mineralizaciones previas, o estar relacionadas con las alteraciones hidrotermales tardías.

La tesis que aquí se presenta se ha centrado en el yacimiento de oro-cobre de El Valle-Boinás, localizado en el extremo sur del Cinturón del Río Narcea. Geográficamente, se encuentra situado a unos 45 Kms al oeste de Oviedo, entre los concejos de Salas y Belmonte de Miranda, y más concretamente entre las localidades de Begega y Boinás (Foto 1.1). Al igual que ocurría en el resto de los cinturones auríferos. El cinturón del Río Narcea se caracteriza por presentar una estructura tectónica compleja y una historia evolutiva caracterizada por varios procesos hidrotermales sobreimpuestos.

El yacimiento de El Valle-Boinás junto con el de Carlés son, hasta el momento, los únicos que están en explotación en todo el NO de la península. Dentro del yacimiento, se han definido tres zonas con mineralización, que están situadas dentro de un radio de unos 750 m, y que han sido denominadas Boinás Oeste, Boinás Este y El Valle (Fotos 1.2 y 1.3). Estas tres zonas presentan características mineralógicas y evolutivas muy diferentes entre sí. En las dos primeras zonas se ha encontrado una mineralización de tipo skarn muy desarrollada, mientras que en la zona de El Valle, el skarn es menos extenso. Además, la tectónica y alteraciones post-skarn fueron mucho más intensas en El Valle. Estos hechos, unido a que al comienzo de la realización de este trabajo el volumen de datos disponible de las zonas de Boinás Oeste y Boinás Este fue mucho mayor, llevó a que el estudio se centrara en estas dos zonas exclusivamente.

1.2. ANTECEDENTES MINEROS.

El Cinturón del Río Narcea tiene un amplio historial minero, como ya fue mencionado, que se remonta a la época del Imperio Romano, de cuyos trabajos de explotación quedaron vestigios en forma de antiguas cortas y canalizaciones de agua. Concretamente en la zona del yacimiento de El Valle-Boinás se calcula que se removieron más de 2 millones de toneladas de material aurífero. Este material fue extraído fundamentalmente de las zonas más oxidadas y alteradas del yacimiento. Desde la época romana hasta finales del siglo XIX no existen datos relacionados con explotaciones mineras en la zona. A finales del siglo XIX y principios del XX se realizaron una serie de trabajos de explotación de minerales de cobre a pequeña escala. De esta época datan dos galerías existentes en la zona de El Valle para la explotación de cobre nativo, así como la mina de "Entrepeñellos", que consiste en una galería que está situada en las inmediaciones del pueblo de Boinás, y que fue utilizada para explotar pirita cuprífera y minerales de cobre. Posteriormente, en los años cuarenta, se realizaron pequeñas explotaciones de minerales de manganeso en Millara y Peña Aguda, ambas localizadas en Boinás.

A partir de los años 70 es cuando Exploraciones Mineras del Cantábrico y diversas empresas filiales de multinacionales mineras, entre las que se incluía Boliden, reactivan la

exploración de oro en el cinturón. Las primeras investigaciones tuvieron lugar en otras áreas como Carlés, Godán y Ortosa, y hasta mediados de los ochenta no se realizó ningún estudio en el área de El Valle-Boinás. En 1985, Anglo American Corporation inicia el primer programa de exploración sistemática de mineralizaciones de oro en el cinturón, centrándose en las mineralizaciones asociadas a yacimientos de tipo skarn, principalmente en el área de Carlés. Esta empresa realizó una cartografía geológica de detalle a escala 1:1000 del área del yacimiento de El Valle-Boinás así como un muestreo sistemático de la zona. Entre los años 1988 y 1991, Anglo American llevó a cabo diversos estudios de geoquímica de suelos y geofísica (magnetometría) así como los primeros sondeos en Boinás (26 sondeos y 4.555 metros sondeados) y El Valle (13 sondeos y 3.474 metros sondeados), abandonando posteriormente la concesión.

En 1992, Concord Minera Asturiana reevalúa la propiedad minera y continúa con los trabajos de prospección e investigación sistemática de la zona, en asociación con Hullas del Coto Cortés, y en 1994 forma una sociedad denominada Río Narcea Gold Mines (RNGM) que continuará con la explotación de metales preciosos no sólo en el área de El Valle-Boinás si no en todo el Noroeste de España y otras partes de la Península Ibérica como es el caso del área del Penedono, al noreste de Guarda, en Portugal.

En Agosto de 1995, la compañía estableció unas reservas geológicas en El Valle-Boinás de 1,3 millones de onzas de oro. El estudio de viabilidad económica dio el visto bueno a la explotación del yacimiento por minería a cielo abierto y a una planta de tratamiento con una combinación de métodos de gravedad, flotación y cianuración. Está diseñada para tratar 600.000 toneladas de mineral por año con una ley media de entrada en planta de 5,5 g/t de oro y oro equivalente, para producir unas 100.000 onzas de oro al año. En octubre de 1997, las reservas totales estimadas habían ascendido a 1.968.000 onzas de oro en 14,2 millones de toneladas de material con una ley media de 4,31 g/t de Au, 12,27 g/t de Ag y 0,33 % de Cu. Estas reservas incluían unos 3,4 millones de toneladas de material con una ley media de 7,1 g/t de Au y valores significativos de cobre y plata que fueron descubiertos durante los trabajos de exploración en el área de Boinás Este y a partir de sondeos profundos.

La mina comenzó la producción a principios de 1998, nueve meses después de que empezara la construcción de la planta, y 15 meses después de que se tomara la decisión de iniciar la explotación, en Octubre de 1996. Debido al fuerte descenso que experimentó el precio del oro desde el comienzo de la exploración en El Valle-Boinás, a finales del año 1998 se recalcularon las reservas restantes en unos 6,84 millones de toneladas de material, a una ley media de 6,04 g/t de Au, resultando en 1,33 millones de onzas de oro.

En el año 1999 se crearon tres áreas de explotación a cielo abierto, Boinás Oeste, Boinás Este y El Valle. Dentro de esta última además se establecieron tres zonas de mineralización diferentes, denominadas El Valle Oeste, Brecha Este y Brecha Oeste respectivamente. La explotación en la zona de Boinás Oeste finalizó a principios del año 2000, después de extraer unas 70.000 onzas de oro con una ley media de 5,16 g/t. Esta corta está siendo rellenada con el material extraído de las cortas de Boinás Este y El Valle que se mantienen abiertas.

Actualmente se sigue explorando en las áreas de Boinás Este y El Valle, mediante sondeos profundos practicados desde la superficie y desde la galería de drenaje de El Valle Brecha Oeste, excavada aproximadamente a cota 400. Sin embargo, el límite este de la zona mineralizada, así como la profundidad de la misma están aún sin definir, lo que aumenta las expectativas en esta zona de cara a incrementar las reservas existentes.

1.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

A parte de los trabajos de exploración y prospección llevados a cabo por las distintas empresas mineras, hasta el comienzo de este estudio no se había realizado ningún otro estudio de carácter científico sobre el yacimiento de El Valle-Boinás, salvo los relacionados con la caracterización petrológica y geoquímica del intrusivo de Boinás dentro del contexto de los granitoides del cinturón. Suárez (1971) hace una primera comparación petrológica entre los afloramientos graníticos de Linares, en Pola de Allande, y el granitoide de Boinás. Posteriormente, Suárez y Corretgé (1988) y Corretgé y Suárez (1990), hacen un estudio geoquímico de los granitoides del cinturón, que posteriormente es ampliado por Valverde-Vaquero et al. (1999) y Suárez et al. (1999).

La existencia de un proyecto de colaboración entre la empresa RNGM y el Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, desde el año 1995 ha permitido la realización de una serie de estudios relacionados con la génesis y evolución del Cinturón del Río Narcea, parte de los cuales ya han sido publicados. En Cepedal et al. (1997) se recogen los resultados preliminares del estudio de inclusiones fluidas realizado sobre muestras de El Valle-Boinás. Este estudio fue posteriormente completado y ampliamente desarrollado junto con los resultados del estudio de isótopos estables en Cepedal et al., 1998a y b. Una primera descripción del yacimiento de El Valle-Boinás es la de Martín-Izard et al. (1997 y 1998a), donde se indica que el yacimiento es un skarn cálcico y magnésico de Cu-Au afectado por procesos hidrotermales tardíos. Así mismo, en Martín-Izard et al. (1998b y 2000a) se realizó un estudio geoquímico del granitoide de Boinás, junto con la mayoría de los intrusivos del cinturón, además del estudio geocronológico llevado a cabo en diferentes muestras tomadas en el yacimiento de El Valle-Boinás. Finalmente, en Cepedal et al. (2000) se hizo una recopilación de los datos existentes hasta ese momento, haciendo un mayor hincapié en la descripción petrográfica de la mineralización de tipo skarn y estableciendo un primer modelo de evolución de los fluidos mineralizantes.

1.4. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es el de establecer un modelo genético y evolutivo para el yacimiento de El Valle-Boinás. Pese a que, como se mencionó anteriormente, el yacimiento comprende tres áreas de mineralización diferentes, Boinás Oeste, Boinás Este y El Valle, este estudio se ha centrado preferentemente en las dos primeras debido a que son, hasta el momento, las áreas mejor conocidas y donde se pueden observar con más claridad los diferentes procesos, dado el grado de alteración tan intenso que presenta el área de El Valle. En este estudio se han establecido y descrito los diferentes procesos sobreimpuestos que pudieron tener lugar a lo largo de la historia del yacimiento, dándoles un orden geocronológico relativo y absoluto hasta donde ha sido posible. Para ello se han separado, por una parte, el metamorfismo de contacto y las mineralizaciones de tipo skarn asociados a la intrusión del granitoide de Boinas, y por otra parte, todos los procesos de mineralización y alteración posteriores.

Para la consecución de estos objetivos, las etapas seguidas en este estudio han sido, basándose en los datos cartográficos y de campo, realizar un muestreo sistemático de los dos tipos de skarn desarrollados, cálcico y magnésico, en varios sondeos representativos

así como de los frentes de mina, con el fin de establecer las asociaciones minerales presentes y relacionarlas con las diferentes etapas de la mineralización de tipo skarn, y establecer una posible zonación mineralógica. Así mismo, se realizó un desmuestre de venas y zonas de alteración para el estudio de los diferentes procesos hidrotermales que tuvieron lugar en etapas posteriores al skarn. También se tomaron muestras de las diferentes rocas ígneas presentes en el yacimiento, tanto frescas como alteradas.

A partir de las diferentes muestras tomadas de testigos de sondeos y frentes de mina, se llevó a cabo un estudio petrográfico y mineralógico por microscopía óptica de transmisión y reflexión de láminas delgadas, delgadas pulidas y probetas pulidas. Esto permitió establecer una clasificación desde un punto de vista petrográfico, así como caracterizar los tipos de alteraciones presentes en estas rocas. Parte de las muestras de rocas ígneas se emplearon para el análisis químico de elementos mayores y traza, con el fin de clasificarlas y conocer sus características desde un punto de vista geoquímico.

Los estudios mineralógicos y petrográficos han sido complementados con datos obtenidos a partir de una serie de técnicas instrumentales y analíticas cuya utilización es habitual en la caracterización de los yacimientos minerales. Mediante el análisis por microsonda electrónica se obtuvo la composición química de determinados minerales con el fin, por un lado, de poder clasificar el skarn de El Valle-Boinás dentro de una de las categorías de skarn existentes y establecer una posible zonación composicional dentro del mismo, y por otro, utilizar las composiciones de determinados minerales para poder establecer sus condiciones físico-químicas de formación.

También se llevó a cabo un estudio de inclusiones fluidas en minerales relacionados con las distintas etapas observadas en el yacimiento, con el fin de conocer la naturaleza de los fluidos responsables de las diferentes etapas de mineralización de tipo skarn y de las mineralizaciones hidrotermales sobreimpuestas.

Además se hizo un estudio de geoquímica de isótopos estables en minerales relacionados con las distintas etapas del yacimiento para establecer el origen de los fluidos y los procesos de interacción fluido-roca, así como la evolución que sufrieron dando lugar a las diferentes etapas.

Por último, se llevó a cabo un estudio geocronológico mediante el método de K/Ar sobre una serie de minerales potásicos procedentes de rocas frescas y alteradas, para obtener así edades absolutas de los diferentes procesos que tuvieron lugar en el yacimiento.

La integración de todos estos datos de campo, geoquímicos, mineralógicos y termodinámicos, ha permitido establecer un modelo y dar una evolución para las mineralizaciones de Au-Cu de Boinás Este y Boinás Oeste.

FOTOGRAFÍAS

Foto 1.1. Vista aérea del yacimiento de El Valle-Boinás previa al comienzo de los trabajos de explotación. En la fotografía se indica la situación de las diferentes cortas así como de la planta de tratamiento.

Foto 1.2. Fotografía de la explotación minera en el yacimiento de El Valle-Boinás, desde la carretera a Begega, en la que se observan las cortas de El Valle y Boinás Oeste, así como la planta de tratamiento del mineral.

Foto 1.3. Fotografía de la corta de Boinás Oeste, durante su explotación, en la que se indica la paleosuperficie topográfica previa al depósito de los materiales del Terciario.



Capítulo 2

MÉTODOS ANALÍTICOS E INSTRUMENTALES

- 2.1. Estudio por microscopía óptica.**
- 2.2. Análisis mediante difracción de rayos x, método de polvo.**
- 2.3. Análisis químico mediante microsonda electrónica.**
 - 2.3.1. Procesado de datos.**
 - 2.3.2. Geotermometría en cloritas.**
- 2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).**
- 2.5. Análisis geoquímico de roca.**
- 2.6. Análisis de isótopos estables**
- 2.7. Estudio geocronológico mediante el método de K/Ar.**
 - 2.7.1. Preparación de los concentrados de minerales.**
 - 2.7.2. Procedimiento analítico.**
- 2.8. Microtermometría**
 - 2.8.1 Metodología.**
- 2.9. Análisis por microsonda Raman.**
- 2.10. Ablación por láser (LA-ICP-MS) para el análisis de inclusiones fluidas.**

2.1. ESTUDIO POR MICROSCOPIA ÓPTICA.

Para la realización de este estudio, se elaboraron numerosas láminas delgadas y probetas pulidas a partir de las muestras tomadas en los testigos de sondeos y en la corta. Su estudio a través de microscopía óptica de polarización por luz transmitida y reflejada permitió la caracterización mineralógica y textural de las facies presentes en el yacimiento, así como determinar los diferentes procesos que tuvieron lugar en el mismo. La microscopía óptica sirvió de base para planificar la utilización de otras técnicas complementarias, como es el caso del análisis por microsonda electrónica o el estudio de inclusiones fluidas.

2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, MÉTODO DE POLVO.

Esta técnica se utilizó como complemento en la identificación de fases minerales y para la comprobación de la pureza en muestras de concentrados monominerales. El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo PHILIPS PW 1729/1710, equipado con monocromador de grafito, de los servicios comunes de la Universidad de Oviedo.

2.3. ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA.

Esta técnica facilitó el reconocimiento de aquellas fases minerales presentes en una proporción muy baja y con un tamaño de grano demasiado pequeño para su identificación mediante microscopía óptica o por difracción de rayos x. A esto hay que añadir los numerosos análisis cuantitativos realizados en minerales, tanto transparentes como opacos. Estos análisis permitieron conocer, por un lado, la composición química de determinados minerales característicos de los yacimientos de tipo skarn, y por otro, establecer las posibles variaciones de composición que presentan, tanto en el tiempo como en el espacio. Esta es una herramienta indispensable para determinar las condiciones físico-químicas de formación de este tipo de yacimientos.

Los análisis se realizaron en un equipo CAMEBAX SX-50 de los servicios comunes de la Universidad de Oviedo. Las condiciones de trabajo fueron 15 Kv de voltaje de aceleración y 15 nA de corriente de sonda. Los elementos analizados en el caso de las fases minerales transparentes fueron principalmente Na, K, Ca, Fe, Mg, Al, Si, Ti, Mn, Cr y Ni. En algunos de los análisis además se incluyeron F y Cl. En el caso de los minerales opacos, los elementos analizados fueron S, As, Fe, Cu, Ag, Sn, Mn, Au, Te, Sb, Pb, Co, Ni, Zn, Bi, Se y Cd. En algunos de los análisis se incluyeron además Pt y Hg.

2.3.1. Procesado de datos.

La mayor parte de los análisis químicos de los minerales transparentes característicos de los skarn, como por ejemplo granate, piroxeno y anfíbol, fueron procesados mediante el programa MINPET 2.0 (Richard, 1988). El resto de los minerales

fueron tratados mediante el programa MINFILE (Afifi y Essene, 1985), como fue el caso de las cloritas, cuyos análisis fueron utilizados para la obtención de datos de temperaturas de formación a partir de la composición del mineral.

Para el cálculo de la fórmula estructural a partir de los análisis químicos de granates se utilizó el método propuesto por Droop (1987) en base a 24 oxígenos, y el cálculo de las proporciones de los miembros finales se hizo en base a la clasificación establecida por Deer et al. (1992). La fórmula estructural de los piroxenos se calculó mediante el método propuesto por Yoder y Tilley (1962), normalizada a 6 oxígenos. En el caso de los anfíboles, la fórmula estructural se calculó en base a 24 (O, OH, F) y la clasificación utilizada fue la propuesta por Leake et al. (1997).

2.3.2. Geotermometría en cloritas.

Para el cálculo geotermométrico en cloritas, se utilizó un programa informático específico, CLORITA (Tornos 1990), que trabaja con datos de la fórmula estructural de cloritas, ajustados a 10 cationes o a 14 oxígenos. El programa obtiene temperaturas por 5 métodos geotermométricos diferentes: Cathelineau y Nieva (1985); Walshe y Solomon (1981); Walshe (1986); Cathelineau (1988) y Kavalieris et al. (1990).

2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Debido a su poder de resolución óptica, esta técnica es muy apropiada para aquellas fases minerales de tamaño de grano demasiado pequeño para poder ser estudiadas mediante las técnicas anteriormente descritas. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6100, equipado para microanálisis con un equipo LINK modelo EXL-1000, que permite establecer la composición química semicuantitativa de pequeños cristales aislados, favoreciendo así su identificación. El microanálisis se realiza mediante espectrometría de rayos X por dispersión de energía (EDS), con un detector de Pentafel y una resolución de 137 eV a 5.9 keV. El estudio se llevó a cabo en el servicio de Microsonda Electrónica y Microanálisis de la Universidad de Oviedo.

Esta técnica fue muy útil para el estudio de los sólidos presentes en las inclusiones fluidas. Estos sólidos tienen un tamaño muy pequeño, el cual, salvo raras excepciones, es menor de 5 μm , lo que dificulta su determinación mediante la microscopía óptica convencional. Las muestras utilizadas se elaboraron con pequeños fragmentos del mineral huésped con el fin de obtener superficies que contengan inclusiones fluidas abiertas. En estas inclusiones la fase fluida está evaporada mientras que los sólidos permanecen en la cavidad de la inclusión. El estudio permitió la observación en detalle de las morfologías de los sólidos y la obtención de análisis cualitativo y semicuantitativo de algunos de los sólidos.

El microscopio electrónico de barrido permitió también la obtención de imágenes con electrones retrodispersados que marcan la variación en la proporción de determinados elementos para algunos de los minerales estudiados.

2.5. ANÁLISIS GEOQUÍMICO DE ROCA.

Para la caracterización geoquímica de las rocas ígneas presentes en el yacimiento, se realizaron en diferentes muestras análisis químicos de elementos mayores y traza. El análisis se llevó a cabo en el laboratorio comercial de ACTLABS en Ontario (Canadá). Los elementos mayores se analizaron mediante espectrometría de emisión acoplada a una fuente de plasma (ICP), y los elementos traza se analizaron mediante espectrometría de masas combinada con ICP (ICP-MS). El método químico utilizado para el análisis del hierro ferroso fue el de tritación.

La cantidad de roca utilizada en la preparación de las muestras varió en función del tamaño de grano, siendo en general de unos 5 Kg en el caso de las rocas con mayor tamaño de grano o con textura porfídica, y de unos 3 Kg en los casos restantes. La preparación de las muestras para el análisis químico se llevó a cabo en el laboratorio de Geología y Geoquímica del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo. Las muestras fueron machacadas en una trituradora de mandíbulas y molidas en un molino de discos. El material obtenido fue cuarteado sucesivamente hasta obtener aproximadamente 0,5 Kg de cada muestra, almacenándose los sobrantes debidamente etiquetados para una posible utilización posterior. La muestra obtenida fue nuevamente molida en un molino TEMA a un tamaño inferior a 150 mallas, separándose finalmente 20 g del polvo resultante.

2.6. ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES

Para caracterizar la procedencia de los fluidos y los procesos de interacción de éstos con las rocas encajantes, se hicieron análisis isotópicos de O y C en carbonatos, de O en silicatos anhidros, O y D en silicatos hidratados y S en sulfuros. La técnica utilizada para la extracción del oxígeno fue la propuesta por Clayton y Mayeda (1963), pero utilizando una técnica de carga similar a la descrita por Friedman y Gleason (1973), con ClF_3 como reactivo (Borthwick y Harmon, 1982). La extracción del hidrógeno para el análisis isotópico se hizo siguiendo la técnica descrita por Godfrey (1962) con las modificaciones propuestas por Jenkin (1988). El cálculo de la proporción isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en el agua de los silicatos hidratados se hizo a partir del método de hidrocioruro de guanidina propuesto por Dugan et al. (1985). En el caso de los carbonatos, las proporciones isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ se calcularon mediante métodos convencionales (McCrea, 1950; Craig, 1957), mientras que los análisis isotópicos del azufre en sulfuros se realizaron siguiendo el método propuesto por Recio et al. (1991). Todos los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

2.7. ESTUDIO GEOCRONOLÓGICO MEDIANTE EL MÉTODO DE K/AR.

Este método ha sido utilizado para conocer las edades absolutas de alguno de los procesos implicados en la formación del yacimiento, a partir de concentrados puros de una serie de minerales con alta proporción de potasio, como es el caso de biotita, flogopita y sericita. También se utilizó con una muestra de roca total en aquellos casos en los que no fue posible realizar un concentrado monomineral.

2.7.1. Preparación de los concentrados de minerales.

Los minerales utilizados para la datación fueron biotitas del intrusivo de Boinás, flogopitas del skarn, y sericita de diferentes muestras alteradas. Así mismo, se efectuó un análisis en roca total para el cual simplemente se molió la muestra a tamaño entre 3 y 5 mm, para la obtención del Ar, y a malla 200, para el análisis del K. Las técnicas de separación utilizadas fueron diferentes en uno y otro caso, y se llevaron a cabo en los laboratorios del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo.

Para conocer la edad del intrusivo de Boinás se llevaron cabo una serie de concentrados de biotitas de diferentes muestras de roca en las que previamente se comprobó, mediante microscopía óptica de transmisión, que las biotitas presentaban nula o muy escasa alteración. Posteriormente, las muestras de roca fueron trituradas con machacadoras de mandíbulas y molino de anillos, y tamizadas. Se seleccionaron los tamaños comprendidos en los intervalos 0,5-0,25 mm y 0,25-0,1 mm por corresponderse con los tamaños más frecuentes observado en lámina delgada. La concentración mineral se realizó a mano con lupa binocular y pinzas. La muestra obtenida se lavó con agua destilada para eliminar el polvo de la trituración, y una parte se llevó a difracción de rayos X para comprobar su pureza.

Para obtener el concentrado de flogopita la muestra se trituró manualmente con ayuda de unas tenazas, siguiendo después el mismo método utilizado para las muestras de biotita.

Para la obtención del concentrado de sericita se siguieron métodos diferentes en función de las características de la roca. En el caso de las rocas con una mayor alteración sericítica, las muestras fueron así mismo machacadas con trituradora de mandíbulas y molino de anillos. Una vez obtenido el tamaño adecuado, menor de 1 cm, las muestras se tamizaron utilizando un tamiz de 0,5 mm para eliminar el polvillo producido en la trituración. Posteriormente, los fragmentos de roca se trabajaron suavemente en un mortero de ágata con el fin de disgregar la sericita de los fragmentos sin llegar a pulverizar la muestra. El material obtenido se separó del resto mediante un tamiz de 0,5 mm. Esta operación se repitió varias veces con cada muestra, hasta obtener suficiente material disgregado. Seguidamente, este material se tamizó en vía húmeda con una malla de 40 μm y se separó la fracción 40-10 μm por gravedad, mediante dispersión y decantación. La suspensión que contenía la fracción menor de 10 μm se centrifugó con el fin de eliminar el agua y se secó en una mufla. Las muestras obtenidas se analizaron por difracción de rayos X para comprobar su pureza.

En algunas de las muestras analizadas, como fue el caso de las muestras del granitoide de Boinás alteradas sericíticamente, se intentó separar la sericita utilizando el método anteriormente descrito, pero resultaron ser rocas más compactas y apenas se obtenía material disgregado. Mediante el estudio de las muestras por microscopía óptica de transmisión se observó que la sericita se encontraba preferentemente como producto de alteración de los fenocristales de plagioclasa. Se utilizó un taladro fijo con un brazo flexible acoplado a modo de torno de dentista para extraer la sericita de los cristales de plagioclasa alterados. A su vez, se utilizó una cortadora de baja velocidad con disco de diamante para obtener la mayor superficie específica en la muestra. Con el material extraído se siguió el mismo procedimiento que con el material disgregado del método anterior.

Los análisis de difracción de rayos X mostraron que los concentrados de sericita

tenían impurezas de otros minerales como cuarzo, carbonato y feldespato potásico. Para eliminar la contaminación por carbonato, se utilizó ácido clorhídrico diluido. En el caso de concentrados con impurezas de feldespato potásico, una parte de la muestra se estudió por microscopía electrónica de barrido con el fin de identificar los componentes en función de la morfología y de los análisis químicos con la técnica de microanálisis (ver apartado 2.4). Se encontraron algunos cristales de feldespato potásico que, debido a la morfología pseudorrómbica que mostraban fueron interpretados como cristalitas de adularia. Para eliminar las impurezas de feldespato de las muestras se utilizó bromoformo diluido con metanol hasta alcanzar una densidad de $2,74 \text{ g/cm}^3$, intermedia entre las densidades de la adularia ($2,566 \text{ g/cm}^3$, Spencer, 1937) y la sericita (para este valor se tomó la densidad de la moscovita, entre $2,76$ y $2,88 \text{ g/cm}^3$). El sedimento se puso en suspensión con el líquido denso y se centrifugó separándose en dos partes: una flotante en el bromoformo y otra sedimentada en el fondo. Una vez retirado el líquido de las muestras, éstas se lavaron con etanol para eliminar los restos de bromoformo, y se aclararon con abundante agua destilada. Posteriormente se secaron y se analizaron mediante difracción de rayos X. Los diagramas de difracción mostraron que prácticamente todo el feldespato contaminante se había quedado en la parte de la muestra que se hundió en el bromoformo.

2.7.2. Procedimiento analítico.

Los análisis se realizaron en tres laboratorios diferentes. Parte de las muestras fueron analizadas en el Instituto de Geocronología y Geología isotópica en Buenos Aires, Argentina, por el Dr. Enrique Linares. Las muestras restantes se analizaron en el laboratorio de Nuclear Sciences de IGNS, en Nueva Zelanda, y en el laboratorio de Geochron en Massachussets (EEUU). El procedimiento analítico seguido en el laboratorio de Argentina fue el descrito por Linares et al. (1973) y modificado por Linares (1993). El contenido en potasio de las muestras se determinó mediante el método establecido por Brannock y Berthold (1949). La extracción del Ar se llevó a cabo en un sistema con un vacío de al menos 4×10^{-9} torr, que utiliza Ar con un 99,9% de pureza para la extracción del gas, el cual está calibrado mediante patrones internacionales. El cálculo de la composición isotópica del Ar se efectuó en un espectrómetro automático Reynolds utilizando el método estático. Los datos fueron procesados mediante un programa informático, incluyendo el error analítico, según lo establecido por Cox y Dalrymple (1967). No se dispone de datos sobre los procedimientos analíticos seguidos por los otros laboratorios.

2.8. MICROTERMOMETRÍA

El estudio de las inclusiones fluidas existentes en los minerales constituye el medio más directo para conocer la naturaleza de los fluidos relacionados con la mayoría de los procesos geológicos, incluyendo la formación de los depósitos minerales. De hecho, una gran parte de los estudios de inclusiones fluidas realizados hasta el momento están relacionados con los yacimientos y los fluidos mineralizantes.

El estudio de inclusiones fluidas se llevó a cabo con el fin de conocer mejor las condiciones fisicoquímicas de formación del yacimiento de El Valle-Boinás así como la composición de los fluidos involucrados en los diferentes procesos que tuvieron lugar. Para ello se tomaron una serie de muestras representativas de los minerales característicos del

skarn y de los diferentes tipos de venas relacionadas con los procesos que posteriormente serán descritos.

2.8.1 Metodología.

El estudio de las inclusiones fluidas se realizó sobre secciones de muestras pulidas por las dos caras, con un espesor entre 200 y 300 μm , en función de la transparencia del material. Los ensayos microtermométricos se llevaron a cabo en una platina calentadora-refrigeradora Chaixmecca (Poty et al., 1976), con la cual se puede trabajar en un rango de temperaturas comprendido entre -185°C y $+580^{\circ}\text{C}$. La platina fue calibrada para temperaturas inferiores a 0°C con inclusiones fluidas naturales, y para temperaturas superiores a $+25^{\circ}\text{C}$ con sustancias patrón de temperatura de fusión conocida. Las transiciones de fase medidas durante los procesos de enfriamiento-calentamiento y la terminología utilizada se resumen en la tabla 2.1.

Las inclusiones fluidas medidas pertenecientes a los sistemas acuosos o acuoso salinos de baja salinidad, están constituidas por una fase gas, en forma de burbuja, y una fase líquida que ocupa el resto de la inclusión. La relación entre el volumen que ocupa la fase gaseosa y el volumen total de la inclusión, V_g/V_t , se estimó a temperatura ambiente a partir de los gráficos establecidos por Roedder (1984).

Durante los ensayos de enfriamiento, la brusca formación del hielo tiene como consecuencia una contracción de la fase volátil que incluso puede llegar a desaparecer (al menos aparentemente). Una vez finalizado el enfriamiento, la inclusión va recuperando poco a poco la temperatura ambiente llegando al punto en el que el hielo comienza a fundir. Esta temperatura, denominada temperatura de comienzo de fusión del hielo, está relacionada con el punto eutéctico del sistema en el que nos encontramos. Por ejemplo, la temperatura de punto eutéctico del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ es -20.8°C , mientras que la del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ es -35.0°C . Así mismo, la temperatura a la cual finaliza la fusión del hielo, denominada temperatura de fusión total del hielo, es directamente proporcional al contenido de sales en disolución en la fase acuosa de la inclusión.

En las inclusiones fluidas, la presencia de componentes volátiles, como CH_4 ó CO_2 , se determinó por microtermometría. Cuando estos componentes están presentes dentro de una inclusión, además de estar en disolución en la fase acuosa en cantidades significativas, serán los principales integrantes de la fase vapor. En este caso, durante los ensayos de enfriamiento, la burbuja de la inclusión sufre dos contracciones. La primera contracción se produce como consecuencia de la formación de hidratos de gas (o clatratos) que, en general, se sitúan rodeando a la burbuja, por lo cual ésta se deforma y sus bordes se oscurecen. Casi simultáneamente o a una temperatura de unos pocos grados centígrados inferior tiene lugar la congelación brusca de la fase acuosa, produciéndose una nueva contracción de la fase volátil.

Los clatratos son estructuras formadas por moléculas de agua con varios tipos de cavidades, que se estabilizan por la presencia de moléculas de gas ocupando parte de estas cavidades (Sloan, 1990). Las moléculas de gas pueden ser CO_2 , CH_4 , N_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , y C_4H_{10} . Los clatratos tienen una estructura similar al hielo y cristalizan en el sistema cúbico, con dos formas cristalográficas posibles, denominadas "estructura I" y "estructura II". La primera es la que presentan preferentemente los hidratos de CO_2 y CH_4 ; mientras que la segunda es típica de clatratos de N_2 . El clatrato comienza a fundir cerca del punto de fusión del hielo. Cuando el último cristal de hielo ha fundido, la burbuja suele recuperar la forma

y tamaño que tenía inicialmente antes de ser enfriada, aunque en ocasiones queda distorsionada durante algunos grados más. La determinación óptica de los clatratos se ve dificultada por el hecho de que poseen un índice de refracción muy parecido al de las soluciones acuosas en las que están inmersos, por lo que su presencia es detectada por la distorsión de la burbuja. La progresiva fusión del clatrato libera los volátiles que contiene aumentando así el volumen de la fase vapor existente hasta el final de la fusión. Este final tiene lugar entre +0° y +10° C para los hidratos de CO₂, y por encima de +10° C para los hidratos de CH₄.

V _g /V _t	Relación entre el volumen que ocupa la fase gaseosa y el volumen total de la inclusión.
VCH _{4g} /VCH _{4l} VCO _{2g} /VCO _{2l}	Relación entre los volúmenes que ocupan las fases gaseosa y líquida del metano y el CO ₂ respectivamente.
T _E	Temperatura de inicio de fusión de la fase acuosa en estado sólido, o punto eutéctico.
T _{mice}	Temperatura de fusión total de la fase acuosa en estado sólido
T _{mCO₂}	Temperatura de fusión de la fase de CO ₂ en estado sólido
ThCO ₂ , CH ₄	Temperatura de homogeneización de las fases líquida y gaseosa de CO ₂ y de CH ₄ respectivamente. La homogeneización puede tener lugar en fase gas (G), en fase líquida (L) o crítica (C).
T _{mhydCO₂} , CH ₄	Temperatura de fusión del hidrato de CO ₂ y de CH ₄ , respectivamente
T _{mNaCl,KCl}	Temperatura de fusión de las fases sólidas de halita y de silvita, respectivamente.
Th	Temperatura de homogeneización total de la inclusión. La homogeneización puede tener lugar en fase gas (G), en fase líquida (L) o en crítico (C).
d	Densidad global de una inclusión fluida.
dv	Densidad de la fase volátil.
X _i	Fracción molar del componente i.
% p. equi. NaCl	% en peso equivalente de NaCl.

Tabla 2.1. Glosario de términos utilizados en este trabajo. Las temperaturas se indican en °C, y las densidades en g/cm³.

La determinación de la temperatura precisa de fusión del hidrato de gas se llevó a cabo mediante un proceso de enfriamiento cíclico multiepisódico, basado en el descrito por Collins (1979) y Shepherd et al. (1985). Esta técnica consiste en someter a una determinada inclusión -previa formación de los clatratos por enfriamiento- a un calentamiento muy lento seguido de un enfriamiento rápido de algunos grados centígrados, todo ello dentro de un intervalo de temperaturas próximas, pero inferiores a las de fusión del clatrato. Cuando la inclusión se enfría de forma rápida unos pocos grados después de una fase de calentamiento lento sin llegar a alcanzar la temperatura de fusión del clatrato, el hidrato, si estaba presente, crecerá deformando entonces la burbuja. Este proceso se repite sucesivamente, aumentando progresivamente la temperatura superior de cada ciclo de calentamiento-enfriamiento al que la inclusión es sometida en incrementos de 0.2 °C, hasta que el clatrato ha fundido, en cuyo caso no se detecta su presencia en el ciclo siguiente.

Además de la formación del hidrato, tanto el metano como el CO₂ tienen un comportamiento específico durante los ensayos de microtermometría en función de sus propiedades físico-químicas (Tabla 2.2), lo que ayuda también a distinguir a cada uno de estos componentes.

Volátil	Punto triple (°C) (S+L+V)	Punto Crítico (°C)
Metano CH ₄	-185.5°	-82.1°
CO ₂	-56.6°	+31.1°

Tabla 2.2. Propiedades físico-químicas del metano y CO₂ puros.

En sistemas en los que la fase volátil de las inclusiones fluidas está constituida fundamentalmente por metano (CH₄), éste se presenta a temperatura ambiente en una sola fase. Durante los ensayos de enfriamiento, a muy bajas temperaturas se produce la separación de otra fase de metano, gaseosa o líquida, disponiéndose esta última en torno al metano gas. La proporción entre ambas fases vendrá dada por la densidad del fluido. Debido a que la platina utilizada solo alcanza temperaturas en torno a -190° C, no es posible observar la congelación de la fase metano líquido. Ello se debe a que a esas temperaturas el sistema permanece líquido de forma metaestable, y se precisaría alcanzar temperaturas mucho más bajas para lograr la congelación en el ensayo. Una vez terminado el enfriamiento, la inclusión va recuperando poco a poco la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de punto crítico del metano, donde las dos fases homogenizan en una sola.

En el caso de las inclusiones con CO₂ como componente volátil, éste puede encontrarse separado en dos fases a temperatura ambiente, una fase líquida y una fase vapor, cuya proporción relativa depende de la densidad del fluido carbónico. Ambas fases homogenizarán en una sola durante los ensayos de calentamiento a la temperatura crítica que corresponde a cada densidad, y que tiene su máximo en los +31,1 °C (punto crítico). En los ensayos de enfriamiento, la fase líquida solidifica a temperaturas por debajo de -100 °C, recuperando su estado inicial, durante el calentamiento posterior, al alcanzar la temperatura de fusión del CO₂ puro o punto triple (-56,6 °C).

Tanto en el caso del CH₄ como del CO₂, la presencia de otros volátiles modifica las temperaturas de los puntos crítico y triple, como se verá posteriormente. La relación entre el volumen de la fase gaseosa y el volumen total de la inclusión (V_g/V_t), así como la relación volumétrica entre las fases gaseosa y líquida del componente volátil (V_{CH₄g}/V_{CH₄l} y V_{CO₂g}/V_{CO₂l}, para metano y CO₂ respectivamente) se estimaron a partir de los gráficos establecidos por Roedder (1984).

2.9. ANÁLISIS POR MICROSONDA RAMAN.

Algunas de las inclusiones fluidas estudiadas se seleccionaron para que fueran analizadas con microsonda RAMAN en el Centre de Recherches sur la Geologie des Matieres Premieres Minerales et Energetiques (CREGU) en Nancy (Francia). El equipo utilizado fue un espectrómetro RAMAN molecular multicanal, modelo DILOR X-Y. Este

sistema se utiliza para el análisis cuantitativo de los gases presentes en las inclusiones, lo cual constituye una herramienta fundamental para conocer la composición al menos de la fase volátil del fluido atrapado en las inclusiones, lo que permitiría calcular con mayor exactitud las condiciones de presión y temperatura a las que se formaron dichas inclusiones. Sin embargo, solamente se obtuvo un único análisis para una inclusión acuoso carbónica, como se verá posteriormente en el capítulo correspondiente a las inclusiones fluidas.

2.10. ANÁLISIS DE INCLUSIONES FLUIDAS MEDIANTE LA-ICP-MS

Para este análisis se utilizó un equipo convencional de análisis de sólidos por ablación con láser (Moenke-Blankenburg, 1989; Perking et al., 1991; entre otros), incorporado a un microscopio de luz transmitida Leitz. El espectrómetro ICP-MS utilizado es un VG PlasmaQuad 2+. Este equipo fue modificado para el análisis de inclusiones fluidas mediante la incorporación de una microsonda de láser UV, una celda de ablación térmica y un sistema dual de flujo de gas para la calibración y la medida (Shepherd y Chenery, 1995). Debido a que la absorción de luz UV por silicatos, carbonatos, haluros, sulfatos, sulfuros y óxidos es menor que la de la luz IR, esta modificación permite la utilización de esta técnica para un amplio rango de minerales. Además, el tamaño de haz es de aproximadamente 2 μm , lo que aumenta mucho la resolución espacial frente a los láseres ND:YAG y rubí convencionales. La celda de ablación térmica incorpora a la convencional un sistema programable que permite efectuar la ablación a elevadas temperaturas. El transporte del material hacia el equipo ICP-MS se realiza mediante un flujo continuo de Ar a través de la celda. La calibración del aparato se hace mediante la utilización de inclusiones fluidas sintéticas. Este estudio se llevó a cabo en el laboratorio de ablación por láser del British Geological Survey, bajo la dirección del profesor Shepherd.

Esta técnica se utilizó para conocer la composición de la fase fluida de algunas de las inclusiones estudiadas mediante microtermometría. Las inclusiones objeto de estudio fueron sobre todo aquellas que debido a la presencia de sólidos en su interior y/o por su comportamiento microtermométrico eran susceptibles de tener una fase fluida compleja. Las muestras utilizadas fueron las mismas que las del estudio por microtermometría, salvo en aquellos casos en los que las inclusiones habían decrepitado durante los calentamientos. El diámetro tan pequeño del haz utilizado en esta técnica permite analizar inclusiones aisladas, de forma que es posible analizar varias inclusiones en una misma muestra.

Los elementos analizados fueron Li, B, Na, Mg, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ag, Ba, Au, Pb, Bi y Sb, y los resultados se presentan en el capítulo correspondiente a las inclusiones fluidas.

Capítulo 3

GEOLOGÍA REGIONAL

3.1. Introducción.

3.2. La Zona Cantábrica.

3.2.1. Estratigrafía.

3.2.2. Evolución de la cuenca de sedimentación en la ZC.

3.2.3. Estructura.

3.2.4. Evolución estructural de la ZC.

3.2.5. Rocas ígneas.

3.2.6. Yacimientos minerales.

3.1 INTRODUCCIÓN

Desde un punto de vista geológico, el área de estudio se encuentra situada en la parte norte del Macizo Ibérico, más concretamente dentro de la Zona Cantábrica (ZC) (Lotze, 1945; Julivert et al., 1972). El Macizo Ibérico representa el extremo suroccidental del Orógeno Varisco europeo (Fig. 3.1). Cruza la Península Ibérica de SE a NO y se prolonga hacia el norte formando el Arco Ibero-Armoricano, primero en dirección SE a través del Macizo Central Francés, La Montaña Negra y la zona axial del Pirineo, y después hacia el NE para dirigirse, a través de los diferentes macizos de Centroeuropa, hacia el Macizo de Bohemia y finalmente enlazar con los Urales. Hacia el sur, ya en el continente africano, el Orógeno Varisco se prolonga en las Mauritánides, en Marruecos, Mauritania y Sahara Occidental, y finalmente en la parte sur de los Apalaches y en los montes Ouachitas, al otro lado del Atlántico.

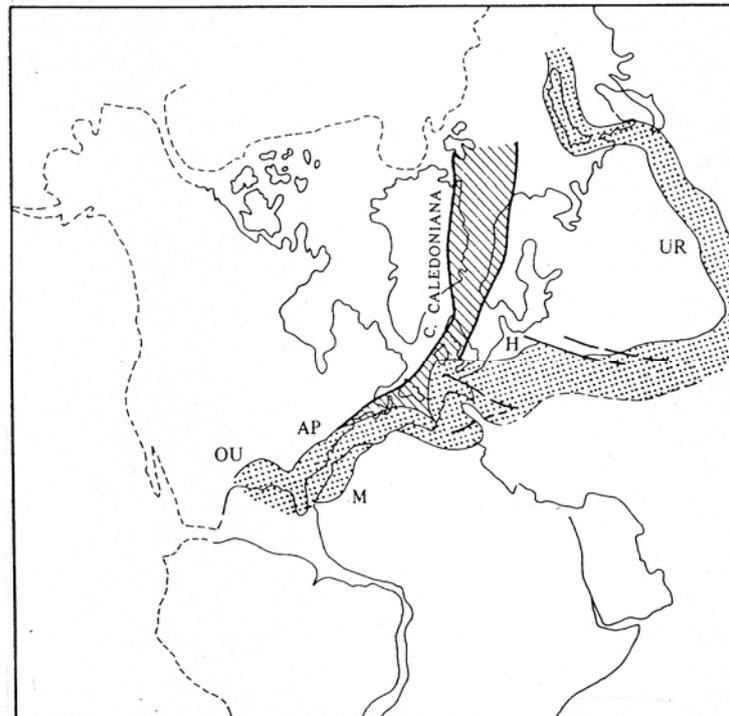


Fig. 3.1. Trazado del Orógeno Varisco formado por los Urales (UR), la Cordillera Varisca s. str. (H), las Mauritánides (M), la parte sur de los Apalaches (AP) y los Montes Ouachitas (OU). Según Julivert y Martínez, 1983.

El Macizo Ibérico constituye el mayor afloramiento continuo de rocas paleozoicas dentro de la península, siendo además la rama del Orógeno Varisco que proporciona un corte transversal más completo de la Cordillera Varisca. Fue dividido por Lotze (1945) en 6 zonas diferentes en función de criterios estratigráficos, estructurales y/o metamórficos. Esta zonación fue revisada y modificada posteriormente por Julivert et al (1972), siendo esta última división aceptada por la mayoría de los geólogos que trabajan en la Península Ibérica, aunque existen discrepancias en la naturaleza y localización exacta de algunos límites de zona (Robardet, 1976; Marcos et al., 1980, entre otros). Según Julivert et al., (1972), el Macizo Ibérico se dividiría en 5 zonas que, de norte a sur, son las siguientes

(Fig. 3.2): 1) Zona Cantábrica (ZC); 2) Zona Asturoccidental-leonesa (ZAOL); 3) Zona Centroibérica (ZCI); 4) Zona de Ossa-Morena (ZOM); 5) Zona Sudportuguesa (ZSP). Posteriormente, Farias et al. (1987) subdividen la ZCI en dos, la Zona de Galicia Media Trás-Os-Montes y la Zona Centro Ibérica s.s.

Dado que el yacimiento se encuentra situado en la ZC, este capítulo recoge únicamente las características geológicas de esta zona. Estas características incluyen una breve descripción de la sucesión estratigráfica y de la estructura presentes en la ZC, así como de su evolución paleogeográfica y geodinámica. Lo expuesto en este capítulo permitirá conocer las características del encajante del yacimiento de El Valle-Boinás, establecer aquellos procesos relacionados con su génesis y, además, poder entender la evolución posterior del yacimiento hasta el momento actual.

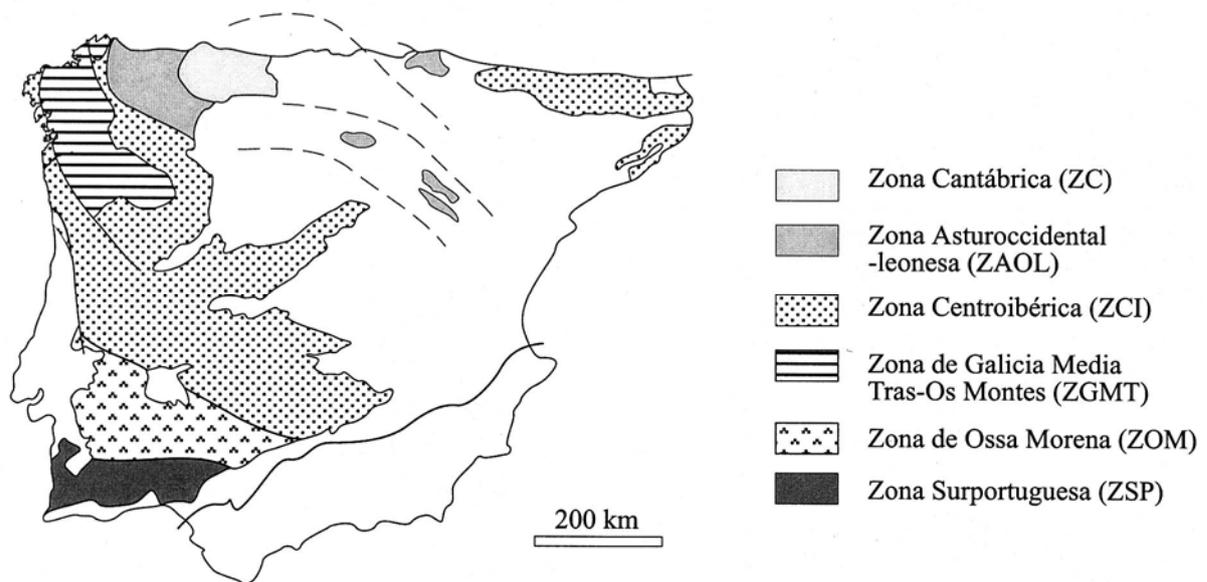


Fig. 3.2. El Macizo Ibérico y las diferentes zonas en las que fue dividido (Lotze, 1945; Julivert et al., 1972; Farias et al., 1987).

3.2. LA ZONA CANTÁBRICA

La Zona Cantábrica (ZC) es la zona más externa de la rama norte del Macizo Ibérico, y constituye el Arco Astur, que forma el núcleo del Arco Ibero-Armoricano descrito por las estructuras variscas. Hacia el oeste, la ZC está separada de las zonas más internas del orógeno por el Antiforme del Narcea, en cuyo núcleo afloran rocas precámbricas. El límite entre la ZC y la ZAOL está formado por un cabalgamiento que recorre longitudinalmente el núcleo precámbrico del antiforme. Hacia el este y sur, los materiales paleozoicos de la ZC se encuentran recubiertos por sedimentos mesozoico-terciarios.

Desde el punto de vista estratigráfico, la ZC se caracteriza por la gran variedad litológica que presenta, con alternancia de materiales siliciclásticos y carbonatados de

edades comprendidas entre el Precámbrico y el Carbonífero Superior, con algunas lagunas estratigráficas y escasas áreas recubiertas por sedimentos mesozoico-terciarios (Pérez Estaún et al., 1988).

Desde el punto de vista tectónico, la ZC se caracteriza por una deformación de carácter flexural, en condiciones epidérmicas con metamorfismo nulo o muy bajo, siendo las estructuras más importantes los cabalgamientos y los pliegues que se asocian a ellos. Estas características estructurales son las correspondientes a la zona más externa de un orógeno (Pérez Estaún et al., 1988).

En función de ambos criterios, estratigráfico y tectónico, Julivert (1971) subdividió a la ZC en una serie de unidades de orden menor denominadas (Fig. 3.3): 1) Región de Pliegues y Mantos; 2) Cuenca Carbonífera Central; 3) Región del Manto del Ponga; 4) Región de Picos de Europa y 5) Región del Pisuerga-Carrión. Dentro de estas regiones, posteriormente fueron definidas una serie de unidades alóctonas delimitadas por grandes estructuras cabalgantes (Pérez Estaún et al., 1988). Así, la Región de Pliegues y mantos está constituida por la Unidad de Somiedo-Correcilla, la Unidad de Sobía-Bodón, la Unidad del Esla-Valsurvio, y la Unidad del Aramo esta última cabalgante sobre la Cuenca Carbonífera Central (Fig. 3.3).

3.2.1 Estratigrafía.

La ZC se caracteriza por presentar una potente sucesión paleozoica más o menos completa desde el Cámbrico hasta el Carbonífero. El basamento de estos materiales es una sucesión siliciclástica con intercalaciones de materiales vulcanosedimentarios de edad precámbrica, denominada Formación Mora o Pizarras del Narcea (Comte, 1959; Lotze, 1956), que aflora en el núcleo del Antiforme del Narcea. Dentro de la sucesión paleozoica se diferencian dos periodos sedimentarios en el tiempo, uno pre-orogénico y otro sin-orogénico, coincidiendo la separación entre estas dos secuencias sedimentarias aproximadamente con el límite Devónico-Carbonífero.

La sedimentación pre-orogénica muestra una disposición en cuña, adelgazándose hacia el este, donde se localizaba el área emergida que constituyó la principal fuente de sedimentos (Pérez Estaún et al., 1988) (Fig. 3.4). La sucesión es casi completa en las unidades próximas al Antiforme del Narcea, aunque existe una laguna estratigráfica, sin discordancia, entre el Ordovícico Inferior y el Silúrico. Durante el Carbonífero la sedimentación está condicionada por la deformación varisca y tuvo lugar en cuencas de antepaís con fuertes subsidencias, por lo que las sucesiones sinorogénicas son más potentes y presentan numerosos cambios de facies, tanto lateralmente como en la vertical.

En la ZC se han definido dos dominios estratigráficos, el Dominio Palentino correspondiente a la región del Pisuerga-Carrión, y el dominio Astur-leonés correspondiente al resto de las regiones. Teniendo en cuenta que la zona estudiada se encuentra dentro del dominio Astur-leonés, en este trabajo se expondrán con más extensión las diferentes unidades estratigráficas presentes en este dominio, citándose únicamente las del Dominio Palentino.

3.2.1.a. Cámbrico.

Los materiales del Cámbrico tienen una amplia distribución en la ZC, aunque la base de la sucesión se observa únicamente en el flanco este del Antiforme del Narcea, donde se apoya discordante sobre el Precámbrico. El Cámbrico comienza con la Formación Herrería (Comte, 1937), de unos 500 a 1500 metros de espesor, constituida por cuarcitas feldespáticas rosadas, areniscas y conglomerados. El paso a la formación superior es siempre gradual, mediante una alternancia de areniscas, pizarras y dolomías denominadas Capas de Barrios. La Formación Herrería puede ser interpretada en su conjunto como depósitos marinos someros alternantes con ambientes fluviales y de litoral (Aramburu, 1989). Esta formación fue datada en base a trilobites e icnofósiles como Cámbrico Inferior, Tommotiense-Attabaninense (Crimes et al., 1977).

Sobre la Formación Herrería se encuentra la Formación Láncara (Comte, 1937; Zamarreño, 1972). Esta formación se dispone concordante sobre la anterior cuando mantiene su posición estratigráfica original, pero con más frecuencia forma la base de la mayoría de las unidades tectónicas, ya que constituye el nivel de despegue principal de las estructuras cabalgantes. La Formación Láncara se encuentra dividida en dos miembros (Zamarreño, 1972), un miembro inferior formado por dolomías y calizas con birdeseyes, y un miembro superior formado principalmente por biomicritas, grises en la base y rojas y nodulosas hacia el techo. La potencia máxima de esta formación es de 265 metros.

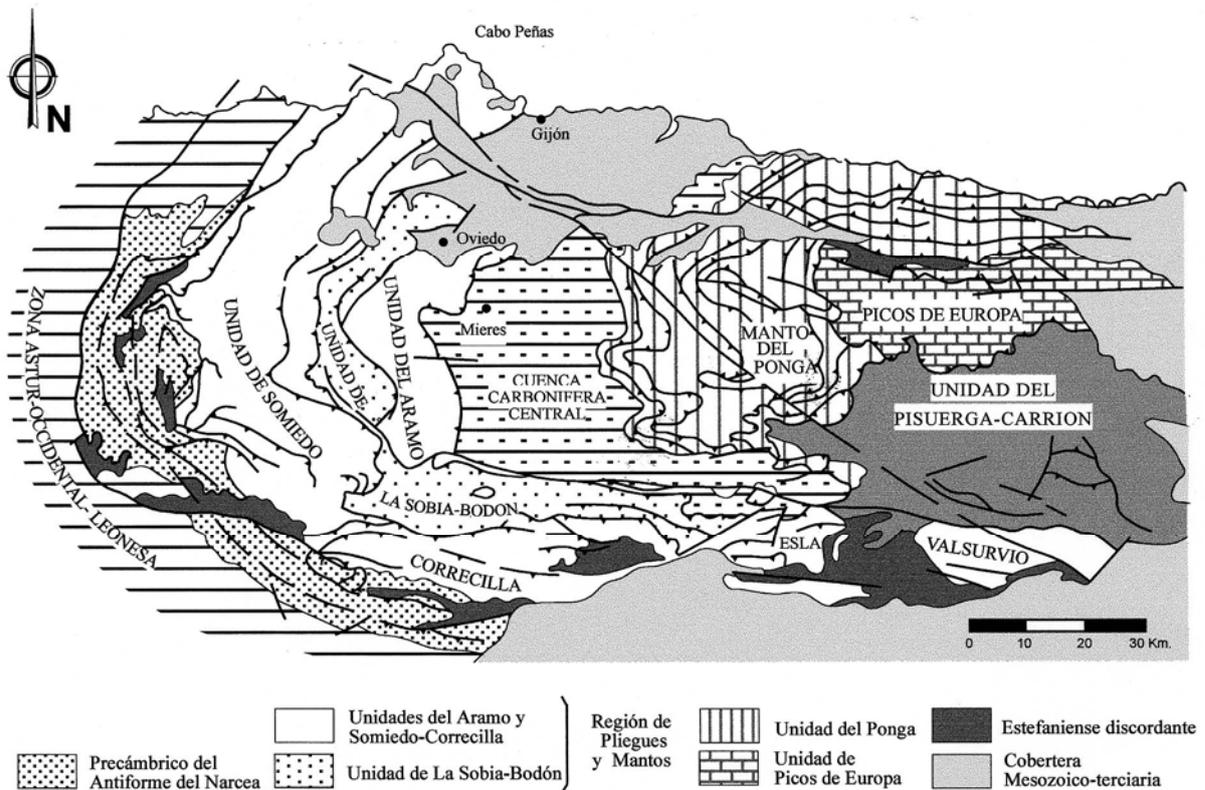


Fig. 3.3. Esquema geológico de la Zona Cantábrica mostrando las trazas de los principales cabalgamientos y las distintas unidades tectónicas (según Julivert, 1971, y Pérez Estaún et al., 1988).

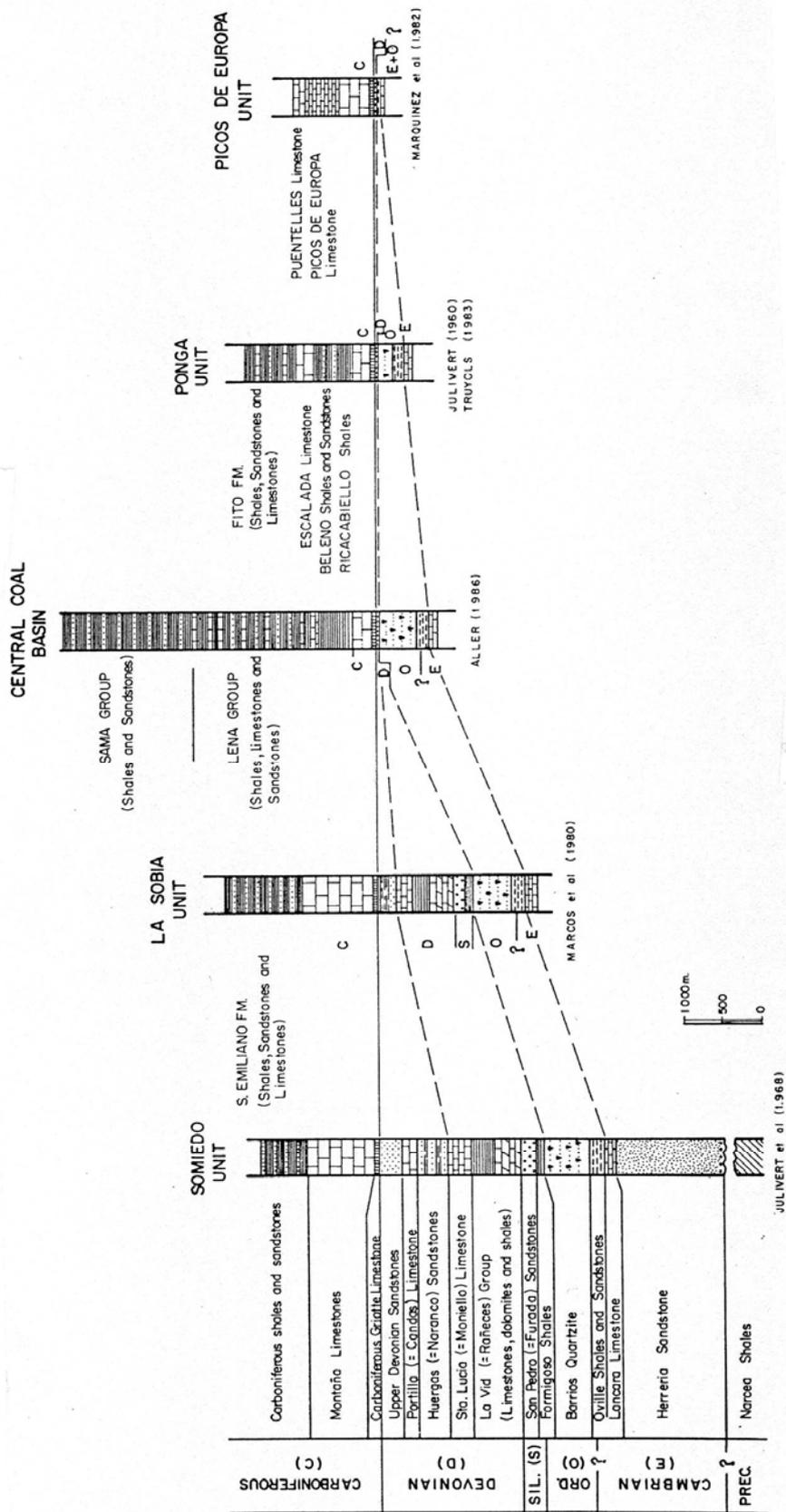


Fig. 3.4. Columnas estratigráficas esquematizadas de las principales unidades tectónicas de la Zona Cantábrica (Pérez Estaún et al., 1988).

La génesis del miembro inferior se atribuye a un depósito en condiciones supra a submareales en un medio salino (Zamarreño, 1972) o a un depósito sobre una rampa homoclinal de pendiente extremadamente baja hacia el oeste (Aramburu, 1989). El miembro superior se habría depositado en un ambiente algo más profundo, nerítico somero a batial (Zamarreño, 1972). La edad del miembro inferior de la Formación Láncara se ha establecido en base a arqueociatos como Leniense, Cámbrico Inferior alto. La base del miembro superior es diacrónica, siendo en general Cámbrico Medio de base a techo (Sdzuy, 1961; Debrenne y Zamarreño, 1970; Perejón, 1984).

Sobre la Formación Láncara se disponen en concordancia las areniscas glauconíticas y las pizarras verdes de la Formación Oville (Comte, 1937). Esta formación está presente en toda la ZC menos en su sector suroriental (unidades del Valsurvio y Pisuerga-Carrión). El espesor de la formación varía ampliamente entre los 100 y los 400 metros aumentando, en líneas generales, desde el oriente hasta el occidente. Paralelamente, la edad de estos materiales en el este de Asturias es Cámbrico Medio, mientras que en el área entre Belmonte y Tineo va desde el Cámbrico Medio al Superior, incluso al Tremadoc (Sdzuy, 1961, Baldwin, 1978; Fombella, 1978). Estos materiales fueron depositados en una plataforma somera, encontrándose en la parte superior sedimentos de ambientes intermareales y deltaicos (Truyols et al., 1990).

3.2.1.b. Ordovícico.

El Ordovícico de la ZC es concordante con el Cámbrico y se limita generalmente al Tremadoc-Arenig, con excepción de unas áreas donde la sucesión ordovícica alcanza niveles superiores al Arenig. Estas áreas son: los cabos Peñas y Vidrias (situados al NO del Antiforme del Narcea), la escama de Laviana, que forma el borde oriental de la Cuenca Carbonífera Central, y el sector suroccidental de la ZC.

La sucesión ordovícica comienza con la Formación Barrios (Comte, 1937), cuyo espesor varía desde menos de 100 metros hasta más de 1000 metros. Está constituida principalmente por cuarzoarenitas blancas con intercalaciones de lutitas y abundantes rocas volcánicas. Dentro de la Formación Barrios se han diferenciado tres miembros en base a discontinuidades a nivel regional (Aramburu, 1989):

- Miembro La Matosa, el cual está constituido por cuarzoarenitas blancas y abundantes intercalaciones volcánicas. Este miembro se identifica a lo largo de toda la ZC, pasando lateralmente a la parte alta de la Formación Oville en la zona más occidental,

- Miembro Lingüeria, el cual está constituido por conglomerados, areniscas y lutitas. Únicamente aparece en la parte oriental de la ZC, desapareciendo progresivamente hacia el oeste de la misma. En su base se ha reconocido una disconformidad que ha sido comparada en edad y origen con la discordancia "sárdica" de otras regiones (Aramburu y García Ramos, 1988),

- Miembro Tanes, el cual está constituido por litologías similares a las del Miembro La Matosa. Hacia la parte superior presenta un tolnstein de caolinita de gran extensión lateral denominado Capa Pedroso. Está separado del miembro Lingüeria por una discontinuidad menor en el sector oriental de la ZC, y del miembro La Matosa o de la Formación Oville por la discontinuidad mayor anteriormente mencionada (Aramburu y García Ramos, 1988).

Esta formación ha sido datada en base a icnofósiles, principalmente del género cruziana. La base de la formación se localiza en el Cámbrico medio para la mayor parte de

la ZC (Vanguetaine y Aramburu, 1988). Sin embargo hacia el occidente, en la región de Pliegues y mantos, la base pasa a tener una edad Tremadoc Superior. Para los miembros Lingüeria y Tanes se asume una edad Arenig. Sobre el techo de la formación existe, en la mayor parte de la ZC, una laguna estratigráfica hasta el Silúrico.

En los cabos Peñas y Vidrias, sobre la Formación Barrios se dispone una sucesión predominantemente lutítica, con un espesor de unos 350 metros, denominada Pizarras de Luarca (Barrois, 1882). Esta formación consiste en una secuencia de pizarras negras ricas en piritita y muy homogéneas, que presenta intercalaciones limolíticas hacia la base y el techo y, localmente, sills de rocas volcánicas hacia la base. Las Pizarras de Luarca han sido datadas como Llanvirn-Llandeilo (Gutiérrez Marco, 1986; Aramburu, 1989). En el área próxima al Antiforme del Narcea, en la región de Pliegues y Mantos, se encuentran unas pizarras negras con capas de hierro oolítico entre las formaciones Barrios y Formigoso (Silúrico) que pueden ser atribuidas a la Formación Luarca (Aramburu, 1989). En las áreas de los cabos Peñas y Vidrias además aflora la Formación Castro (Radig, 1962), en contacto gradual sobre las Pizarras de Luarca. Se trata de un complejo vulcano-detrítico constituido por un tramo inferior, de unos 400 metros de potencia, de rocas volcanoclásticas alternantes con areniscas, lutitas y pizarras; está seguido por 75-100 metros de basaltos; y por último, 30 metros de calizas y tobas denominadas como miembro Viodo (Aramburu, 1989). La edad más probable es Llandeilo para la base de la formación (Gutiérrez Marco, 1986) y Silúrico Inferior (Llandovery) para el miembro Viodo.

En la escama de Laviana, por encima de la Formación Barrios, se sitúa la Formación Pizarras del Sueve (Julivert et al., 1968). Está constituida por pizarras oscuras de unos 200 a 300 metros de espesor y edad Llanvirn-Llandeilo, que son equiparables a las Pizarras de Luarca. Sobre estas pizarras se encuentra directamente el Carbonífero Inferior, lo que indica la existencia de una importante laguna estratigráfica.

A lo largo de la mayor parte de la Región de Pliegues y Mantos Oriental, entre la Formación Barrios y la Formación Formigoso del Silúrico, aflora la Formación Getino (Aramburu, 1989). Esta formación está constituida por una alternancia de areniscas, limolitas y lutitas, frecuentemente glauconíticas, ferruginosas y bioturbadas, en ocasiones con carbonatos (dolomías y sideritas) hacia el techo de la formación. El paso desde la Formación Barrios es gradual o, en ocasiones, erosivo, mientras que el contacto con la Formación Formigoso del Silúrico es neto. Su espesor es de unos pocos metros, tratándose de una serie condensada depositada en un ambiente marino somero. Tanto por el paso gradual desde la Formación Barrios, como por la existencia en el techo de fósiles de edad Silúrica se asume que esta formación puede abarcar desde el Arenig hasta el Llandovery (Aramburu et al., 1992), por lo que no existiría una laguna estratigráfica completa del Ordovícico Medio y Superior, aunque sí numerosas lagunas de menor extensión temporal, variables de una sección a otra.

3.2.1.c. Silúrico.

Dentro de la ZC, la base del Silúrico se observa sólo en unos pocos afloramientos aislados de la Región de Pliegues y Mantos. Está representada por la parte superior de la Formación Castro (Miembro Viodo), en las áreas de los cabos Peñas y Vidrias, y por la parte superior de la Formación Getino en el sector suroccidental. El resto de la sucesión silúrica en la Región de Pliegues y Mantos está constituida por las formaciones siliciclásticas de Formigoso (Comte, 1937) y Furada (Comte, 1937; Barrois, 1882; Suárez

de Centi, 1988), y sus equivalentes en la Región del Pisuerga-Carrión, denominadas formaciones Robledo y Arroyacas (Veen, 1966; Ambrose, 1974).

La Formación Formigoso se sitúa concordante sobre los materiales anteriormente descritos de la base del Silúrico o sobre las formaciones ordovícicas por medio de una paraconformidad o disconformidad. Está constituida por una secuencia de entre 50 y 200 metros de pizarras negras o grises en la base, que hacia el techo alternan con limolitas arcillosas y capas muy delgadas de cuarzoarenitas grises, que aumentan en espesor en el tercio superior. La edad de la base de la formación oscila entre Llandovery Superior y Wenlock Inferior (Truyols et al., 1990).

La Formación Furada está constituida principalmente por areniscas rojizas con ooides ferruginosos y frecuentes aportes volcánicos en el muro, seguidos de una alternancia de pizarras y areniscas, que hacia el techo son cuarcíticas. El espesor de la formación disminuye desde las partes externas del Arco Astur hacia las internas, estando los valores más comunes comprendidos entre 100 y 200 metros. La edad de la formación se sitúa entre el Wenlock inferior y el Gedinense Inferior, estando el límite Silúrico-Devónico localizado entre 20 y 50 metros por debajo del techo de la formación. (Comte, 1959; Rodríguez, 1979).

Los sedimentos de la sucesión siliciclástica silúrica en la Región de Pliegues y Mantos fueron acumulados en un mar somero epicontinental sometido a la acción de frecuentes tempestades (Suárez de Centi, 1988). Las condiciones de deposición de la Formación Formigoso varían de plataforma externa a plataforma interna en la parte superior. El depósito de la Formación Furada tuvo lugar en condiciones más someras, de litoral a plataforma interna. El origen del hierro que forman los ooides podría estar en la alteración de material volcánico en condiciones subaéreas (García Ramos et al., 1987).

3.2.1.d. Devónico.

Los materiales devónicos se depositaron en un contexto regresivo generalizado (Truyols et al., 1990), en ambientes que oscilan entre perimareal y sublitoral de poca profundidad, con frecuentes formaciones de tipo arrecifal (Julivert, 1983). En el dominio Palentino la mayor parte de la serie devónica está constituida por calizas nodulosas y margas. El Devónico del dominio Astur se extiende por toda la Región de Pliegues y Mantos conservando, las mismas formaciones, pero el carácter aislado de los primeros estudios dio lugar a dos nomenclaturas independientes, una definida en el Valle del Bernesga por Comte (1959) y otra definida en la vertiente norte de la cordillera por Barrois (1882) (Fig. 3.5).

Sobre la Formación Furada se encuentra una sucesión predominantemente carbonatada de unos 400 a 600 metros de espesor. En la zona norte del Arco Astur esta unidad se denomina Complejo de Rañeces (Barrois, 1882), y comprende cuatro unidades litoestratigráficas diferentes: el Miembro Nieva (Barrois, 1882) constituido por calizas, dolomías y pizarras; el Miembro Bañuges (Zamarreño, 1976), constituido por dolomías; el Miembro Ferroñes (Barrois, 1882) constituido por calizas argillíticas con crinoideos y pizarras; y el Miembro Arnao (Barrois, 1882) o Aguión (Radig, 1962), constituido por calizas rojas encriníticas. En la vertiente sur, esta unidad recibe el nombre de Grupo la Vid (Comte, 1936), y se encuentra igualmente dividida en cuatro formaciones diferentes (Vera de la Puente, 1988): Dolomías de Felmin, con dolomías, margas y en ocasiones areniscas; Calizas de la Pedrosa, constituida por calizas, margas y lutitas; Pizarras de Valporquero,

constituida por lutitas con escasas intercalaciones de calizas y margas; y Calizas de Coladilla, formada por margas fosilíferas con delgadas intercalaciones calcáreas rojizas. El espesor de esta formación es de unos 285 metros, y el contacto con las formaciones a muro (San Pedro) y a techo (Santa Lucía) es gradual. Su edad es Gediense-Emsiense (Truyols et al., 1990).

DEVONICO	Superior	Fameniense	Piñeres		Ermita
		Frasniense			Fueyo
	Medio	Givetiense	Candás		Portilla
		Eifeliense	Naranco		Huergas
	Inferior	Emsiense	Moniello		Santa Lucía
			Rañeces	Aguión	La Vid
		Arnao			
		Ferrones			
	Lochkoviense	Nieva			
	Superior	Pridoli	Furada		San Pedro
Ludlow					

Fig. 3.5. Correlación estratigráfica entre las series del Devónico de las vertientes norte y sur de la Cordillera Cantábrica. Según Truyols et al., 1990.

La sucesión devónica continua con la Formación Moniello, definida por Barrois (1882) en la vertiente norte de la cordillera, que más tarde sería definida por Comte (1936) en la vertiente sur como Formación Santa Lucía. Está constituida por unos 250 metros de calizas grises muy fosilíferas. Se han separado tres miembros (Coo et al., 1971; Méndez Bedia, 1976; Arbizu et al., 1979) de los cuales sólo es propiamente arrecifal el intermedio, correspondiendo los otros dos restantes a medios sublitorales con abundante fauna bentónica. La mayor parte de las formaciones Moniello y Santa Lucía corresponden al Eifeliense Inferior, salvo los tramos basales que son de edad Emsiense Superior (García Alcalde et al., 1979; Truyols et al., 1990).

Sobre la Formación Muniello se sitúa la Formación Areniscas del Naranco (Adaro y Junquera, 1916), constituida por 400 metros de areniscas ferruginosas que alternan con pizarras y algunos bancos de calizas en la mitad inferior. Hacia el sur de la ZC esta formación se hace más pizarrosa, siendo definida en la serie del Bernesga como Formación

Huergas por Comte (1936), quien posteriormente estableció la equivalencia entre ambas facies. La Formación Huergas está constituida por pizarras negras con lentejones calcáreos e intercalaciones de areniscas. Estas formaciones sugieren dos modelos distintos de sedimentación dentro de la plataforma, con diferente desarrollo en las dos vertientes (García Ramos, 1977). El modelo inicial se corresponde con la llegada masiva de material siliciclástico seguido de una transgresión importante con profundización de la plataforma hacia la vertiente leonesa y disminución de aportes terrígenos. La edad de estas formaciones es Eifeliense-Givetiense (Truyols et al., 1990).

La sucesión continúa con el retorno a depósitos de tipo arrecifal representados por la Formación Candás (Barrois, 1882) en la vertiente norte, constituida por 200 metros de calizas margosas y pizarras con tramos en la parte media de carácter arrecifal, y la Formación Portilla (Comte, 1936), en la vertiente sur, constituida básicamente por calizas arrecifales, con calizas margosas y encriníticas. La edad de estas formaciones es Givetiense (Truyols et al., 1990).

La última unidad devónica en el sector norte del Arco Astur es la Formación Piñeres (Radig, 1962), que se dispone sobre la Formación Candás. Esta unidad está formada por 400 metros de areniscas ferruginosas, calizas arenosas y margas en la parte inferior, y por areniscas ferruginosas con intercalaciones de lutitas y pizarras en la parte superior. Estos materiales fueron depositados en un ambiente litoral a supralitoral. La base de esta formación fue datada como perteneciente al Frasnense (García López, 1986), mientras que la parte superior podría llegar al Fameniense.

En el sector sur del Arco Astur, sobre la Formación Portilla se sitúan las Areniscas del Devónico Superior, definidas por Comte (1936, 1959) quien las agrupó en tres formaciones diferentes:

- Formación Nocedo, constituida por areniscas y cuarcitas, con transición lateral a calizas arenosas y margas. Su espesor es variable, y los afloramientos están restringidos a las partes más internas de la Unidad de Somiedo-Correcilla. El contacto con la Formación Portilla es neto, lo que indica un cambio en las condiciones de sedimentación de arrecifal a sublitoral. Su edad es Givetiense Superior-Frasniense Superior (Rodríguez Fernández et al., 1985).

- Formación Fueyo, constituida por 130 metros de pizarras negras nodulosas, con algunos niveles delgados de areniscas y conglomerados polimícticos. Esta formación aflora en un área aún más restringida que la formación anterior. Su edad es Frasnense Terminal-Fameniense Inferior (Rodríguez Fernández et al., 1985).

- Formación Ermita, constituida por areniscas, cuarcitas y conglomerados polimícticos, con intercalaciones lutíticas y limolíticas. La Formación Ermita tiene una distribución espacial más extensa y se dispone disconforme sobre materiales cada vez más antiguos. El conjunto se ordena en una secuencia regresiva que representa episodios costeros de alta energía. Se ha datado como Fameniense Superior-Tournaisense Inferior (García Alcalde y Menéndez Álvarez, 1988).

3.2.1.e. Carbonífero.

La sucesión carbonífera de la ZC se caracteriza por la presencia de potentes secuencias de sedimentos carbonatados y detríticos, con notables variaciones espaciales y temporales de potencia y facies. Esta sucesión se puede dividir en tres etapas diferentes de sedimentación (Sánchez de Posada et al., 1991):

- *Carbonífero Inferior (Tournaisiense-Kinderscoutiense).*

La base de la sucesión carbonífera está constituida por una serie condensada de calizas grises bioclásticas de 5 a 10 metros de espesor denominada Formación Baleas (Wagner et al., 1971). Esta formación no está presente en muchas áreas de la ZC, en las cuales la sucesión carbonífera comienza con la Formación Vegamián o la Formación Alba. La Formación Vegamián (Comte, 1959) aflora en el sector oriental y suroriental de la ZC y es un equivalente lateral de la Formación Baleas. Está constituida por una sucesión de pizarras grises oscuras con niveles de chert y nódulos de fosfato y manganeso. Localmente tiene niveles areniscosos y carbonatados en la zona de tránsito lateral a la Formación Baleas.

La Formación Alba (Ginkel, 1965) está constituida por una secuencia condensada de calizas rojas tableadas nodulosas que se extiende a toda la ZC con espesores variables, generalmente inferiores a 30 metros. Su contacto de base es normalmente neto con las formaciones Ermita, Baleas y Vegamián. A techo, el tránsito a la Formación Barcaliente es gradual, formado por una alternancia de calizas grises y rojas con pizarras.

Excepto en la Unidad de Somiedo-Correcilla, a la Formación Alba le sigue una sucesión de unos 200 a 300 metros de espesor de calizas micríticas laminadas, con niveles de brechas denominada Formación Barcaliente, que constituye la parte inferior de la Caliza de Montaña, la cual fue subdividida (Wagner et al., 1971) en dos formaciones, Barcaliente y Valdeteja.

En la Unidad de Somiedo-Correcilla, la secuencia del Carbonífero Inferior es diferente. Sobre la Formación Alba se encuentran 8 metros de pizarras verdes a rojas pertenecientes a las Capas de Olaja, seguidas por la sucesión predominantemente terrígena de pizarras, calizas, areniscas y conglomerados con intervalos turbidíticos de la Formación Cuevas.

- *Carbonífero Medio (Kundercotiense-Westfaliense D).*

En la Región de Pliegues y Mantos, el Carbonífero medio comienza con la Formación Valdeteja, que es la parte superior de la Caliza de Montaña. Está constituida por una secuencia de calizas masivas bioclásticas, grises o ligeramente coloreadas. El espesor de la formación es variable, e incluso puede estar ausente. El techo es diacrónico, aunque normalmente no supera el Bashkiriense. Por encima se encuentra la Formación San Emiliano, que está constituida por una alternancia de areniscas, pizarras, lutitas y calizas con niveles de carbón, sobre todo en la zona superior, algunos de los cuales son explotables. El espesor medio es de 1800 metros. Esta formación evoluciona hacia el sur y este de la cordillera a una sucesión turbidítica. Las condiciones de sedimentación habrían evolucionado desde un medio de cuenca profunda-talud a un medio marino somero y finalmente deltaico (Fernández, 1990). La edad de esta formación es Bashkiriense-Moscoviense Inferior (Sánchez de Posada et al., 1991).

En la Cuenca Carbonífera Central, el Carbonífero medio está formado por una potente secuencia de materiales de edad Baskiriense-Moscoviense (Namuriense B-Westfaliense D) con espesores máximos en torno a los 600 m. Está dividida en dos unidades litoestratigráficas denominadas Grupo Lena y Grupo Sama (Aller, 1986). El Grupo Lena está constituido por una sucesión de lutitas con niveles areniscosos y frecuentes intercalaciones calcáreas. Hacia la parte alta presenta delgadas capas de carbón. La transición al Grupo Sama viene marcada por la desaparición progresiva de los niveles

carbonatados y el incremento en los niveles de areniscas y de carbón. Esta sucesión muestra una transición de condiciones marinas progresivamente más profundas de la parte basal del Grupo Lena, a condiciones de plataforma más o menos somera a partir de la aparición de los niveles carbonatados. La transición al Grupo Sama muestra un incremento en aportes terrígenos evolucionando a una plataforma deltaica y finalmente a ambientes de marisma y pantanos (Salvador, 1978; Barba y Sánchez de la Torre, 1985).

- *Carbonífero Superior (Estefaniense).*

Durante el Carbonífero superior tiene lugar la erosión de la cadena, que ya está prácticamente formada, y la sedimentación se produce en forma de molasas (conglomerados, areniscas, pizarras y capas de carbón). Durante el Estefaniense A aún hay sedimentación en ambientes marinos en el interior del arco, mientras que en el Estefaniense B-C la sedimentación es de carácter fluvial.

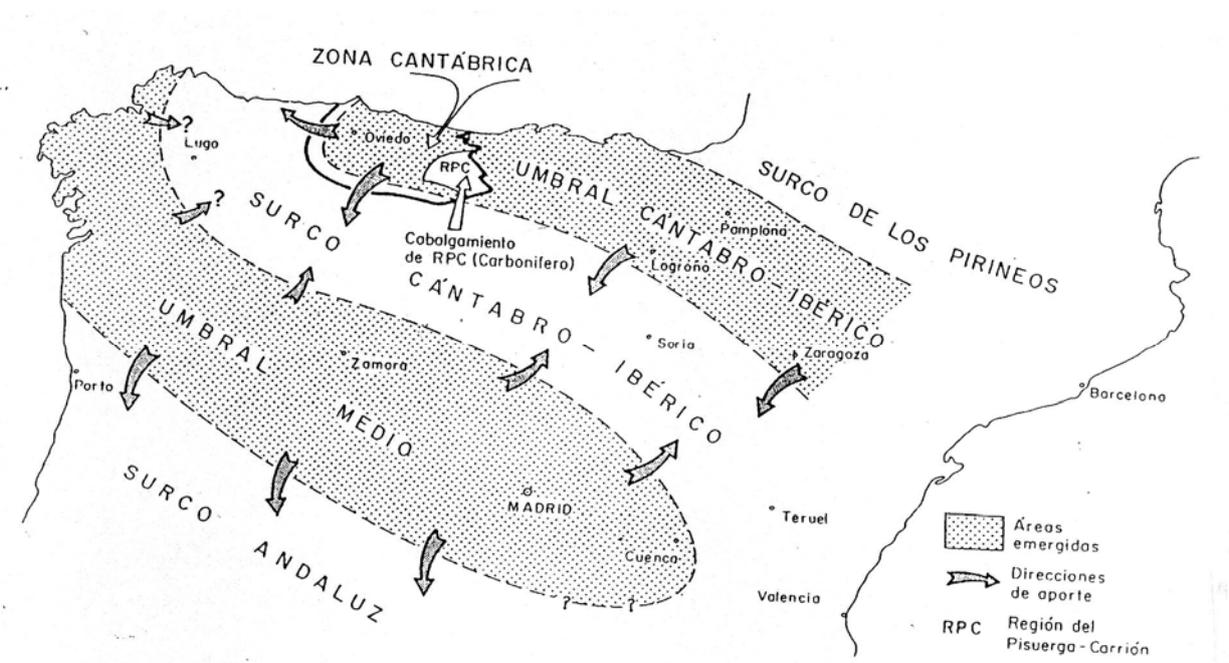


Fig. 3.6. Paleogeografía del N de la Península Ibérica durante el Arenig. La posición de las líneas de costa son sólo aproximadas, al desconocerse, o ser dudosos los ambientes sedimentarios de varias de las formaciones implicadas. Según Aramburu et al., 1992.

3.2.2. Evolución de la cuenca de sedimentación en la Zona Cantábrica.

Durante el Paleozoico Inferior, desde el Cámbrico hasta el Silúrico, la ZC se encontraba situada en el margen oriental de una cuenca sedimentaria tipo "graben", limitada por fallas normales, denominada "Surco Cantábrio-Ibérico" (Lotze, 1961; Nutsch, 1974) (Fig. 3.6). Esta cuenca comprendía, así mismo, la ZAOL, incluyendo los sistemas montañosos de la Sierra de la Demanda y Cadenas Celtibéricas, y, probablemente, el

margen oriental de la ZCI. El Surco Cántabro-Ibérico formó parte de una extensa red de cuencas graben situadas en la periferia del paleocontinente de Gondwana y que debieron de formarse por los procesos distensivos que dieron lugar a la apertura del océano Iapetus o Protoatlántico.

La cuenca quedaba limitada al este por el “Umbral Cántabro-Ibérico” (Fig. 3.7) área emergida que constituyó la principal fuente de sedimentos. Al oeste, en el área de Galicia, se situaba el “Umbral Medio”, que debió contribuir a la sedimentación sólo ocasionalmente. El Surco Cántabro-Ibérico permaneció como tal desde el final del Precámbrico hasta el inicio de la Orogénesis Herciniana, posiblemente ya en el Devónico terminal, cuando fue sustituido por una cuenca de antepaís (Aramburu et al., 1992).

La sedimentación dentro de la cuenca estuvo condicionada por varios factores, la subsidencia, el aporte de sedimentos y el eustatismo. Durante el Paleozoico Inferior, en los márgenes de la cuenca se depositaron sedimentos continentales, fundamentalmente arenosos y a veces conglomeráticos, con espesores relativamente pequeños, mientras que hacia el centro de la cuenca, donde la subsidencia fue en general mayor, fueron acumulados sedimentos más finos en el fondo de un mar somero epicontinental dominado por tempestades (Aramburu et al., 1992). A grandes rasgos, el relleno de la cuenca se produjo por sedimentos siliciclásticos gruesos, de granulometría decreciente, y composición cada vez más madura, desde feldespáticos en el Cámbrico hasta cuarzosos en el Ordovícico y Silúrico. Sólo ocasionalmente, detenciones importantes en la sedimentación permitieron el acúmulo de sedimentos carbonatados, como en el caso de la Formación Láncara, y siliciclásticos más finos.

Los movimientos tectónicos dentro de la cuenca provocaron el levantamiento en diversas épocas del Umbral Centro de Asturias-N de León (Fig. 3.7), dando lugar al depósito de series más delgadas, a menudo condensadas (Caliza Griotte de la Formación Láncara en el Cámbrico Medio; Capas de Getino entre Arenig y Llandovery), sobre el mismo, y series “expandidas” (Formación Oville y Serie de los Cabos, formaciones Luarca y Sueve) en las subcuencas adyacentes (Aramburu et al., 1992). Los movimientos tectónicos fueron acompañados, en ocasiones, por un vulcanismo eminentemente básico.

Durante el Silúrico tiene lugar una transgresión generalizada en buena parte de Europa (Truyols y Julivert, 1983) que en la ZC da lugar a la sedimentación de la Formación Formigoso, a la que sigue la Formación Furada. El hecho de que esta última formación tenga una disposición en arco no paralelo a los límites entre zonas estructurales, unido a un aumento en el espesor de los sedimentos así como disminución en el tamaño de grano hacia el Antiforme del Narcea, sugiere la presencia de un área emergida en el núcleo del Arco Astur (Aramburu et al., 1992). Tanto el hierro como los fosfatos de esta formación proceden, en gran parte, de la meteorización subaérea de rocas volcánicas básicas (García-Ramos, et al., 1987), lo que indica periodos de estabilidad prolongados con baja tasa de erosión-sedimentación.

El mayor desarrollo de unidades carbonatadas durante el Devónico sugiere la escasa capacidad del área fuente, ya prácticamente peneplanizada, para enviar sedimentos a la cuenca (Aramburu et al., 1992). A finales del Devónico, en torno al límite Frasnense-Fameniense, tiene lugar un descenso del nivel del mar en todo el mundo, que en la ZC está representado por la aparición de las Areniscas del Devónico Superior. Así mismo, la colisión de los paleocontinentes de Gondwana y Euroamérica a fines del Devónico, como consecuencia del cierre del Océano Reico, marca el inicio de la Orogenia Varisca.

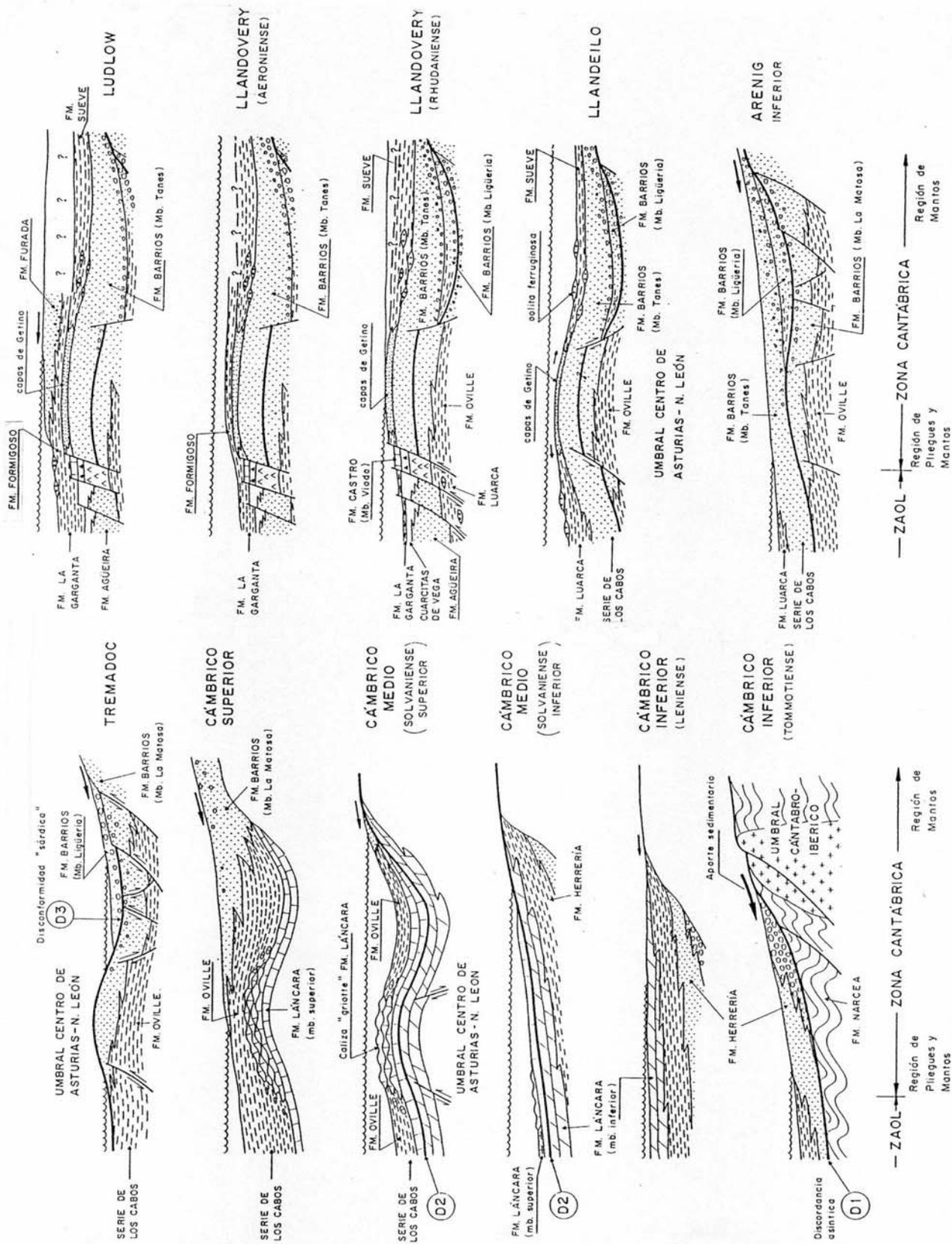


Fig. 3.7. Evolución paleogeográfica de la Zona Cantábrica durante el Paleozoico Inferior. Espesores no a escala. Según Aramburu et al., 1992.

Finalmente, durante el Carbonífero la sedimentación en la ZC estuvo condicionada por los movimientos tectónicos responsables del levantamiento de la Cordillera Varisca. Los materiales carboníferos rellenaron depresiones topográficas formadas en el frente de los mantos de cabalgamiento. La dirección de los aportes cambió, pasando a ser del oeste, donde la cadena montañosa estaba siendo formada y erosionada, dando lugar, así mismo, a un aumento en la granulometría de los sedimentos y a una disminución en la madurez.

Dentro de la ZC se observa una migración de las facies carboníferas paralelamente a la migración de la deformación de oeste a este (Julivert, 1983). En líneas generales, se observa el paso de facies pre-tectónicas, representadas por series condensadas, a sintectónicas, constituidas por las facies culm y parálicas, y finalmente post-tectónicas, representadas por facies límnicas y fluviales que constituyen los sedimentos molásicos de la cordillera.

3.2.3 Estructura

La ZC presenta una geometría de tipo “thin-skinned”, en la que la deformación tuvo lugar bajo condiciones superficiales, sin metamorfismo y con desarrollo local de clivage (Pérez-Estaún et al., 1988). La estructura general de la ZC (Fig. 3.8) viene definida por la distribución geométrica de una serie de unidades constituidas básicamente por mantos de cabalgamiento con pliegues asociados. La migración de los cabalgamientos del interior al exterior del orógeno, combinada con la evolución arqueada del mismo en el Macizo Iberoarmórico, motivó que las secuencias de cabalgamientos convergiesen hacia el núcleo del Arco Astur, según un oroclinal centrípeto, en una disposición similar a la del iris de una cámara fotográfica (Pérez Estaún et al., 1988; Pérez Estaún y Bastida, 1990).

Las unidades tectónicas establecidas en la ZC (Fig. 3.8) están definidas, en general, por la presencia de un gran manto de despegue en su frente, y limitadas en su parte posterior por la superficie del manto de despegue de la siguiente unidad. A su vez cada una de estas unidades está constituida por unidades menores compuestas por sistemas imbricados de cabalgamientos que se agrupan en mantos (Manto del Esla, Manto de Somiedo, etc.) o en escamas (Escama de Valvueda, Escama de Gayo, etc.) en función de su mayor o menor entidad (Dennis et al., 1981). Los cabalgamientos mayores tienden a converger en un único nivel de despegue situado dentro de las calizas y dolomías de la Formación Láncara, aunque hacia el occidente los cabalgamientos afectan a rocas precámbricas.

Geométricamente pueden diferenciarse dos sistemas principales de cabalgamientos (Pérez Estaún y Bastida, 1990):

- un primer sistema constituido por los cabalgamientos más antiguos, desarrollados en secuencia “forward” debido a la migración de la deformación del interior al exterior del orógeno, es decir, del oeste al este de la ZC. En estos cabalgamientos, las superficies de cabalgamiento se disponen paralelas a la estratificación de los bloques cabalgante y cabalgado a lo largo de grandes extensiones (zonas de rellano o flat), mientras que las zonas de rampa, donde la superficie de despegue corta a la estratificación de los bloques cabalgado y cabalgante, son pequeñas.

- el otro sistema de cabalgamientos corta en ángulo a todas las superficies anteriores y han sido denominados cabalgamientos fuera de secuencia, algunos de los cuales fueron responsables de la geometría del Antiforme del Narcea.

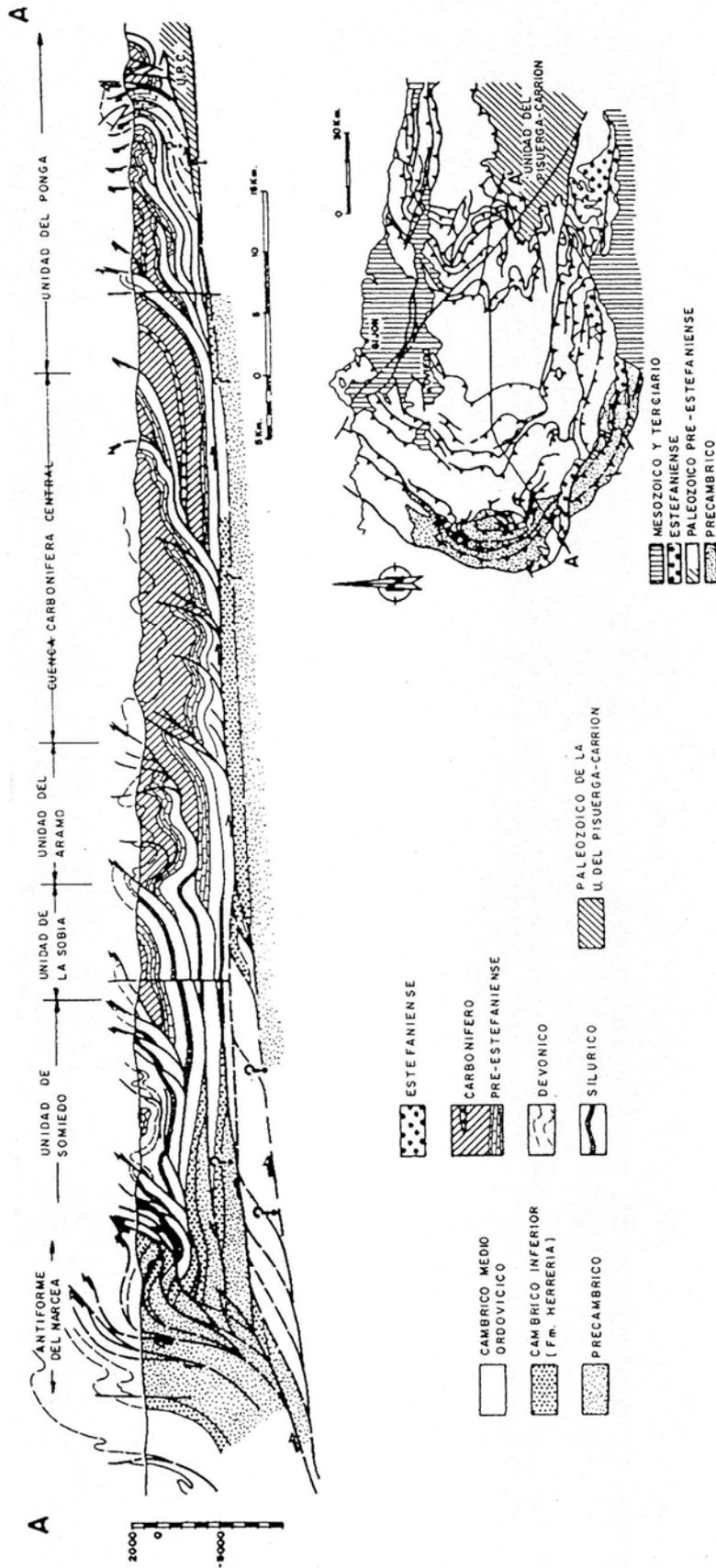


Fig. 3.8. Corte Geológico realizado a través de la parte central del Arco Astur (según Pérez Estaún et al., 1988).

En relación con la terminación lateral de los cabalgamientos, la presencia de rampas laterales, en las cuales el transporte tectónico es subparalelo o moderadamente discordante con la superficie de cabalgamiento, da lugar a cambios bruscos en la traza cartográfica de los cabalgamientos. En ocasiones, estas terminaciones laterales están formadas por fallas verticales o subverticales de desgarre (fallas laterales), que en muchos casos son difíciles de distinguir de las rampas laterales. Estas fracturas son contemporáneas al desarrollo de los cabalgamientos, pudiendo estar asociadas tanto a los cabalgamientos de primera generación como a los de segunda, y separan áreas de diferente geometría estructural (Pérez Estaún et al., 1988).

3.2.3.a. Pliegues.

Se distinguen dos sistemas de pliegues en la ZC, denominados pliegues radiales o transversos y pliegues longitudinales o arqueados, por su posición en relación con el Arco Astur (Julivert y Marcos, 1973). Los pliegues longitudinales son generalmente paralelos al trazado de los cabalgamientos, mientras que los pliegues radiales se disponen perpendiculares u oblicuos a ellos. Ambos sistemas de pliegues se deben a las irregularidades que el avance de los cabalgamientos produce en el techo de las láminas cabalgadas, irregularidades que son transmitidas pasivamente hacia arriba generando grandes estructuras antiformales y sinformales que afectan tanto a la estratificación como a cualquier estructura previa. Estos pliegues han sido denominados pliegues de revestimiento (Alonso, 1987).

Los pliegues longitudinales se relacionan generalmente con la presencia de rampas o fallas frontales y dorsales denominándose pliegues de revestimiento frontal (Alonso, 1987). Estos pliegues se encuentran ampliamente desarrollados en toda la ZC salvo en la Región de Picos de Europa, donde son muy escasos. Los pliegues radiales se interpretan en relación con estructuras laterales de los cabalgamientos, denominándose pliegues de revestimiento lateral (Alonso, 1987). Estos pliegues se desarrollaron principalmente en el núcleo del Arco Astur y, particularmente en la parte sur de la Unidad del Ponga. En la zona más externa del Arco Astur los pliegues radiales se desarrollaron más esporádicamente, estando ausentes en la Región de Picos de Europa.

Ambos sistemas de pliegues sufrieron un importante apretamiento después del emplazamiento de la unidad con la que están relacionados. El apretamiento de los pliegues radiales fue particularmente intenso en la vertiente sur de la ZC (Alonso, 1987) y en la Unidad del Ponga (Pérez Estaún et al., 1988; Álvarez Marrón y Pérez Estaún, 1988).

Existen otros pliegues, de dimensiones menores que los anteriores, que suelen estar cortados por las superficies de cabalgamiento. Estos pliegues se sitúan sobre rampas cabalgantes o por delante de ellas, con el eje del pliegue perpendicular a la dirección de avance de la lámina cabalgante, y son el efecto de la cizalla simple que se genera durante la translación de la lámina cabalgante (Ramsay et al., 1983). Estos pliegues fueron denominados por Alonso (1987) como pliegues de compensación frontal.

3.2.3.b. Otras fracturas.

Aparte de las fallas inherentes a la estructura de los cabalgamientos, dentro de la ZC puede observarse otro tipo de fallas, generalmente subverticales y en ocasiones de gran continuidad lateral, que afectan a varias unidades. En la parte sur de la ZC, estas fallas tienen una dirección E-O, como es el caso de las fallas de León y de Sabero-Gordón, y una

historia evolutiva más o menos compleja llegando a afectar a los materiales estefanienses (Pérez Estaún y Bastida, 1990). Inicialmente actuaron como fallas de desgarre y posteriormente, durante los sucesivos emplazamientos de los diferentes mantos, sufrieron una reactivación comportándose como fallas inversas. En la parte norte de la ZC se localizan también varias fallas de dirección E-O, que han sido interpretadas como reactivaciones alpinas de superficies de cabalgamiento previas (Tosal, 1968).

Además pueden observarse otros sistemas de fallas de orientaciones diferentes, como es el caso de fallas NE-SO (la falla del Porma); o fallas NO-SE (la falla de Ventanielles), las cuales están en relación con deformaciones tardi-variscas y serán tratadas en otro apartado.

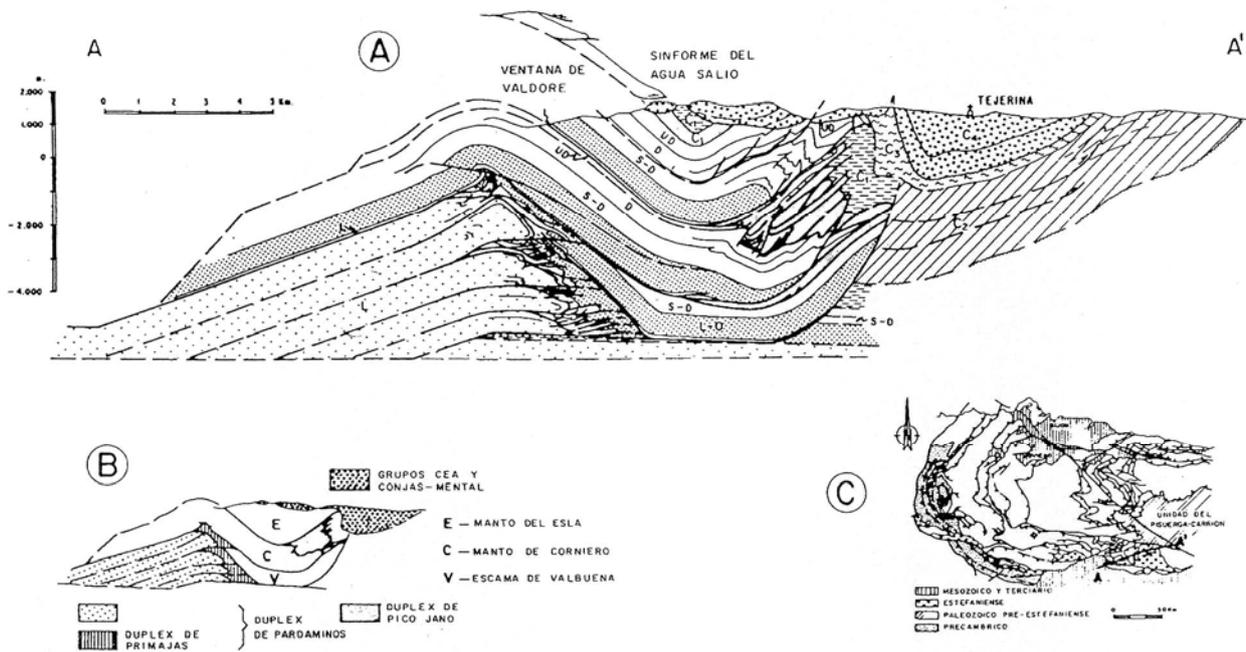


Fig. 3.9. A) Corte esquemático realizado a través de la Región del Esla. L, Cámbrico; L-O, Cámbrico-Ordovícico; S-D, Silúrico-Devónico; D, Devónico; UD, Devónico Superior; CI, Carbonífero Inferior + Namuriense; C2, C3 y C4, Carbonífero Superior. B) Unidades estructurales distinguidas en el corte A. C) Localización del corte geológico. Según Alonso, 1987.

3.2.3.c. La geometría de los mantos.

La geometría de los mantos que forman las distintas unidades tectónicas muestra importantes diferencias a lo largo de la ZC. Hacia el sur, en la Región del Manto del Esla se desarrollaron tres unidades cabalgantes superpuestas y tres duplexes que dieron lugar a un desplazamiento horizontal acumulado de 90 Km, así como una triplicación del espesor original de parte de la sucesión stratigráfica (Alonso, 1987). El desarrollo de cabalgamientos fuera de secuencia complicó la geometría de los duplexes y originaron un apilamiento antiformal en la parte posterior de la estructura (Fig. 3.9).

Por el contrario, las unidades de Somiedo-Correcilla, la Sobia-Bodón y el Aramo, en la Región de Pliegues y Mantos, muestran en general una estructura menos compleja

que la del manto del Esla, sin repeticiones estratigráficas tan importantes. La posición de los pliegues mayores en estas unidades está controlada por la posición de las rampas, mientras que el tamaño y geometría de estos pliegues dependen de la distancia entre rampas.

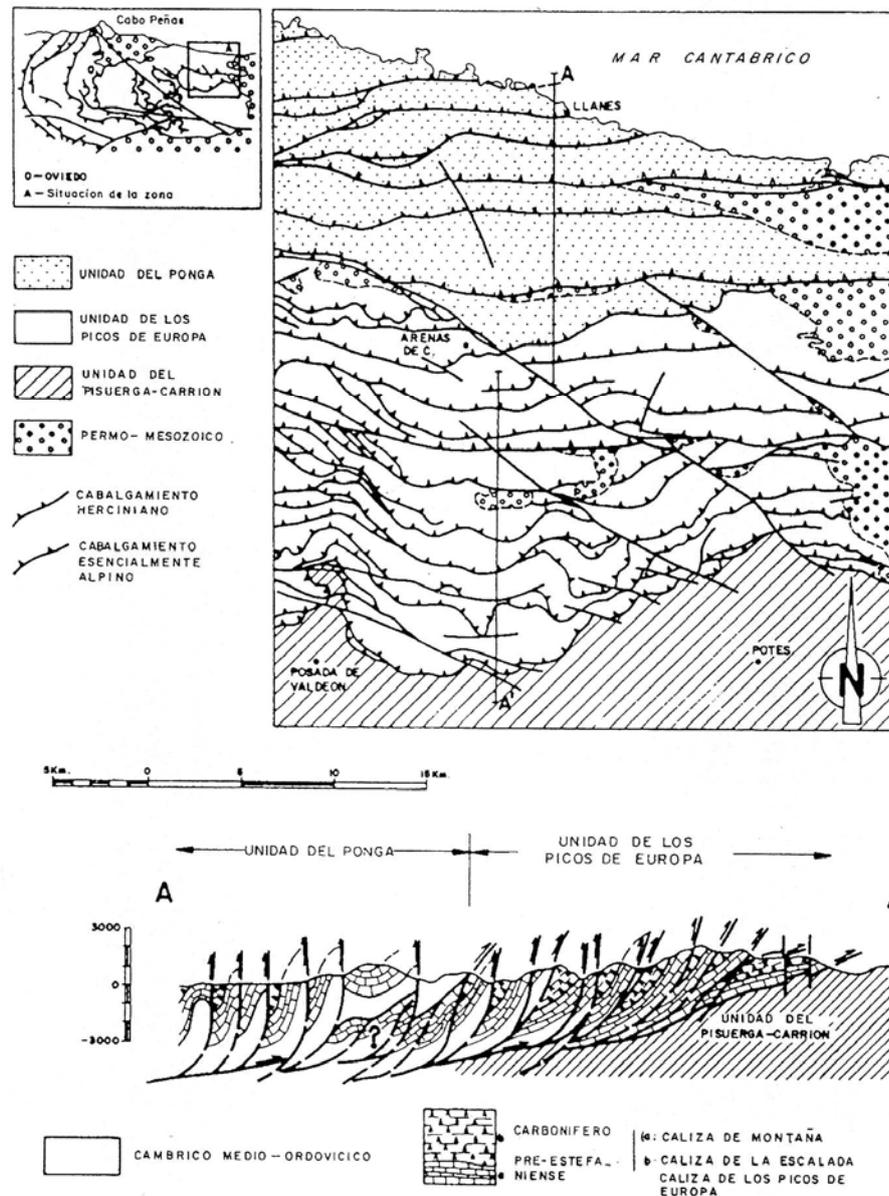


Fig. 3.10. Mapa geológico esquemático y corte de la Unidad de los Picos de Europa y de la parte NE de la Unidad del Ponga. Según Marquínez, 1990.

En las unidades situadas más al este, Ponga y Picos de Europa, la deformación fue mucho más somera que en las otras unidades (Fig. 3.10). La unidad del Ponga consiste en un gran número de escamas individuales, muchas de las cuales han acumulado desplazamientos significativos, siendo el desplazamiento total acumulado en la unidad de unos 62 Km (Álvarez-Marrón y Pérez Estaún, 1988). En esta unidad los pliegues transversales están bien desarrollados, apareciendo asociados a estructuras laterales y

habiendo sido significativamente amplificados. Los ejemplos más destacables de estructuras laterales se encuentran en los antiformes del Río Monasterio y del Río Color, que constituyen rampas del sistema de cabalgamientos vergente al E, los cuales han sido reactivados por cabalgamientos tardíos vergentes al sur. La Unidad de Picos de Europa está constituida por una sucesión estratigráfica compuesta casi completamente de calizas monótonas y masivas lo que originó un sistema de cabalgamientos imbricados en el que los cabalgamientos individuales presentan una geometría de fallas lítricas. El número de escamas implicadas es también alto, pero el acortamiento es menor, habiéndose calculado en unos 35 Km (Marquínez, 1990).

La Unidad de la Cuenca Carbonífera Central está formada por un conjunto de láminas cabalgantes que contienen una secuencia carbonífera sinorogénica de unos 5 Km de espesor. La estructura general de esta unidad está formada por secuencias de interferencias de pliegues que dan lugar al desarrollo de domos y cubetas (Julivert y Marcos, 1973; Aller, 1986). La ausencia de cabalgamientos importantes dentro de la unidad hace difícil establecer las relaciones entre cabalgamientos y pliegues. A menudo, los pliegues de la parte oriental de la unidad representan la continuación de los ya presentes en la Unidad del Ponga. En algunos casos, los pliegues son el resultado de la ampliación y apretamiento sufridos por pliegues transversales relacionados con unidades inferiores. En otros casos, los pliegues pueden deberse a la existencia de cabalgamientos ciegos.

La Unidad del Pisuerga-Carrión es la parte más externa de la Zona Cantábrica, constituyendo su cuenca de antepaís. Al igual que la cuenca Carbonífera Central, tiene una gruesa secuencia de sedimentos sinorogénicos, que se acumularon durante el periodo de emplazamiento de todos los mantos cantábricos. La presencia de varias discordancias sintectónicas (Alonso y Rodríguez Fernández, 1985) sugiere la existencia de una actividad tectónica casi continua durante todo el Westfaliense y que se extiende a parte del Estefaniense. Esta unidad presenta unidades alóctonas, consideradas de origen gravitacional, cuya estratigrafía y estructura sugieren que derivaron de zonas más internas del orógeno situadas más al sur (Marquínez y Marcos, 1984).

3.2.4. Evolución estructural de la Zona Cantábrica.

De forma general, el desarrollo de los cabalgamientos migró desde la parte interna del orógeno hacia las zonas externas, en una secuencia de tipo forward. La realización de un corte palinspástico de la secuencia sinorogénica según una dirección E-O (Marcos y Pulgar, 1982) muestra la presencia de varias cuñas clásticas sinorogénicas relacionadas con la formación de sucesivas unidades progresivamente más jóvenes hacia el este. Según esto, las primeras unidades en emplazarse fueron las situadas más al oeste (Unidades de Somiedo-Correcilla, de Sobia-Bodón y del Aramo), seguidas de la Unidad de la Cuenca Carbonífera Central (CCC) (Fig. 3.11). El estudio de los sedimentos olistostrómicos da una edad para el comienzo del emplazamiento de los mantos correspondiente al Westfaliense B (Arboleja, 1981). La existencia de la CCC implica el desarrollo de una importante cuenca de antepaís, la cual se formó como consecuencia al engrosamiento cortical asociado al apilamiento de las unidades cabalgantes.

La Unidad del Ponga se emplazó según una dirección oblicua a la de la CCC. Esto es más evidente en la parte sur de la unidad, donde las fallas de León y de Sabero-Gordón pudieron haber actuado como fallas laterales limitando el complejo de la Unidad del Ponga.

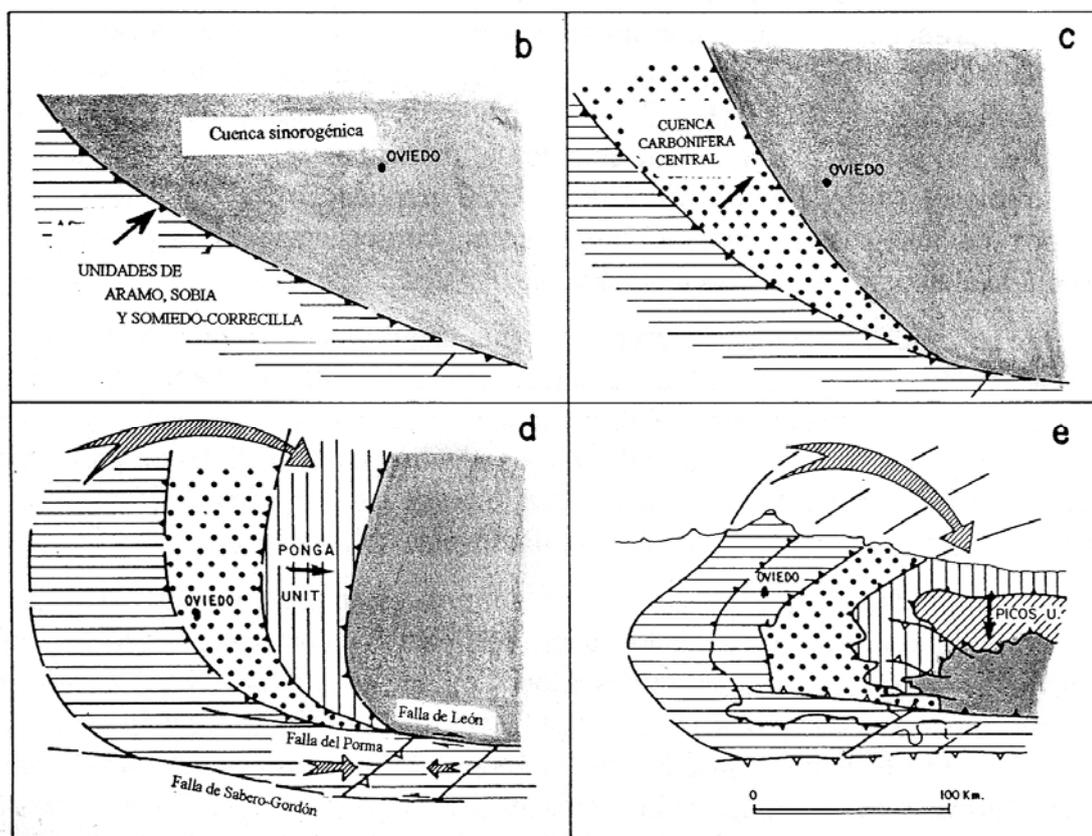
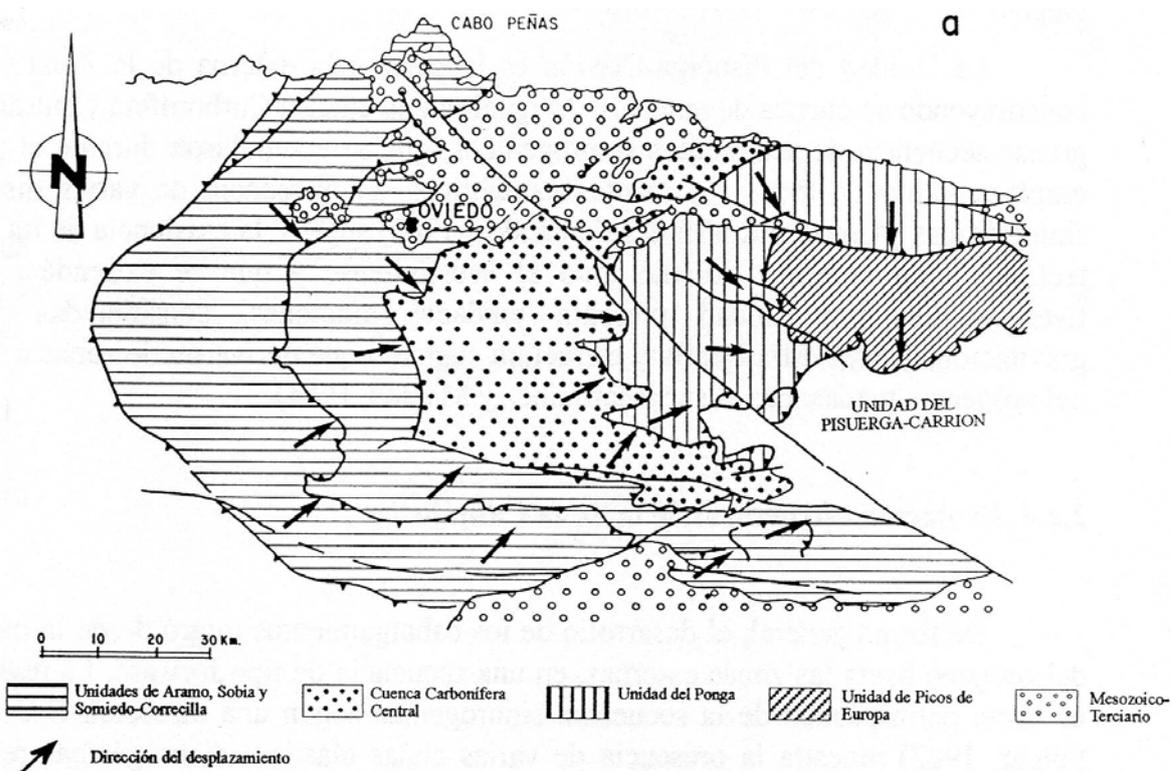


Fig. 3.11. A) Mapa esquemático que muestra la disposición de las unidades cabalgantes en forma de cuñas curvadas. Las flechas indican la dirección de movimiento local de los cabalgamientos. B-E) Esquema idealizado de la formación del Arco Astur. Según Pérez Estaún et al., 1988.

Al mismo tiempo, la falla del Porma, de dirección NE-SO, que previamente actuó como una falla lateral durante el emplazamiento de las Unidades de Somiedo-Correcilla y del Esla, pudo ser reactivada como una falla inversa oblicua (Alonso, 1987).

La Unidad de Picos de Europa fue la última en emplazarse, siguiendo una dirección muy diferente a la de las unidades anteriores, con una componente sur muy importante. Según los depósitos olistostrómicos asociados a esta unidad, el emplazamiento de la misma comenzó durante el Kasimoviense (Marquínez, 1978). En esta época, el resto de las unidades ya se habían emplazado, encontrándose sedimentos principalmente continentales disconformes sobre las rocas de las unidades del Ponga y del Esla. Como consecuencia del movimiento de la Unidad de Picos de Europa hacia el sur, se produjo la rotación en el sentido de las agujas del reloj de las unidades previamente formadas, hasta converger en el núcleo del Arco Astur según una disposición similar a la del iris de una cámara fotográfica (Pérez Estaún et al., 1988).

La rotación y el aplastamiento que sufrió el Arco Astur durante el emplazamiento de la Unidad de Picos de Europa provocaron la aparición de nuevas estructuras, pero sobre todo reactivó las ya existentes. Este efecto fue más intenso en el núcleo del Arco Astur (por ejemplo en la Unidad del Ponga), aunque también fue notado en las partes más externas del mismo (en las unidades de Somiedo-Correcilla, Sobía-Bodón, el Aramo y la Cuenca Carbonífera Central), donde el efecto del aplastamiento fue más intenso hacia el oeste y hacia el sur. Por ejemplo, en las zonas situadas más al oeste, dentro de la Unidad de Somiedo-Correcilla, tuvo lugar una importante amplificación de las estructuras longitudinales así como el aplastamiento de pliegues radiales. Hacia el sur tuvo lugar un aplastamiento y reorientación de las estructuras longitudinales y radiales previas.

Dentro de la Unidad del Ponga los procesos de reactivación debidos al emplazamiento de la Unidad de los Picos de Europa fueron particularmente intensos. Las estructuras laterales previas fueron reactivadas como estructuras frontales en relación con el avance de los Picos de Europa hacia el sur. Este avance pudo haber producido la reactivación de las fallas de dirección E-O (fallas de León y Sabero-Gordón) como fallas inversas.

3.2.4.a. Tectónica tardi-varisca y distensión pre-alpina.

La etapa que siguió a los plegamientos principales de la Orogenia Varisca se caracteriza por una tectónica de fracturación superpuesta al edificio orogénico, relacionada con una serie de procesos transpresivos y transtensivos. Esta tectónica de fracturación, de gran repercusión en la evolución posterior del Orógeno Varisco, produjo un rejuego de las estructuras variscas previas y la formación de nuevos sistemas de fracturas que involucraron

al basamento. Así mismo, durante este periodo tuvo lugar la intrusión de numerosos cuerpos ígneos de reducidas dimensiones, emplazados a favor de las grandes fracturas.

Esta etapa comenzó con una tectónica de desgarre como consecuencia del mantenimiento de los esfuerzos compresivos, la cual se inició ya durante el Estefaniense, prolongándose hasta el Pérmico. Dio lugar a la formación de una red de fracturas de desplazamiento horizontal reconocibles en todo el Macizo Ibérico. Estas fracturas pueden agruparse en tres principales familias, con direcciones dominantes NE-SO, NNE-SSO y NO-SE, además de otras direcciones subordinadas N-S y E-O (Capote, 1983).

El sistema de fallas de dirección E-O fue descrito por Julivert (1971) en el norte de la Península, y comprende las fallas de León y Sabero-Gordón anteriormente mencionadas. Estas fallas se caracterizan por afectar a materiales carboníferos, llegando incluso al Estefaniense B-C, y actuaron en principio como fallas de desgarre sinistral y después como fallas inversas debido al emplazamiento de los últimos mantos de cabalgamiento. Este sistema ha sufrido un rejuego posterior al Estefaniense C, como lo evidencian los sedimentos cretácicos encajados (Luque y Martínez García, 1985).

Los otros dos sistemas de direcciones NO-SE y NE-SO a NNE-SSO actuaron como fallas de desgarre dextral y sinistral respectivamente, y han sido interpretadas como fallas de desgarre conjugadas en relación a un esfuerzo compresivo en la dirección N-S a NO-SE (Arthaud y Matte, 1975). Las fallas del sistema NO-SE no limitan depósitos carboníferos y cortan claramente a las estructuras variscas, por lo que se consideran más modernas. En la Zona Cantábrica, este sistema tiene su máxima representación en la falla de Ventaniella, la cual presenta una traza muy rectilínea prolongándose desde la ría de Avilés hasta Cervera de Pisuerga donde se sumerge bajo la cobertera mesozoico-terciaria.

El sistema de fracturas de dirección NE-SO a NNE-SSO es el más importante tanto por su abundancia como por su longitud y desplazamiento horizontal, y está ampliamente representado en la mayor parte del Macizo Ibérico. Estas fracturas están presentes en la mitad oriental de Asturias, afectando a materiales mesozoicos y cenozoicos (fallas de Veriña, Villaviciosa, Lastres, etc., Julivert, 1971). Sin embargo, en la Zona Cantábrica estas fracturas apenas aparecen reflejadas en las cartografías geológicas. Esto podría deberse a que estas fracturas tienen unas direcciones semejantes a las trazas cartográficas de las estructuras variscas, por lo que su presencia es menos evidente. Gutiérrez Claverol et al. (1988) indican la existencia de una serie de lineamientos de dirección NE-SO a NNE-SSO en el NO de la Península Ibérica, a partir del análisis de las imágenes de satélite Landsat, los cuales podrían corresponderse con este sistema de fracturas de desgarre sinistral. Estos lineamientos parecen controlar, al menos en parte, la actividad ígnea de la región, así como gran parte de los yacimientos e indicios minerales de origen epigenético de la región. En cuanto a la edad de actuación de estas fallas, en Portugal se ha considerado que el desplazamiento principal de este tipo de fallas tuvo lugar con anterioridad al emplazamiento de los granitos que metamorfizan al Estefaniense, y siguieron actuando hasta bien entrado el Pérmico inferior (Arthaud y Matte, 1975).

Posteriormente, y en relación con la apertura del Atlántico norte, se produjeron una serie de procesos extensionales previos al plegamiento alpino que culminaron en la generación de las cuencas mesozoicas que se extienden por el norte de la Península. El primero de los procesos extensionales ha sido atribuido a una etapa de "rifting" continental que se inició durante o después de la sedimentación saxoniense, en el Pérmico inferior, y que probablemente fue abortado hacia el Pérmico superior (Lepvrier y Martínez García, 1990). Esta etapa provocó la aparición de fracturas de tipo dip-slip normales a oblicuas, según direcciones preferentes NE-SO y NO-SE, así como la reactivación de algunas de las fallas anteriormente descritas. Estas fracturas están asociadas a vulcanismo de tipo básico, intermedio y ácido de carácter alcalino.

La otra etapa extensional estuvo relacionada con la apertura por rifting del Océano Atlántico y del Golfo de Vizcaya durante el Mesozoico. La dirección transtensiva fue, probablemente NNE-SSO a NE-SO lo que provocó la reactivación de los sistemas de fallas de direcciones NO-SE y ONO-ESE, que jugaron como fallas normales, controlando la sedimentación mesozoica (Lepvrier y Martínez García, 1990).

3.2.4.b. La tectónica alpina.

En el Terciario, la convergencia y colisión de las placas Ibérica y Euroasiática causó el plegamiento y la inversión de las cuencas de sedimentación mesozoicas, dando lugar a la Cordillera Pirenaico-Cantábrica durante la orogénesis alpina. Los trabajos publicados hasta el momento sobre la deformación alpina en la Zona Cantábrica no son muy numerosos, por lo que el grado de conocimiento es mucho menor en comparación con la parte central y oeste de los Pirineos. Además, la mayor parte de estos trabajos se han centrado en el comportamiento durante el plegamiento alpino de las dos principales cuencas de sedimentación del mesozoico, las de Oviedo y del Duero. Dentro de estos trabajos destacan los de Espina et al. (1995) y Alonso et al. (1996), en los que estos autores combinan los datos preexistentes con nuevos datos de campo, estructurales y estratigráficos, así como perfiles sísmicos profundos. Sin embargo hay una ausencia casi total de datos con respecto al resto de la Zona Cantábrica, y más concretamente a la parte occidental de la misma, donde se encuentra situado el yacimiento de El Valle-Boinás. Este yacimiento presenta múltiples evidencias de deformaciones post-variscas, las cuales se mostraran en el apartado correspondiente a la geología local, sin ánimo de buscar una interpretación estructural para las mismas, ya que esto estaría fuera del objetivo de la tesis. Sin embargo, dado el importante papel que han jugado en la configuración final del yacimiento serán tenidas en cuenta.

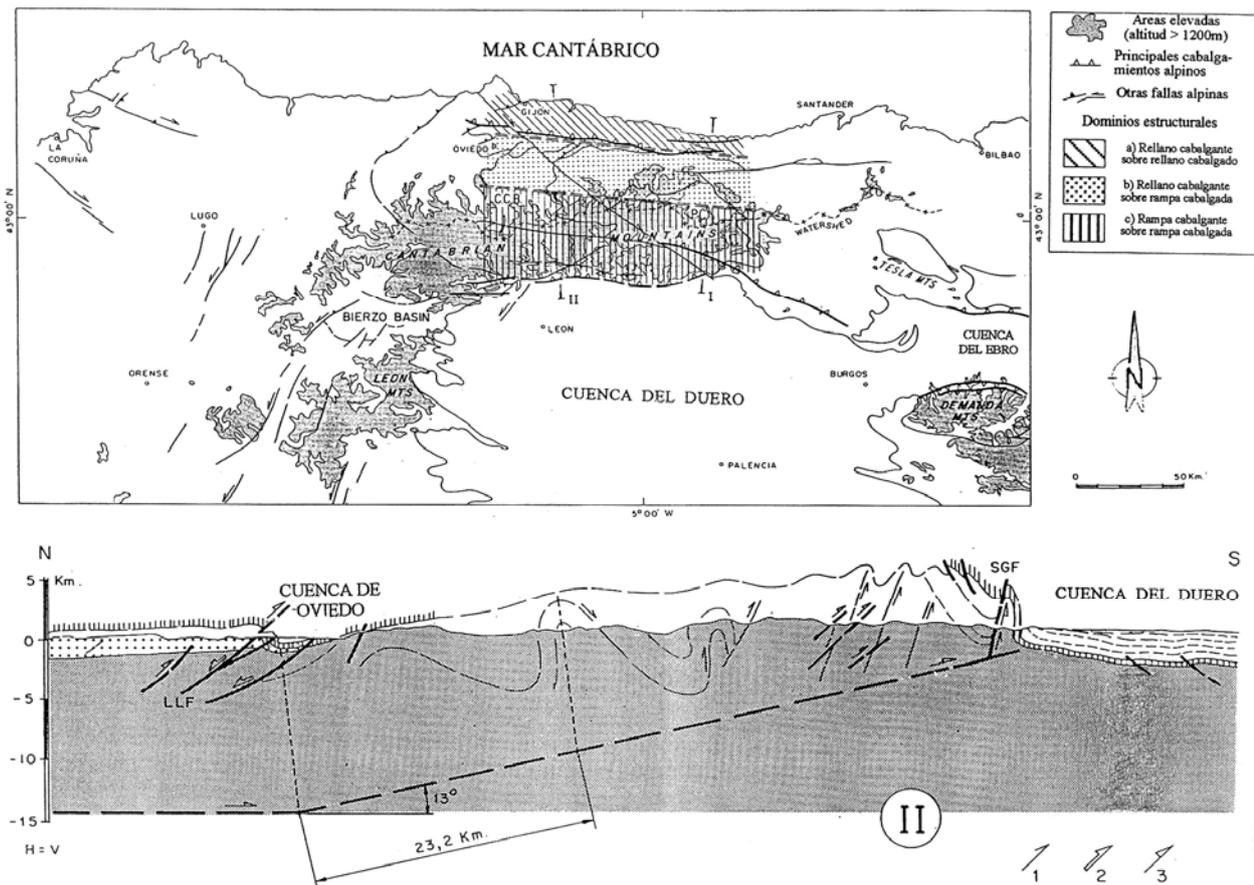


Fig. 3.12. A) Mapa de interpretación estructural del relieve de la Cordillera Cantábrica. B) Sección geológica transversal a la cordillera. 1, sentido del desplazamiento de los cabalgamientos variscos; 2, ídem de las fallas extensionales de edad mesozoica; 3, ídem de los cabalgamientos alpinos. SGF, falla de Sabero-Gordón; LLF, falla de Llanera. Escala vertical no exagerada. Según Alonso et al., 1996.

A grandes rasgos en la Cordillera Cantábrica, la orogenia alpina causó el despegue y elevación del basamento varisco debido a la formación de un cabalgamiento cuyo desplazamiento, calculado en unos 22 Km, es menor que la longitud de su rampa (Alonso et al., 1996). Este despegue no afectó a los materiales de la cobertera mesozoico-terciaria, a diferencia de lo que ocurre en la parte sur de los Pirineos, sino que estos materiales se disponen según un gran pliegue de flexión de falla llegando generalmente hasta posiciones invertidas (Fig. 3.12). La deformación alpina provocó el reapretamiento de pliegues y la reactivación de los cabalgamientos variscos, además de la reactivación como fallas inversas de algunas de las fallas extensionales mesozoicas (Alonso et al., 1996).

3.2.5. Rocas ígneas.

La actividad ígnea en la ZC tuvo lugar en forma de episodios discontinuos desde el Precámbrico hasta el Pérmico. Se pueden separar dos etapas, una pre-varisca, que comprende el vulcanismo producido hasta el Silúrico, y otra varisca y post-varisca, que comprende los procesos ígneos que tuvieron lugar durante las últimas etapas de la varisca y la tectónica distensiva post-orogénica.

3.2.5.a. Vulcanismo pre-varisco.

En la etapa previa a la orogenia varisca, la cuenca de sedimentación paleozoica se vio afectada por varios episodios volcánicos, encontrándose abundantes rocas volcánicas, subvolcánicas y volcanoclásticas intercaladas dentro de las series del Cámbrico al Devónico Superior (Corretgé y Suárez, 1990). La mayor parte de las rocas volcánicas se encuentran en la Región de Pliegues y Mantos (Julivert, 1971), en dos áreas geográficas diferentes: una situada en la parte septentrional y central de la región, que comprende los afloramientos de los cabos Peñas y Vidrias y los afloramientos del entorno de Belmonte y Tineo, y otra situada al sur de la falla de León, siendo esta última la que más afloramientos posee y la mejor estudiada (Gallastegui et al., 1992). Aparte de estas dos áreas, se han encontrado también rocas volcánicas en sedimentos carboníferos de la Cuenca Central, y en sedimentos de edad pérmica en el noreste de la ZC (Fig. 3.13).

En el sector meridional de la Región de Pliegues y Mantos, las rocas volcánicas se encuentran relacionadas principalmente con las formaciones Oville y Barrios, mientras que en la Formación Furada y sobre todo en la Formación Láncara, las manifestaciones volcánicas son mucho más restringidas. En la Formación Láncara sólo han sido citados algunos niveles de rocas volcánicas al sur de la localidad de Riolago (Bosch, 1969), las cuales presentan una intensa alteración hidrotermal que impide precisar el tipo de roca a que corresponden. Dentro de la Formación Furada existen niveles interestratificados de rocas volcanoclásticas de edad Silúrico Superior, constituidas por areniscas tobáceas y areniscas con participación volcánica (Bosch, 1969, Suárez de Centi, 1988), que contienen minerales opacos. La proporción de estos últimos aumenta según su proximidad a los niveles de hierro y fosfatos de la formación (Gallastegui et al., 1992), los cuales han sido considerados como procedentes de la meteorización subaérea de rocas volcánicas básicas (García Ramos et al., 1987).

En el sector septentrional, las rocas volcánicas están asociadas a las formaciones Luarca y Castro presentes en los cabos Vidrias y Peñas, mientras que en el sector central

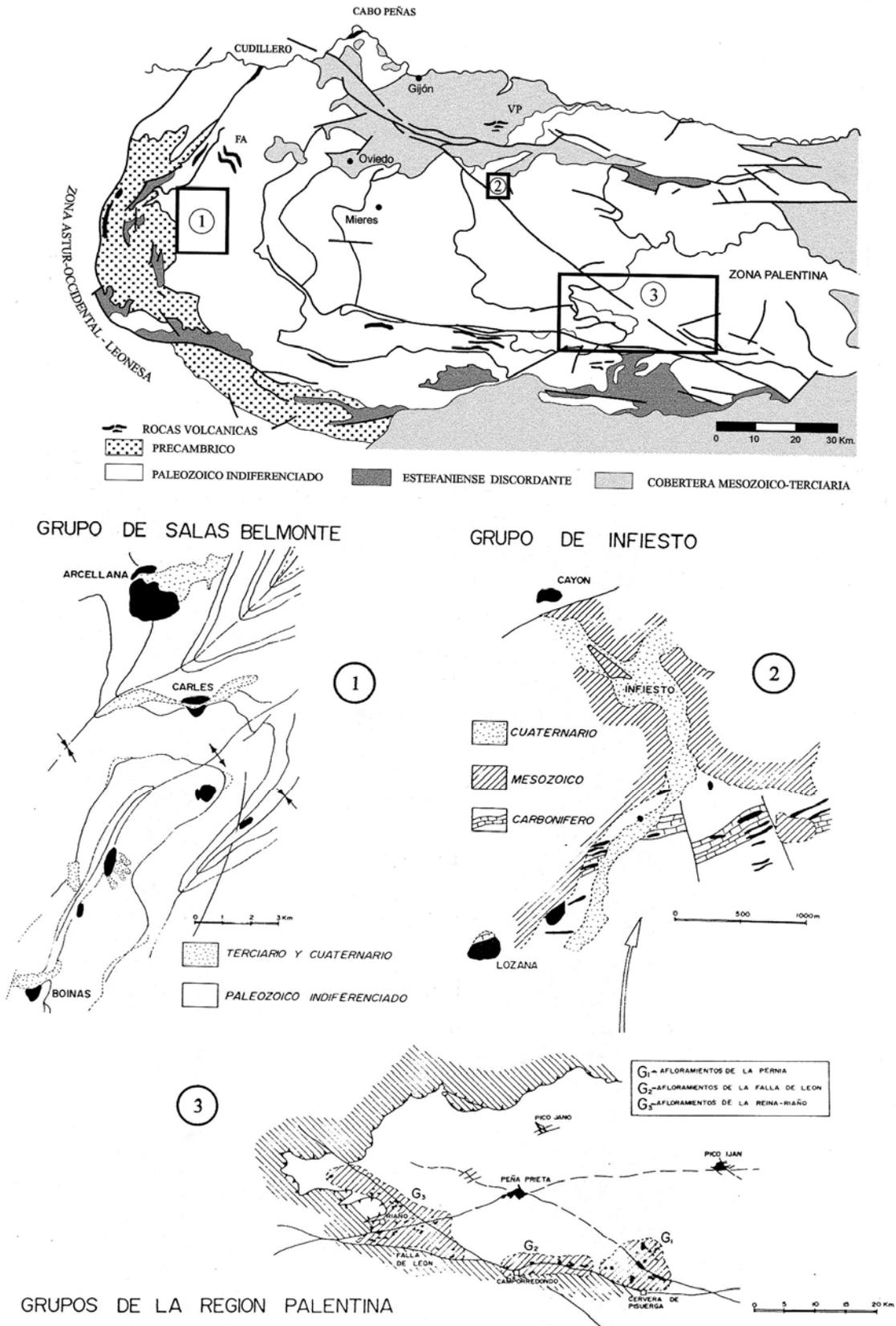


Fig. 3.13. Esquema de la situación geológica de los principales grupos de granitoides y de afloramientos volcánicos en la Zona Cantábrica. VP, rocas volcánicas pérmicas; FA, afloramiento del Farandón. (Según Corretgé y Suárez, 1990).

las rocas volcánicas se encuentran interestratificadas dentro de las formaciones Oville y Barrios.

- Rocas volcánicas de la Formación Oville.

Dentro de la Formación Oville se encuentran interestratificados una serie de niveles volcánicos constituidos por sills de rocas subvolcánicas, coladas de lava y rocas volcanoclásticas. El primer caso es el más abundante en la parte meridional de la Región de Pliegues y Mantos. Han sido descritas como doleritas (Comte, 1959), doleritas olivínicas (Evers, 1967), diabasas olivínicas (Parga, 1969; Vilas, 1971) y más recientemente como doleritas ricas en álcalis (Loeschke y Zeidler, 1982). Aparecen como sills interestratificados en los miembros Agradados y La Barca, aunque también pueden cortar a la estratificación. Son rocas de color gris oscuro afectadas por intensas alteraciones hidrotermales, adquiriendo una tonalidad parda verdosa. Desarrollan texturas doleríticas o intersectales y están constituidas fundamentalmente por plagioclasa, clinopiroxeno, titano-biotita, olivino, feldespato y más raramente feldespato potásico y albita. Como accesorios contienen opacos (magnetita), apatito y rutilo. Entre los minerales de origen secundario se encuentran carbonatos, clorita, albita, prehnita, serpentina, rutilo-leucóxeno, limonita, sericita y ceolitas, todos ellos formando agregados dispersos en la roca o constituyendo pseudomorfos.

En el área más septentrional, la Formación Oville presenta niveles de coladas de lava que han sido clasificados como basaltos y traquitas. Los basaltos, localizados en la carretera de Tuña a Boinás, han sido atribuidos al Cámbrico Medio (Parga, 1969). Son rocas de color negro verdoso y desarrollan una textura porfídica con mesostasis constituida por microlitos de plagioclasa y pequeños cristales de piroxeno, magnetita y apatito. Los fenocristales son escasos y corresponden principalmente a piroxeno de tipo augita y en menor proporción olivino rico en Mg. Como minerales originados por alteración secundaria contienen serpentina, biotita, clorita, epidota y carbonatos (García de Figuerola y Parga Pondal, 1964; Parga, 1969). Las traquitas se localizan al norte de Tuña, en el arroyo del río Farandón (Fig. 3.13), interestratificadas a muro del Miembro La Barca (Aramburu, 1989). Presentan una textura traquítica o microdiabásica, en ocasiones porfídica. Los fenocristales son de plagioclasa, feldespato potásico y agregados de antigorita, carbonatos y cuarzo rico en opacos. La mesostasis está constituida por microlitos de plagioclasa con cristales relictos de piroxeno, cuarzo intersticial, clorita y carbonatos (García de Figuerola y Parga Pondal, 1964).

Además de las coladas de lavas, dentro de la Formación Oville existen interestratificados de rocas volcanoclásticas, clasificadas como tobas y aglomerados basálticos (Parga, 1969). Han sido reconocidas al sur de Santa Eulalia de Tineo y Puente Tuña, y en la carretera de La Florida a Soto de los Infantes. Incluyen rocas que van desde aglomerados y tobas volcánicas a cuarcitas, areniscas y pizarras tobáceas, con fragmentos volcánicos constituidos principalmente por lapilli y cenizas volcánicas, y más raramente por bombas y bloques.

- Las rocas volcánicas de la Formación Barrios.

Dentro de la Formación Barrios, en el sector meridional de la Región de Pliegues y Mantos, las rocas volcánicas se encuentran rellenando antiguas chimeneas, con contactos netos y discordantes respecto a la estratificación (Heinz et al., 1985), y emplazadas

indistintamente en los miembros La Matosa y Tanes, aunque su conducto de emisión puede continuarse dentro de la Formación Oville. El relleno está formado por rocas volcanoclásticas masivas o estratificadas, que comprenden desde tobas lapilíticas a areniscas con participación volcánica. En la parte alta del Miembro La Matosa se encuentra, además, un tonstein de caolín, denominado capa de Valverdín (Aramburu, 1989), que es interpretado como una alteración diagenética in situ de cenizas volcánicas de transporte eólico. En el sector septentrional y central de la Región de Pliegues y Mantos, se encuentra un tonstein similar al anteriormente descrito, denominado capa de Pedroso, pero intercalado en el Miembro Tanes (Aramburu, 1989).

- Las rocas volcánicas de la Formación Luarca.

En el sector costero de la Región de Pliegues y Mantos afloran rocas volcánicas intercaladas dentro de la Formación Luarca. En el Miembro Vidrias de edad Llandeilo (Ordovícico Inferior) se encuentra un nivel constituido por illita y clorita, así como cuarzo anguloso de grano fino, carbonatos, opacos, leucoxeno, apatito y circón que ha sido clasificado como una metabentonita, y es interpretado como originada por alteración diagenética y posterior metamorfismo de un cinerita de posible transporte eólico (Aramburu, 1989). Por encima, intercalado en la parte alta del Miembro Peñas de edad Llanvirn (Ordovícico Medio), se localiza un sill subvolcánico similar a los interestratificados en la Formación Oville. La roca es de color verde y presenta una textura diabásica o intersecal, constituida por plagioclasa y piroxeno como componentes esenciales, y apatito, cuarzo, calcita, ilmenita-leucoxeno y vidrio volcánico como accesorios. Fue clasificado como un basalto andesítico con afinidades toleíticas (Fernández Secada, 1975).

- Las rocas volcánicas de la Formación Castro.

Como ya se mencionó en el apartado correspondiente a la estratigrafía, la Formación Castro está constituida por una serie volcanodetrítica que comprende un miembro inferior de rocas volcanoclásticas alternando con areniscas, limolitas y pizarras; un tramo medio de basaltos; y otro superior de alternancias de calizas y tobas (Aramburu, 1989). Los basaltos son de color oscuro, grano fino, textura diabásica o intersecal y están atravesados por multitud de filoncillos de epidota. Están constituidos por pseudomorfos de plagioclasa y piroxeno, biotita y titanomagnetita; los minerales secundarios más comunes son clorita, carbonatos y sericita, encontrándose además cuarzo, serpentina, leucoxeno y limonita. Para Fernández Secades (1975) serían comparables en composición al nivel interestratificado en el Miembro Peñas de la Formación Luarca.

- Las rocas volcánicas en el Carbonífero.

Del vulcanismo carbonífero hay pocos datos. Únicamente se han reconocido varios tonsteins caoliníticos intercalados en el Carbonífero de la Cuenca Central (Ej. capa "Lozanita" del Pozo Sotón), en el monte Naranco (mina Inesperada) y en Santo Firme. Se considera que el origen de estos niveles es el mismo que el de los tonsteins descritos en la Formación Barrios.

3.2.5.b. Las rocas volcánicas en el Pérmico.

En el Pérmico se conocen coladas de lavas y rocas piroclásticas interestratificadas en los niveles detríticos de las formaciones Sotres y Cabranes (Suárez, 1995) únicamente en la Cuenca de Villaviciosa (Fig. 3.13). Incluyen tobas, aglomerados y cineritas de naturaleza basáltica. Las rocas volcánicas pérmicas aparecen afectadas por una intensa alteración hidrotermal, y se caracterizan por la presencia de pseudomorfos de plagioclasa (andesina-labradorita), clinopiroxeno, olivino y biotita en una matriz afanítica o microlítica constituida principalmente por plagioclasa y feldespato potásico (Corretgé y Suárez, 1990). Estas rocas pueden clasificarse petrográficamente como andesitas, traquiandesitas y basaltos aunque el grado de alteración que presentan dificulta su clasificación.

3.2.5.c. Magmatismo Varisco.

El plutonismo en la ZC se sitúa a finales del Paleozoico, y está relacionado con la tectónica tardi-varisca. Este magmatismo dio lugar a una gran diversidad de granitoides, los cuales aparecen como pequeños cuerpos intrusivos que generan un metamorfismo de contacto neto y están generalmente agrupados en determinadas áreas donde presentan una cierta homogeneidad. Teniendo en cuenta las características petrográficas y de afloramiento, así como su distribución, dentro de la ZC se han distinguido los siguientes grupos (Corretgé y Suárez, 1990): Granitoides de la región Palentina, Grupo de Infiesto, y Grupo de Salas-Belmonte (Fig. 3.13).

- Granitoides de la región Palentina.

En este grupo se incluyen los afloramientos intrusivos del dominio palentino que son de reducidas dimensiones y muy abundantes. Hasta la fecha han sido catalogados más de 250 afloramientos de diques, sills y unos pocos stocks; que siempre están relacionados espacialmente con las grandes zonas de cizalla tardivariscas. Teniendo en cuenta sus características petrológico-estructurales y distribución geográfica se han caracterizado tres subgrupos (Fig. 3.13, 3) (Corretgé et al., 1987; Suárez y Corretgé, 1988; Corretgé y Suárez, 1990; Gallastegui et al., 1990):

- 1) Rocas graníticas de La Pernía (G-1),
- 2) Afloramientos ligados a la Falla de León (G-2),
- 3) Rocas intrusivas del área La Reina-Riaño (G-3)
- 4) Los stocks de Pico Iján, Pico Jano y Peña Prieta.

Los stocks del cuarto grupo no están relacionados espacialmente con los otros intrusivos, pero desde un punto de vista estructural y petrográfico parecen estar relacionados con los granitoides G-1.

- 1) Rocas graníticas de La Pernía (G-1).

Los granitoides incluidos aquí (Fig. 3.13, 3) afloran como pequeños stocks y apuntamientos de afinidades granodioríticas, o en forma de diques de pórfidos dioríticos y monzogabroicos. Las rocas más frecuentes, granodioritas y cuarzdioritas, presentan texturas hipidiomórficas, frecuentemente microporfídicas. Las granodioritas son verdaderos acumulados con plagioclasa (An₅₈₋₃₅) y minerales

fémicos (biotita, orto y clinopiroxenos, anfíbol) como minerales cúmulo, mientras que cuarzo y feldespato potásico son intercúmulo. Se diferencian varios tipos de biotitas, y el más tardío puede reemplazar a los piroxenos. Los minerales accesorios más comunes son apatito, monacita, circón, esfena, allanita, magnetita y sulfuros. Es de destacar la presencia puntual de granate, espinela, corindón y cordierita, así como de pequeños xenolitos de origen sedimentario y enclaves microgranudos de composición diorítica.

2) Afloramientos ligados a la Falla de León (G-2).

Jalonando la Falla de León (Fig. 3.13, 3) se encuentran una serie de sills de escasa potencia y cuya composición original está, a menudo, casi totalmente borrada por la tectonización posterior y la alteración hidrotermal a que han sido sometidos. Las rocas menos alteradas son gabros hornbléndicos en el límite con dioritas. Tienen texturas hipidiomórficas de tendencia subofítica o porfirítica, con plagioclasas (An_{54-48}) y anfíbol como minerales esenciales y clinopiroxeno como fase relictas englobada y sustituida por el anfíbol. Estas rocas presentan, en la mayoría de los casos, una alteración de tipo propilítico y sericítico, con altos contenidos en calcita, clorita, sericita, moscovita, sulfuros, limonita, goethita, rutilo, leucoxeno, epidota y talco.

3) Rocas intrusivas del área de La Reina-Riaño (G-3).

Este grupo lo forman pequeños afloramientos (Fig. 3.13, 3), en su mayor parte diques y sills de potencia muy variable (desde pocos centímetros a centenares de metros), con orientaciones NE-SO y NO-SE, que son coincidentes con las de los principales sistemas de fractura de la zona. Muestran una gran variación petrográfica, desde rocas gabroicas (principalmente gabros hornbléndicos) hasta cuarzodioritas. Todas ellas aparecen frecuentemente afectadas por procesos de alteración hidrotermal. Los gabros de este grupo son similares a los gabros del grupo G-2, tanto en su mineralogía como por la alteración que presentan. La única diferencia que presentan es la existencia de una biotita tardía similar a la descrita en el grupo G-1.

4) Los stocks de Pico Iján, Pico Jano y Peña Prieta.

Son los granitoides de mayores dimensiones de la región palentina. Intruyen materiales del Carbonífero y localmente del Pérmico, desarrollando un metamorfismo de contacto importante, que en el caso del stock de Peña Prieta se caracteriza por la abundancia de biotita, la presencia de grandes porfidoblastos de quistolita así como cloritoide que es más escaso. La composición de las rocas varía de granodioritas a dioritas. Dentro del stock de Peña Prieta se han distinguidos dos facies (Suárez y García, 1974), una común y otra de borde. La primera corresponde a una granodiorita biotítico-anfibólica de textura hipidiomórfica de grano medio, caracterizada por plagioclasas (An_{28-36}) con zonado irregular, cuarzo y feldespato potásico de carácter intersticial que corroen parcialmente a las plagioclasas. La facies de borde es de composición más diorítica, muestra un carácter fuertemente microporfidico y es más rica en plagioclasa y anfíbol.

Los granitoides palentinos desarrollaron frecuentemente mineralizaciones de Cu en sus aureolas de contacto. En el primer grupo (G-1) hay mineralizaciones de As-Cu y Bi-Au asociadas a skarns o zonas de brechas de falla (Corretgé y Suárez, 1990). Dentro del primer caso, la mineralización más importante es la del skarn de Carracedo, situado junto a la localidad de San Salvador de Cantamuda, a unos 12 Km al oeste de Cervera de Pisuerga (Martín Izard et al., 1986). El skarn es de tipo granatífero-piroxénico con una alteración por hornblenda y epidota y mineralización por arsenopirita, löllingita, pirrotina, calcopirita, wittichenita, bismutinita, bismuto nativo y electrum. En el segundo grupo de granitoides (G-2) las mineralizaciones son escasas y poco importantes, excepto por un pequeño skarn con Cu-As (Corretgé y Suárez, 1990). Finalmente hay mineralizaciones de As-Sb con algo de Au (Paniagua et al., 1988) asociadas a los granitoides del G-3. Estas mineralizaciones están relacionadas con las facies granodioríticas o gabroicas o con pequeñas zonas de cizalla y áreas afectadas por alteración hidrothermal.

- *Grupo de Infiesto.*

Este grupo comprende 20 afloramientos (Fig. 3.13, 2) en forma de diques o sills de escasa potencia, y pequeños stocks que no superan medio Km² de extensión (Suárez y Marcos, 1967), aunque desarrollaron una importante aureola de metamorfismo de contacto. Esto podría indicar que estos pequeños cuerpos intrusivos son en realidad las apófisis de un intrusivo de mayor tamaño y emplazado a más profundidad (García Iglesias et al., 1979). Petrográficamente se distinguen tres tipos (Suárez y Marcos, 1967; García Iglesias et al., 1979):

- Rocas de naturaleza gabroica a gabrodiorítica de tendencia monzonítica. Constituyen el tipo más abundante, y aparecen tanto en forma de diques como de pequeños apuntamientos. Se trata de rocas de grano fino y de color negro a verdoso oscuro, con texturas hipidiomórficas a microporfídicas. Están constituidos por plagioclasa (An₈₅₋₄₂), con piroxeno, anfíboles y biotita como minerales ferromagnesianos principales. En las facies más básicas existe además olivino con formas corroídas. El cuarzo y el feldespato potásico, más escasos, son siempre tardíos e intersticiales.

- Granodioritas. Aparecen en tres apuntamientos de pequeño tamaño. Tienen texturas hipidiomórficas de grano medio a fino, y están constituidas por plagioclasas (An₃₈₋₄₈) euhedrales a subhedrales con un zonado fino muy marcado y frecuentes sinneusis. El feldespato potásico, que es anhedral y bastante pertítico, tiene igualmente carácter intersticial. La biotita es el mineral ferromagnesiano principal, y contiene abundantes inclusiones de opacos, apatito y circón. El anfíbol, cuando existe, es escaso (<2%) y aparece corroído, alterado y con los caracteres típicos de desestabilización. Contienen enclaves básicos esporádicos, de textura diabásica.

- Pórfidos. Aparecen como sills o diques. Son rocas de tonos claros, amarillento-rosados o blanquecinos, y a veces rojizos. Han sido clasificados en parte como pórfidos cuarcíferos, graníticos o riolíticos-riodacíticos. Petrográficamente destaca el carácter marcadamente porfídico de su textura, diferenciándose pequeños fenocristales de cuarzo y feldespatos, en una mesostasis de tipo afanítico o felsítico en la que únicamente se distingue algún mineral leucocrático, arcillas y opacos finos muy diseminados.

Estos intrusivos se encuentran encajados en materiales del Carbonífero Superior y generaron corneanas hornbléndicas en tránsito a piroxénicas relacionadas con el desarrollo de skarns. El yacimiento más importante es el skarn de Cardes, que posee una paragénesis de metálicos formada por arsenopirita, magnetita, bismuto, pirita, calcopirita, tetrahedrita, esfalerita, boulangerita, galena rica en plata y oro nativo (García Iglesias et al., 1979). Estos autores sugieren unas temperaturas de formación para este skarn comprendidas entre 580 y 610 °C.

- Grupo de Salas-Belmonte.

Este grupo está constituido por nueve cuerpos intrusivos, con una superficie total de afloramiento de unos 5 Km². Están emplazados en materiales de edades comprendidas entre el Cámbrico inferior y el Devónico inferior, y presentan una gran variedad mineralógica y textural. Ligado geográficamente a este grupo se encuentra el intrusivo de Boinás, aunque desde el punto de vista petrográfico se le ha relacionado con el granito biotítico porfiroide de Linares, emplazado en el flanco oeste del Antiforme del Narcea (Suárez, 1971). El intrusivo de Boinás está geográfica y genéticamente ligado al yacimiento de El Valle-Boinás, objetivo de esta tesis, y junto con el resto de los intrusivos del grupo de Salas-Belmonte será tratado más extensamente en el siguiente capítulo, tanto desde un punto de vista petrográfico como geoquímico.

3.2.6 Yacimientos Minerales

Los indicios y yacimientos minerales en la ZC son numerosos y de variada mineralogía, incluyendo sustancias metálicas como Cu, Co, Ni, As, Sb, Hg, Au, Pb, Zn, Fe y Mn, además de sustancias no metálicas como es el caso de fluorita, talco, caolín y yeso, entre otros (Luque et al., 1990). La mayor parte de estos indicios se localizan en rocas carbonatadas, preferentemente de edad Carbonífera, mostrando un fuerte control estructural que es ejercido por las principales direcciones de fracturación originadas durante los episodios tardi y post-variscos (E-O, NE-SO y NO-SE) (Luque y Martínez-García, 1985). Algunas de estas mineralizaciones se encuentran, además, espacialmente asociadas a los cuerpos intrusivos post-variscos emplazados a favor de estas fracturas.

En lo que respecta al Au, además de los indicios y mineralizaciones existentes en la Región Palentina y en el área de Infiesto que están asociados genética y espacialmente a los cuerpos intrusivos que allí afloran, la mayor parte de los indicios auríferos se localizan en la parte occidental de la ZC, continuándose a través de la ZAOL hasta el borde noroccidental de la Península Ibérica, ya en la ZCI y en la ZGMTOM. Estos indicios de oro se encuentran alineados a lo largo de importantes zonas de fracturación subparalelas que son coincidentes con los lineamientos estructurales, de dirección NE-SO, deducidos por imágenes de satélite (Gutiérrez-Claverol et al., 1988), y que, como ya fue mencionado anteriormente, podrían corresponderse con zonas de cizalla dextral originadas durante la etapa de deformación tardi-varisca (Gutiérrez-Claverol et al., 1988). Dentro de estas zonas el oro se encuentra en filones de cuarzo, superficies brechificadas o mineralizaciones de tipo skarn asociadas a cuerpos intrusivos. La situación de estos indicios y mineralizaciones ha llevado a establecer una serie de distritos auríferos (Gutiérrez-Claverol et al., 1991), redefinidos posteriormente como cinturones auríferos por la empresa Río Narcea Gold Mines (RNGM, Spiering et al., 1998), quienes, además, incluyeron los indicios localizados

en la ZCI. De O a E estos cinturones auríferos se denominan: Cinturón de Malpica, Cinturón de Oscos, Cinturón de Navelgas, los cuales ya han sido mencionados en la introducción a esta tesis, y el Cinturón del Río Narcea, donde está situado el yacimiento de El Valle-Boinás, y que será descrito más ampliamente en el capítulo siguiente.

Capítulo 4

GEOLOGÍA DEL ÁREA DE “EL VALLE-BOINÁS”

4.1. El Cinturón de oro del Río Narcea.

4.1.1. Rasgos geológicos del Cinturón del Río Narcea.

4.1.2. Los intrusivos del Cinturón del Río Narcea.

4.2. Geología del yacimiento de El Valle-Boinás.

4.2.1. Estratigrafía.

4.2.2. Estructura.

4.2.3. Las rocas ígneas en el yacimiento de El Valle-Boinás.

4.2.4. Morfología del stock de Boinás.

4.2.5. Las edades de los intrusivos.

4.3. Caracterización geoquímica del stock de Boinás.

4.3.1. Interpretación de los resultados.

4.1. EL CINTURÓN DE ORO DEL RÍO NARCEA.

El Cinturón del Río Narcea está situado en el occidente de Asturias y abarca un área de unos 4 Km. de ancho por 45 Km. de largo que se extiende desde el pueblo de Boinás hacia la costa asturiana con una dirección NE-SO. El cinturón comprende una serie de antiguas explotaciones romanas y numerosos indicios y mineralizaciones auríferas.

Dentro del Cinturón del Río Narcea, la zona más interesante desde el punto de vista de los yacimientos de oro es el denominado "Distrito Aurífero de Salas-Boinás" (Pevida et al., 1998), que comprende el área situada entre el pueblo de Boinás, al sur, y la localidad de Salas, al norte. Dentro del distrito se encuentran nueve zonas con mineralizaciones auríferas que, de norte a sur, son: Ortosa, Godán, Carlés, La Brueva, Pando, Pepito, Antoñana, Villaverde-Pontigo, Mari Luz, Santa Marina y El Valle-Boinás (Fig. 4.1). Estas mineralizaciones están relacionadas con una serie de cuerpos intrusivos presentes en el área.

A continuación se describirán las características geológicas más importantes del Cinturón del Río Narcea que no han sido incluidas en el capítulo anterior. Además se hará una breve descripción petrográfica de los diferentes cuerpos intrusivos y de los tipos de mineralizaciones observadas, para finalmente, pasar a describir el entorno geológico inmediato al yacimiento de El Valle-Boinás.

4.1.1. Rasgos geológicos del Cinturón del Río Narcea.

El Cinturón del Río Narcea se encuentra dentro de la Unidad de Somiedo, en la denominada Escama de La Cabruñana (Gutiérrez Alonso, 1987; Bastida et al., 1984) (Fig. 4.2). El límite oriental de esta escama es el cabalgamiento de La Cabruñana, que sitúa a la Formación Láncara sobre los materiales del Devónico superior y del Carbonífero inferior de la Escama de Tameza (Julivert et al., 1968), y cuya prolongación hacia el norte se pierde bajo las rocas terciarias de la cuenca de Grado. El límite occidental de la Escama de La Cabruñana lo forma el cabalgamiento de la Espina, que a su vez constituye el límite con la ZAOL. Su límite meridional es una fractura de trazado irregular, falla de Corias, que va desde Corias (Belmonte) hasta Boinás, donde pasa a ser un despegue entre la Formación Láncara y la Formación Herrería (Gutiérrez Alonso, 1992).

Dentro de esta escama las estructuras más destacables son los cabalgamientos variscos, distinguiéndose dos tipos: los de 1ª generación, que discurren paralelos a la estratificación, sobre todo de la Formación Láncara, y que suponen acortamientos importantes; y los cabalgamientos de 2ª generación, o "fuera de secuencia", similares a los descritos para el resto de la ZC y que cortan a los anteriores.

Asociados a estas estructuras hay una serie de pliegues longitudinales con una dirección de eje axial muy constante. Los sinclinales son relativamente abiertos, con planos axiales subverticales, mientras que los anticlinales son, por lo general, más apretados. Existen, además, pliegues radiales, pero en mucha menor proporción y de menor continuidad.

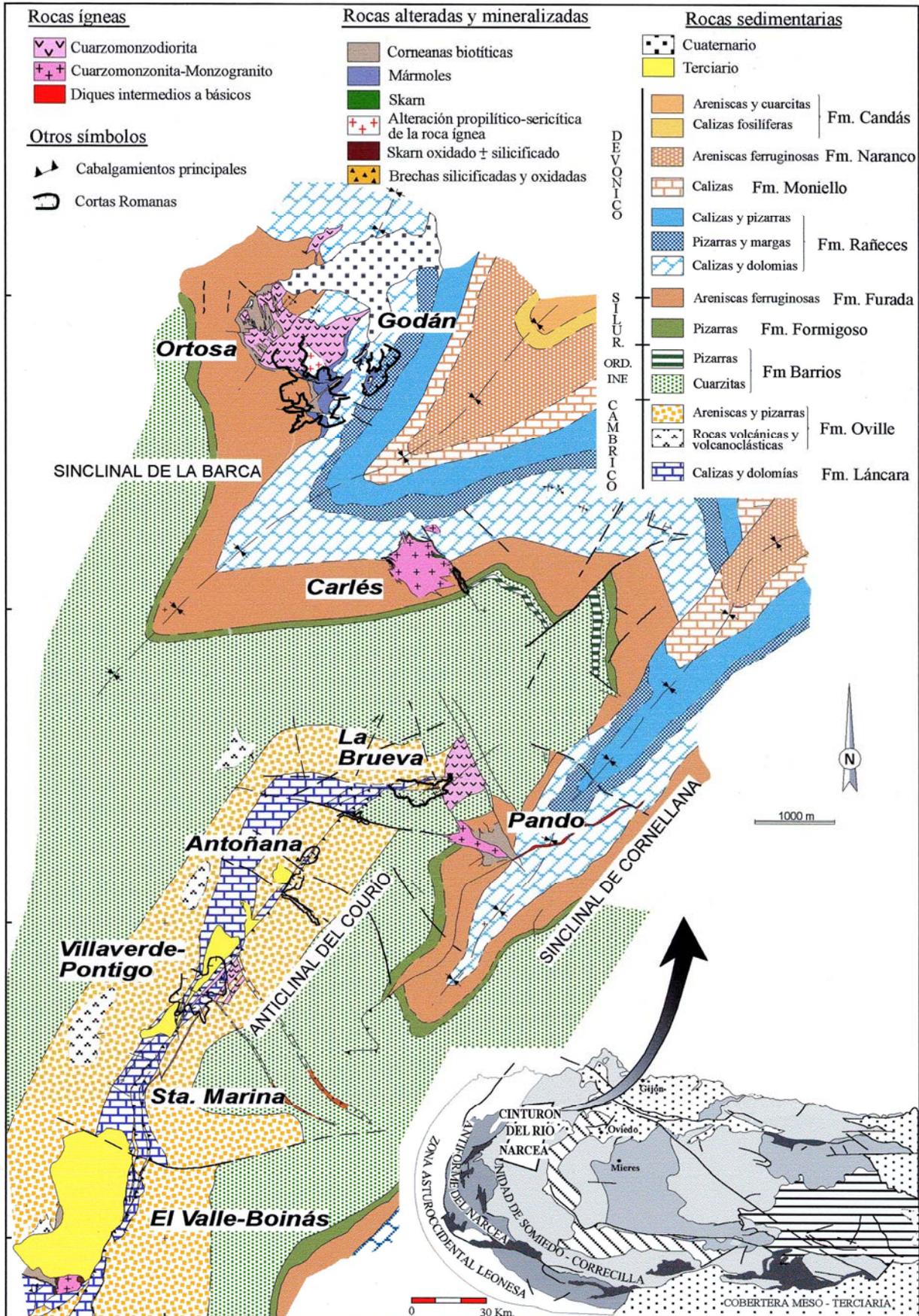


Fig. 4.1. Cartografía geológica del Cinturón del Río Narcea en la que se muestran los diferentes cuerpos intrusivos así como la posición de las principales mineralizaciones auríferas. Cedido por la empresa RNGM.

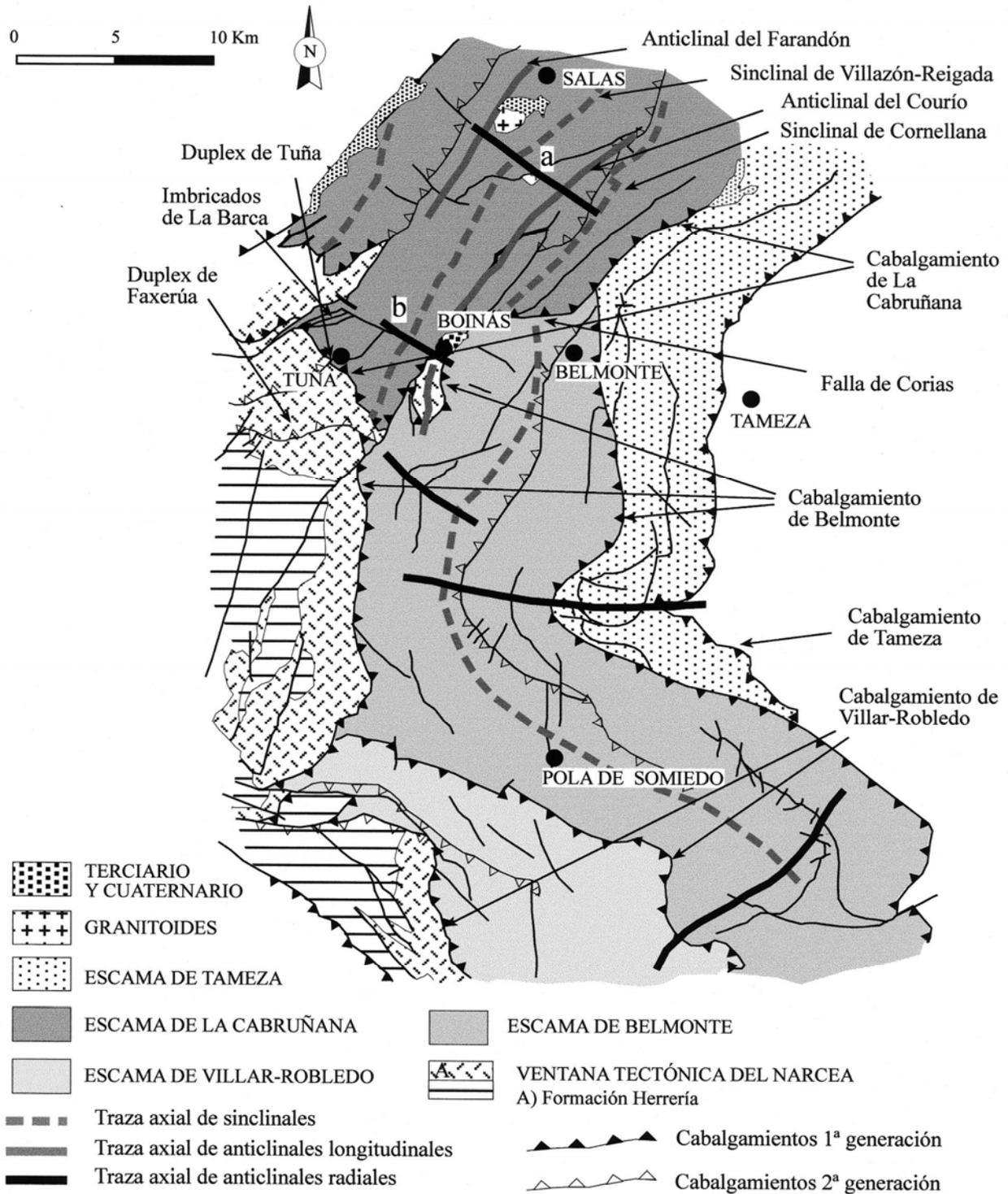


Fig. 4.2. Distribución y nomenclatura de las escamas dentro de la Unidad de Somiedo. Se indican además los principales cabalgamientos, así como algunos de los pliegues longitudinales y radiales más importantes. (Tomado de Gutiérrez Alonso, 1992).

El área que abarca el cinturón está formada por una serie de pliegues longitudinales, que de este a oeste se denominan, sinclinal de Cornellana, anticlinal del Courío y sinclinal de Villazón-Reigada, también llamado sinclinal de La Barca (Fig. 4.1).

Estos pliegues están afectados por dos plegamientos radiales que modifican su traza axial. Hay un pequeño pliegue radial, acompañado de una fractura, cuya traza axial sigue una orientación ONO-ESE y pasa por el pueblo de Boinás (pliegue radial "b" de la figura 4.2). Este pliegue sinformal produce un cabeceo de los ejes de los pliegues de Courío y Villazón-Reigada hacia el sur, y un cabeceo hacia el norte en su flanco de la misma orientación. El otro pliegue radial está situado a la altura de Soto de los Infantes (pliegue radial "a" de la figura 4.2) y origina un cabeceo acusado de los ejes de los pliegues longitudinales hacia el norte. Esto hace que el nivel de erosión en la parte norte del Cinturón del Río Narcea sea menor y afloren materiales cada vez más modernos. Al sur de esta estructura radial, el nivel de erosión es mucho mayor llegando a aflorar en el núcleo del anticlinal del Courío la Formación Láncara, unidad de despegue del cabalgamiento que dio origen a dicho pliegue.

Los materiales que afloran a lo largo del cinturón son, casi en su totalidad, de edad paleozoica, y están comprendidos entre la Formación Láncara (Cámbrico medio) y la Formación Candás (Devónico superior). Desde el punto de vista de las mineralizaciones de tipo skarn resultan de especial importancia la serie carbonatada de la Formación Láncara y los carbonatos del techo de la Formación Furada (Silúrico superior-Devónico inferior) en su transición a las calizas de Nieva, las cuales constituyen el muro del Grupo Rañeces (Devónico Inferior). Además de estos materiales, en determinadas áreas, como es el caso de El Valle-Boinás, Villaverde-Pontigo y Antoñana (Fig. 4.1), se encuentran materiales de edad terciaria discordantes sobre los sedimentos paleozoicos.

El Cinturón del Río Narcea está cortado por una red de fracturas de diferentes magnitudes, similar a la que afecta al resto de la ZC y que ya fue descrita en el capítulo anterior. Esta red de fracturas comprende tres sistemas principales, de direcciones E-O a ONO-ESE, NO-SE y NE-SO, las cuales han tenido varias fases de reactivación. Los dos sistemas de fracturas de direcciones NO-SE y NE-SO parecen estar relacionados con la intrusión de las rocas ígneas presentes en el cinturón. Posteriormente, durante la deformación alpina, estas fracturas jugaron de nuevo como fallas inversas en respuesta a los esfuerzos compresivos. El caso más ilustrativo es el de algunas fracturas del sistema NE-SO reactivadas como fallas inversas que disponen el paleozoico cabalgante sobre los materiales del terciario, como puede observarse a lo largo del anticlinal del Courío (Fig. 4.1 y 4.2). En el área de Villaverde-Pontigo se localizan una serie de escamas cabalgantes que afectan tanto a los materiales del Paleozoico inferior como al intrusivo de Villaverde y a los depósitos terciarios.

Dentro del anticlinal del Courío, la presencia de varias escamas de cabalgamiento de origen varisco sugiere la existencia de estructuras imbricadas en la Formación Láncara, similares a las existentes en otras zonas de la Escama de La Cabruñana, como es el caso de los imbricados de La Barca (Gutiérrez Alonso, 1992). Estas estructuras habrían producido el engrosamiento de la Formación Láncara en esta zona y el desarrollo de brechas de falla, factores ambos favorables para el desarrollo de mineralizaciones de tipo skarn y de alteraciones hidrotermales.

4.1.2. Los intrusivos del Cinturón del Río Narcea.

Dentro del Cinturón del Río Narcea afloran varios cuerpos intrusivos de pequeñas dimensiones los cuales muestran un amplio rango de características petrológicas y geoquímicas. Estos cuerpos intrusivos se denominan, de norte a sur, Ortosa, Godán,

Carlés, La Brueva, Pando, Leiguarda, Villaverde y Boinás (Fig. 4.1). De estos intrusivos, los de mayores dimensiones y mejor conocidos son los de Ortosa, Carlés y Boinás, los cuales tienen una morfología de lacolito múltiple con apófisis e interdigitaciones paralelas a la estratificación. Leiguarda aflora en forma de dique de orientación ENE-OSO, mientras que el resto de los cuerpos intrusivos afloran en una pequeña superficie y, como en el caso del intrusivo de Godán, han sido considerados como partes apicales de intrusivos de mayor tamaño emplazados en zonas más profundas (Fuertes Fuente et al., 1998).

Desde el punto de vista estructural, la mayor parte de los intrusivos del área están relacionados con los sistemas de fallas anteriormente descritos. Como se observa en la figura 4.1, los cuerpos intrusivos de Boinás y Villaverde se encuentran alineados según una dirección NE-SO, mientras que los de Pando, La Brueva, Carlés, Godán y Ortosa lo están según una dirección NO-SE. Los estudios geocronológicos realizados hasta el momento en los intrusivos del cinturón dan una edad absoluta de 305 ± 6 para el intrusivo de Carlés (Arcos y Soler, 1997), obtenida por el método K/Ar, y edades de 297 ± 6 Ma y de 293 ± 3 Ma para los intrusivos de Ortosa y La Brueva respectivamente, obtenidas por el método de U-Pb (Valverde-Vaquero et al., 1999). Estas edades, junto al hecho de que ningún cuerpo presenta deformaciones variscas importantes, sugieren que la intrusión de estos granitoides tuvo lugar en el límite entre el Carbonífero superior y el Pérmico inferior, durante las etapas tardi-variscas.

Además, se han observado varios cuerpos intrusivos en forma de diques y de carácter subvolcánico. Estos diques se encuentran emplazados a favor de fracturas que tienen una orientación preferente NE-SO, en ocasiones cortan a los cuerpos intrusivos anteriormente mencionados y constituyen los últimos episodios magmáticos en el área.

En los siguientes apartados se describirán brevemente las características mineralógicas y petrológicas de los intrusivos del Cinturón del Río Narcea, y sus mineralizaciones asociadas. El intrusivo de Boinás será tratado con mayor amplitud en una sección posterior.

- El intrusivo de Ortosa.

Este intrusivo se encuentra en el flanco oeste del sinclinal de Villazón-Reigada, y está encajado en materiales del Silúrico y Devónico (Fig. 4.2). El cuerpo principal está emplazado en la Formación Rañeces, constituida principalmente por sedimentos carbonatados, mientras que en los materiales siliciclásticos de la Formación Furada fundamentalmente encajan sills y diques.

Este intrusivo ocupa un área de aproximadamente 1 Km^2 y está constituido por un pequeño stock y varios sills y diques. Desde un punto de vista mineralógico y petrográfico, en él pueden distinguirse dos tipos de rocas ígneas. La principal diferencia entre ambas rocas es la proporción en minerales máficos que presentan, distinguiéndose una facies leucocrática y otra melanocrática, correspondiente esta última a una roca de color mucho más oscuro en muestra de mano que la anterior.

La facies melanocrática es la más abundante y forma el cuerpo principal, además de sills y diques. Posee una textura de equigranular a porfídica, y está constituida principalmente por ortopiroxeno (En_{51-57}) y clinopiroxeno (Clino-En_{50}), magnesiohornblenda, biotita, plagioclasa, cuarzo y, en menor proporción, feldespato potásico. Como minerales accesorios tiene circón, apatito, rutilo, titanita e ilmenita. La plagioclasa está zonada con un núcleo de tipo labradorita (An_{51-68}), y una corona de tipo

andesina (An₃₀₋₄₈). La facies leucocrática se encuentra en profundidad y hacia el extremo sureste del cuerpo intrusivo, por lo que ha sido detectada únicamente por sondeos. Se trata de una roca de grano medio y textura equigranular, constituida principalmente por plagioclasa, biotita, cuarzo, feldespato potásico y magnesiohornblenda. Como minerales accesorios presenta ortopiroxeno (En₅₁₋₅₄) y clinopiroxeno (Clino-En₅₁₋₅₄), circón, apatito, rutilo e ilmenita en mayor proporción que magnetita. La plagioclasa está zonada, con un núcleo de composición andesita-labradorita (An₃₀₋₅₇), y una corona de tipo oligoclasa (An₁₄₋₂₇).

En torno a este cuerpo intrusivo se formaron corneanas biotíticas por metasomatismo potásico de rocas siliciclásticas, y un skarn de Au. La mineralogía de este skarn consiste principalmente en piroxeno (de la serie dióxido-hedenbergita) y granate (de la serie grosularia-andradita) como minerales progradados, y anfíbol, feldespato potásico, apatito, albita, epidota, calcita, cuarzo y clorita como minerales de retrogradación. La mineralización metálica está constituida principalmente por pirrotina y arsenopirita, y, en menor proporción, por löllingita, calcopirita, piritita y esfalerita. El oro se encuentra como oro nativo o como maldonita, acompañando a minerales de Bi (hedleyita, bismuto nativo y bismutinita) (Fuertes-Fuente et al., 1998, 2000).

- El intrusivo de Godán.

Este cuerpo intrusivo se encuentra emplazado en el Grupo de Rañeces. Aflora en un área muy pequeña y tiene unas dimensiones aproximadas de 100 metros de largo por 50 de ancho, mostrando una morfología elongada según la dirección NE-SO. La roca presenta una textura de subporfídica a porfídica, formada por plagioclasa, biotita, cuarzo, feldespato potásico y magnesiohornblenda. Como minerales accesorios tiene circón, rutilo, apatito e ilmenita. Las plagioclasas están zonadas, con un núcleo de tipo andesina (An₃₇₋₅₀), y una corona de tipo oligoclasa (An₂₅₋₂₇).

Los trabajos de exploración realizados hasta el momento han encontrado un posible endoskarn, lo que sugiere la existencia de procesos de tipo metasomático. Por otro lado, dada la naturaleza carbonatada de la roca encajante y las características del intrusivo, es de prever que haya desarrollado un skarn en la aureola de contacto. El endoskarn está afectado por una intensa alteración hidrotermal de baja temperatura, caracterizada por prehnita, titanita, calcita, cuarzo y clorita, que enmascara la paragénesis anterior. El resultado es una roca constituida por plagioclasa, parcial o totalmente alterada a prehnita de grano fino, y por agregados de titanita y rutilo reemplazando a los minerales ferromagnesianos, bien de origen ígneo o metasomático. La roca presenta relictos de granate, piroxeno y feldespato potásico, además de actinolita, cuarzo, epidota y calcita como minerales de retrogradación, todos ellos parcial o totalmente afectados por la alteración hidrotermal posterior. El principal mineral metálico presente es la molibdenita y, en menor proporción, oro en forma de electrum, arsenopirita, calcopirita, pirrotina, bismuto, bismutinita y esfalerita (Fuertes-Fuente et al., 1998).

- El intrusivo de Carlés.

El intrusivo de Carlés es uno de los cuerpos más estudiado hasta el momento, por lo que existen numerosos trabajos publicados sobre la petrología y morfología de la intrusión, así como sobre la alteración metasomática que provoca en el encajante (García de Figerola

y de la Peña, 1964; García Iglesias y Loredó, 1990; Boixet, 1993; Martín-Izard et al., 1993, 1998c, 2000; Arcos et al., 1996). Este intrusivo aflora en un área pequeña de unos 0,3 Km² y presenta una morfología de lacolito múltiple, con varias apófisis emplazadas a modo de sills a favor de superficies de estratificación. Está constituido por una roca de textura equigranular y grano medio, formada principalmente por plagioclasa, biotita, cuarzo, feldespato potásico y magnesiohornblenda. Como minerales accesorios tiene circón, rutilo, ilmenita, magnetita y apatito. Las plagioclasas muestran un zonado normal (An₃₀₋₄₇), y frecuentemente un borde delgado de composición albita-oligoclasa (An₈₋₂₀).

El intrusivo de Carlés se encuentra emplazado en el flanco este del sinclinal de Villazón-Reigada. Está encajado en los materiales de las formaciones Furada y Rañeces, principalmente en el contacto entre ambas formaciones, causando una elevación de los cuerpos estratigráficos situados por encima de la intrusión, lo que dio lugar a la formación de un domo de unos 200 metros de longitud y unos 40 metros de espesor. El skarn de Carlés se desarrolló fundamentalmente en el contacto entre la roca ígnea y los carbonatos de la Formación Nieva del Grupo Rañeces, aunque también se desarrolló skarn en los niveles carbonatados interestratificados en la Formación Furada. El skarn es del tipo Cu-Au y está constituido principalmente por granate de la serie grosularia-andradita y piroxeno de la serie diópsido-hedenbergita, así como por anfíbol (ferrotremolita y hastingsita), feldespato potásico, cuarzo y calcita. La mineralización metálica consiste en abundante magnetita, arsenopirita, löllingita, pirrotina, calcopirita y bornita. Como minerales accesorios se encuentran wittichenita, hessita, bismuto nativo, bismutinita, esfalerita y estannita. El oro se encuentra en forma de electrum, y está generalmente asociado a los minerales de cobre y bismuto.

- *El intrusivo de La Brueva.*

Este intrusivo es de morfología irregular y tiene unas dimensiones aproximadas de 950 metros de largo por 600 metros de ancho. Está formado por una roca de grano medio a fino y textura porfídica con fenocristales de plagioclasa, clinopiroxeno (Clino-En₄₇₋₆₅) y ortopiroxeno (En₄₇₋₆₅), biotita, cuarzo globuloso y edenita. La mesostasis es de grano fino y está constituida principalmente por plagioclasa. Como minerales accesorios presenta circón, apatito, rutilo, magnetita e ilmenita, esta última en mayor proporción que magnetita. Las plagioclasas presentan un zonado oscilatorio, con un núcleo de composición labradorita-bitownita (An₆₇₋₇₅) y una zona externa de composición andesina-labradorita (An₃₅₋₅₅). El piroxeno también está zonado, siendo más rico en Mg hacia el núcleo. Este piroxeno en ocasiones se encuentra rodeado por una corona de cristales de biotita, así como reemplazado en parte por la edenita.

- *El intrusivo de Pando.*

Este intrusivo lo forma un cuerpo elongado según una dirección ONO-ESE, de unos 900 metros de largo por 350 metros de ancho. La roca presenta una textura equigranular y una mineralogía similar a la del intrusivo de La Brueva, aunque el anfíbol se encuentra en mayor proporción. Está constituida por plagioclasa, con un zonado normal (An₃₁₋₅₅), biotita, magnesiohornblenda, clinopiroxeno (Clino-En₅₀₋₅₂) y ortopiroxeno (En₅₀₋₅₂) y cuarzo. Como minerales accesorios presenta circón, rutilo, ilmenita y magnetita, esta última en pequeña proporción. Este intrusivo está frecuentemente afectado por una

alteración hidrotermal, mostrando silicificación, sericitización, carbonatización y cloritización.

- El intrusivo de Villaverde.

Este cuerpo intrusivo se encuentra cortado por una serie de fallas inversas y cabalgamientos, de edad alpina, por lo que presenta una morfología muy irregular. Las dimensiones son variables y están comprendidas entre 500 y 3000 metros de largo, y entre 30 y 130 metros de ancho. Está formado por una roca de textura equigranular constituida por plagioclasa, clinopiroxeno (Clino-En₄₉₋₅₃) y ortopiroxeno (En₄₉₋₅₃), biotita, cuarzo, ferrohornblenda y magnesiohornblenda y, en menor proporción, feldespato potásico. Como minerales accesorios tiene circón, apatito, rutilo, ilmenita y magnetita, esta última en mucha menor proporción que la ilmenita. Las plagioclasas tienen una composición en el núcleo de labradorita (An₅₁₋₆₉), y una delgada corona de andesina (An₃₂₋₃₉). Al igual que en el caso anterior, algunas muestras presentan una alteración hidrotermal, con silicificación, sericitización, carbonatización, cloritización, unido a un reemplazamiento de la hornblenda por actinolita.

- El dique de Leiguarda.

Este dique se encuentra atravesando el sinclinal de Cornellana según una dirección ENE-OSO. Tiene un espesor de unos 15 metros y en muestra de mano presenta una coloración negro verdosa. Está constituido por una roca de textura hipidiomórfica porfídica, formada principalmente por fenocristales de plagioclasa y, en menor proporción, fenocristales de cuarzo y fenocristales de un mineral ferromagnesiano actualmente pseudomorfizado por cristales de biotita, con carbonato y/o cuarzo intersticiales. La biotita también se presenta en forma de cristales aciculares de menor tamaño dispersos por la roca. La matriz es de grano muy fino, lo que dificulta la identificación de los minerales que la constituyen, aunque parece estar formada por pajuelas de plagioclasa de pequeño tamaño. La roca posee una importante alteración hidrotermal, por lo que los fenocristales de plagioclasa están totalmente sericitizados, y los cristales de biotita parcialmente reemplazados por clorita, con rutilo y titanita concentrados en los planos de exfoliación.

- El intrusivo de Boinás.

Este intrusivo se encuentra situado en el núcleo del anticlinal del Courío en el borde sur del Cinturón del Río Narcea. Muestra una disposición elongada según una dirección NE y, al igual que el resto de los intrusivos emplazados en el anticlinal, está afectado por una intensa fracturación que modificó la morfología original de la intrusión. Su mineralogía consiste en plagioclasas zonadas, feldespato potásico, biotita y cuarzo y, como minerales accesorios, circón, apatito y rutilo. A partir de los trabajos de exploración se observó que el granitoide de Boinás está formado por dos cuerpos intrusivos diferentes, constituidos por tres facies distintas, cuyas características serán descritas en un apartado posterior.

4.2. GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO DE EL VALLE-BOINÁS.

Localizado en el extremo sur del Cinturón del Río Narcea, el yacimiento de El Valle-Boinás está directamente relacionado con el stock de Boinás, emplazado en la parte central del anticlinal del Courío. Este anticlinal consiste en un pliegue vergente, apretado, con el flanco oeste invertido y el plano axial inclinado entre 45° y 70° hacia el sureste (Fig. 4.2). El intrusivo de Boinás está encajado en los materiales de las formaciones Láncara y Oville de edad Cambro-Ordovícico, sobre los que se sitúan disconformes los materiales de la cobertera terciaria no diferenciados. Dado el fuerte control litológico y estratigráfico observado en el yacimiento, en este apartado se describirá de forma más detallada la secuencia estratigráfica presente en el área.

En la figura 4.3 se muestra la cartografía geológica del yacimiento de El Valle-Boinás, sin el recubrimiento terciario. Esta cartografía se elaboró a partir de datos cartográficos previos (Julivert et al, 1977), datos de afloramientos y de testificación de sondeos, y cartografías tomadas en los frentes de las cortas durante la explotación. En dicha figura se incluyen los nombres de las diferentes zonas mineralizadas en las que se subdividió el yacimiento y que serán los utilizados en este trabajo.

4.2.1. Estratigrafía.

4.2.1.a. Formación Láncara.

Comprende los materiales más antiguos aflorantes en el área del yacimiento. Es, por su naturaleza carbonatada, la formación que dio lugar al skarn de Cu-Au de El Valle-Boinás. Esta formación fue estudiada por Zamarreño (1972) a lo largo de la ZC, quien la subdividió en dos miembros: un miembro inferior constituido por dolomías amarillas a muro y por calizas grises a techo; y un miembro superior formado por calizas nodulosas rojas (griotte). Esta autora, en base al estudio de numerosas sucesiones en la ZC, estableció diferentes facies dentro de la Formación Láncara, tanto para el miembro superior como para el inferior. En este trabajo se utilizarán las sucesiones de El Rodical, en la carretera de Ponferrada a la Espina, y de Tuña, en la carretera que va de Tuña a Boinás, por ser las más próximas a la zona de estudio (Fig. 4.4).

En general, la potencia de la serie aumenta hacia el Antiforme del Narcea haciéndose el miembro superior calcáreo menos potente mientras que el miembro inferior aumenta su espesor. La máxima potencia que puede alcanzar esta formación es de aproximadamente 265 metros, de los cuales no más de 40 metros corresponden al miembro superior. Su límite con la formación inferior, Areniscas de Herrería, es gradual. Este tránsito gradual está constituido por una alternancia de niveles dolomíticos y areniscosos de unas decenas de metros de potencia, el cual se observa muy bien en la sucesión de El Rodical.

Tanto el miembro superior como la parte alta del miembro inferior son, desde el punto de vista petrográfico, más homogéneos, mientras que el muro del miembro inferior se caracteriza por presentar una gran diversidad de tipos petrográficos. Esta heterogeneidad de la Formación Láncara es de gran importancia, debido al fuerte control litológico ejercido sobre el tipo de skarn desarrollado, y la textura del mismo que, como se verá posteriormente, es fiel reflejo de la textura del protolito. Además, hay un fuerte control

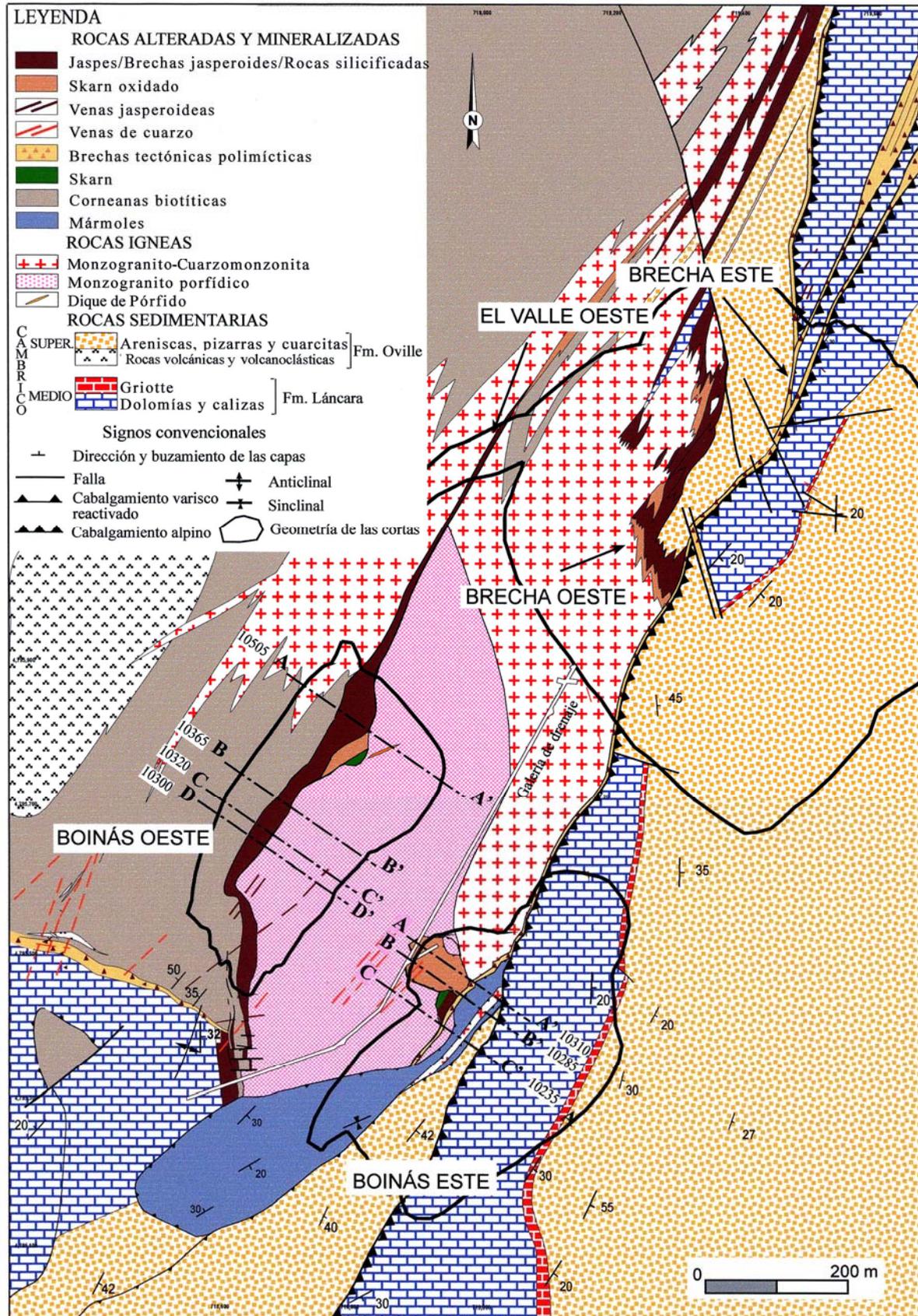


Fig.4.3. Cartografía geológica del yacimiento de El Valle-Boinás, sin el recubrimiento terciario. En el mapa se indica la posición de las distintas secciones presentadas en las figuras 4.6 y 4.7. Cedida por RNGM.

sobre el tipo y la forma de aparición de la mineralización metálica. A continuación se hará una breve descripción de los tipos petrográficos presentes en la Formación Láncara (Zamarreño, 1972).

- *Zona de Tránsito.*

Caracterizada por una alternancia de areniscas y dolomías. Las areniscas son ortocuarcitas de grano fino o medio con matriz arcillosa, aunque a veces pueden presentar cemento carbonatado. Hacia la parte alta de la zona de tránsito son ortocuarcitas de grano grueso. Los niveles dolomíticos están constituidos por dolomicritas homogéneas o con texturas laminadas. Las laminaciones son de origen orgánico, mallas de algas, o inorgánico debidas a la alternancia de láminas formadas por cuarzo detrítico de tamaño limo. Esta alternancia no presenta carácter cíclico.

- *Miembro Inferior.*

Se diferencian a su vez dos partes

I) una parte inferior que comienza con dolomicritas y dolomicritas con laminación inorgánica. Esta laminación puede deberse a la alternancia de niveles con diferente tamaño de grano, o a la presencia de estilolitos dispuestos en láminas paralelas, y que están presentes generalmente en las muestras con señales de recristalización. Por encima se encuentra una zona de micritas con pelets o intraclastos con textura de mallas de algas; y finalmente una sucesión de sedimentos laminados por algas. Dentro de esta sucesión se diferencian dos tipos petrográficos:

- el más abundante se caracteriza por su elevado contenido en materia orgánica (derivado de las algas), que contribuye a acentuar la textura laminada de la roca, ya que alternan láminas muy oscuras con otras más claras. La composición de las láminas es de carbonatos salvo raras excepciones en que presentan algunos granos de cuarzo de tamaño limo. Estos sedimentos laminados presentan abundantes cavidades irregulares rellenas de esparita o chert.

- el otro tipo se caracteriza por su bajo contenido orgánico, aunque también presenta la alternancia de capas claras con otras más oscuras. Además, las láminas son mucho más paralelas y planas que en el caso anterior. Es frecuente también que se presenten intraclastos formados por fragmentos rotos de las laminaciones de algas, así como pelets asociados a ellos. Esto sugiere un medio de mayor energía, por lo que los constituyentes orgánicos no se han conservado en tanta proporción.

II) una parte superior mucho más homogénea que la parte inferior, y de mayor potencia (en El Rodical tiene un espesor de unos 170 metros frente a los 60 metros de las dolomías con laminaciones), constituida por calizas grises con birdeseyes, en ocasiones bastante dolomitizadas.

- *Miembro Superior.*

Este miembro comienza con calizas grises con glauconita y fragmentos de organismos. Por encima se localizan unas calizas rosadas con cavidades alargadas, dispuestas paralelamente a la estratificación y rellenas de esparita (estromatactis) y finalmente calizas nodulosas rojas con restos orgánicos y matriz de micrita, material

arcilloso, cuarzo detrítico de tamaño limo y óxidos de hierro principalmente.

La sucesión de El Rodical es la más completa de las dos. El miembro inferior aflora muy bien y es muy potente debido a una repetición tectónica en su parte baja, mientras que la parte alta, constituida por calizas con birdeseyes, presenta un gran desarrollo. La zona de tránsito con la Formación Herrería puede observarse muy bien, mientras que el miembro superior, por el contrario aflora mal. En Tuña la sucesión está muy tectonizada y presenta varias repeticiones, así como una intensa dolomitización.

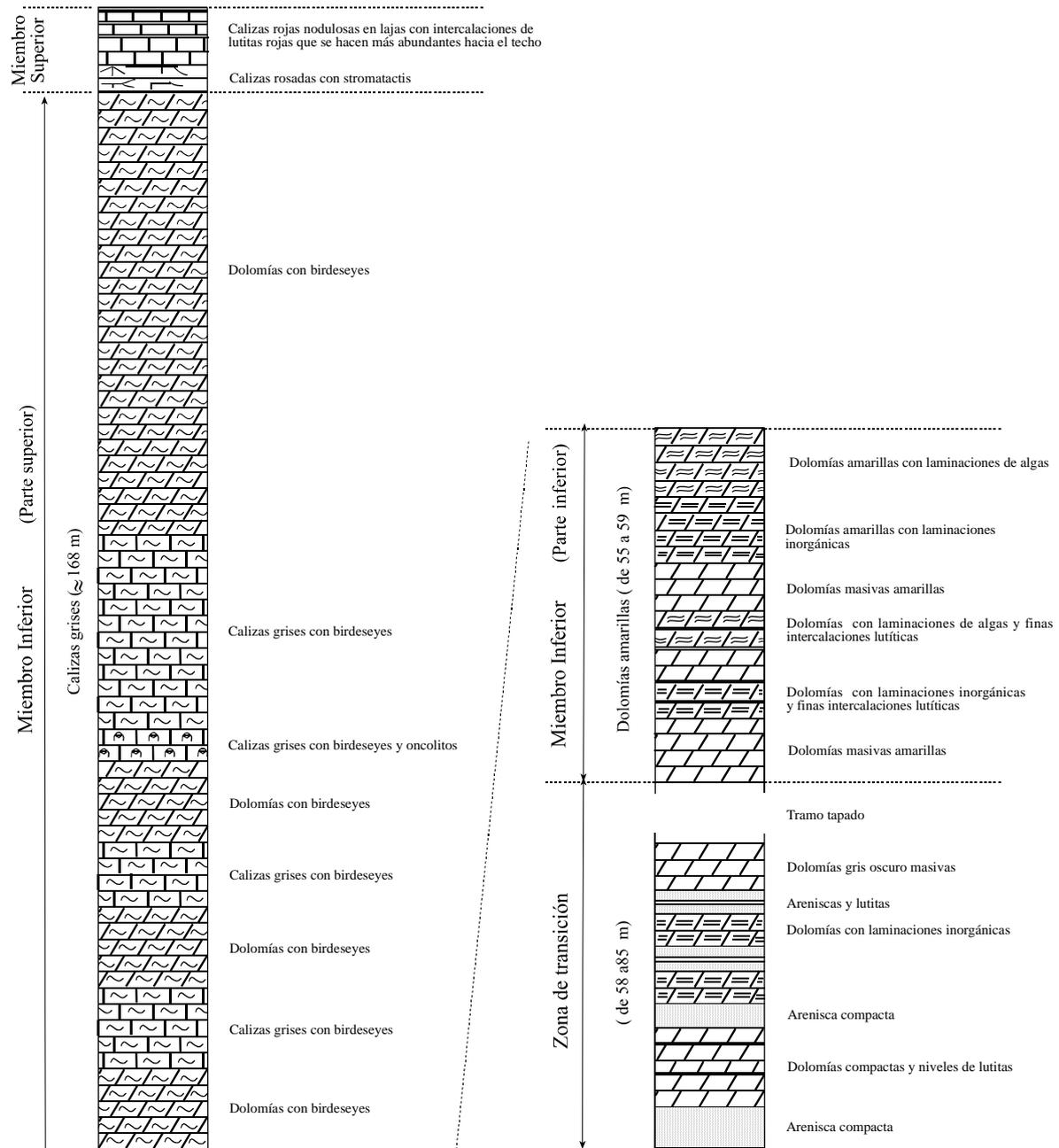


Fig. 4.4. Columna estratigráfica de la Formación Láncara modificada de Zamarreño (1972) a partir de las sucesiones de El Rodical y Tuña.

La dolomitización epigenética afecta tanto al miembro inferior como al superior, aunque a este último en menor grado. Tanto en El Rodical como en Tuña, una buena parte de las calizas grises con birdeseyes han sido completamente dolomitizadas. Esta dolomitización probablemente se deba a un aporte de Mg procedente del muro del miembro inferior, con dolomías sinsedimentarias, las cuales pueden encontrarse también transformadas en doloesparitas masivas (Zamarreño, 1972).

En cuanto a la edad de la formación, el miembro superior ha sido datado como Cámbrico Medio bajo (Sdzuy, 1971), en base a trilobites. Este miembro es disconforme con el miembro inferior debido a que presenta una diacronía en la base. Sin embargo, dada la escasez de fauna, el miembro inferior no ha podido ser datado con precisión. En general se le ha atribuido una edad Cámbrico inferior a medio de acuerdo, con su posición estratigráfica (Debrenne y Zamarreño, 1970; Perejón, 1984).

4.2.1.b. Formación Oville.

Esta formación se dispone en contacto más o menos neto sobre la Formación Láncara, mientras que el techo con la formación Barrios suprayacente es neto a escala de afloramiento y gradual a escala cartográfica. Consiste en una alternancia de pizarras y areniscas con niveles tobáceos y lavas que comprenden desde términos basálticos a traquíticos. Aramburu (1989) separa tres miembros a lo largo de toda la ZC en base a las características litológicas y la ordenación secuencial, que de muro a techo son:

- Miembro Genestosa: constituido por pizarras verdes localmente rojas hacia la base. En la parte baja se encuentran en ocasiones nódulos y más raramente capas delgadas de calizas nodulosas.

- Miembro Adrados: constituido por una alternancia de pizarras, limolitas bioturbadas y areniscas glauconíticas formando varias megasecuencias grano y estrato crecientes menos potentes hacia el techo. El paso desde el miembro anterior es gradual, mientras que su límite a techo es neto.

- Miembro la Barca: constituido por una alternancia de areniscas y lutitas, con glauconita en la parte basal del miembro.

Los miembros Adrados y La Barca poseen frecuentes manifestaciones volcánicas, formadas principalmente por sills de composición traqui-basáltica, de espesores menores de 80 metros y extensión cartográfica variable, los cuales no desarrollan metamorfismo de contacto (Bosch, 1969). En cuanto a la edad de la formación, el miembro Genestosa fue datado en base a trilobites como Cámbrico Medio (Sdzuy, 1961). Aramburu (1989), en base a palinomorfos y distintas especies de *Cruciana* y *Rusophicus*, establece el techo de la formación en el Cámbrico Medio, llegando al Tremadoc en las proximidades del Antiforme del Narcea, donde alcanza su máximo espesor (810 metros; Aramburu, 1989), siendo equivalente a la parte baja de la Formación Barrios.

4.2.1.c. Terciario de la depresión de El Valle-Boinás.

Estos materiales fueron descritos por primera vez por Luque (1975) y ocupan una pequeña depresión alargada según la dirección N35° E. Tienen una base subhorizontal, erosiva y discordante sobre los materiales paleozoicos, y en el borde este se encuentran fosilizados por un cabalgamiento alpino que coloca sobre ellos los materiales carbonatados de la Formación Láncara.

La secuencia sedimentaria comienza con un nivel de conglomerados de potencia variable, entre 1 y 10 metros, seguido de un nivel de areniscas y areniscas arcillosas con intercalaciones de pequeños niveles conglomeráticos, y por último una zona arcilloso-margosa. Por encima hay una repetición de la secuencia anterior y, finalmente, un nivel de calizas blanquecinas. Estos sedimentos fueron atribuidos al Ludense-Sannoisiense (Luque, 1975) en base a correlaciones con los sedimentos de la cuenca de Grado. Posteriormente han sido datados en base a dientes de roedores (Bernárdez, 1995) dando una edad comprendida entre 39 y 34 Ma (Eoceno Superior-Oligoceno Inferior).

Estos materiales son claramente posteriores a las etapas mineralizadoras, incluyendo en ocasiones fragmentos de la mineralización, especialmente brechas jasperioides, en el nivel conglomerático basal.

4.2.2. Estructura.

En el área del yacimiento existe una densa red de fracturación en la que se han definido dos tipos diferentes de fracturas: un tipo constituido por fracturas de alto ángulo, con buzamientos entre 60° y aproximadamente 90°, y otro tipo formado por fracturas de bajo ángulo.

Dentro del primer tipo se agrupan tres sistemas de fracturas diferentes, de direcciones E-O a ONO-ESE, NO-SE y NE-SO, similares a los descritos en la ZC, y a los que se ha atribuido un origen varisco y/o tardi-varisco. Estas fallas controlaron el emplazamiento y la morfología del intrusivo de Boinás y actuaron como conductos para la circulación de fluidos durante la formación del skarn. Estas fracturas tienen una compleja historia evolutiva y han rejugado de forma diferente en cada etapa de reactivación. Como resultado de esto, el yacimiento presenta una geometría de bloques desplazados o rotados entre sí lo que hace difícil determinar la morfología del intrusivo así como el estudio de la distribución y zonación del skarn.

El otro tipo de fracturas, las de bajo ángulo, tienen movimiento de tipo dip slip inverso. Estas fracturas muestran una orientación NE-SO, similar a la de uno de los sistemas anteriormente descritos, pero los trabajos de explotación de la mina a cielo abierto mostraron que se trata de fracturas de menor buzamiento, entre 35° y 45° hacia el SE. En general, cortan a las fracturas de alto ángulo, aunque en algunos casos la relación se invierte. En estos últimos casos, las fracturas de bajo ángulo se verticalizan y aparecen cortadas por fracturas de alto ángulo que han rejugado como fallas inversas. Dentro de las fracturas de bajo ángulo se han distinguido dos sistemas: uno constituido por los antiguos planos de cabalgamiento variscos, que rejugaron durante el alpino; y otro constituido por cabalgamientos de origen alpino, de menor ángulo que los anteriores, y que disponen el paleozoico cabalgante sobre los materiales del Terciario (Fotos 4.1 y 4.2).

Se han incluido una serie de secciones geológicas (ver figura 4.3) de las zonas de Boinás Oeste y Boinás Este, según una orientación N55°O, perpendiculares a la elongación del cuerpo intrusivo (Figs. 4.5 y 4.6), en las que se observa la morfología del stock de Boinás y la distribución de la mineralización. En estas figuras se muestra también la disposición de los sistemas de fallas. En la Zona de Boinás Oeste, los trabajos de minería a cielo abierto permitieron contrastar la información obtenida a partir de la testificación de sondeos con datos de campo. Sin embargo, en la zona de Boinás Este, prácticamente toda la información procede de la testificación de sondeos, ya que, hasta el momento de la

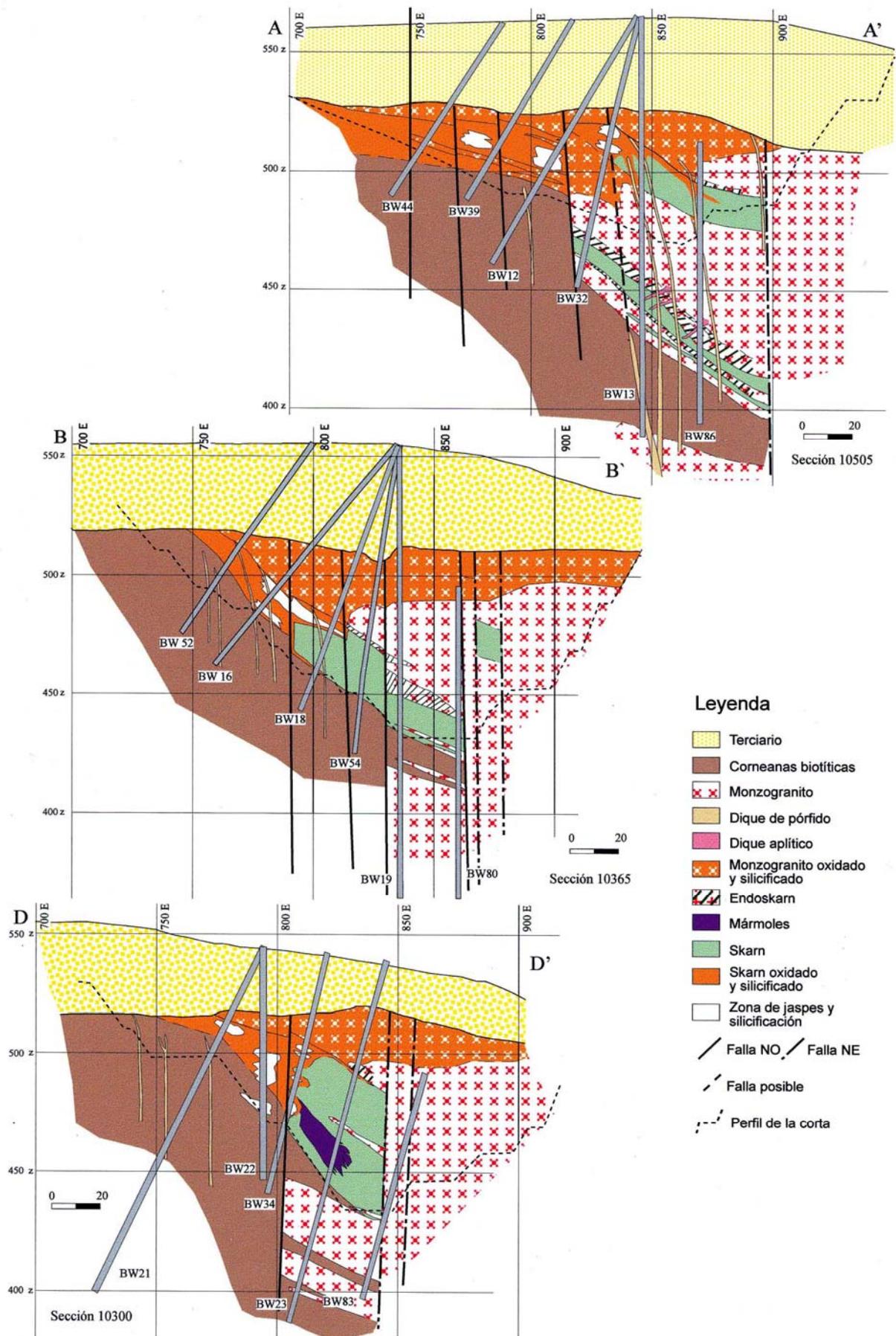


Fig. 4.5. Secciones geológicas correspondientes a la Zona de Boinás Oeste. La posición de las secciones está indicada en el mapa de la figura 4.3.

realización de esta tesis, los trabajos de minería estaban sobre cotas superiores a 425 m.

En las diferentes secciones de Boinás Oeste (Fig. 4.5) se observan una serie de fallas pertenecientes al sistema NO-SE que diseccionan las rocas en bloques, y cuyo movimiento, al menos el último, fue de falla oblicua con una componente importante de desgarre senestral, probablemente como respuesta a los esfuerzos compresivos que tuvieron lugar durante la deformación alpina. Las fallas pertenecientes al sistema NE-SO son muy frecuentes en esta área del yacimiento aunque se hacen más evidentes en la parte más oriental del mismo, en donde se observa un cambio brusco en la litología con un considerable aumento en el espesor de la roca ígnea. Este cambio se ha interpretado como el resultado de la actuación del sistema NE-SO como fallas dip-slip normales posteriormente a la intrusión del granitoide de Boinás y a la formación del skarn, provocando el descenso de las zonas más apicales del yacimiento.

En la corta de Boinás Oeste se han observado fenómenos de cizalla frágil asociados a zonas de fracturación con orientaciones NE-SO (Fotos 4.3 y 4.4). Estas estructuras están mejor conservadas cuando afectan al granitoide de Boinás, el cual aparece muy alterado, aunque la roca mantiene la cohesión. Los megacrystales de feldespato potásico presentan una fuerte coloración rojiza y argillización, y las plagioclasas y biotitas están totalmente caolinitizadas y cloritizadas. Algunos megacrystales de feldespato están fracturados y presentan un desplazamiento relativo entre los fragmentos. En estas zonas suele haber una serie de sigmoides irregulares delimitados por dos o más superficies de fractura. La disposición de estos sigmoides así como la observación de escalones de falla en algunos de los planos, indican un movimiento de tipo normal, con descenso del bloque superior. Se tomaron algunas mediciones de planos c y s que sugieren además un movimiento oblicuo de las fallas, con una cierta componente de desgarre, pero sería necesario un número mucho mayor de datos para poder establecer con exactitud el movimiento de estas fallas. Estas estructuras suelen tener en el centro cavidades transtensivas, de forma sigmoidal, rellenas por cuarzos idiomórficos de crecimiento en peine y por carbonato (Foto 4.5).

En las secciones de la Zona de Boinás Oeste se observa también la posición de diques de rocas subvolcánicas que cortan a todas las litologías, y que son claramente posteriores a la intrusión del granitoide de Boinás y a la formación del skarn. Estos diques tienen formas tabulares y están bastante verticalizados, mostrando buzamientos comprendidos entre 60° y 80°, aunque hacia la parte superior tienden a disminuir su buzamiento. Se encuentran emplazados según direcciones preferentes comprendidas entre N50° y N70°E, y aparecen cortados por los sistemas de fallas de alto ángulo anteriormente mencionados.

En las secciones de Boinás Este (Fig. 4.6) se observan los sistemas de fallas de bajo ángulo que afectan a la parte superior del yacimiento, mientras que en la parte inferior se mantiene la estructura de bloques originada por la presencia de las fallas de alto ángulo. Los datos que se conocen de esta zona son menores y de cotas muy superficiales. A diferencia de Boinás Oeste, y a partir de la observación de la fracturación en superficie, el sistema que muestra un mayor desarrollo en esta área es el NO-SE, mientras que las fallas pertenecientes al sistema NE-SO parecen mostrar movimientos menos importantes. Por este motivo, las fallas de alto ángulo representadas en las secciones son las NO-SE. Los datos que permitieron reconocer estas fracturas fue la presencia de niveles con una intensa deformación de tipo cataclástico en los testigos de sondeos, que mostraban estructuras de cizallamiento, planos de falla, foliaciones, etc..., y que fueron interpretadas como zonas de fracturación importantes.

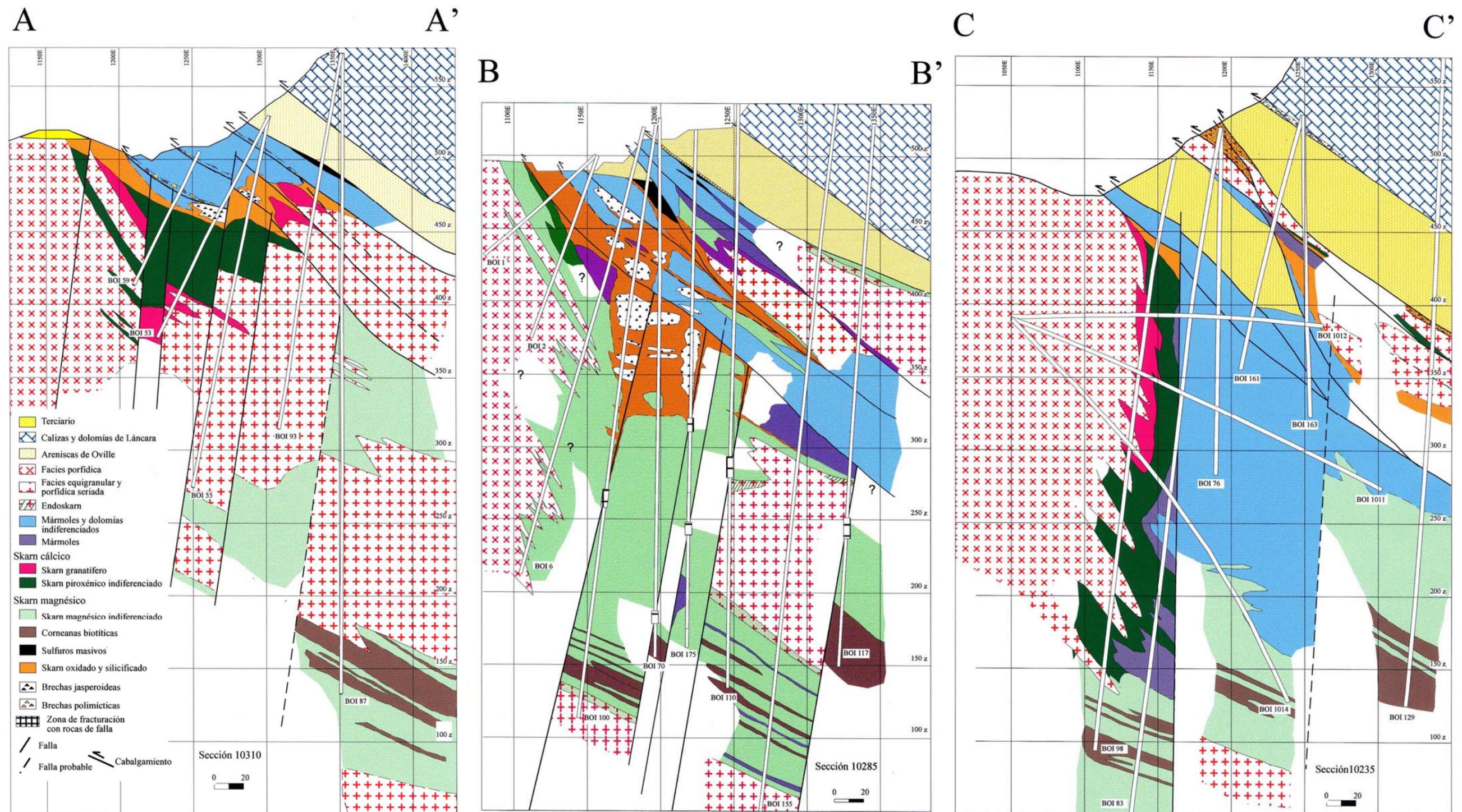


Fig. 4.6. Secciones geológicas correspondientes a la Zona de Boinás Este. La posición de las secciones está indicada en el mapa de la figura 4.3.

En Boinás Este, el sistema de orientación E-O a ONO-ESE tiene también importancia, aunque su trazado coincidiría aproximadamente con el trazado de las secciones geológicas, por lo que estas fallas no están representadas, pero su movimiento habría que tenerlo en cuenta pues provocaría un desplazamiento relativo de unas secciones geológicas respecto a otras.

Las fallas de bajo ángulo cortan a todas las litologías y mineralizaciones preexistentes y provocan el desarrollo de brechas y rocas cataclásticas, así como removilización de las mineralizaciones metálicas hacia los planos de fracturas dando lugar a niveles de sulfuros masivos constituidos por masas negruzcas de grano fino, en ocasiones brechoides donde pueden observarse fragmentos de roca argillizados y oxidados, clastos de cuarzo y calcita, así como de sulfuros frescos, fundamentalmente pirita. Llevan también asociada una importante oxidación, aunque ésta es de carácter supergénico. Este tipo de fracturas tienen una especial relevancia debido a que concentran la mineralización aurífera, coincidiendo altas leyes de Au asociadas a estos planos de fracturas y a la alteración que producen.

Por lo que respecta a la fracturación se puede concluir que, en el yacimiento de El Valle Boinás existen tres sistemas de fracturas de alto ángulo, de orientaciones preferentes E-O a ONO-ESE, NO-SE y NE-SO y que tuvieron una historia compleja de actuación:

- durante la etapa tardi-varisca y como resultado de una zona de cizalla dextra de orientación NNE-SSO (Gutiérrez-Claverol et al., 1991) se forman las fracturas NO-SE y NE-SO que serían dos sistemas de fallas conjugadas senestras y dexas respectivamente. Es en esta etapa cuando tuvo lugar la intrusión del granitoide de Boinás;

- durante las etapas distensivas previas a la orogenia alpina, al menos el sistema NE-SO actuó como fallas normales en relación con la formación de las cuencas mesozoico-terciarias;

- durante la orogenia alpina fueron reactivadas de nuevo como fallas de desgarre, que en el caso de las fallas NO-SE es de tipo senestro, y en algún caso como fallas inversas cortando a las estructuras de bajo ángulo.

Así mismo, existe un sistema de fracturas de bajo ángulo de dirección NE-SO que en parte se corresponden con antiguas superficies de cabalgamiento variscas, reactivadas durante la etapa compresiva alpina, y también con superficies de cabalgamientos de origen alpino.

4.2.3. Las rocas ígneas en el yacimiento de El Valle-Boinás.

Los afloramientos del intrusivo de Boinás previos al comienzo de las labores mineras se encontraban reducidos a un área de aproximadamente 0,5 Km² de extensión, situada al norte de la localidad de Boinás. Los trabajos de reconocimiento y cubicación del yacimiento y, sobre todo, las labores de puesta en funcionamiento de la mina ampliaron los afloramientos y permitieron el estudio del stock de Boinás no sólo en superficie, sino también en profundidad. Así mismo, dichos trabajos descubrieron una serie de diques subvolcánicos, escasamente aflorantes en los alrededores de la zona, y que, como se verá, tuvieron un papel importante en la formación y evolución del yacimiento.

4.2.3.a. El stock de Boinás.

Desde el punto de vista de la mineralogía y la petrología, a partir de las observaciones en muestra de mano y de microscopía óptica se han definido tres facies diferentes: una facies equigranular pseudopoiquilitica, una facies porfídica seriada, y otra facies porfídica. De las tres, únicamente la facies porfídica, caracterizada por la presencia de megacrystales de feldespato potásico de hasta 5 cm, puede distinguirse fácilmente en muestra de mano. Las otras dos facies son prácticamente indistinguibles a simple vista, aunque puedan detectarse en ocasiones pequeños cristales aislados de granate dentro de la facies porfídica seriada. A esto hay que unir el hecho de que, en muchos casos, el intrusivo mostraba un grado de alteración bastante intenso, y salvo por la presencia de restos de los megacrystales de feldespato potásico inalterados, la separación de las diferentes facies es muy difícil. Por todo ello, en la cartografía únicamente se ha podido establecer la posición y geometría de la facies porfídica con megacrystales de feldespato potásico, mientras que las otras dos facies permanecen indiferenciadas (Fig. 4.3).

Hay que añadir, además, la presencia de abundantes enclaves tonalíticos que pueden llegar a ser muy abundantes, como se observó en algunos sondeos realizados al sur del área de Boinás Oeste. Los enclaves tonalíticos tienen textura holocristalina de carácter hipidiomórfico de grano fino y están formadas por cuarzo en ocasiones con textura poiquilitica, plagioclasas, biotita, y escaso feldespato potásico. Como accesorios la roca tiene circón, apatito, rutilo, esfena y opacos. Los enclaves presentan geometrías muy irregulares y potencias que varían desde centimétricas hasta métricas.

A continuación se describen por separado cada una de las facies observadas en el intrusivo de Boinás.

- Facies porfídica con megacrystales de feldespato potásico.

La roca presenta, en muestra de mano, una tonalidad blanco grisácea. Se observan abundantes cristales de plagioclasa y biotita, y cristales redondeados e irregulares de cuarzo. Los fenocristales de feldespato potásico tienen color blanco o blanco rosáceo, y tamaños comprendidos entre 2 y 5 cm (Foto 4.6). Localmente pueden llegar a ser muy abundantes, pero lo normal es que se encuentren dispersos por la roca.

Al microscopio muestra una textura hipidiomórfica granular de carácter porfídico, constituida por megacrystales de feldespato potásico, fenocristales de plagioclasa, cuarzo y biotita, y una matriz formada por cuarzo y feldespato potásico principalmente, con escasos cristales de biotita y plagioclasa de menor tamaño (Foto 4.7).

Los fenocristales de plagioclasas tienen, generalmente, formas subhedrales a euhedrales de hábito prismático, tamaños de hasta 1 cm, y se presentan aislados o en grupos de dos o tres individuos. Tienen maclado polisintético en ocasiones muy marcado, y en muchos casos presentan un zonado muy acusado, con abundancia de zonas que pueden tener un desarrollo irregular e incluso existir corrosión entre ellas. Presentan escasas inclusiones de apatito y biotita de tamaño muy pequeño, y en ocasiones muestran una ligera sericitización, distribuida irregularmente y a favor de fracturas. Varios cristales zonados de plagioclasa fueron analizados con microsonda electrónica. Las plagioclasas analizadas son del tipo andesina, con un zonado de tipo oscilatorio (Fig. 4.7), aunque globalmente tienen composiciones más anortíticas en el centro (An_{50}) y más albiticas hacia el borde (An_{35}).

La biotita se encuentra en secciones hexagonales (001) o prismáticas (010),

subhaciales o euaciales. Tienen abundantes inclusiones de apatito y circón con halos metamórficos.

El cuarzo se presenta de dos maneras diferentes, en fenocristales y formando parte de la matriz. En el primer caso, los cristales tienen tamaños de hasta 1 cm de diámetro y formas redondeadas, mostrando frecuentes golfos de corrosión. Estos cristales suelen presentar extinción ondulante y, en ocasiones, fracturas que los atraviesan. Tienen escasas inclusiones de apatito. El cuarzo de la matriz aparece en cristales de pequeño tamaño, de 1,0 mm a 0,1 mm, preferentemente equidiametrales, con bordes rectos y abundantes inclusiones de apatito.

Los megacristales de feldespato potásico tienen texturas poiquilíticas, y engloban cristales de plagioclasa de tamaños muy variados, biotita y cuarzo. Las plagioclasas muestran bordes de reabsorción, llegando a dar, incluso, formas esqueléticas.

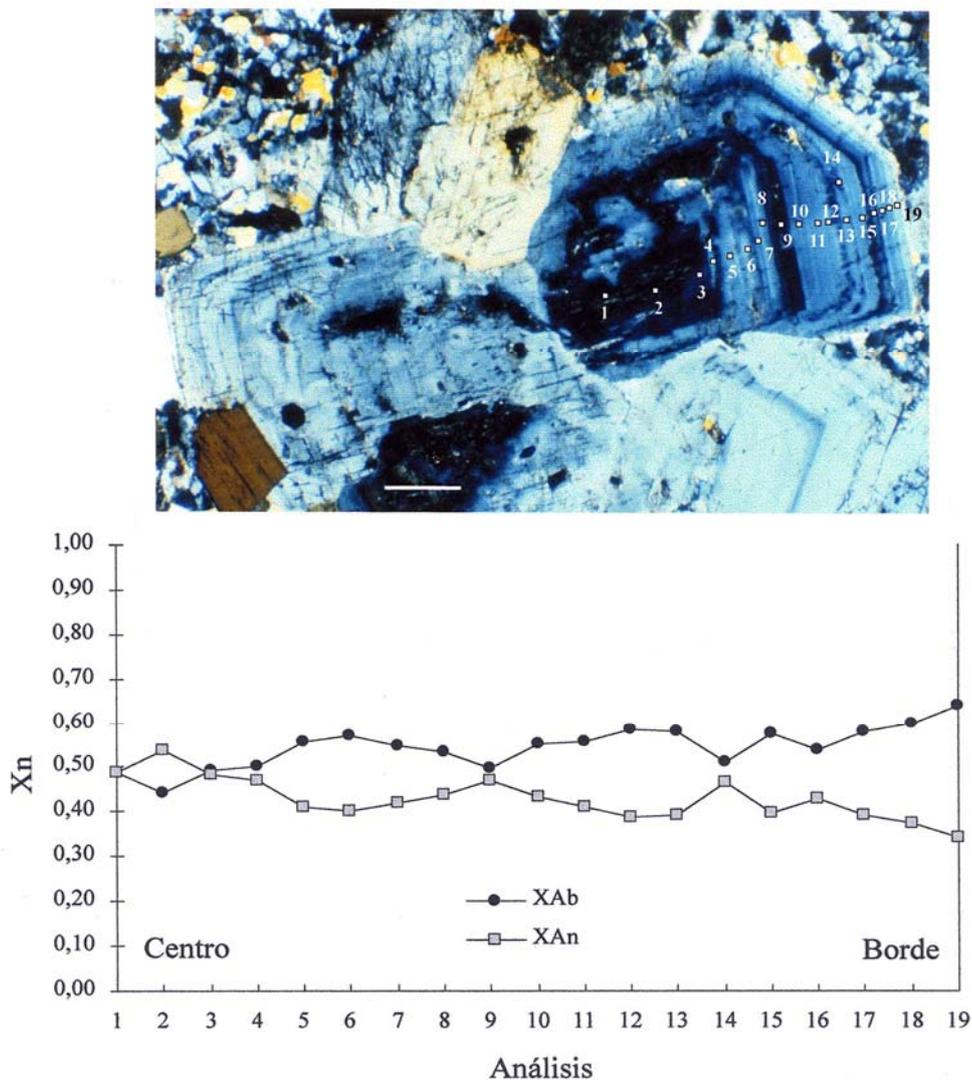


Fig. 4.7. A) Microfotografía de un fenocristal de plagioclasa de la facies porfídica, mostrando un marcado zonado con bordes irregulares entre zonas y fenómenos de corrosión. En el cristal se han señalado los puntos analizados con la microsonda electrónica. Escala: 1 cm = 290 μm. B) Variación en las fracciones molares de albita (XAb) y de anortita (XAn) observada desde el centro del cristal hacia el borde. El diagrama pone de manifiesto un zonado de tipo oscilatorio, con periodos de enriquecimiento relativo en calcio, y que, en general, muestra una evolución hacia relaciones Na^+/Ca^+ más altas en los estadios más tardíos.

La mesostasis, cuyo tamaño varía de unas muestras a otras, está constituida, preferentemente, por un mosaico de cristales de feldespato potásico y cuarzo, con escasos cristales de plagioclasa y biotita de pequeño tamaño. Los cristales de feldespato potásico de la matriz presentan formas subhedrales y hábito prismático, en ocasiones maclados, o anhedrales con carácter intersticial.

Dentro de los minerales accesorios, el apatito es el más abundante y se presenta en cristales de secciones prismáticas o hexagonales. Se encuentran preferentemente como inclusiones dentro de los cristales de biotita, siendo en este caso donde se observan los cristales de mayor tamaño. También es abundante en la matriz, como inclusiones en los cristales de cuarzo y feldespato potásico, pero en este caso son de tamaño mucho menor. El circón también se encuentra como inclusiones en las biotitas pero en menor proporción que el apatito. A estos minerales hay que añadir magnetita y rutilo, los cuales se presentan en forma de pequeños cristales normalmente asociados a la biotita.

- *Facies porfídica seriada.*

En muestra de mano presenta un color gris más oscuro que la facies anterior. Son también visibles cristales redondeados de cuarzo, aparentemente en menor proporción, y fenocristales de plagioclasa. La diferencia principal con la facies porfídica es la ausencia de megacristales de feldespato potásico. Además, se observa una mayor variación en el tamaño de los cristales dentro de la roca, presentando en general un tamaño de grano más fino que en el caso anterior. Por otro lado, asociados a esta facies se han observado granates en forma de pequeños cristales aislados y dispersos por la roca.

Al microscopio, muestra una textura hipidiomórfica granular, de carácter porfídico a subporfídico, que en el caso de las plagioclasas es del tipo seriada (Foto 4.8). La roca es muy similar a la anteriormente descrita, con fenocristales de plagioclasa, biotita y cuarzo, aunque en general son de menor tamaño. Al igual que en la facies anterior, los fenocristales de plagioclasa se presentan aislados o en grupos de 2 ó 3 individuos. Muestran un amplio rango de tamaños, entre 7 mm y 0,5 mm, maclado polisintético y zonados muy acusados. La composición de los fenocristales de plagioclasa zonados, obtenida mediante el análisis por microsonda electrónica, fue igualmente andesina pero con una menor variación composicional (An_{37-42}) y un zonado ligeramente oscilatorio. Así mismo, los cristales de biotita muestran una gran variación de tamaños, desde 2,7 mm hasta 0,15 mm. Esta facies tiene, en general, mayor proporción de matriz, la cual está constituida por feldespato potásico, cuarzo y cristales de menor tamaño de plagioclasa y biotita.

Los minerales accesorios descritos serían los mismos que en el caso anterior, salvo que se observó ilmenita asociada a la biotita, y calcopirita dentro de los planos de exfoliación de ésta.

Otra característica de esta facies es la presencia de cristales de granate. Al microscopio, los cristales tienen formas anhedrales, con bordes irregulares y fracturados, o pueden estar formados por cristales relictos muy irregulares, englobados por un agregado de cristales de cuarzo, plagioclasa y biotita, formando un borde de reemplazamiento. Los cristales son totalmente isótropos y su composición química (Tabla 4.1), obtenida mediante el análisis por microsonda electrónica, indica un predominio del término almandino, con valores comprendidos entre Alm_{61} y Alm_{66} . Tanto la composición de estos granates, típica de granates metamórficos, como los bordes de reacción sugieren que se trata de xenolitos parcialmente asimilados. Por otro lado, Suárez et al. (1999), en su estudio de los

granitoides del área de Salas-Belmonte, describen la presencia de xenocristales de granate como vestigios de procesos de asimilación magmática desde niveles relativamente profundos de la corteza.

Análisis	B155-615A	B155-615B	B155-615C	B155-615D
SiO ₂	37,40	37,67	38,04	37,84
TiO ₂	0,08	0,37	0,37	0,42
Al ₂ O ₃	19,74	19,30	19,85	19,52
Cr ₂ O ₃	0,02	0,07	0,00	0,07
Fe ₂ O ₃	2,10	1,55	1,27	1,61
FeO	28,82	29,70	28,14	28,84
MnO	2,71	1,87	1,61	1,89
MgO	2,58	2,71	4,31	3,45
CaO	6,68	7,00	6,60	6,83
Na ₂ O	0,04	0,01	0,00	0,01
Total	99,97	100,11	100,05	100,33
Cationes en base a 24 oxígenos				
Si	5,997	6,034	6,024	6,018
Al	3,728	3,641	3,702	3,656
Ti	0,010	0,044	0,044	0,050
Fe ³	0,254	0,187	0,151	0,192
Cr	0,003	0,009	0,000	0,009
Fe ²	3,865	3,978	3,727	3,834
Mg	0,616	0,648	1,017	0,818
Mn	0,368	0,254	0,216	0,255
Ca	1,148	1,201	1,120	1,164
Na	0,011	0,004	0,000	0,004
Alm	64,3	65,4	61,3	63,1
And	6,4	4,8	3,9	4,9
Gros	12,7	14,7	14,5	14,0
Piropo	10,3	10,6	16,7	13,5
Espes	6,1	4,2	3,6	4,2
Uvaro	0,1	0,2	0,0	0,2

Tabla 4.1. Análisis de microsonda electrónica de granates de la facies porfídica seriada del stock de Boinás.

- *Facies equigranular.*

En muestra de mano, la roca tiene un tamaño de grano mayor que la facies anterior, y una textura más equigranular. Los cristales redondeados de cuarzo son muy escasos, de tamaño similar a los cristales de plagioclasa, y tampoco tiene megacristales de feldespato potásico.

Al microscopio, la roca muestra una textura hipidiomórfica de grano grueso con cierto carácter poiquilítico (Foto 4.9). Al igual que en los casos anteriores, los fenocristales de plagioclasa presentan formas subhedrales a anhedrales, con maclas polisintéticas y zonados. Los tamaños varían entre ≈ 5 mm y 0,5 mm, estando los cristales más pequeños englobados dentro de los cristales de cuarzo y feldespato potásico. Los análisis con microsonda electrónica muestran zonados normales con núcleos de labradorita (An₅₀₋₅₅) y bordes de andesina (An₃₇₋₄₃).

La biotita se presenta en cristales euhedrales de hábito prismático y

pseudohexagonal. Tiene inclusiones de apatito, que pueden llegar a ser abundantes, e inclusiones de circón con halos metamórficos. Presentan tamaños comprendidos entre 3,0 mm y 0,1 mm. Al igual que las plagioclasas, las biotitas se encuentran incluidas dentro de los cristales de feldespato potásico y cuarzo, e incluso de plagioclasas. El cuarzo y el feldespato potásico se presentan en forma de cristales anhedrales de gran tamaño, hasta 1 cm, englobando cristales de biotita y plagioclasa o rellenando huecos con carácter intersticial. En el primer caso tienen carácter poiquilítico.

El carácter euhedral de las biotitas y las plagioclasas indican que estos minerales cristalizaron en primer lugar, y después cristalizaron el feldespato potásico y el cuarzo rellenando los huecos intersticiales o incluso englobando cristales de plagioclasa y biotita. El mayor tamaño de estos cristales de cuarzo y feldespato sugiere un enfriamiento más lento que en el caso de la facies porfídica, donde estos minerales constituyen preferentemente la matriz de grano más fino, a modo de mosaico de pequeños cristales, indicando quizás un enfriamiento más rápido.

Los últimos trabajos de exploración y explotación llevados a cabo por la empresa RNGM en el yacimiento han permitido observar un contacto entre la facies con megacrystales de feldespato potásico y otra facies sin megacrystales. Dicho contacto es ígneo, de lo que se deduce que existen al menos dos cuerpos intrusivos diferentes. Se observa, además, que es la facies porfídica la que corta a la otra facies, por lo que, en realidad, la facies porfídica con megacrystales de feldespato potásico corresponde a un cuerpo intrusivo más joven. La facies sin megacrystales, en lámina delgada, presenta una textura equigranular y en ella se observó la presencia de xenocrystales de granates similares a los definidos en la facies porfídica seriada, por lo que esta facies y la equigranular podrían corresponder a un mismo cuerpo intrusivo.

4.2.3.b. Los diques porfídicos.

Como ya se expuso anteriormente, durante los trabajos de prospección y de laboreo de la mina a cielo abierto se localizaron una serie de diques de rocas porfídicas que cortaban tanto al intrusivo de Boinás como a las rocas encajantes. Se han distinguido dos grupos generales por criterios de campo y petrológicos. Estos grupos han sido denominados como diques de pórfidos y diques de diabasas, en función de la textura observada en lámina delgada.

- Pórfidos.

Estas rocas muestran generalmente un grado de alteración hidrotermal importante. Presentan un color blanquecino en muestra de mano, a menudo teñido de hematización debido a la oxidación de los minerales opacos que contienen (Foto 4.10). No son muy abundantes en la zona de Boinás Oeste, y se han localizado en la parte norte de dicha zona. Estos tipos de diques son más abundantes en la Zona de El Valle, que como ya fue mencionado, no ha sido incluida en la realización de este trabajo.

Al microscopio, la textura que se observa es de tipo porfídico, constituida por fenocrystales de cuarzo, feldespatos y biotita en una matriz de grano muy fino (Foto 4.11). Los feldespatos están totalmente sericitizados quedando únicamente los fantasmas de los cristales. Su tamaño varía entre 3 mm hasta casi el mismo de los granos que forman la

matriz (textura seriada). El cuarzo se presenta en cristales globulosos, con extinción normal y golfos de corrosión que pueden llegar a ser muy marcados, dando lugar a formas esqueléticas. En algunos cristales se ha observado una recristalización parcial del cuarzo, que tiende a rellenar los golfos de corrosión, quedando atrapada la mesostasis dentro del cristal de cuarzo. Las biotitas, intensamente alteradas, son normalmente de pequeño tamaño, aunque se han encontrado fenocristales mayores de 3 mm. Los cristales tienen un hábito tabular o prismático, y están reemplazados por moscovita, rutilo acicular y titanita. La mesostasis, de grano muy fino, está constituida por sericita y cuarzo, y es probable que en origen estuviera constituida por vidrio. Se han observado además pátinas de carbonato en determinadas zonas de la matriz, sobre todo asociadas a los fenocristales de plagioclasa.

Como opacos contienen pirita, que está rellenando fracturas o reemplazando a los fenocristales. Suelen tener una ligera carbonatización y en ocasiones están hematizados.

Estas rocas corresponderían a un magmatismo subvolcánico de carácter ácido de tipo riolítico o riodacítico.

- Diques de diabasa.

Se caracterizan por presentar un color más oscuro que las rocas anteriores, y un menor grado de alteración. En el campo, la roca muestra un aspecto mucho más compacto, con una fracturación debida al diaclasado. En ocasiones los diques presentan un fuerte bandeado (Foto 4.12), constituido por una zona de borde de grano más fino y texturas de flujo, y un núcleo con textura microporfídica, donde se observan los fenocristales de plagioclasa de entre 1 y 3 mm de tamaño. La zona de borde suele estar mineralizada, con cristales euhedrales de pirita diseminados. Esta pirita en ocasiones está afectada por una oxidación posterior, lo que provoca que el dique presente una coloración rojiza hacia el borde.

Al microscopio, estos diques muestran, en general, una textura intragranular, con un cierto carácter porfídico debido a la presencia de escasos fenocristales de plagioclasa y de minerales ferromagnesianos, los cuales se encuentran actualmente totalmente reemplazados por clorita, titanita y rutilo. Estos minerales ferromagnesianos suelen presentar un hábito hexagonal, y en algún cristal se han observado pseudomorfos de dos sistemas de exfoliación marcados por los minerales titanados formando ángulos de aproximadamente 60° y 120° , por lo que probablemente se trate de anfíbol, aunque no hay que descartar tampoco la presencia de biotita. El resto de la roca está constituida por microlitos de plagioclasa formando un enrejado entre cuyos huecos se localizarían, en origen, matriz afanítica y/o minerales máficos.

Los fenocristales de plagioclasa tienen formas subhedrales a euhedrales, de hábito prismático o rómbico, y en ocasiones muestran un zonado marcado (Foto 4.13). Los análisis con microsonda electrónica realizados en un fenocristal de plagioclasa zonado dieron composiciones del tipo labradorita, con apenas variación del núcleo (An_{54}) al borde (An_{58}). La mesostasis muestra, en ocasiones, una cierta textura de flujo, con los microlitos de plagioclasas disponiéndose en forma de espiga, que en el entorno de los fenocristales se disponen paralelos al borde de los mismos. El tamaño de la mesostasis varía de unos diques a otros, e incluso varía del centro al borde de un mismo dique. Esta variación de tamaño va a condicionar que la roca tenga una textura intragranular o microintragranular de carácter porfídico. También varía la proporción de los minerales máficos frente a las plagioclasas, lo que se pone en evidencia por la mayor o menor cloritización que presenta la roca.

A pesar de que en muestra de mano la roca da idea de no estar alterada, al microscopio presenta una alteración bastante desarrollada por lo que no quedan relictos de los minerales máficos. Hay que destacar, además, la presencia de carbonato cálcico diseminado, cuarzo y abundante clorita intersticial. Así mismo, se han observado diferentes grados de alteración de estas rocas (Foto 4.15). Cuanto más intensa es la alteración hidrotermal, más aumenta el contenido en carbonato y cuarzo. El cuarzo parece similar a cuarzo calcedonioso de baja temperatura. Se dispone en forma de pequeños granos diseminados por la mesostasis, llegando a ser bastante abundante. Este cuarzo tiene extinción ondulante y bordes difusos, indicando que se formó por reemplazamiento de la matriz. En ocasiones, el cuarzo se encuentra asociado al carbonato, formando fenocristales irregulares, amigdaloides o incluso esferulíticos (Foto 4.14). La disposición de los microlitos de la mesostasis, que están orientados en torno a estas formas amigdaloides, indica que estos últimos se han originado por sustitución de fenocristales previos y no por relleno de cavidades de la roca. Esta alteración hace que la roca tenga la apariencia de una espilita.

Estos diques se corresponderían con un magmatismo más básico, y en función del contenido en anortita (>50%) que muestran las plagioclasas podrían caracterizarse petrográficamente como microgabros.

4.2.4. Morfología del stock de Boinás.

Como se observa en la cartografía geológica del yacimiento (Fig. 4.3) donde se muestra la paleosuperficie topográfica previa al depósito de los materiales terciarios, la morfología del stock de Boinás en superficie es la de un cuerpo de aproximadamente unos 2 Km. de longitud máxima, elongado según la dirección NE-SO. Esta geometría es el resultado de la actuación de factores estructurales y estratigráficos que condicionaron la intrusión y el posterior emplazamiento del granitoide. En la cartografía se observa además que el intrusivo está cortado por los diferentes sistemas de fracturación anteriormente mencionados, así como parcialmente cabalgado al sur y este por los materiales paleozoicos como respuesta a la deformación alpina.

El principal control estructural lo ejercieron los sistemas de fracturas de alto ángulo preexistentes, de direcciones NE-SO, NO-SE y E-O a ONO-ESE. La intersección de ambos sistemas de fracturas creó una zona de debilidad lo suficientemente importante para que el magma pudiera ascender, de forma similar al mecanismo de intrusión ya descrito para el stock de Carlés (Boixet, 1993). El mayor espesor del cuerpo intrusivo se localiza en la parte central y se prolonga por debajo de los materiales cabalgados según una dirección NO-SE, justo entre las zonas de El Valle y Boinás Este (Fig. 4.3). La disposición elongada del cuerpo intrusivo según la dirección NE-SO sugiere que el magma aprovechó las estructuras paralelas a esta dirección para emplazarse.

El control estratigráfico lo ejercieron los planos de estratificación que actuaron como zonas de debilidad permitiendo el emplazamiento de una serie de interdigitaciones, paralelas a la estratificación, semejantes a las descritas en el stock de Carlés (Boixet, 1993). La menor o mayor influencia de estos controles, así como el predominio de uno de los sistemas de fracturación de alto ángulo sobre el otro han condicionado que la morfología del intrusivo varíe de una zona mineralizada a otra.

En el área de Boinás Oeste, la intrusión a favor de los planos de estratificación, con

una dirección media N35° E y un buzamiento de 45° hacia el sureste, dio lugar a la formación de una serie de apófisis y sills que se acuñan hacia la parte superior del yacimiento y hacia el suroeste (Fig. 4.5).

En el área de Boinás Este (Fig. 4.6), el sistema de fracturación de alto ángulo de dirección NO-SE condicionó el contacto noroeste del área mineralizada con la parte central y la probable zona de raíz del cuerpo ígneo. Los sondeos realizados en la zona pusieron de manifiesto la existencia de interdigitaciones de varias decenas de metros de espesor (hasta 120 m) que se acuñan y desaparecen hacia el suroeste. Estas apófisis se encuentran limitadas por estructuras NO-SE y habrían intruido a favor de planos de estratificación y/o a favor de las superficies de cabalgamiento variscas presentes en el flanco este del anticlinal del Courío.

En cuanto al contacto oeste del área mineralizada con el cuerpo intrusivo, su morfología parece estar condicionada por el sistema de fracturación NE-SO que limita al granito. Sin embargo, en este caso no se han observado apófisis y sills tan desarrolladas como los de Boinás Oeste. El resultado es una zona de contacto más estrecha y verticalizada, con pequeños diques y sills introduciéndose en el encajante (Fig. 4.6, sección B-B').

Las sucesivas reactivaciones de los sistemas de fracturas presentes en el yacimiento han modificado la morfología original del intrusivo, como ya ha sido mencionado. En las secciones geológicas, la presencia de estas fallas impide que haya una continuidad en la representación de los sills y las apófisis del intrusivo, lo que dificulta la observación de la morfología. Además, algunas de las zonas de contacto intrusivo-encajante, actuaron como superficies de debilidad durante las etapas de deformación posteriores al emplazamiento del granitoide, y en ellas se observan estrías de falla y brechas constituidas por cataclasitas.

4.2.5. Las edades de los intrusivos.

Como ya fue mencionado en el capítulo de técnicas analíticas, se hicieron análisis geocronológicos por el método de K/Ar en muestras de las diferentes facies del granitoide de Boinás y de los diques subvolcánicos con el fin de establecer las edades absolutas de estos cuerpos intrusivos, y poder compararlas con los datos geocronológicos obtenidos por diferentes autores en otros intrusivos del cinturón. Para datar el granitoide de Boinás se prepararon concentrados de biotitas a partir de muestras de cada una de las facies definidas. Las muestras se tomaron de testigos de sondeos teniendo especial cuidado de que no estuvieran afectadas por algún tipo de alteración. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.2.

En el caso de los diques subvolcánicos, debido al tamaño de grano tan fino de estas rocas y, sobre todo, a la importante alteración que presentaban todas las muestras estudiadas, no fue posible concentrar algún mineral potásico original de la roca ígnea que nos pudiera indicar la edad de la intrusión. Debido a esto se realizaron dataciones de concentrados de sericitas obtenidos de muestras de diques de pórfidos y diabasas alterados sericiticamente. Así mismo, se hizo un análisis de roca total de una muestra de un dique de diabasa que presentaba una alteración relativamente menor. En todo caso, estas dataciones nos darían edades mínimas de intrusión de dichos diques y, sobre todo en el caso de las dataciones en sericitas, obtendríamos edades correspondientes a los procesos que alteraron sericiticamente a estas rocas. Los resultados se presentan en la tabla 4.2.

Los análisis se llevaron a cabo en tres laboratorios diferentes, el de INGEIS de Buenos Aires, el de INGS, en Nueva Zelanda, y el de Geochron en Massachusetts, EEUU. Tanto las técnicas de preparación de los concentrados minerales como los métodos analíticos utilizados en el análisis geocronológico ya han sido comentados en el capítulo 2. Únicamente destacar que, como se observa en la tabla 4.2, algunas de las muestras se analizaron por duplicado en dos laboratorios para comprobar la fiabilidad de los datos. En el análisis geocronológico de la biotita procedente de una muestra de la facies equigranular del granitoide de Boinás, en ambos laboratorios se utilizó el mismo tipo de concentrado mineral. En el caso de las muestras de sericita de los pórfidos alterados, S-BW17 y S-BW15, los concentrados empleados en cada laboratorio fueron diferentes. En los análisis realizados en el laboratorio de Argentina, se utilizó un concentrado único de sericita con un tamaño de grano menor de 40 μm . Sin embargo, en los análisis llevados a cabo en el laboratorio de Nueva Zelanda se utilizaron dos concentrados de diferente tamaño de grano, entre 10 y 40 μm uno y menor de 10 μm otro, para cada muestra. La separación de las dos fracciones se hizo centrifugando la muestra, previamente puesta en suspensión. Con esto se pretendía comprobar si las edades obtenidas a partir de concentrados de sericita de menor tamaño de grano eran similares a las obtenidas con los concentrados de mayor tamaño, desechando así la posibilidad de que se haya producido pérdida de argón en la fracción mineral más pequeña.

Descripción de la roca		Mineral analizado	K (%)	Edad (Ma)
BI-BW19 (1)	Facies porfídica	Biotita	7,20	308±17
BI-B29 (1)	Facies equigranular	Biotita	7,37	305±16
BI-B29 (2)	Facies equigranular	Biotita	7,54	296±6
BI-B155 (3)	Facies porfídica seriada	Biotita	6,78	290±6
S-BW17 (1)	Dique subvolcánico con alteración sericítica	Sericita	7,15	284±8
S-BW17 (2)	Dique subvolcánico con alteración sericítica	Sericita>10 μm	5,28	274±14
		Sericita<10 μm	7,00	272±5
S-BW15 (1)	Dique subvolcánico con alteración sericítica	Sericita	7,20	243±11
S-BW15 (2)	Dique subvolcánico con alteración sericítica	Sericita>10 μm	6,02	255±5
		Sericita<10 μm	6,68	248±5
RT-BW15 (1)	Dique subvolcánico con escasa alteración		3,00	233±10

Tabla 4.2.- Datos obtenidos en los análisis geocronológicos de las diferentes muestras estudiadas. (1)= muestras analizadas en el laboratorio de INGEIS, Argentina; (2)= muestras analizadas en el laboratorio de INGS, Nueva Zelanda; (3)= muestras analizadas en el laboratorio de Geochron, EEUU.

4.2.5.a. Descripción de los resultados obtenidos.

Se hicieron dos análisis de concentrados de biotita procedentes de la facies equigranular en dos laboratorios distintos, obteniéndose dos edades ligeramente diferentes, aunque dentro del error analítico, de 305±16 Ma (Argentina) y de 296±6 Ma (Nueva Zelanda). Las biotitas procedentes de la facies porfídica seriada dieron una edad de 290±6 Ma (EEUU), ligeramente inferior. Sin embargo, la facies porfídica analizada en el

laboratorio de Argentina dio una edad de 308 ± 17 Ma, algo superior a las anteriores. Esto no se corresponde con la edad relativa del cuerpo intrusivo con textura porfídica, el cual se observó cortando a la facies equigranular. Esta falta de concordancia entre las edades absolutas y relativas podría deberse a un reequilibrio térmico en las biotitas del primer intrusivo. Las edades obtenidas a partir de las mineralizaciones del skarn asociado a estos cuerpos intrusivos están entorno a 300 Ma, como se verá posteriormente. Según esto, la edad media obtenida para la intrusión del granitoide de Boinás sería de 300 ± 5 Ma.

El Ar no es retenido en los minerales potásicos en una roca ígnea hasta que la temperatura no ha caído por debajo de lo que se conoce como "blocking temperature" (temperatura de bloqueo) para ese mineral (Dalrymple y Lamphere, 1969). Según esto, la edad obtenida a partir del método K/Ar será aquella en la que la temperatura está por debajo de la de bloqueo del mineral que está siendo datado. En un plutón, la temperatura permanece por un periodo de tiempo considerable por encima de la temperatura de bloqueo de las biotitas, por lo que estos datos deben ser tomados como edades mínimas.

En cuanto a los resultados de las dataciones llevadas a cabo en las muestras de los pórfidos alterados sericiticamente, se observa que las edades obtenidas en las dos fracciones de las muestras analizadas en Nueva Zelanda son semejantes lo que indica que no ha habido pérdida de argón en la fracción de grano fino y que los resultados son, pues, independientes del tamaño de grano de la muestra. Sí se observa una ligera diferencia entre los datos de Nueva Zelanda y los de Argentina, al igual que ocurría con las muestras del monzogranito, de forma que las edades procedentes del primer laboratorio son sistemáticamente más altas que las de los otros dos laboratorios aunque la diferencia está siempre dentro del error analítico.

Como ya se expuso anteriormente, estos valores representan las edades mínimas a las que tuvieron lugar los procesos que alteraron estas rocas. A grandes rasgos, pueden establecerse dos intervalos de edades. El primer intervalo lo constituyen los valores obtenidos con la muestra S-BW17, entre 284 ± 8 y 272 ± 5 Ma. Esto indica que en el yacimiento tuvo lugar un episodio de alteración al menos 15 Ma después de la intrusión del granitoide de Boinás. La textura que presenta la roca analizada (Foto 4.11), con un marcado carácter subvolcánico, y el hecho de que se haya emplazado al mismo nivel que el granitoide sugieren que durante este intervalo de tiempo tuvo lugar una erosión del área. Además, la alteración que presentan estas rocas es de tipo hidrotermal y probablemente tuvo lugar simultáneamente al emplazamiento de los diques, por lo que la edad obtenida para la alteración sería similar a la de intrusión.

El otro intervalo lo forman las edades obtenidas en las muestras S-BW15 y RT-BW15, entre 255 ± 5 y 233 ± 10 Ma. El valor mínimo corresponde a la edad obtenida en roca total y, como ya fue mencionado, ésta es orientativa y se debe tomar como mínima. El resto de las edades, 255 ± 5 Ma, 248 ± 5 Ma (Nueva Zelanda) y 243 ± 11 Ma (Argentina), están dentro del error analítico y sugieren la existencia de otro proceso de alteración hidrotermal que tuvo lugar en el yacimiento en épocas más recientes, a finales del Pérmico y comienzo del Triásico.

Los procesos asociados a estos intrusivos provocan alteraciones en el granitoide de Boinás y en la mineralización de tipo skarn que serán descritas en el capítulo siguiente.

4.2.5.b. Comparación con otros datos geocronológicos.

En la tabla 4.3 se recogen los datos geocronológicos de algunos intrusivos del

Cinturón del Río Narcea obtenidos por diferentes autores. En dicha tabla se indican, así mismo, los diversos métodos utilizados y los minerales en los que se hizo la datación.

Intrusivo	Tipo de roca	Método de datación	Mineral	Edades obtenidas (Ma)	
Carlés	(a)	Granodiorita	K/Ar	Biotita-Fto K	285±6
	(b)	Granodiorita	K/Ar	Biotita	305±6
Ortosa	(c)		U/Pb	Circones	297±6
La Brueva	(c)		U/Pb	Monacitas	293±3

Tabla 4.3. Datos geocronológicos de diferentes intrusivos del Cinturón del Río Narcea. Referencias: a- Solé et al., 1995; b- Arcos y Soler, 1997; c- Valverde-Vaquero et al., 1999.

Las edades obtenidas para el granitoide de Boinás son equivalentes a las obtenidas en otros intrusivos del área. En cuanto a las diferentes edades obtenidas para el intrusivo de Carlés, de 285±6 y 305±6, en el primer caso los autores promediaron los datos obtenidos en concentrados de biotita y de feldespato potásico de muestras del granitoide (Solé et al., 1995). Posteriormente, estos autores rectificaron la edad en base a análisis geocronológicos realizados exclusivamente en concentrados de biotita (Arcos y Soler, 1997), y establecieron una edad de 305±6 muy similar a la obtenida para las muestras del monzogranito de Boinás en Argentina.

4.3. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL STOCK DE BOINÁS.

La mayor parte de los intrusivos del Cinturón del Río Narcea fueron desmuestreados con el fin de analizar el contenido en elementos mayores y trazas de estas rocas ígneas. Como es obvio, no se ha pretendido realizar un estudio petrogenético exhaustivo, ya que este no es el objetivo de esta tesis, sino que únicamente se ha buscado caracterizar la intrusión de Boinás en el conjunto de los intrusivos del Cinturón del Río Narcea, con el fin de poder comprender e interpretar los procesos que dieron lugar a las distintas mineralizaciones presentes en el área.

Para la realización del estudio geoquímico se utilizaron en total 20 muestras de los diferentes intrusivos del cinturón, repartidas de la siguiente manera: 2 muestras de los intrusivos de Villaverde, Carlés, y de las facies melanocrática y leucocrática de Ortosa; una muestra de los intrusivos de Godán y La Brueva; y 10 muestras del intrusivo de Boinás de las cuales 4 fueron de la facies porfídica, 3 de la porfídica seriada y las otras 3 restantes de la facies equigranular. En cuanto a las rocas subvolcánicas, se tomaron muestras de tres diques subvolcánicos del área de El Valle-Boinás. Estas muestras se tomaron de testigos de sondeos y, en el caso del intrusivo de Boinás, también de los frentes de la galería de drenaje y de la corta. En la toma de muestras se tuvo especial cuidado en seleccionar zonas alejadas del contacto con el skarn, para que las muestras no estuvieran afectadas por los procesos metasomáticos. Así mismo, se evitaron las zonas con fracturas o vetas, o las zonas con signos de alteración sericitica o clorítica. En el caso de las rocas subvolcánicas, debido a la alteración generalizada que presentan fue imposible obtener muestras de roca fresca. Se intentó muestrear aquellas rocas que mostraban un aspecto menos alterado.

Las técnicas de preparación de muestras y los métodos analíticos ya han sido

expuestos en el capítulo 2 del presente trabajo. Los análisis de las muestras del granitoide de Boinás se presentan en la tabla 4.4, donde están agrupadas según las diferentes facies, mientras que los análisis del resto de los granitoides del cinturón se presentan en la tabla 4.5.

(% wt)	Facies equigranular			Facies porfídica seriada			Facies porfídica			
SiO ₂	63,77	63,46	60,61	65,75	65,99	67,12	67,01	67,10	68,13	68,09
Al ₂ O ₃	16,21	17,07	17,28	15,46	16,15	15,91	15,61	15,41	15,34	14,06
TiO ₂	0,73	0,67	0,90	0,54	0,53	0,55	0,56	0,51	0,50	0,44
Fe ₂ O ₃	1,36	1,03	1,26	---	---	0,29	0,58	0,60	0,93	1,13
FeO	3,80	4,41	5,42	4,30	3,90	3,50	3,50	3,19	2,93	2,25
MnO	0,06	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,05
CaO	3,68	3,74	3,76	3,07	3,36	2,97	3,41	3,02	2,97	3,14
MgO	1,65	1,63	2,05	1,21	1,19	1,22	1,30	1,17	1,17	0,95
K ₂ O	5,07	4,19	4,91	4,37	4,26	4,49	4,33	4,85	4,75	5,10
Na ₂ O	3,03	3,29	3,14	3,15	3,30	3,19	3,06	2,91	2,93	2,50
P ₂ O ₅	0,26	0,32	0,32	0,22	0,22	0,22	0,21	0,21	0,20	0,18
TOTAL	100,60	100,78	100,85	98,60	99,74	100,35	100,82	100,07	100,86	99,99
L.O.I.	0,98	0,90	1,13	0,80	0,90	0,80	1,20	1,03	0,95	2,10
(ppm)										
Cr	106	104	115	117	113	87	123	126	127	96
Sc	11	11	14	8	9	8	9	8	8	7
V	41	53	59	32	32	32	31	28	26	33
Ba	932	950	1059	758	759	775	481	574	647	543
Rb	190	162	188	202	190	195	213	219	211	242
Sr	300	320	349	291	310	283	270	277	307	258
Zr	233	218	273	207	225	217	199	183	191	172
Y	20	19	20	25	24	23	23	23	20	22
Nb	11	11	14	15	14	14	10	10	9,7	8,9
Ga	20	21	23	21	21	21	21	21	19	18
Cu	35	29	---	30	13	51	16	12	10	33
Zn	43	52	57	55	31	56	34	44	42	37
Pb	20	20	17	24	16	20	21	26	25	17
La	30,4	31,8	63,2	32,5	36,4	35,2	40,7	41,3	21,7	24,1
Ce	62,1	63,5	124	65,2	72,7	70,4	76,8	78,9	45,1	49,2
Th	11,2	11,6	19,7	14	14,4	13,6	19,2	19,9	10,9	11,9
Hf	6,7	6,1	7,6	6,0	6,0	5,9	5,9	5,5	5,7	5,0
Ta	1,03	0,83	1,00	1,21	1,10	1,13	1,10	1,08	1,05	1,12

Tabla 4.4. Composiciones en elementos mayores y traza de las diferentes muestras tomadas del intrusivo de Boinás.

En lo que respecta a las muestras de diques subvolcánicos, los análisis obtenidos se recogen en la tabla 4.6. Todos los diques subvolcánicos analizados tenían una textura intragranular en lámina delgada, por lo que se trataría de diabasas. No se analizó ningún dique subvolcánico de tipo porfídico, debido a la intensa alteración que estos presentaban. De las muestras analizadas, la muestra BO-D299 se tomó de un dique bandeado (Foto 4.12) que presenta un color más claro en muestra de mano que los otros dos diques. Según el contenido en sílice (Tabla 4.6), estas rocas se clasifican como básicas a intermedias. Sin embargo, esta clasificación habría que tomarla con cautela si tenemos en cuenta el grado de alteración de tipo hidrotermal que presentan estas rocas, las cuales están generalmente asociadas a fenómenos de silicificación en el encajante. Únicamente destacar que los valores de contenido total en hierro y de contenido de magnesio son menores en la muestra

BO-D299 que en las otras dos, lo que sugiere una menor proporción de minerales ferromagnesianos, lo que explicaría a su vez su color más claro.

(% wt)	Carlés		Godán	Ortosa		Villaverde		La Bueva		
				Facies melanocrática	Facies leucocrática					
SiO ₂	65,68	66,34	64,14	55,56	57,21	65,12	67,77	56,77	55,20	61,13
Al ₂ O ₃	15,98	15,69	15,79	17,63	17,51	16,25	14,91	17,42	18,80	17,42
TiO ₂	0,68	0,62	0,73	1,22	1,04	0,69	0,52	0,97	1,13	0,9
Fe ₂ O ₃	0,65	0,82	0,91	1,56	0,59	0,17	---	---	0,71	0,08
FeO	3,84	3,36	3,86	6,85	6,04	3,9	3,2	6,40	5,80	5,2
MnO	0,06	0,06	0,05	0,13	0,09	0,07	0,04	0,12	0,09	0,10
CaO	3,56	3,52	3,83	7,14	6,18	3,93	3,35	6,07	6,31	5,42
MgO	2,11	1,85	2,65	4,64	3,79	1,94	1,51	3,98	2,95	2,95
K ₂ O	4,06	4,04	4,04	1,92	2,82	3,74	3,99	3,14	2,2	2,98
Na ₂ O	2,95	2,93	2,93	2,4	2,53	3,19	2,71	2,9	3,14	3,03
P ₂ O ₅	0,17	0,15	0,18	0,31	0,21	0,15	0,12	0,24	0,26	0,31
TOTAL	100,97	100,66	100,71	100,48	100,15	100,12	98,66	98,92	98,09	99,59
L.O.I.	1,23	1,28	1,6	1,12	1,75	0,95	0,70	0,95	1,95	0,10
(ppm)										
Cr	147	142	159	133	118	97	106	125	46	104
Sc	12	11	14	26	24	12	9	21	17	19
V	61	63	85	144	114	64	50	108	63	98
Ba	717	726	706	425	575	749	621	666	637	770
Rb	125	135	135	52	90	133	143	76	75	100
Sr	321	328	368	483	352	307	301	426	408	347
Zr	178	195	200	107	194	208	171	188	185	222
Y	29	28	33	25	30	34	29	28	31	37
Nb	11	11	12	11	14	14	13	13	15	15
Ga	21	21	23	22	22	20	19	21	23	21
Cu	---	30	14	---	---	---	---	---	60	12
Zn	57	52	42	82	34	36	19	56	40	48
Pb	28	31	16	22	9	15	15	9	7	14
La	42	44,5	46,4	30,5	41,6	50,5	38,5	37,6	39,8	47,2
Ce	84,5	90,3	89,5	63,6	80,9	99,9	75,7	77,4	78,3	92,5
Th	18,6	19,8	19,5	7,19	10,6	18,9	18,1	8,74	9,28	12,7
Hf	5,5	6,1	6,1	3,1	5,1	5,7	5,0	4,8	5,0	6,0
Ta	1,27	1,27	1,22	0,89	0,9	1,10	1,16	0,86	0,77	0,97

Tabla 4.5. Composiciones en elementos mayores y traza del resto de los intrusivos del Cinturón del Río Narcea analizados: Carlés, Godán, Ortosa, Villaverde y La Bueva.

4.3.1. Interpretación de los resultados.

A partir de los datos de elementos mayores y utilizando la norma CIPW se obtuvo la composición mineralógica normativa de cada una de estas muestras, las cuales fueron clasificadas utilizando el diagrama de Strekeisen y Le Maitre (1979) (Fig. 4.8). Según este diagrama, las rocas ígneas del Cinturón del Río Narcea varían entre cuarzomonzodioritas (valores correspondientes a la facies melanocrática de Ortosa y a los intrusivos de La Bueva y Villaverde), pasando por granodioritas hasta monzogranitos (valores correspondientes a la facies leucocrática de Ortosa y a los intrusivos de Carlés y Godán).

Las rocas que constituyen el stock de Boinás varían de cuarzomonzonitas (facies

equigranular) a monzogranitos (facies porfídica). Los valores correspondientes a las muestras de la facies porfídica seriada se encuentran localizados en una zona intermedia entre los valores de las otras dos facies, aunque incluidos dentro del campo de los monzogranitos. Debido a que la mayoría de las muestras analizadas del intrusivo de Boinás poseen una composición mozogranítica, al referirnos a este intrusivo lo haremos como el monzogranito de Boinás.

(% wt)	BO-D197	BO-D199	BO-D299	(ppm)	BO-D197	BO-D199	BO-D299
SiO ₂	49,27	48,13	47,85	Cr	114	110	103
Al ₂ O ₃	15,39	15,10	14,57	Sc	17	17	16
TiO ₂	1,66	1,61	1,52	V	141	136	121
Fe ₂ O ₃	0,89	1,11	0,13	Ba	773	309	234
FeO	6,93	6,72	3,45	Rb	159	161	168
MnO	0,12	0,08	0,09	Sr	510	160	68
CaO	5,54	7,60	12,93	Zr	228	222	211
MgO	5,23	4,46	1,05	Y	21	20	25
K ₂ O	4,20	3,39	3,76	Nb	20,8	19,3	17,6
Na ₂ O	2,33	0,92	0,12	Ga	19	19	17
P ₂ O ₅	0,50	0,50	0,45	Cu	36	21	29
TOTAL	98,52	98,91	98,40	Zn	108	92	98
L.O.I.	5,69	8,54	12,49	Pb	8	9	18
				La	47,1	41,4	43,2
				Ce	107	95,2	97,5
				Th	9,8	8,71	9,41
				Hf	5,7	5,2	5,2
				Ta	1,7	1,6	1,4

Tabla 4.6. Composiciones en elementos mayores y traza de las muestras de rocas subvolcánicas.

El conjunto de los intrusivos del cinturón muestra, como todas las rocas de la cordillera cantábrica, una afinidad subalcalina calcoalcalina (Fig. 4.9 a y b). Son, en general, rocas hiperpotásicas, y según un diagrama de ANK frente a ACNK, metaluminosas en el límite con el campo de las peraluminosas (Fig. 4.9 c y d). La representación de todos los valores definen dos grupos ligeramente separados, uno con los intrusivos menos diferenciados y otro con los más diferenciados, en el que está incluido el intrusivo de Boinás, aunque la tendencia global es la de un aumento continuado en álcalis hacia los términos más silíceos.

En lo referente al intrusivo de Boinás, las muestras correspondientes a las diferentes facies no presentan una variación apreciable en el contenido en álcalis. Sí muestran, por el contrario, un amplio rango en el contenido en SiO₂, desde 60,61 % en peso en la facies equigranular, hasta 68,13 % en peso en la facies porfídica (Tabla 4.4). En cuanto a la facies porfídica seriada, ésta tiene unos valores intermedios, por lo que queda representada entre las otras dos. En el diagrama que enfrenta los contenidos en potasio y en sílice, los intrusivos del cinturón se proyectan de forma similar que en el diagrama de álcalis frente a sílice, y, en el caso del monzogranito de Boinás tampoco se observa una variación significativa en el contenido en potasio de unas facies a otras. Sin embargo, sí se observa que las rocas de Boinás tienen un mayor contenido en potasio que las de otros intrusivos con similar porcentaje en sílice.

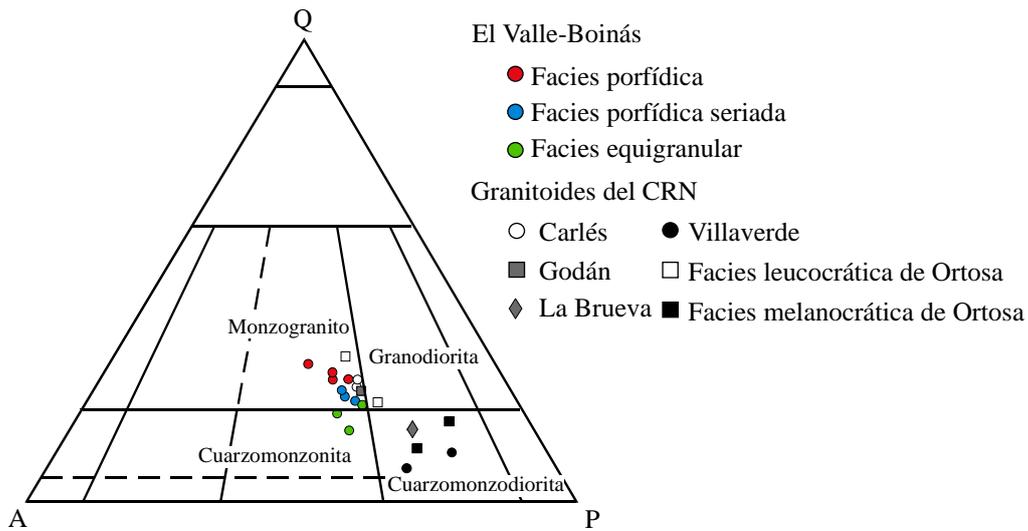


Fig. 4.8. Diagrama de Streickeisen y Le Maitre (1970) de clasificación geoquímica de los diferentes intrusivos del Cinturón del Río Narcea, así como de las distintas facies del granitoide de Boinás.

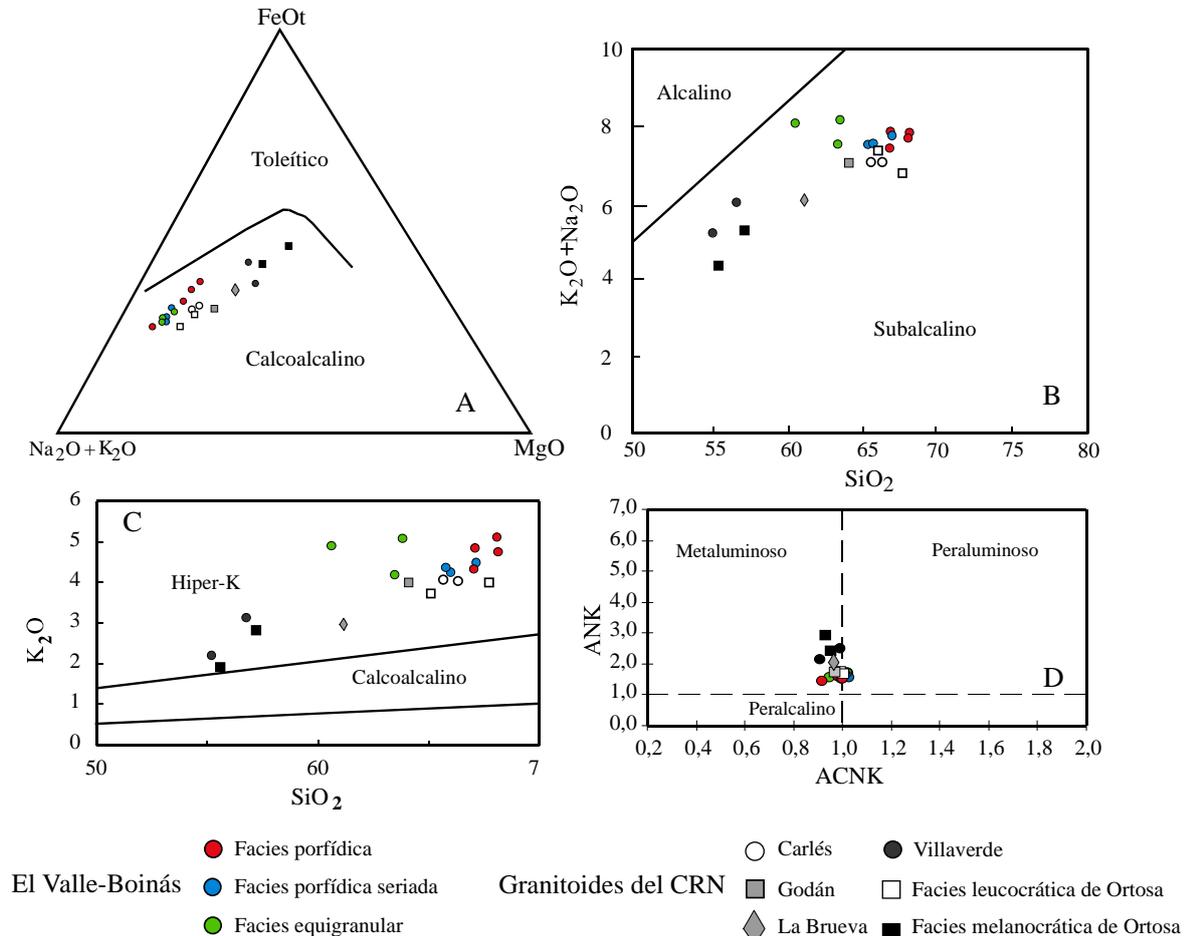


Fig. 4.9. A) Diagrama triangular A-F-M en el que se han representado todos los intrusivos del Cinturón del Río Narcea, los cuales muestran una clara tendencia calcoalcalina. B) Diagrama de álcalis frente a sílice, donde se observa que los granitoides del cinturón son de naturaleza subalcalina. C) Diagrama de potasio frente a sílice, donde se observa que los granitoides del cinturón son todos ellos hiperpotásicos, resultando el intrusivo de Villaverde y la facies melanocrática de Ortosa los de menor contenido en ambos elementos. D) Diagrama ACNK-ANK.

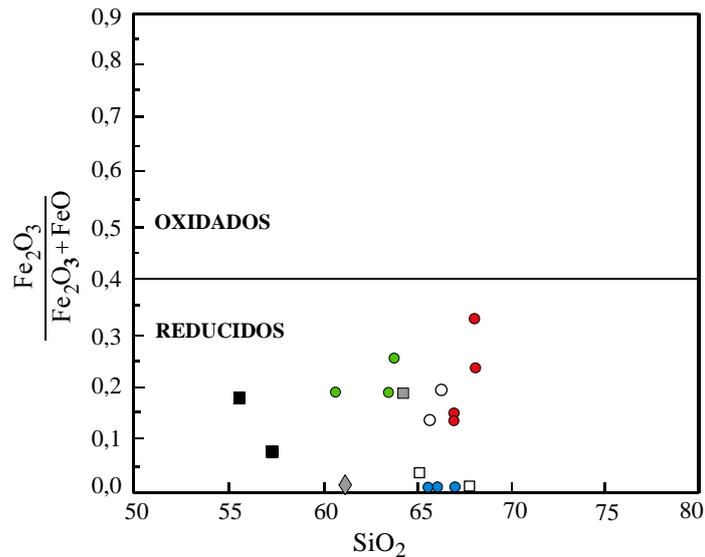


Fig. 4.10. Diagrama que muestra el grado de oxidación de los granitoides del Cinturón del Río Narcea. Símbolos igual que en la figura 4.9.

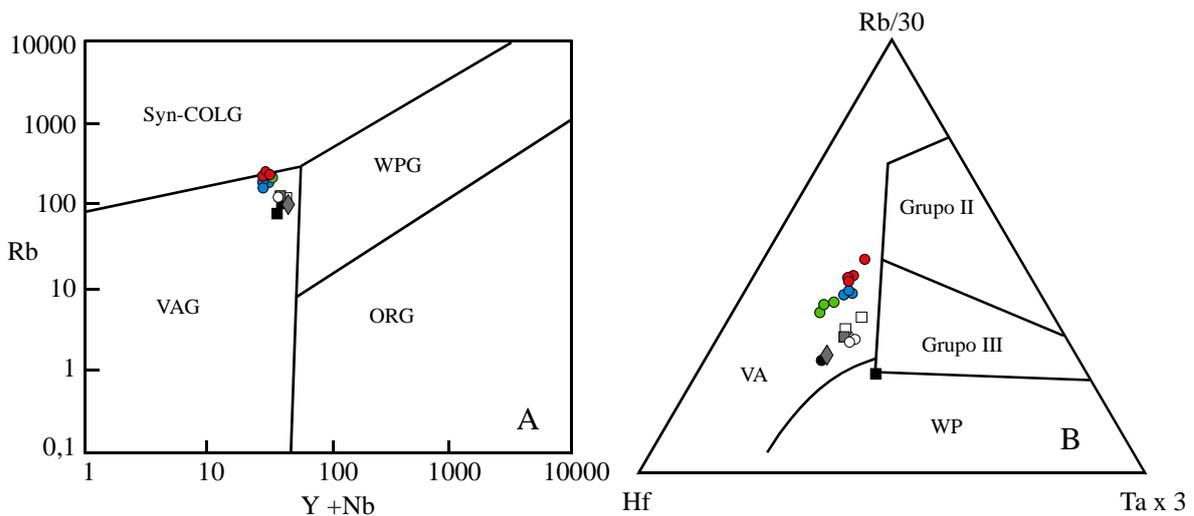


Figura 4.11.- Diagramas de discriminación geotectónica a partir de los elementos traza. A) Diagrama de Rb frente a Y+Nb de Pearce et al. (1984) en el que se observa como las rocas del Cinturón del Río Narcea proyectan en el campo de los granitos de arco volcánico. B) Diagrama triangular Rb-Hf-Ta de Harris et al. (1986). Símbolos igual que en la figura 4.9.

De los elementos mayores, únicamente el hierro se presenta en dos diferentes estados de oxidación, Fe^{+2} y Fe^{+3} . La proporción de hierro férrico frente a hierro ferroso ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$) en una roca ígnea da información sobre el estado de oxidación de un magma, de forma que mayores contenidos en Fe^{+2} indican magmas de carácter más reductor. Los datos obtenidos en los diferentes intrusivos del cinturón se han representado en un diagrama que enfrenta el contenido en SiO_2 con la relación existente entre el hierro férrico y el hierro ferroso ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$) (Fig. 4.10). En este diagrama se observa que todas las muestras analizadas se proyectan dentro del campo de los intrusivos de tipo reducido. Este estado de oxidación del hierro es acorde con la presencia de ilmenita en

lugar de magnetita en muchas de las muestras estudiadas. En lo referente al intrusivo de Boinás, tanto la facies porfídica como la equigranular presentan unos valores de Fe_2O_3/Fe_2O_3+FeO similares, aunque en el caso de la facies porfídica hay una mayor dispersión. Sin embargo, las muestras correspondientes a la facies porfídica seriada dan unos valores anormalmente reducidos.

Los elementos traza, y más concretamente Y, Yb, Rb, Ba, K, Nb, Ta, Ce, Sm, Zr y Hf, pueden ser utilizados para conocer el ambiente tectónico en el cual un plutón se intruyó (Pearce et al., 1984). De esta lista de elementos, el Rb, el Y (y su análogo el Yb) y el Nb (y su análogo el Ta), son los más efectivos en la discriminación de los cuatro tipos de granitoides definidos por Pearce et al. (1984): de dorsal oceánica (ORG), de arco volcánico (VAG), de intraplaca (WPG), y de colisión (syn-COLG).

En el diagrama de este autor que enfrenta los valores de Rb y la suma de los valores de Y y Nb (Fig. 4.11. a), se observa que todos los intrusivos del cinturón se proyectan en el campo de los granitoides de arco volcánico (VAG), muy próximos al campo de los granitoides de colisión (syn-colG), habiendo incluso valores proyectados sobre la línea que divide ambos campos. Según este diagrama, los intrusivos del cinturón se habrían originado a partir de un magmatismo calcoalcalino de tipo I, tal y como ya indicaban Corretgé y Suárez (1990), aunque, según estos autores, la edad y el marco geodinámico en el que se intruyeron estos granitoides impiden que se les considere como típicos de arco volcánico.

Hay que tener en cuenta, además, que en este tipo de diagramas de Rb frente a Y+Nb, los granitoides post-orogénicos muestran un comportamiento ambiguo y no pueden distinguirse de los granitoides de arco volcánico ni de los de colisión (Pearce et al., 1984). Harris et al. (1986) desarrollaron un diagrama triangular que relaciona Hf, Ta y Rb, y que permite discriminar los intrusivos de filiación de arco volcánico de los post-orogénicos. En función de los contenidos en estos elementos traza, estos autores separan cuatro campos diferentes correspondientes a magmatismo de arco volcánico (VA), sinorogénico (Grupo II), tardi- y post-orogénico (Grupo III), y de intraplaca (WP). En la figura 4.11.b están representados los valores de Hf, Ta, y Rb de los granitoides del Cinturón del Río Narcea. Todos los valores se proyectan, al igual que en el caso anterior, en el campo de magmatismo de arco volcánico, salvo el caso de la facies melanocrática de Ortosa que queda proyectada en la línea de separación de los campos del Grupo III y WP. En este diagrama se observa, además, el alto contenido en Rb de las rocas del intrusivo de Boinás respecto al resto de los intrusivos. Estas rocas se proyectan separadamente de la línea evolutiva general, mostrando así mismo una tendencia de enriquecimiento en Rb hacia los términos más silíceos (facies equigranular con contenidos en Rb entre 162 y 190 ppm; facies porfídica con contenidos en Rb entre 211 y 242 ppm). Al igual que en casos anteriores, la facies porfídica seriada queda proyectada entre las otras dos.

Hasta el momento, se han barajado varias posibles explicaciones para el desarrollo de este magmatismo calcoalcalino de tipo I (Suárez y Corretgé, 1988; Corretgé y Suárez, 1990; Suárez et al., 1999). Por un lado su origen podría estar en relación con un régimen de relajación térmica posterior al engrosamiento cortical post-colisión. En esta situación podría producirse fusión del manto por descompresión adiabática la cual, a su vez induciría la fusión de niveles corticales inferiores y la creación de magmas calcoalcalinos sin relación directa con procesos de subducción. Otra posible explicación es que pudo haber tenido lugar una subducción subsidiaria en la que se viera implicado un bloque de litosfera continental. Esto permitiría la hidratación y fusión parcial del manto inmediato al bloque continental subducido generando magmas de filiación calcoalcalina similares o

comparables a los de arcos volcánicos continentales calcoalcalinos. En este caso, las rocas del Cinturón del Río Narcea podrían ser comparadas con granitoides calcoalcalinos propios de arcos volcánicos maduros -continentales-, con participación de litosfera subcontinental intraplaca en zonas alejadas del frente activo.

De todo lo anteriormente expuesto se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El intrusivo de Boinás, junto con los restantes granitoides del Cinturón del Río Narcea, está constituido por rocas de tipo calcoalcalino y subalcalino, con alto contenido en potasio. Los valores de estos granitoides representados en los diagramas de variación muestran tendencias evolutivas continuas, lo que indica que están relacionados genéticamente.

- Los dos cuerpos intrusivos que forman el granitoide de Boinás tienen características geoquímicas muy similares, aunque el cuerpo ígneo más tardío correspondiente a la facies porfídica parece ser más evolucionado.

- Tanto el monzogranito de Boinás, como los intrusivos restantes, presentan una relación Fe_2O_3/Fe_2O_3+FeO baja a muy baja, por lo que son relativamente reductores. En el caso del granitoide de Boinás, las muestras de la facies porfídica seriada tienen valores de Fe_2O_3/Fe_2O_3+FeO anormalmente bajos, lo que sugiere una importante contaminación por parte del encajante rico en materia orgánica. Esto último es apoyado por la presencia de xenocristales de granate rico en almandino.

- El alto contenido en Rb de estas rocas también sugiere contaminación cortical.

- Los diagramas de discriminación de Pearce et al. (1984), y Harris et al. (1986), dan para los intrusivos del Cinturón del Río Narcea una afiliación a magmatismo de tipo I, asociado a arcos volcánicos, lo cual no concuerda con el marco geodinámico en el que están enclavados.

FOTOGRAFÍAS

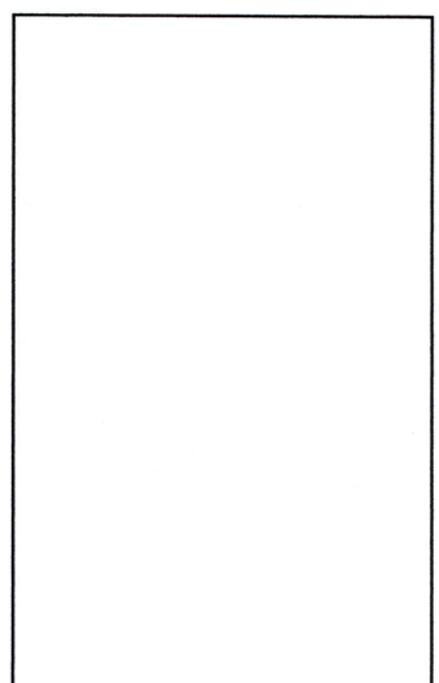
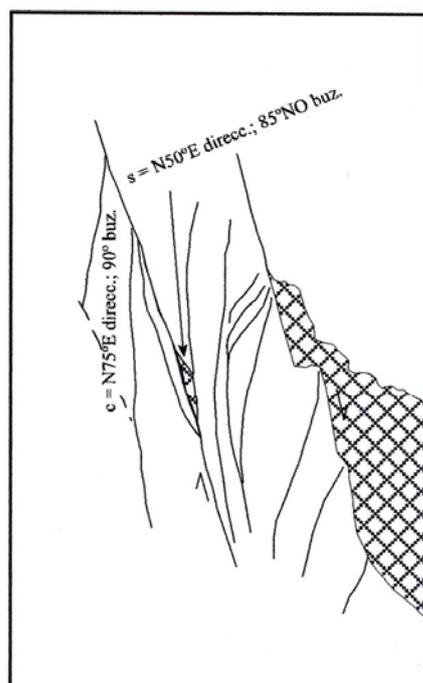
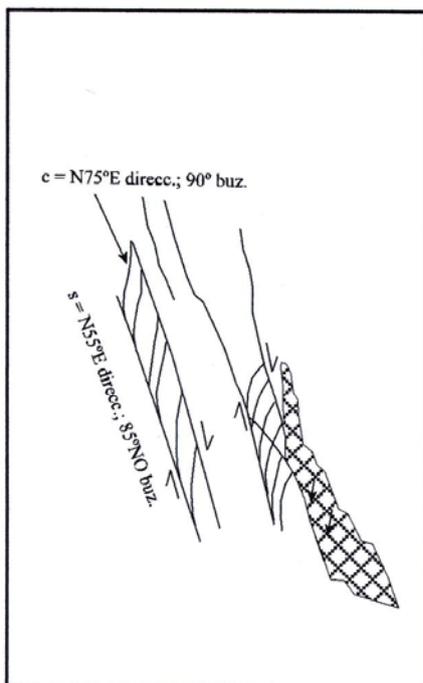
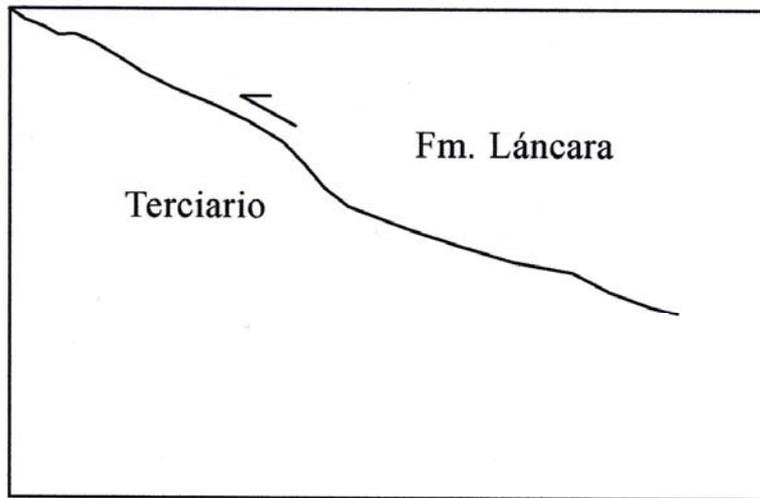
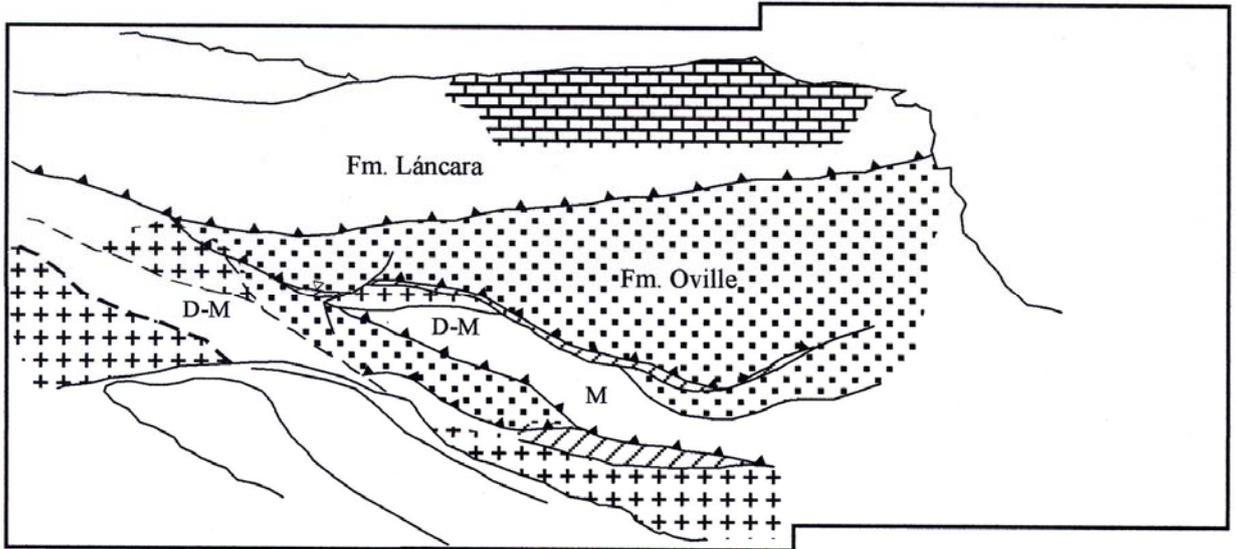
Foto 4.1. Frente este de la corta de Boinás Este en el que se observan varias fracturas inversas de bajo ángulo. En la fotografía se indica la posición del cabalgamiento alpino que sitúa los materiales de la Formación Láncara (ver fotografía siguiente) sobre los sedimentos terciarios. Por debajo de este cabalgamiento se observan una serie de escamas cabalgantes, oblicuas al cabalgamiento alpino. M = mármoles; D = dolomías.

Foto 4.2. Detalle del cabalgamiento alpino. Escala = 1 m.

Foto 4.3. Aspecto de una de las zonas de cizalla frágil desarrolladas en las inmediaciones de fracturas normales de orientación NE-SO. Escala = 0,5 m.

Foto 4.4. Fotografía de otra zona de cizalla con desarrollo de una cavidad transtensiva en la parte central.

Foto 4.5. Detalle de la cavidad, la cual fue rellenada por cristales euhedrales de cuarzo y dolomita rosa.



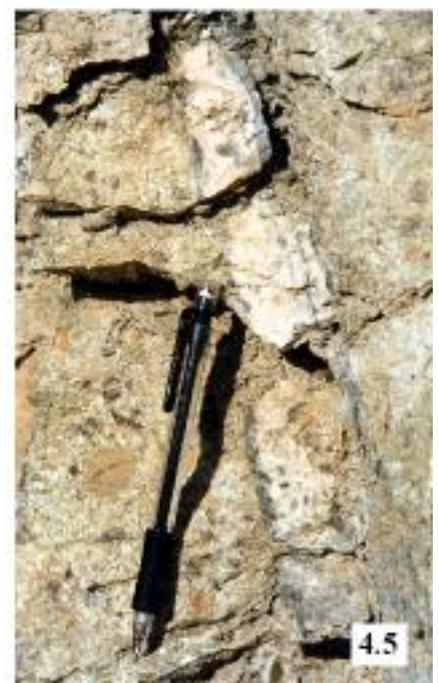


Foto 4.6. Aspecto de un afloramiento de la facies porfídica con megacrystales de feldespato potásico del granitoide de Boinás. En la fotografía se observa una densa red de venas de cuarzo, carbonato y sulfuros (arsenopirita y pirita principalmente) que alteran al granito. Corta de Boinás Oeste.

Foto 4.7. Microfotografía de una lámina delgada de la facies anterior en la que se observan varios fenocristales de plagioclasas, con zonados y maclas polisintéticas, y de biotitas, así como un fenocristal de cuarzo globuloso, englobados en una matriz de grano muy fino constituida mayoritariamente por cuarzo y feldespato potásico. Luz analizada. Escala = 450 μm .

Foto 4.8. Microfotografía de una lámina delgada de la facies porfídica seriada constituida por fenocristales de plagioclasa, con zonados y maclas polisintéticas como en el caso anterior, fenocristales de biotita, y cuarzos globulosos (en el centro de la imagen, extinguido). La matriz está formada por cuarzo, feldespato y cristales de plagioclasa y biotita de menor tamaño. Luz analizada. Escala = 450 μm .

Foto 4.9. Microfotografía de una lámina delgada de la facies equigranular donde se observa el carácter poiquilítico que presenta en ocasiones la roca, formado por cristales de mayor tamaño de feldespato potásico y cuarzo englobando a cristales más pequeños de plagioclasa y biotita. Luz analizada. Escala = 450 μm .

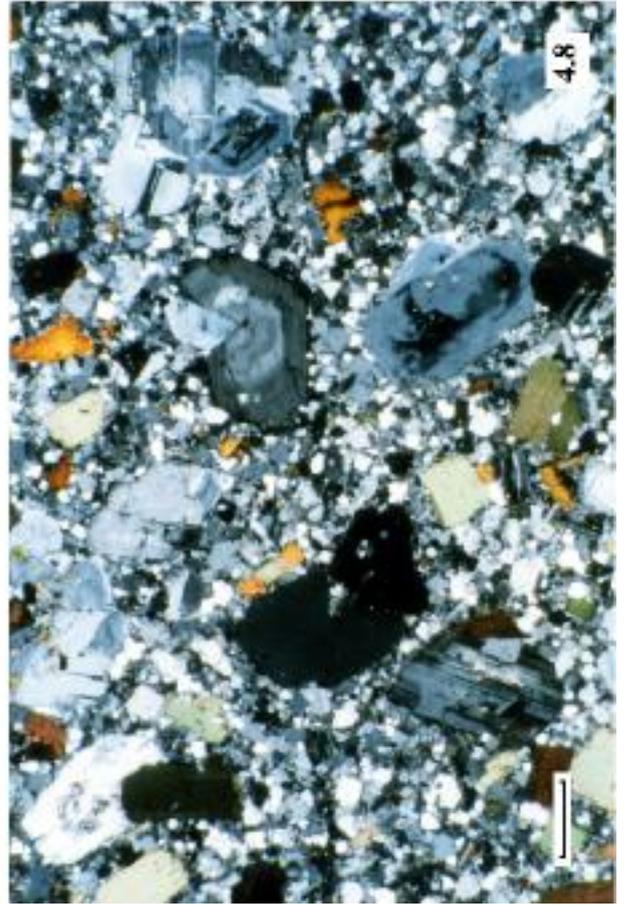
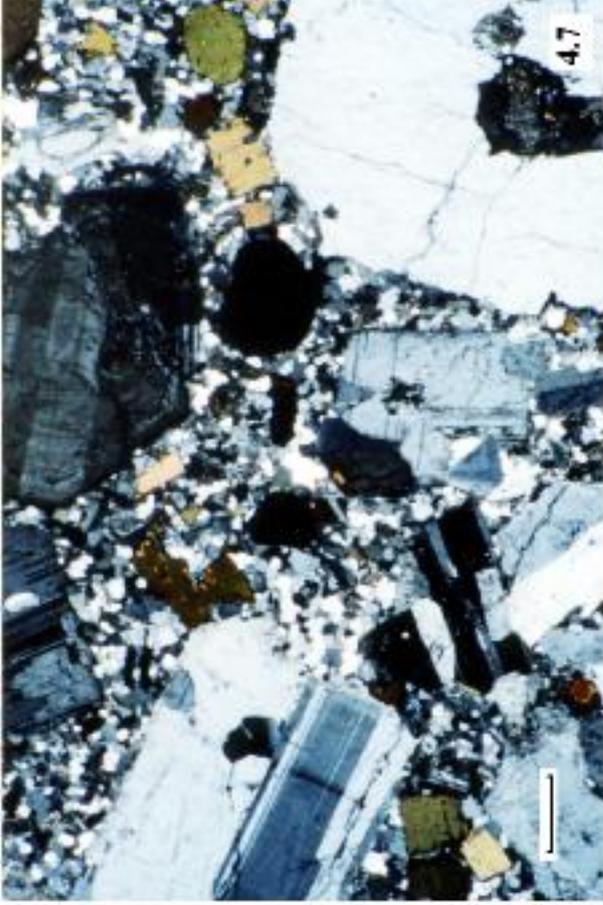


Foto 4.10. Aspecto de un dique de pórfido en muestra de mano, tomada de un sondeo de la zona de Boinás Oeste. La roca está completamente sericitizada, los puntos más blanquecinos correspondiendo a fenocristales de feldespato sericitizados. En la muestra se observan, además, vetillas constituidas por carbonato rosa y cuarzo. Muestra S-BW17 utilizada en la datación por K/Ar.

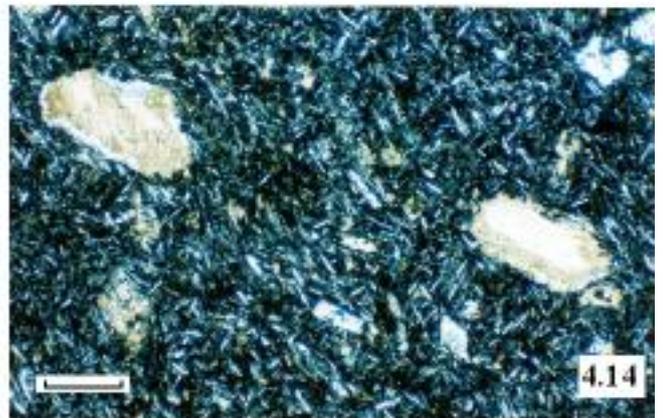
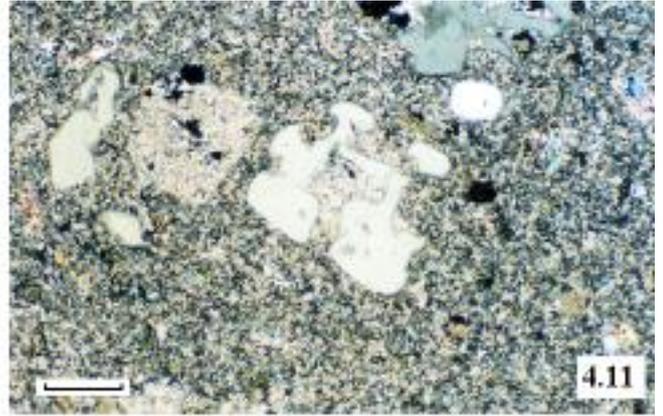
Foto 4.11. Microfotografía de una lámina delgada de la muestra anterior en la que se observan los cuarzos globulosos con abundantes golfos de corrosión así como fenocristales de feldespato totalmente alterados a sericita, embebidos en una matriz constituida por sericita, cuarzo y algo de carbonato. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 4.12. Dique subvolcánico que muestra un fuerte bandeo posiblemente debido a flujo magmático.

Foto 4.13. Microfotografía de una lámina delgada de un dique de diabasa relativamente fresco. La roca tiene textura porfídica con fenocristales de plagioclasa (An_{54-58}) y cuarzo más escaso, y minerales ferromagnesianos, embebidos en una mesostasis formada por microlitos de plagioclasa formando un enrejado con los intersticios ocupados por titanita, rutilo, clorita y carbonato. Se observan dos zonas dentro de la lámina, una con mayor proporción de plagioclasas (más clara) y otra con mayor proporción de minerales ferromagnesianos, ahora reemplazados por clorita, rutilo y titanita (más oscura). Luz analizada. Escala = 1 mm.

Foto 4.14. Microfotografía de una lámina delgada de un dique de diabasa. En la imagen se observan fenocristales amigdaloides constituidos por cuarzo y carbonato, Los microlitos de plagioclasa de la mesostasis se disponen paralelamente a las formas amigdaloides indicando que en origen estas formas fueron fenocristales reemplazados posteriormente por cuarzo y carbonato. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 4.15. Contacto ígneo entre un dique de diabasa y el granitoide de Boinás, en un sondeo de la zona de Boinás Oeste. En la fotografía puede observarse la alteración gradual que se produce en el dique de diabasa desde el centro hacia los bordes, aumentando la proporción en sericita y carbonato.



Capítulo 5

EL YACIMIENTO DE “EL VALLE-BOINÁS”

5.1. Introducción.

5.2. El metamorfismo de contacto.

5.2.1. El metamorfismo de contacto en las rocas siliciclásticas.

5.2.2. El metamorfismo de contacto en las rocas carbonatadas.

5.3. El skarn de El Valle-Boinás.

5.3.1. Aspectos generales: tipos de skarn, morfología y distribución.

5.3.2. Endoskarn.

5.3.3. El skarn magnésico.

5.3.4. El skarn cálcico.

5.4. Mineralizaciones post-skarn.

5.4.1. Mineralización de sulfoantimoniuros de Pb.

5.4.2. Jaspes y brechas jasperoideas.

5.1. INTRODUCCIÓN

Una vez situado geográfica y geológicamente el yacimiento, en este capítulo se hará una descripción del mismo desde el punto de vista mineralógico y geoquímico, centrándose, como ya fue mencionado, exclusivamente en las zonas de Boinás Oeste y de Boinás Este.

En este capítulo se hablará tanto de los procesos de metamorfismo y metasomatismo relacionados con el intrusivo de Boinás, como de los procesos más tardíos sobreimpuestos a la mineralización de tipo skarn y que tanta importancia económica han tenido al aumentar la ley de Au en el yacimiento, facilitando así su explotabilidad.

5.2. EL METAMORFISMO DE CONTACTO

Se han diferenciado fundamentalmente dos tipos de metamorfismo de contacto en función del tipo de roca sobre el cual se ha desarrollado, y que en el caso de El Valle-Boinás han sido los materiales siliciclásticos de la Formación Oville y los materiales carbonatados de la Formación Láncara. En el primer caso, el metamorfismo térmico de contacto generó principalmente corneanas biotíticas, mientras que en el segundo caso favoreció la recristalización de los carbonatos generando fundamentalmente mármoles cálcicos o dolomíticos. El mayor o menor contenido en impurezas dentro de los niveles carbonatados dio lugar a la aparición de escasos minerales calcosilicatados no metasomáticos.

5.2.1. Metamorfismo de contacto en las rocas siliciclásticas.

En el caso de los materiales siliciclásticos de la Formación Oville, en la aureola de metamorfismo del monzogranito de Boinás se desarrollaron decenas de metros de corneanas biotíticas de grano fino a muy fino y color negro en muestra de mano. En lámina delgada, estas rocas están formadas casi exclusivamente por cuarzo, biotita y feldespato potásico, teniendo como minerales accesorios rutilo, titanita, turmalina, ilmenita o magnetita.

En las zonas más alejadas del intrusivo, estas rocas están formadas por cristales anhedrales de biotita de grano muy fino y pequeños granos angulosos relictos de cuarzo y feldespato dispersos por la roca. Varias de las muestras estudiadas presentaban zonas de segregación, de escala milimétrica a centimétrica, constituidas por feldespato potásico y cuarzo según una textura granoblástica poligonal y con cristales tabulares de biotita de mayor tamaño situados entre los cristales de cuarzo y feldespato.

Cerca del monzogranito, el grado de recristalización de las corneanas biotíticas aumenta y afecta a toda la roca. El contacto entre el monzogranito y las corneanas está bien definido. La roca ígnea muestra en el borde una textura equigranular, constituida fundamentalmente por plagioclasa, cuarzo y biotita. En la zona de contacto con las corneanas aumenta la proporción de biotita en el intrusivo, observándose una banda oscura y estrecha, de 1 ó 2 cm. de espesor, que contiene abundantes cristales prismáticos y aciculares de biotita secundaria, los cuales se disponen orientados paralelamente al

contacto. La interfase corneana-roca ígnea está constituida por una zona de varios centímetros de espesor que presenta textura grano-porfidoblástica formada por una matriz poligonal de cristales de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa, con biotitas entre los cristales, y porfidoblastos de cuarzo de formas redondeadas con abundantes inclusiones de apatito de grano fino.

No se encontraron silicatos de aluminio en ninguna de las muestras estudiadas, a pesar de estar presentes en las aureolas de contacto generadas por otros intrusivos del Cinturón del Río Narcea (intrusivo de Carlés, Arcos, 1996; intrusivo de Ortosa, Fuertes Fuente et al., 2000). Sin embargo, sí se detectó la presencia de pseudomorfos de cordierita en algunas de las muestras de corneanas estudiadas (Foto 5.1). Estas rocas presentan una textura característica de metamorfismo de contacto de bajo grado a intermedio, constituida por poiquiloblastos de cordierita y una matriz decusada formada por biotita, cuarzo, feldespato potásico y moscovita, esta última probablemente como producto de alteración de la biotita debido a que contienen abundante rutilo. Esta textura da a la roca un aspecto moteado en muestra de mano. Todos los ejemplos estudiados de pizarras mosqueadas mostraron una alteración importante y no pudo obtenerse la composición química de las cordieritas mediante el análisis por microsonda electrónica debido a que, actualmente, los cristales son pseudomorfos constituidos principalmente por cuarzo y clorita.

Las corneanas biotíticas están cortadas frecuentemente por venas de cuarzo, o cuarzo y calcita, de espesores variables (desde menos de 1 mm hasta unos 3 cm) cuya proporción aumenta hacia el contacto con los materiales skarnificados de la Formación Láncara. La alteración producida en las corneanas biotíticas a favor de estas venas estaría en relación con los procesos metasomáticos que dieron lugar al skarn de El Valle-Boinás, por lo que será descrita posteriormente.

Sin embargo, una de las muestras estudiadas mostró un nivel calcosilicatado delgado justo en el contacto entre corneanas biotíticas y un mármol dolomítico. Este caso sí podría considerarse como un verdadero skarnoide, originado por metasomatismo de contacto sin el aporte de componentes externos por circulación de fluidos. Estos niveles de skarnoides se caracterizan por la presencia de epidota y piroxeno, y, en menor proporción, anfíbol (Foto 5.2). El piroxeno es de tipo intermedio, con composiciones $Hd_{\approx 40}$ y con valores ligeramente anómalos en aluminio (hasta 1,9 % en peso de Al_2O_3) con respecto a los piroxenos del skarn. Únicamente algunos piroxenos del endoskarn, como se verá posteriormente, presentan contenidos similares de aluminio. La epidota tiene una composición de Ps_{30-32} . En los niveles dolomíticos aparecen cristales aciculares de un anfíbol más rico en aluminio que los anfíboles asociados al retroskarn, el cual ha sido definido como magnesiohornblenda (Leake et al., 1997) (Tabla 5.3, Fig. 5.3).

5.2.2. Metamorfismo de contacto en las rocas carbonatadas.

El metamorfismo térmico de contacto sobre las rocas carbonatadas de la Formación Láncara originó la recristalización y transformación de estas rocas en mármoles, independientemente de que en origen se trataran de calizas o dolomías. La presencia de otros componentes silicatados dará lugar a la formación conjunta de silicatos y carbonatos.

La mayor parte de los mármoles estudiados sugieren un origen dolomítico. Estas rocas están constituidas principalmente por calcita recristalizada, olivino y minerales del grupo de la humita. Acompañando a estos minerales, y en menor proporción, se

encuentran flogopita, espinela (ferroespinela) y algo de cuarzo. Estos mármoles están situados próximos al frente del skarn, y los forman rocas de color blanco grisáceo con un bandeo marcado por niveles más oscuros. En lámina delgada, las bandas más oscuras se corresponden con niveles ricos en olivino (Fo₉₀₋₉₇, Tabla 5.1), que está parcial o totalmente alterado a serpentina y magnetita. Fuera de estos niveles también hay olivino, en forma de cristales subhedrales dispersos entre los cristales de calcita (Foto 5.3). Estos mármoles olivínicos suelen tener, además, pirrotina en granos de pequeño tamaño y hábito tabular, ilmenita o magnetita.

Dentro de los minerales del grupo de la humita se han caracterizado humita y clinohumita (Tabla 5.1). El contenido en TiO₂ es muy bajo en ambos minerales, aunque es ligeramente superior en la clinohumita. La proporción de FeO es mayor en el caso de la clinohumita (de 3,31 a 6,44 % en peso de FeO), mientras que el contenido en hierro de la humita es relativamente bajo. Ambos minerales muestran, además, diferentes contenidos de F, siendo mayores en el caso de la humita que muestra proporciones entre 4,25 y 4,61 % en peso de F.

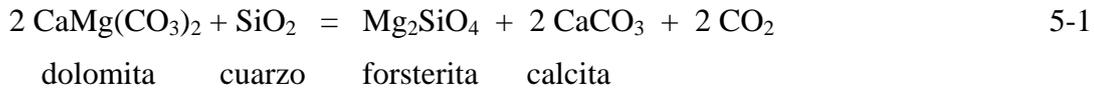
Mineral Situación	Humita		Clinohumita		Olivino		
	Mármoles		Mármoles		Mármoles	Skarn	
SiO ₂	33,80	34,03	37,01	36,99	42,15	40,11	38,27
TiO ₂	0,12	0,16	0,62	0,00	0,00	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00
FeO*	3,39	3,00	5,84	3,31	2,75	13,7	24,05
MnO	0,12	0,10	0,30	0,08	0,16	0,00	0,68
MgO	55,95	56,02	53,23	55,49	54,27	46,08	37,01
CaO	0,13	0,10	0,11	0,12	0,06	0,09	0,08
F	4,25	4,61	2,33	2,29			
H ₂ O	1,45	1,25	1,45	1,50			
Total	97,43	97,35	99,91	98,83	99,38	100,04	100,57
	Cationes en base a 24 (O, OH, F)				Cationes en base a 4 oxígenos		
Si	2,85	2,87	3,96	3,96	1,00	1,00	1,00
Al	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ti	0,01	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe*	0,24	0,21	0,52	0,30	0,05	0,29	0,54
Mn	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02
Mg	7,04	7,04	8,50	8,85	1,93	1,71	1,44
Ca	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
F	1,13	1,23	0,79	0,77			
OH	0,82	0,70	1,04	1,07	Fo	97	86
					Fa	3	14

* Todo el hierro como FeO

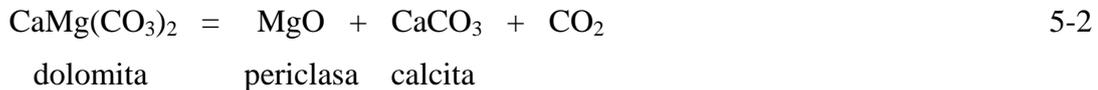
Tabla 5.1. Análisis de microsonda más representativos de los olivinos y minerales del grupo de la humita del skarn de El Valle-Boinás. Fo= Forsterita; Fa= Fayalita.

Para determinar la presencia de dolomita, parte de las muestras de mármoles se teñieron con una solución de rojo de alizarina y ferricianuro potásico. Este método permite diferenciar a su vez calcitas puras de calcitas con diferentes proporciones de hierro. En las muestras teñidas se observó que el carbonato que engloba al olivino y a los minerales del grupo de la humita es calcita con algo de Fe en su composición. En las zonas donde no hay silicatos, la roca está constituida únicamente por dolomita con una textura granoblástica,

lo que sugiere que los mármoles olivínicos se habrían formado por procesos de decarbonatización, a partir de la reacción:



Algunos de los mármoles estudiados en Boinás Este, situados cerca del frente del skarn, están constituidos por calcita y brucita. La brucita presenta texturas de tipo "piel de cebolla" (Foto 5.4) lo que sugiere que este mineral no es primario sino que se debe a la alteración por hidratación de periclasa (Burnham, 1959; Carpenter, 1967). Aunque en los casos estudiados la periclasa siempre aparecía reemplazada totalmente por brucita, puede decirse que, durante el metamorfismo de contacto, en las zonas próximas al intrusivo tuvo lugar la formación de periclasa primaria a partir de la disociación de dolomita según la reacción:



En un diagrama de temperatura frente a X_{CO_2} (Fig. 5.1) se observa que, para una presión de 1 Kbar, la presencia de mármoles con periclasa y calcita indica temperaturas de metamorfismo de contacto superiores a 600 °C. El valor de presión tomado para la construcción del diagrama se hizo en función del estudio de inclusiones fluidas, como se verá posteriormente.

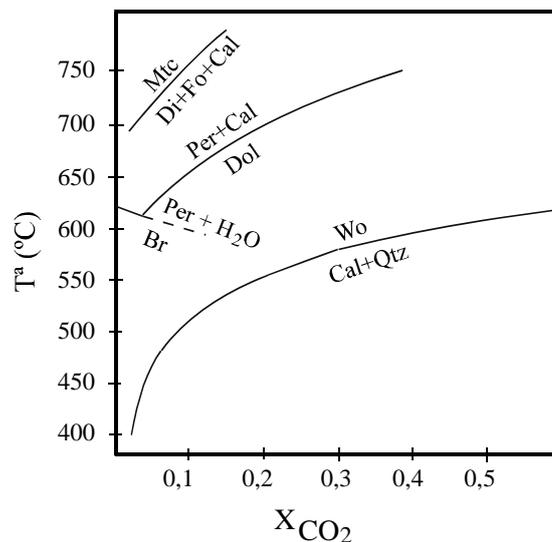


Fig. 5.1. Diagrama T- X_{CO_2} que muestra las condiciones de formación de algunos de los minerales presentes en el yacimiento de El Valle-Boinás. Las líneas de equilibrio fueron calculadas mediante el programa TWQ (Berman, 1991) para el sistema Mg-Si-Ca-C-H-O, a una presión de 1 Kbar. La reacción de monticellita se tomó como límite superior de temperatura, debido a la ausencia de este mineral en los mármoles.

5.3. EL SKARN DE "EL VALLE-BOINÁS"

5.3.1. Aspectos generales: tipos de skarn, morfología y distribución.

La mayor parte de la mineralización de tipo skarn en El Valle-Boinás tiene lugar a lo largo del contacto entre la roca ígnea y la Formación Láncara. El skarn es fundamentalmente un exoskarn, cuyo desarrollo varía de unas zonas a otras, llegando a tener varias decenas de metros de espesor. No obstante, el metasomatismo afectó también a la roca ígnea, generando un endoskarn.

Como ya se expuso en el apartado correspondiente a la estratigrafía local, la Formación Láncara presenta una gran variedad de litologías carbonatadas con intercalaciones siliciclásticas que se agrupan en dos miembros: un miembro superior preferentemente calcáreo y un miembro inferior caracterizado por niveles dolomíticos con laminaciones de algas (Zamarreño, 1972). Esta variedad de litologías carbonatadas y la presencia de materia orgánica dentro del miembro inferior, hace que exista un fuerte control litológico sobre el tipo de skarn desarrollado. Por ello, se han diferenciado dos tipos fundamentales: un skarn cálcico formado preferentemente en el miembro superior calcáreo de la Formación Láncara, y un skarn magnésico desarrollado en el miembro inferior dolomítico.

A su vez, dentro del skarn cálcico se ha definido una zonación, tanto en las asociaciones minerales presentes como en la composición química de algunos de estos minerales. Esta zonación consiste, a grandes rasgos, en un skarn granatífero y granatífero-piroxénico en las zonas proximales, y un skarn de wollastonita en las zonas más externas, que incluye piroxeno, granate y vesuviana en menor proporción. Además, a partir de la composición química de los granates y piroxenos se observó una zonación espacial y temporal que, de forma general, está condicionada por un enriquecimiento en Fe.

Sin embargo, en el skarn magnésico no ha sido posible establecer ningún tipo de zonación mineralógica. La inexistencia de una roca carbonatada más o menos pura debido a la gran variedad litológica del protolito explicaría esta ausencia de zonación (Newberry, 1991). Así, dentro del skarn magnésico se han establecido una serie de facies diferentes en base a criterios texturales y mineralógicos. La distribución de estas facies dentro del skarn se debe principalmente a la litología del protolito, aunque, como se verá posteriormente, también influyó su posición con respecto a la fuente de los fluidos metasomáticos.

En los siguientes apartados se hará una descripción detallada y por separado de los dos tipos de skarns definidos en las dos zonas mineralizadas del yacimiento en las que se ha centrado este trabajo. Para ello se seguirá un orden según los diferentes estadios característicos de toda mineralización de tipo skarn (Einaudi et al., 1981):

- Un estadio de skarn progrado, caracterizado por unas paragénesis minerales de mayor temperatura y por fluidos predominantemente magmáticos. A su vez, dentro de este estadio se han definido varias etapas diferentes.

- Un estadio de skarn retrógrado, durante el cual tiene lugar la parcial destrucción del skarn generado en el estadio anterior y que está formado a su vez por diferentes etapas de mineralización que marcan la evolución de los fluidos.

Para poder definir y comprender mejor la morfología y distribución de la mineralización de tipo skarn en el yacimiento de El Valle-Boinás se hará referencia a las

diferentes secciones geológicas incluidas en el capítulo anterior (Figs. 4.5 y 4.6). Como ya fue mencionado en dicho capítulo, la elaboración de las secciones geológicas de la Zona de Boinás Oeste se basó, además de en la testificación de sondeos, en observaciones en la mina a cielo abierto, mientras que las secciones geológicas de Boinás Este se elaboraron fundamentalmente a partir de la testificación de sondeos.

5.3.1.a. Morfología del skarn de Boinás Este.

La zona mineralizada de Boinás Este se encuentra limitada al norte y oeste por el cuerpo intrusivo, y al este por las estructuras alpinas de bajo ángulo (Fig. 4.3). En las secciones de la figura 4.6 se observa que la facies porfídica del monzogranito de Boinás forma el límite oeste de la zona. Se observan también varias apófisis de la facies porfídica seriada delimitadas por fallas NO, que se acuñan hacia el suroeste, mientras que hacia el noroeste entroncarían con el cuerpo intrusivo principal. En la sección A-A' de la figura 4.3 se muestra el límite noroeste de la zona que está constituido por las facies porfídica seriada y equigranular. Esta especial disposición de la roca ígnea en Boinás Este forma una especie de pinza en la que quedó atrapado el encajante, que se acuña hacia el noreste.

Los rasgos estructurales más destacables en esta zona son la presencia de dos tipos de fracturas pre-mineralización: unas de alto ángulo y dirección preferentes NE-SO, NO-SE y E-O a ONO-ESE (estas últimas son aproximadamente paralelas a la dirección en la que se hicieron las secciones geológicas); y otras de bajo ángulo y relacionadas con los cabalgamientos variscos. La estratificación en la roca encajante muestra un valor medio de dirección de N35°E, y un buzamiento de aproximadamente 45° al sudeste. Este ángulo variaría localmente, como sugieren los cambios observados en los contactos entre las diferentes facies del skarn, dando lugar incluso a pliegues de pequeña escala.

Tanto la especial geometría del contacto roca ígnea-encajante en forma de "pinza", como la presencia de numerosas fallas premineralización, que posiblemente actuaron como zonas de circulación preferente de los fluidos, han facilitado un desarrollo mayor del skarn de Boinás Este en comparación con el de las otras zonas del yacimiento.

En cuanto a la disposición de los skarns cálcico y magnésico en la Zona de Boinás Este, el skarn cálcico se encuentra preferentemente situado en la parte superior de esta zona del yacimiento y también a lo largo del contacto con la facies porfídica con megacratales de feldespato potásico del monzogranito (figura 4.6). En el primer caso, como se observa en la sección A-A', el skarn cálcico no sólo se encuentra asociado a la facies porfídica sino que también hay skarn granatífero bien desarrollado en el entorno de las otras dos facies del monzogranito. Este skarn se ha localizado también en la zona más tectonizada, entre las escamas graníticas (sección B-B', Fig. 4.6). La línea de mármoles se encuentra hacia la parte superior del yacimiento. A medida que se avanza hacia el sur, el skarn cálcico continúa a lo largo del contacto con la facies porfídica, con un espesor medio de unos 30 metros y extendiéndose progresivamente hacia cotas más bajas (sección C-C', figura 4.6).

El skarn magnésico ocupa la parte central e inferior de la Zona de Boinás Este, y está preferentemente asociado a las apófisis de la facies porfídica seriada del monzogranito, como se puede observar en la sección 10285 (B-B' de la figura 4.6). Evoluciona hacia el sureste a mármoles dolomíticos y finalmente a dolomías a una distancia de aproximadamente 70 metros desde dicha sección. Así mismo, también se ha observado una zonación dentro del encajante situado entre dos láminas graníticas, encontrándose niveles de mármoles dolomíticos hacia la parte central y más alejada de los

contactos (Sección B-B').

La presencia de niveles ricos en materiales detríticos, más abundantes hacia la parte inferior de la zona, aumenta la heterogeneidad del encajante lo que se traduce en una respuesta diferente frente a los fluidos metasomáticos, ya que estos niveles se comportaron presentemente como niveles impermeables a la circulación de los fluidos por difusión. Esto podría ser la causa de la variación del espesor del skarn magnésico de unas zonas a otras, y de la presencia de niveles marmóreos "relativamente cerca" de los contactos con el intrusivo.

A diferencia de la Zona de Boinás Oeste que, como se verá, tiene un límite inferior bien definido, los sondeos de mayor longitud, como es el caso del sondeo BOI 155 el cual está parcialmente representado en la sección B-B' de la figura 4.6, siguieron cortando mineralización de tipo skarn en cotas inferiores a -150 m. El límite inferior de esta zona permanece abierto, así como su continuación hacia el este por debajo de los cabalgamientos alpinos. La empresa RNGM tiene previsto trazar un ramal de la galería de drenaje hacia la Zona de Boinás Este. Esta nueva galería permitirá seguir sondeando y delimitando la zona mineralizada además de posibilitar la explotación en minería subterránea de las zonas con ley del skarn magnésico.

5.3.1.b. Morfología del skarn de Boinás Oeste.

El área mineralizada de Boinás Oeste tiene unas dimensiones mucho más reducidas que el área de Boinás Este, y está constituida únicamente por un skarn cálcico. Sus características morfológicas y mineralógicas son producto de la estructura y la estratigrafía de la zona.

La zona de Boinás Oeste se encuentra emplazada en el flanco oeste invertido del anticlinal del Courío. Desde un punto de vista petrológico, los procesos de transformación del encajante afectaron a dos litologías muy diferentes. Por un lado están los materiales carbonatados de la Formación Láncara que se skarnifican, y por otro lado están los materiales siliciclásticos de la Formación Oville que, debido a que la serie está invertida, constituyen la parte inferior de la zona de Boinás Oeste y estarían sellando el área mineralizada.

En la figura 4.5 se mostró la disposición del monzogranito en Boinás Oeste, en forma de sills, que parecen tener una inclinación hacia el noreste, y una tendencia a acuñarse hacia el suroeste y hacia la parte superior de la zona. El contacto con las corneanas biotíticas de la formación Oville también parece variar en dirección suroeste hacia cotas progresivamente más elevadas, delimitando aún más la zona mineralizada. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la morfología original está modificada por la actividad de los sistemas de fracturas existentes que causaron una partición del yacimiento en bloques, desplazándoles y rotándoles entre sí, por lo que este cabeceo de las estructuras hacia el noreste puede ser aparente.

El skarn se formó fundamentalmente en el encajante carbonatado, en torno a los diferentes cuerpos graníticos, aunque también hubo fenómenos de metasomatismo en las corneanas biotíticas, en las que se generaron paquetes de corneanas piroxénicas. En el sector norte de la zona hay una menor proporción de encajante, y el skarn se localiza a lo largo de los niveles carbonatados intercalados entre las láminas de granito (Sección A-A', Fig. 4.5).

Desde el sector central de Boinás Oeste hasta su límite suroeste, el espesor del

encajante carbonatado atrapado entre los cuerpos graníticos aumenta, lo que se traduce en una mayor proporción de skarn (sección D-D', figura 4.5). Es en esta área de Boinás Oeste donde es posible estudiar mejor la zonación presente en el skarn cálcico. Hacia el suroeste el skarn evoluciona a mármoles y dolomías. También se observó esta zonación a lo largo del skarn interstratificado con las láminas de granito, de forma que la línea de los mármoles se encontraría hacia el oeste en la parte superior de la zona.

5.3.2. Endoskarn

Tanto el cuerpo intrusivo principal como los diferentes sills y apófisis muestran una alteración y reemplazamiento por endoskarn. Debido a que esta alteración se produce a favor del contacto con el encajante y de fracturas, el grado de desarrollo que se observa varía mucho de unas zonas a otras. En general, los sills y diques de menores dimensiones son los que presentan una mayor alteración, en ocasiones acompañada por la completa destrucción de los minerales ígneos, aunque normalmente la textura ígnea se mantiene. En las zonas de mayor desarrollo de endoskarn, esta alteración puede llegar a alcanzar unos 14 metros de espesor y normalmente presenta una zonación mineralógica.

El signo más evidente de la existencia de procesos metasomáticos en la roca ígnea es la alteración que presentan los cristales de biotita. Estos cristales se encuentran reemplazados, desde el borde y a favor de la exfoliación, por un agregado de numerosos cristales de grano muy fino, quedando en el centro un relicto de biotita sin alterar. Este agregado de cristalitos está constituido por piroxeno, rutilo, titanita y apatito, además de magnetita o ilmenita y pirrotina como minerales metálicos. En las zonas con un metasomatismo más intenso se forman cristales de piroxeno de mayor tamaño que coalescen, disponiéndose a lo largo de fracturas y rodeando a los fenocristales de la roca ígnea. Estos piroxenos tienen una composición intermedia, que varía entre Hd_{43} y Hd_{60} . Acompañando a este proceso, o quizá un poco anterior a él, tiene lugar una alteración potásica parcial de la roca ígnea. Esta alteración consiste en el reemplazamiento a favor de fracturas y bordes de grano de los fenocristales de plagioclasa por feldespato potásico, dando lugar a áreas irregulares de reemplazamiento que truncan el maclado polisintético o el zonado original de la plagioclasa (Foto 5.5).

Hacia el contacto con el encajante el metasomatismo se incrementa, y la roca ígnea es reemplazada por un skarn granatífero piroxénico que llega a destruir completamente la textura ígnea original. En estas zonas la roca está constituida por granate en cristales anhedrales de color rojo anaranjado a marrón rojizo que reemplazan y engloban restos de fenocristales de plagioclasa, los cuales se encuentran alterados a sericita y/o prehnita. El granate también reemplaza parcialmente a los piroxenos formados en las primeras etapas, los cuales se encuentran en forma de cristales anhedrales y de bordes corroídos englobados por el granate. Los granates del endoskarn son totalmente isótropos, aunque a veces presentan una débil anisotropía debida a zonados de crecimiento. Todos los granates analizados en el endoskarn son aluminicos, con composiciones comprendidas entre Adr_{18} y Adr_{37} .

En una de las muestras de endoskarn granatífero-piroxénico estudiadas se observaron cristales de granate muy desarrollados, dando formas subhedrales, con huecos intersticiales que son ocupados posteriormente por piroxeno y cuarzo y por la mineralización de retroskarn. Estos cristales presentan dos zonas diferentes: una parte

central uniforme y de mayor espesor, y una corona de crecimiento externa, más estrecha (Foto 5.6). Entre ambas zonas existe una separación muy clara debido a que el área existente entre ellas se encuentra a menudo ocupada por piroxeno, lo que podría estar marcando un cese en la cristalización de granate mientras el piroxeno seguía formándose. Composicionalmente, la parte central muestra una ligera variación hacia términos más grosularíticos (Fig. 5.2, Tabla 5.2), mientras que la corona de crecimiento indica un enriquecimiento en hierro.

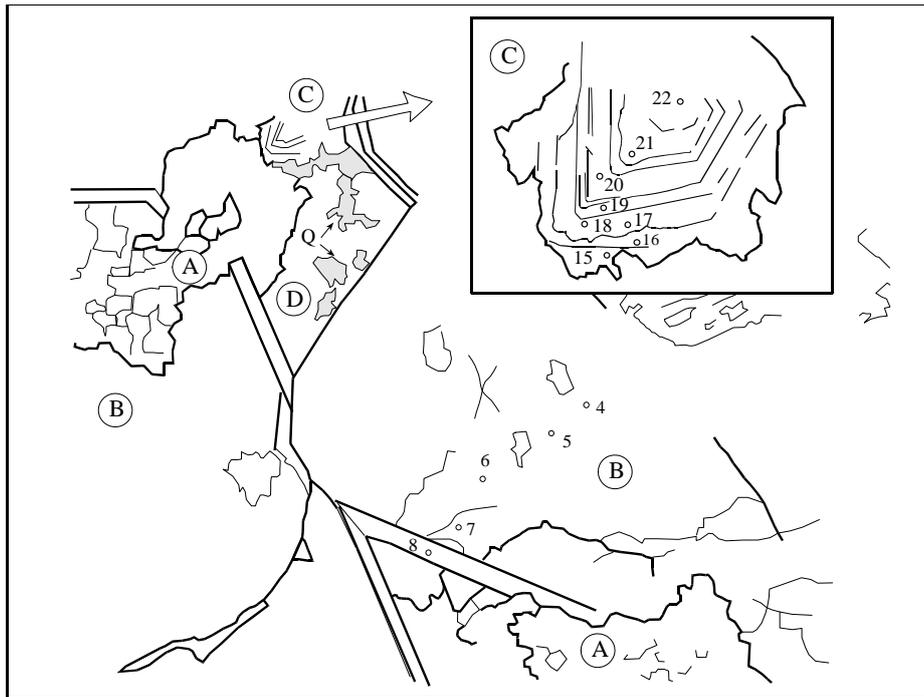


Fig. 5.2. Esquema correspondiente a la fotografía 5.6. A, piroxenos más diopsídicos; B, granate; C, piroxeno zonado; D, piroxenos más hedenbergíticos; Q, cuarzo. Los números indican la localización de los análisis de microsonda recogidos en la tabla 5.1.

Los piroxenos analizados en el endoskarn muestran un amplio rango de variación composicional, comprendido entre Hd_{24} y Hd_{92} . Como se observa en la figura 5.2, los piroxenos más ricos en magnesio (Hd_{26-66}) forman agregados de cristales anhedrales, parcialmente englobados por el granate, y constituyen el núcleo de los cristales zonados de mayor tamaño. Estos piroxenos (Tabla 5.2) son posteriores a los piroxenos de composición intermedia que reemplazan a las biotitas en los primeros estadios del endoskarn. Esto indica un descenso en la cantidad de hierro disponible en el medio en el momento en el que se formaron estos piroxenos. También es posible que la formación de este piroxeno diopsídico ocurra solamente en las proximidades al contacto con el exoskarn, debido a la baja movilidad del Mg^{+2} . A partir de este momento, mientras continua formándose piroxeno en el endoskarn, este se va enriqueciendo en hierro de forma que los términos más hedenbergíticos son los más tardíos (Hd_{76-93} , Tabla 5.2). Esta última generación de piroxeno es, a su vez, claramente posterior a la formación del granate incluido el último

borde de crecimiento, y se localiza rellenando huecos y fracturas, frecuentemente asociado a cuarzo.

En algunas de las muestras estudiadas del endoskarn granatífero piroxénico desarrollado en la zona de Boinás Oeste se encontró vesubiana con frecuencia. Este mineral está reemplazando al granate y presenta inclusiones de piroxenos de composición diopsídica (Hd_{24-26}) (Mohamed-Fadel, 2000). La vesubiana forma grandes cristales euhedrales a subhedrales que engloban al granate y al piroxeno, o rellenan los huecos intersticiales formados durante la cristalización del granate debido a su menor volumen molar. Estos cristales frecuentemente muestran un zonado óptico debido a una variación composicional en el contenido en Ti y Mg, y tienen contenidos significativos en F (entre 0,8 y 1,6 % en peso de F) (Mohamed-Fadel, 2000).

En un sondeo de Boinás Este se observó, además, un metasomatismo cálcico muy intenso que produjo el reemplazamiento de más del 70% de la roca ígnea por plagioclasa cálcica tipo anortítica (An_{94-99} , Fig. 5.4). La roca tiene un aspecto blanquecino, sin ningún mineral máfico, y se observan relictos de la plagioclasa original ígnea en el núcleo de los cristales de anortita. Este tipo de alteración también se encuentra reemplazada por el skarn granatífero-piroxénico, siendo la anortita englobada y reemplazada por el granate (Foto 5.7). Es posible que el desarrollo de anortita, previo a la formación de granate, se haya producido de forma más generalizada y que los restos de plagioclasa reemplazada por sericita y/o prehnita que se observan dentro de los núcleos de los cristales de granate procedan de la plagioclasa cálcica.

El resultado del metasomatismo de la roca ígnea es una variación gradual en el aspecto y coloración de la roca en muestra de mano (Foto 5.8). El primer paso lo marca la desaparición de las biotitas por lo que la roca tiene un color más claro, ligeramente marrón debido a la feldespatización y a la presencia de rutilo. Los únicos puntos oscuros están formados por relictos de biotitas y algún piroxeno. Seguidamente la roca adquiere un color verdoso por el aumento en la proporción de piroxenos, pasando finalmente y de forma gradual, a un skarn granatífero-piroxénico con la aparición de parches irregulares de granate hasta dar una roca de color rojo y verde que apenas conserva la textura ígnea. En algunos de los sondeos estudiados este endoskarn granatífero se desarrolló formando diques o venas que cortan el endoskarn piroxénico, lo que sugiere la presencia de fracturas por donde circularon los fluidos metasomáticos.

5.3.2.a. Retroskarn.

Las alteraciones producidas durante el estadio de retrogradación en el endoskarn tuvieron lugar fundamentalmente a favor de una red de venas de tamaños variables, desde milimétricas hasta centimétricas, las cuales se encuentran cortando tanto al endoskarn como a la roca ígnea fresca. En estas venas se observan con frecuencia varias etapas de mineralización asociadas a diferentes tipos de alteración del encajante que se solapan parcialmente entre sí. Así mismo, la paragénesis mineral de la alteración varía en función de la mineralogía original de la roca.

En el endoskarn piroxénico, las venas o cavidades de retrogradación suelen presentar una primera etapa de relleno constituida por cuarzo, piroxeno hedenbergítico y feldespato potásico. Estos dos minerales se forman en las salbandas de las venas, reemplazando al encajante, o tapizando los bordes en forma de cristales subhedrales (Foto 5.9). El feldespato potásico continúa formándose después del cese de precipitación del

Análisis	Granate								Piroxeno											
	4-103B	5-103B	6-103B	7-103B	8-103B	15-103B	16-103B	17-103B	18-103B	19-103B	20-103B	21-103B	22-103B							
SiO ₂	37,34	37,17	37,83	37,49	37,57	48,35	47,56	49,91	49,85	51,05	50,70	51,93	51,21							
TiO ₂	0,28	0,45	0,35	0,27	0,11	0,06	0,03	0,03	0,02	0,02	0,11	0,06	0,15							
Al ₂ O ₃	15,63	15,93	16,56	16,97	16,19	0,19	0,3	0,37	0,27	0,32	0,70	1,18	1,79							
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00							
Fe ₂ O ₃	11,19	10,41	9,92	9,50	10,17	26,01	27,69	21,54	21,69	17,46	16,25	9,83	7,65							
FeO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,78	1,33	0,81	0,00	0,65	0,56	0,3	0,37							
MnO	0,44	0,57	0,50	0,62	0,50	0,19	0,17	4,14	3,83	6,82	7,56	11,47	12,66							
MgO	0,13	0,10	0,16	0,12	0,11	24,11	23,74	24,46	24,43	24,99	24,91	25,94	26,36							
CaO	35,90	36,06	35,62	35,96	36,53	0,01	0,12	0,05	0,08	0,07	0,08	0,01	0,03							
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00															
Total	100,91	100,69	100,94	100,96	101,18	100,80	101,02	101,25	100,26	101,42	100,96	100,75	100,22							
Cationes en base a 12 oxígenos																				
Si	5,777	5,753	5,826	5,761	5,775	1,971	1,937	1,967	1,985	1,969	1,953	1,945	1,909							
Al	2,848	2,904	3,004	3,071	2,93	0,009	0,018	0,014	0,013	0,015	0,032	0,052	0,079							
Ti	0,033	0,052	0,041	0,031	0,013	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,004							
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000							
Fe ⁺³	1,303	1,213	1,150	1,099	1,176	0,887	0,943	0,710	0,722	0,563	0,523	0,308	0,238							
Fe ⁺²	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,010	0,243	0,227	0,392	0,434	0,641	0,703							
Mg	0,030	0,023	0,037	0,027	0,025	0,061	0,046	0,027	0,000	0,021	0,018	0,010	0,012							
Mn	0,058	0,075	0,065	0,081	0,065	1,053	1,036	1,033	1,042	1,033	1,028	1,041	1,053							
Ca	5,951	5,980	5,878	5,921	6,016	0,001	0,009	0,004	0,006	0,005	0,006	0,001	0,002							
Na	0,000	0,000	0,000	0,009	0,000															
Cationes en base a 24 oxígenos																				
Si						1,971	1,937	1,967	1,985	1,969	1,953	1,945	1,909							
Al						0,009	0,018	0,014	0,013	0,015	0,032	0,052	0,079							
Ti						0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,004							
Cr						0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000							
Fe ⁺³						0,887	0,943	0,710	0,722	0,563	0,523	0,308	0,238							
Fe ⁺²						0,012	0,010	0,243	0,227	0,392	0,434	0,641	0,703							
Mg						0,061	0,046	0,027	0,000	0,021	0,018	0,010	0,012							
Mn						1,053	1,036	1,033	1,042	1,033	1,028	1,041	1,053							
Ca						0,001	0,009	0,004	0,006	0,005	0,006	0,001	0,002							
Na																				
Alm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00															
And	32,90	30,92	28,61	27,73	30,20															
Gross	65,65	67,47	69,69	70,33	68,32															
Pyrope	0,50	0,38	0,61	0,45	0,41	Johansenita	6,35	4,60	2,76	0,00	2,15	1,85	1,04							
Spess	0,95	1,23	1,09	1,34	1,07	Diópsido	1,25	1,00	24,80	23,92	40,16	44,51	66,84							
Uvaro	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Hedenbergita	92,40	94,39	72,45	76,08	57,68	53,64	32,12							
													24,97							

Tabla 5.2. Análisis con microsonda electrónica de los cristales de granate y piroxeno mostrados en la figura 5.2 correspondiente a una muestra del endoskarn granatífero piroxénico de El Valle-Boinás. En el piroxeno se consideró todo el hierro como ferroso.

piroxeno e incluso lo reemplaza parcialmente. Junto con la formación de feldespato potásico tiene lugar la anfibolitización del piroxeno y cristalización de anfíbol primario. Este anfíbol tiene un alto contenido en aluminio en comparación a los anfíboles del exoskarn, y ha sido clasificado como ferrohornblenda (Leake et al., 1997) (Tabla 5.3, Fig. 5.3). Otros minerales de esta etapa de alteración son apatito y titanita. Posteriormente, tiene lugar una sericitización del encajante que se superpone a la feldespatización, alterando a las plagioclasas que no han sido reemplazadas por el feldespato. Se han observado fenocristales de plagioclasas con un núcleo totalmente sericitizado y un borde reemplazado por feldespato potásico.

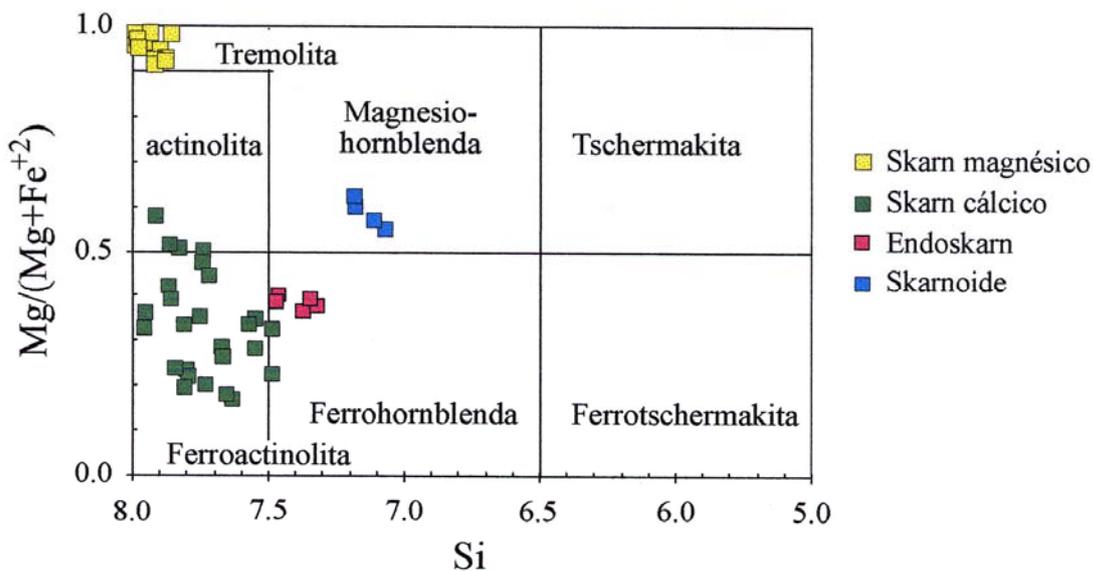


Fig. 5.3. Clasificación de los anfíboles analizados en el skarn de El Valle-Boinás, según Leake et al. (1997). Algunos de los análisis están recogidos en la tabla 5.3.

En el endoskarn granatífero piroxénico, esta primera etapa de fracturación y de reemplazamiento por piroxeno hedenbergítico se produjo posteriormente al reemplazamiento del granate por vesubiana (Mohamed-Fadel, 2000). En una de las venas con piroxeno hedenbergítico se encontró scheelita (CaWO_4) como accesorio, pero la presencia de este mineral dentro del yacimiento es anecdótica. Junto con la formación del piroxeno hedenbergítico, tuvo lugar un relleno de venas y cavidades por feldespato potásico, cuarzo y calcita que, al igual que en el caso anterior, continuarían precipitando después de que el piroxeno dejó de ser estable, dando lugar a una ligera anfibolitización y epidotización del encajante.

También se observó una alteración sericítica que afectó principalmente a los restos de plagioclasa que no fueron reemplazados por el Endoskarn. Por último tuvo lugar una intensa prehnitización de los minerales previamente formados, sobre todo granate, vesubiana y epidota, a favor de huecos y fracturas que prehnitizan las salbandas y que dan una tonalidad blanquecina a la roca. Cuando estas fracturas cortan zonas sericitizadas se observa un reemplazamiento de sericita por prehnita, lo que sugiere que la formación de este mineral fue posterior a la alteración sericítica. La prehnita también se localiza en el

interior de las fracturas y cavidades como cristales tabulares de mayor tamaño, a menudo en agregados en abanico, y asociada a un feldespato potásico muy limpio que rellena las cavidades centrales.

Situación	Skarn cálcico		Skarn magnésico			Endoskarn	Skarnoide	
SiO ₂	52,11	51,66	48,05	57,88	58,58	48,58	48,83	
TiO ₂	0,02	0,03	0,06	0,09	0,00	0,10	0,32	
Al ₂ O ₃	0,53	0,23	2,43	0,47	0,29	5,21	5,80	
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,05	0,12	0,00	0,00	0,00	
FeO*	24,48	25,79	31,71	3,12	1,77	23,79	14,58	
MnO	0,00	0,81	0,71	0,11	0,00	0,56	0,12	
MgO	8,62	7,01	3,47	22,71	23,32	7,84	13,74	
CaO	12,56	11,58	10,77	13,71	13,89	12,27	13,19	
Na ₂ O	0,18	0,17	0,27	0,30	0,20	0,60	0,50	
K ₂ O	0,06	0,00	0,16	0,17	0,00	0,23	0,55	
H ₂ O	1,98	1,94	1,86	2,20	2,20	1,99	2,01	
Total	100,54	99,22	99,58	100,88	100,25	101,17	99,64	
Cationes en base a 24 (O, OH, F)								
Si	7,87	7,97	7,64	7,90	7,97	7,33	7,19	
Al	0,10	0,04	0,45	0,08	0,05	0,93	1,01	
Ti	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,04	
Cr	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	
Fe*	3,10	3,33	4,21	0,36	0,20	2,97	1,80	
Mn	0,00	0,04	0,10	0,01	0,00	0,00	0,01	
Mg	1,94	1,61	0,82	4,62	4,73	1,76	3,02	
Ca	2,03	1,91	1,84	2,01	2,05	1,90	1,94	
Na	0,05	0,05	0,08	0,08	0,05	0,18	0,14	
K	0,01	0,00	0,03	0,03	0,00	0,04	0,10	
OH	2,00	2,00	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	
Tr	38	32	16	93	96	Mhbl	37	63
Fact	62	68	84	7	4	Fhbl	63	37

* Todo el hierro como FeO

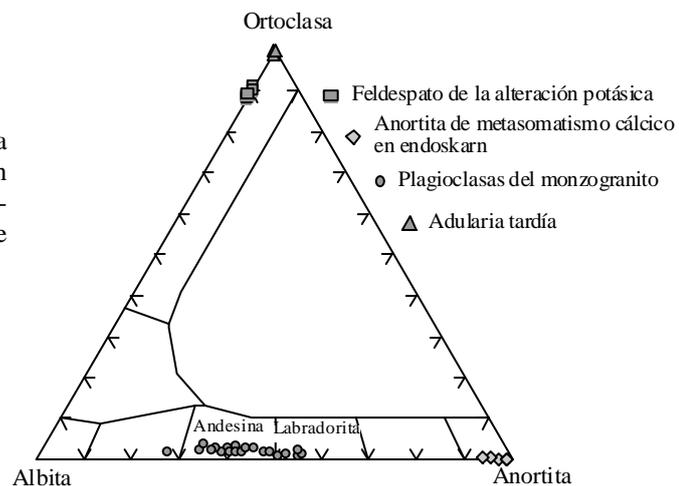
Tabla 5.3. Análisis químicos más representativos de los anfíboles del skarn de El Valle-Boinás obtenidos por microsonda electrónica. Tr= Tremolita; Fact= Ferroactinolita; Mhbl= Magnesiohornblenda; Fhbl= Ferrohornblenda.

En la figura 5.4 se han representado las composiciones de varios de los feldespatos presentes en los diferentes estadios de mineralización descritos. En el diagrama se han incluido, además, los análisis de las plagioclasas originales del monzogranito de Boinás. En este diagrama se pone de manifiesto las diferencias composicionales entre el feldespato potásico de reemplazamiento de las primeras etapas de feldespatización, con una proporción en albita en torno al 10%, y el feldespato tardío correspondiente a la última etapa de retrogradación. Este último feldespato tiene una composición de ortoclasa prácticamente pura, y muestra un hábito y un maclado típico de la adularia.

La roca ígnea no skarnificada también está cortada por la misma red de venas que alteran el endoskarn. Durante la primera etapa de alteración tiene lugar una feldespatización del granito en las salbandas de las venas. Dicha alteración es mucho más intensa cuando está asociada al desarrollo de multitud de venillas milimétricas paralelas entre sí y constituidas por cuarzo y microclina de grano fino. En estos casos, la alteración

afecta a un volumen de roca mucho mayor y puede llegar a destruir su textura original. Las plagioclasas y la biotita magmática están reemplazadas por feldespato potásico. El rutilo es un mineral frecuente, que aparece diseminado, aparentemente como producto de la destrucción de la biotita. Esta alteración da como resultado una roca con una coloración rosada compuesta casi exclusivamente por cuarzo y feldespato potásico. El borde de la feldespatización está marcado por un halo de color verdoso debido a la presencia de clorita procedente de la alteración de biotita.

Fig. 5.4. Análisis de microsonda electrónica de los feldespatos encontrados en las muestras del yacimiento de El Valle-Boinás, asociados a las diferentes etapas de mineralización.



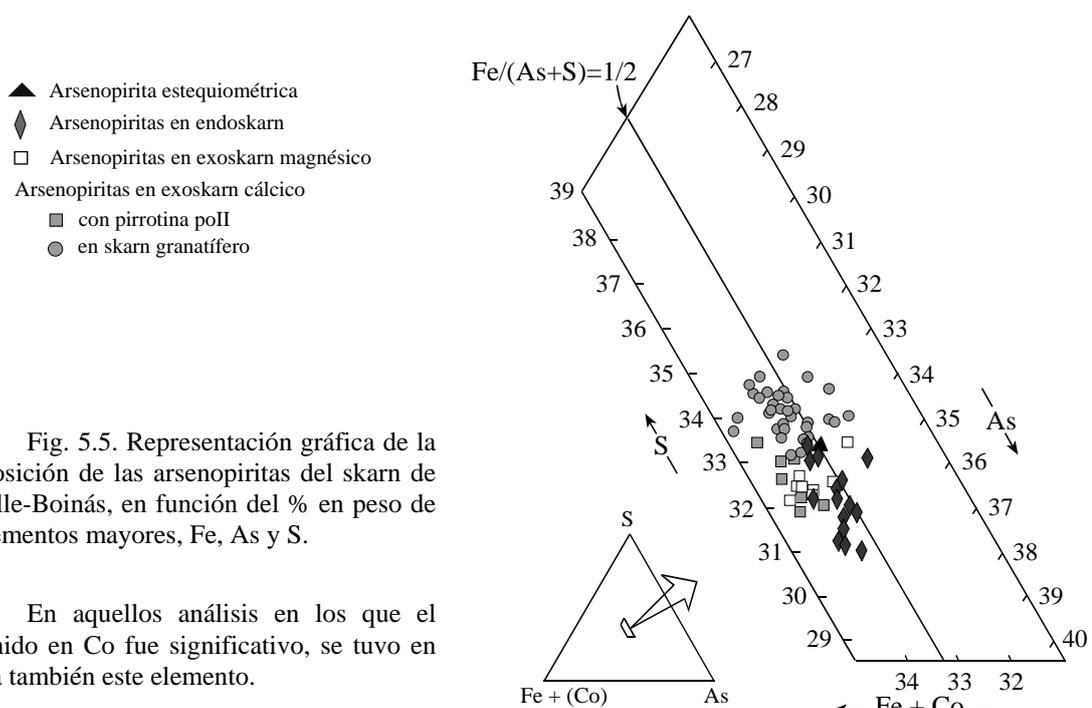
Durante la etapa siguiente tiene lugar una sericitización del encajante que se superpone a la feldespatización, alterando a las plagioclasas que no han sido reemplazadas por el feldespato. Se han observado fenocristales de plagioclasas con un núcleo totalmente sericitizado y un borde constituido por feldespato potásico. El propio feldespato potásico aparece con un aspecto sucio y picoteado debido a una incipiente argillización, aunque es probable que esta alteración sea debida a procesos de baja temperatura más tardíos.

Relacionadas con la alteración sericítica hay abundantes venas de cuarzo, calcita y sulfuros (Foto 5.10). Estas venas consisten en cristales anhedrales de cuarzo de gran tamaño que pueden llegar a ocupar totalmente las venas. Posteriormente tuvo lugar una primera mineralización de sulfuros que rellenan huecos y se adaptan a la morfología de los cristales de cuarzo. Los sulfuros son fundamentalmente arsenopirita, pirita, esfalerita y pirrotina. La pirrotina normalmente está alterada a un intercrecimiento de pirita y marcasita, o de pirita y magnetita. Únicamente se encontró pirrotina fresca en pequeños cristales dispersos por el encajante o englobados por arsenopirita o cuarzo. La pirita se presenta, además de cómo producto de alteración de la pirrotina, diseminada en el encajante y en cristales de mayor tamaño dentro de las venas.

La arsenopirita forma grandes cristales subhedrales y normalmente se encuentra dentro de los filones, y muy raramente en el encajante. Los análisis químicos obtenidos mediante microsonda electrónica en diversos cristales de arsenopirita mostraron contenidos en As comprendidos entre 33,0 y 35,4 % atómico (Tabla 5.4, Fig. 5.5). Comparando estos datos con los obtenidos en las arsenopiritas del exoskarn se observa que estas últimas tienen, en general, contenidos en As menores que las arsenopiritas del endoskarn. Únicamente las arsenopiritas localizadas en filones próximos a la roca ígnea tienen proporciones similares.

	Exoskarn cálcico						Exoskarn magnésico			Roca ígnea		
	(a)			(b)			Máx	Mín	Media	Máx	Mín	Media
	Máx	Min	Media	Máx	Min	Media						
Fe	36,4	33,1	34,4	34,3	33,0	33,7	35,10	33,9	34,7	35,3	34,0	34,5
Co	0,1	0,0	0,0	1,7	0,1	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
As	46,4	44,2	45,2	46,3	44,5	45,5	46,5	45,8	46,2	48,3	45,5	47,0
S	20,7	19,3	20,1	21,0	18,8	19,7	19,2	18,8	19,1	19,5	17,9	18,7
Au	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1
Sb	0,2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total	101,4	99,1	96,4	100,7	98,9	99,9	100,7	99,1	100,1	101,3	99,3	100,3
Fe	34,5	32,2	33,3	33,4	32,0	32,7	34,4	33,3	33,9	34,2	33,2	33,7
As	33,7	31,3	32,6	33,8	32,1	32,9	33,9	33,3	33,5	35,4	33,0	34,3
S	34,8	32,9	33,8	34,9	32,0	33,4	32,6	32,1	32,4	33,0	30,7	31,9
Co	0,1	0,0	0,0	1,5	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabla 5.4. Análisis químicos de arsenopirita obtenidos por microsonda electrónica de diferentes muestras del skarn de El Valle-Boinás. (a): Diferentes muestras de skarn cálcico retrogradado; (b): Arsenopirita asociada a pirrotina de tipo po II.



En aquellas zonas donde la alteración sericitica tuvo mayor desarrollo (Foto 5.11) los fenocristales de plagioclasa están intensamente alterados a moscovita de grano fino y, en menor proporción, calcita, minerales arcillosos y cuarzo. El feldespato potásico está también alterado a moscovita y cuarzo, mientras que los cristales de biotita están reemplazados por moscovita, cuarzo, minerales arcillosos, rutilo y algo de pirita y calcopirita diseminadas. Los fenocristales de cuarzo han sufrido recristalización y presentan puntos triples, lo que hace que la roca pierda su textura ígnea original, la cual se

hace evidente únicamente por la presencia de algunos fenocristales relictos de cuarzo globuloso o fantasmas de fenocristales de plagioclasa y biotita. En muestra de mano, la roca adquiere un color blanquecino y muestra un aspecto deleznable. En estos casos hay una mayor proporción de metálicos, no solo confinados en el interior de las venas, sino también diseminados en el encajante en forma de grandes cristales subhedrales de arsenopirita y piritita.

Estas venas presentan, tras una fracturación previa, una segunda etapa de relleno (Foto 5.12) en la que precipitó una segunda generación de cuarzo junto con calcita. Estos minerales se encuentran rellenando fracturas y huecos, tanto en el cuarzo como en los minerales metálicos previamente formados. Esta segunda etapa de relleno lleva asociada también una mineralización de metálicos constituida por molibdenita y calcopirita, y origina carbonatización del encajante que se sobrepone a la sericitización.

A partir de dos muestras del monzogranito sericitizado se sacaron dos concentrados de sericita para el análisis geocronológico por el método de K/Ar ya descrito en capítulos anteriores. Una de las muestras era un trozo de sondeo procedente de la facies porfídica del monzogranito, intensamente sericitizado y con piritita diseminada. La otra muestra estaba constituida por una roca menos alterada y de aspecto más compacto, por lo que el método de extracción de la sericita fue diferente, como ya se explicó en el capítulo 2. En este caso, únicamente los fenocristales de plagioclasa y la biotita estaban afectados por la sericitización. La edad obtenida para la muestra con mayor alteración fue de 302 ± 9 Ma, la cual es coherente con la edad media obtenida para el intrusivo de Boinás, de 300 ± 5 Ma. Sin embargo, la otra muestra dio una edad más reciente, de 286 ± 11 Ma. El contenido en potasio de este concentrado es menor que el del concentrado de la muestra anterior (4,9 % en peso de K frente a 8,1 % en peso de K), lo que podría ser la causa de que diera una edad menor. Por otro lado, es posible que esta última muestra haya sido afectada por los procesos de alteración que tuvieron lugar en el yacimiento posteriormente a la mineralización de tipo skarn, y que serán descritos al final de este capítulo.

5.3.3. El skarn magnésico.

El skarn magnésico se localiza, como ya fue mencionado, en las áreas central e inferior de zona de mineralización de Boinás Este. Este skarn se definió exclusivamente por sondeos, debido a que los trabajos de minería a cielo abierto llevados a cabo hasta el momento de la realización de este estudio afectaron únicamente a la parte superior de la zona, la cual se encontraba, así mismo, intensamente afectada por procesos de deformación y alteración posteriores al skarn. La sección geológica en la que se basó el estudio del skarn magnésico es la B-B' de la Zona de Boinás Este (Fig. 4.3), ya presentada en el capítulo anterior (Fig. 4.6), aunque la sección incluida en este capítulo está completada con las diferentes facies en las que se ha subdividido el skarn magnésico (Fig. 5.6). La secuencia paragenética del skarn se presenta en la figura 5.7.

5.3.3.a. Skarn progrado.

Debido a la variedad litológica de la Formación Láncara, los procesos metasomáticos en el estadio de progradación estuvieron condicionados tanto por la mineralogía como por la textura original del protolito. Esto dio lugar a la aparición de una

serie de litologías o facies en el skarn magnésico progrado que le dan un aspecto muy heterogéneo. Se han distinguido fundamentalmente 6 facies:

- 1) un skarn piroxénico masivo o bandeado, principalmente de tipo diopsídico, y que en muestra de mano presenta un color verde pálido,
- 2) un skarn olivínico, que se presenta frecuentemente muy alterado y mineralizado, y que en muestra de mano tiene color negro ("skarn negro"),
- 3) un skarn piroxénico-tremolítico que se caracteriza por la presencia de parches o bandas de anfíbol pobre en hierro,
- 4) un skarn flogopítico, el cual está constituido mayoritariamente por flogopita, lo que le da un color negro en muestra de mano y es fácilmente confundible con el skarn negro,
- 5) corneanas biotíticas que se corresponden con niveles pelíticos intercalados en la Formación Láncara,
- 6) y por último, una facies que presenta un fuerte bandeo composicional y que le da un aspecto heterogéneo a la roca. Esta facies se ha asociado a niveles pelíticos skarnificados y zonas del frente del skarn.

Debido a que la observación se hizo a través de testigos de sondeos es difícil establecer la distribución real de las diferentes facies dentro del skarn. El ángulo que forman los diferentes niveles con la vertical del sondeo varía considerablemente, entre 90° y 0°, aunque los ángulos más frecuentes observados están comprendidos entre 40° y 60°. También se observaron frecuentes pliegues menores dibujados por los niveles con diferente composición, provocando cambios bruscos en el ángulo del bandeo. Estas estructuras pueden ser heredadas del protolito o bien haberse producido durante el metamorfismo-metasomatismo de la roca carbonatada impura, debido a que el carbonato tiene un comportamiento dúctil frente a la deformación en las condiciones de presión y temperatura a las que tuvo lugar el emplazamiento de monzogranito de Boinás, y los niveles siliciclásticos y/o ricos en materia orgánica actuarían como marcadores de dicha deformación.

A continuación se describirán más detalladamente estas litologías haciendo hincapié en la mineralogía y texturas que presentan.

- El skarn piroxénico masivo y el skarn olivínico ("skarn negro").

El skarn piroxénico está formado casi exclusivamente por cristales subhedrales a anhedrales, a menudo dispuestos según una textura bandeada visible en muestra de mano (Foto 5.13) y que está constituida por una alternancia de bandas de piroxeno de diferente tamaño de grano (Foto 5.14). Los análisis de microsonda indican que se trata de un piroxeno muy rico en magnesio, con composiciones Hd₄₋₂₈ y contenidos bajos en manganeso (< 1% en peso de MnO). No se observó ninguna diferencia en la composición entre los piroxenos de mayor y de menor tamaño. Este bandeo se ha interpretado como heredado del protolito, debido a que en la Formación Láncara son frecuentes las texturas laminadas en las que alternan niveles de diferente tamaño de grano o niveles carbonatados más puros con niveles ricos en detríticos (Zamarreño, 1972).

El skarn olivínico está constituido por cristales equidiametrales de olivino rico en magnesio (forsterita) pero con contenidos en hierro en general mayores que los de los olivinos de los mármoles (Tabla 5.1). Estas composiciones varían entre FO_{73-91} . Normalmente este skarn está muy alterado a serpentina y magnetita mayoritariamente, con menor proporción de flogopita y tremolita (Fotos 5.15 y 5.16).

Estas dos facies del skarn magnésico se suceden en el espacio en una alternancia de skarn diopsídico y skarn olivínico dando a la roca un aspecto bandeado. Esta alternancia es irregular, con zonas donde los niveles de skarn negro son más abundantes y de mayor espesor, mientras que en otras zonas el skarn negro apenas está presente en forma de parches relictos o niveles muy estrechos. Hay pocos ejemplos de skarn negro masivo de espesores decimétricos que no tengan intercalados niveles de skarn piroxénico. Tanto el olivino como el piroxeno se originaron durante la primera etapa de skarn progrado y la formación de uno u otro habría estado condicionada por las características litológicas de la roca. El olivino se formaría en aquellos niveles dolomíticos más puros, mientras que en los niveles con mayor proporción de cuarzo se formaría piroxeno.

El contacto entre ambos tipos de skarns es irregular a favor de fracturas, con abundantes ejemplos de reemplazamiento del skarn olivínico por el skarn diopsídico (Foto 5.17). Este reemplazamiento parece ser más intenso en las proximidades al contacto con la roca ígnea, sobre todo hacia el oeste de la zona de Boinás Este, donde se sitúa el contacto con la facies porfídica del monzogranito de Boinás. Esto sugiere que, al aumentar el metasomatismo y haber mayor disponibilidad de sílice en el medio aportado por el intrusivo, el olivino fue reemplazado por el piroxeno. La existencia de skarn piroxénico masivo formado por cristales zonados de piroxeno con composiciones progresivamente más ricas en hierro hacia el borde indicaría una cristalización continuada de este mineral a lo largo del proceso metasomático.

- El skarn piroxénico-tremolítico.

Esta facies se definió para diferenciar aquellas zonas de skarn piroxénico que presentaban niveles de color azulado en muestra de mano, y que en lámina delgada resultaron estar constituidas por agregados de pequeños cristales aciculares de tremolita. Estos niveles tremolíticos están frecuentemente en el contacto entre el skarn piroxénico y el olivínico, formando una franja estrecha que bordea el skarn olivínico. Del contacto con el encajante piroxénico hacia el interior del skarn olivínico parten fracturas por donde se introduce el diópsido y que acaban estando constituidas exclusivamente por tremolita. A su vez, el skarn olivínico se altera a serpentina, tremolita y en ocasiones también a flogopita, fundamentalmente a lo largo de la zona de contacto con el piroxeno, prosperando esta alteración hacia el interior. En las zonas distales se observó una alternancia entre niveles piroxénicos y niveles tremolíticos. Esta facies del skarn muestra un bandeo muy marcado constituido por bandas estrechas de diferente coloración. Estas bandas no son planares, sino muy irregulares dando formas "convoluted" que en función de la sección por donde sean cortadas en el sondeo se pueden presentar como bandas concéntricas en torno a un nódulo central (Foto 5.18). En lámina delgada se observa que el bandeo es composicional:

- las bandas más oscuras se corresponden con las zonas tremolíticas,
- las bandas más claras están constituidas por diópsido con diferente tamaño de grano, aunque en este caso los cristales de mayor tamaño están restringidos a

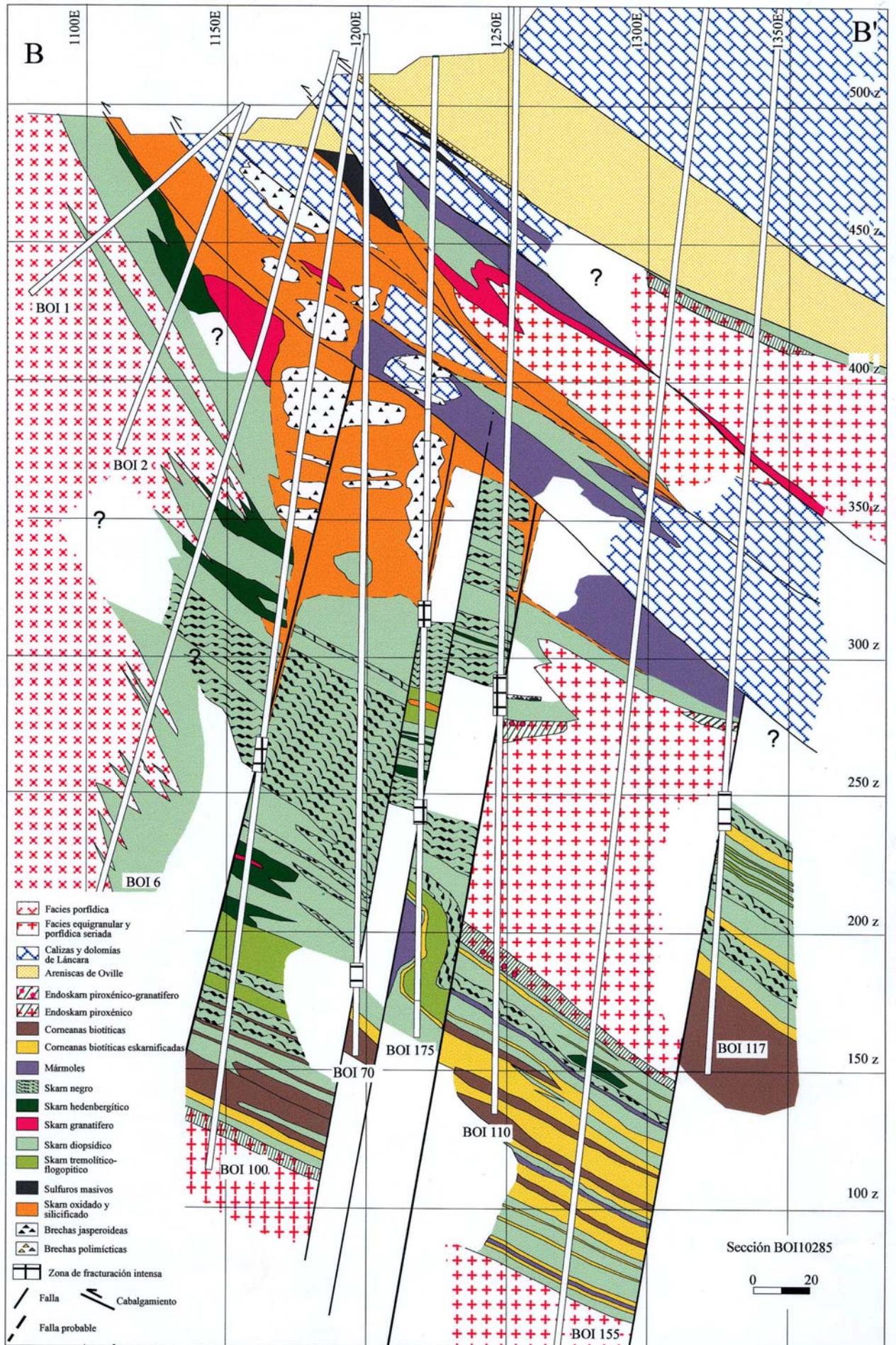


Fig. 5.6. Distribución de las diferentes facies del skarn magnésico en la sección 10285 de Boinás Este.

zonas muy localizadas. Suelen constituir los núcleos a partir de los cuales se dispone el bandeo concéntrico.

- niveles muy estrechos, de color negro o marrón oscuro, opacos en lámina delgada, donde se concentran impurezas de la roca carbonatada que no entran a formar parte de los minerales neoformados, como es el caso de la materia orgánica, además de minerales opacos, principalmente magnetita. Estos niveles están frecuentemente fragmentados debido al escape de fluidos a través de ellos.

La roca suele presentar también cristales aislados o agregados de cristales de olivino o clinohumita dispersos. Por criterios texturales se deduce que la tremolita es coetánea con el diópsido, aunque también hay tremolita como producto de alteración del piroxeno y el olivino. Cuando estas zonas son afectadas por nuevos fluidos progradantes se produce una recristalización del piroxeno de las bandas piroxénicas y un reemplazamiento de la tremolita por una nueva generación de piroxeno (Foto 5.19).

Fase mineral	Estadio de skarn progrado	Estadio de transición	Estadio de skarn retrógrado
Forsterita	—————		
Cpx diopsídico/intermedio	—————		
Cpx hedenbergítico		—————	
Feldespatos potásico		—————	
Cuarzo		—————	
Tremolita	-----		—————
Flogopita		-----	—————
Calcita			—————
Serpentina/talco			—————
Clorita			—————
Ilmenita	-----		
Magnetita	-----		—————
Pirrotina	-----	-----	—————
Arsenopirita		-----	—————
Calcopirita			—————
Bornita			—————
Pirita			—————
Marcasita			—————
Esfalerita			—————
Wittichenita			—————
Bismutinita			—————
Electrum			—————
Bismuto nativo			—————

Fig. 5.7. Secuencia mineral en el skarn magnésico de Boinás Este.

- Las corneanas biotíticas y las corneanas biotíticas-piroxénicas.

En la figura 5.6 se observa que las corneanas biotíticas son más abundantes en la parte inferior del yacimiento. Estos niveles de corneanas fueron cortados por sucesivos sondeos a partir de la cota 250 m hacia abajo, por lo que se han considerado como un nivel guía en la exploración.

Las corneanas biotíticas muestran diferentes grados de transformación por los procesos de skarnificación. Únicamente en aquellos casos donde el nivel detrítico era más potente se pueden observar corneanas biotíticas masivas. Pero estos casos son muy poco frecuentes. Lo normal es que formen una alternancia de corneanas biotíticas-skarn piroxénico viéndose una transición gradual entre ambas litologías (Foto 5.20). A medida

que el metasomatismo progresa, la roca adquiere una coloración verdosa por la aparición de piroxeno. Este reemplazamiento suele ir asociado a venas de cuarzo de hasta 1 cm de ancho, normalmente con molibdenita. Este piroxeno es más rico en hierro que el formado en los niveles carbonatados durante la primera etapa de skarn progrado. El ambiente más reductor generado por estas rocas favorecería la formación de piroxeno más hedenbergítico, y el hierro se habría extraído de las biotitas. Se han observado granos de ilmenita dentro de las corneanas biotíticas, que parecen haberse formado durante el metamorfismo de contacto de la roca pelítica. Estos granos suelen presentar un borde de rutilo lo que indica que los fluidos que alteraron la roca eran más oxidantes.

5.3.3.b. Estadio de transición.

Durante este estadio tienen lugar un metasomatismo más rico en hierro, y un metasomatismo potásico sobreimpuestos al anterior estadio de skarn progrado. Esto se traduce fundamentalmente en un reemplazamiento de los minerales previamente formados por piroxeno más hedenbergítico y/o silicatos potásicos como feldespato potásico, flogopita y biotita. Este estadio de transición constituye el paso a la etapa de alteración hidrotermal del skarn progrado.

El reemplazamiento por piroxeno más rico en hierro está asociado a la presencia de fracturas y venas de cuarzo. Esto indica que, antes de que ocurra el estadio de transición, tiene lugar el comienzo de los procesos de fracturación que afectarán al skarn previamente formado y a la roca ígnea ya cristalizada. Este reemplazamiento por piroxeno más hedenbergítico no fue homogéneo en todo el área del skarn magnésico, sino únicamente en aquellas zonas próximas a fracturas y venas de cuarzo. El piroxeno se formó a lo largo de las salbandas de venas y fracturas, así como de todas aquellas superficies que favorecieron la circulación de los fluidos, por ejemplo, las superficies de separación entre bandas de diferente composición o tamaño de grano. De esta forma, el encajante habría jugado un papel importante en el grado y tipo de reemplazamiento que se produjo, ya que rocas con una permeabilidad alta favorecerían el reemplazamiento masivo.

En las fotografías 5.21 y 5.22 se muestran dos ejemplos de reemplazamiento por piroxeno hedenbergítico observados en los testigos de sondeos de Boinás Este. El primer caso consiste en una vena principal de la que parten venillas secundarias. El reemplazamiento tiene lugar en las salbandas de dichas venas. En la fotografía 5.22 se muestra un enjambre de venillas milimétricas, paralelas entre sí, que produjeron un reemplazamiento muy intenso del skarn diopsídico.

Estas venas pueden llegar a tener varios centímetros de espesor, aunque lo normal es que tengan aproximadamente 1 cm. A su vez, como se verá posteriormente, presentan varias etapas de relleno. Así mismo, se ha observado una evolución espacial y temporal en dichas venas hacia zonas más distales de la roca ígnea. En las proximidades al contacto con el intrusivo hay feldespato potásico asociado al piroxeno hedenbergítico. Este feldespato se encuentra también tapizando los bordes de las venas más importantes y constituyendo, junto con el piroxeno más hedenbergítico, el relleno de las venas menores que se adentran en el encajante. Cuando estas venas de cuarzo con reemplazamiento afectan al skarn bandeado de diópsido y tremolita, las bandas de tremolita se reemplazan preferentemente por micas, biotita o flogopita, encontrándose la biotita en zonas más próximas a las fracturas y la flogopita en zonas más alejadas.

Hacia el norte de la zona de Boinás Este, donde la cuña formada por la roca ígnea se cierra, se desarrolló un skarn flogopítico masivo el cual está constituido por grandes

crisales de flogopita de hasta 1 cm de largo, intercrecidos entre sí. En los huecos intersticiales hay diópsido y feldespato potásico parcialmente sericitizado. Dentro de los crisales de flogopita quedan relictos de diópsido indicando que la mica se formó por reemplazamiento del piroxeno (Foto 5.23). Esta mica fue utilizada en la datación mediante el método de K/Ar, obteniéndose una edad de 305 ± 6 Ma, muy similar a la edad obtenida en la muestra de monzogranito intensamente sericitizado.

5.3.3.c. Retroskarn.

Los procesos de retrogradación tuvieron lugar a favor de venas y fracturas y la alteración del skarn se encuentra limitada a las salbandas, excepto en algunos niveles en los cuales estos procesos fueron más intensos y penetrativos, afectando a un volumen de roca mayor y dando lugar, generalmente, a mineralizaciones diseminadas de metálicos. Los principales minerales de retrogradación son anfíbol, fundamentalmente de tipo tremolítico (Tabla 5.3, Fig. 5.3), flogopita y serpentina-minnesotoita-greenalita, con cuarzo y calcita como relleno de venas y cavidades. Hay también feldespato potásico, normalmente en las proximidades del intrusivo.

La mineralización de metálicos presente en el skarn magnésico está constituida por una gran variedad de fases minerales. Las más abundantes son calcopirita, pirrotina, bornita, piritita, arsenopirita y magnetita. En menor proporción se encuentran también esfalerita, wittichenita, bismutinita, bismuto nativo y electrum, además de otros minerales accesorios que aparecen de forma puntual y que serán mencionados posteriormente. Esta mineralización de metálicos se localiza en menor proporción en el skarn piroxénico retrogradado, preferentemente rellenando venas y fracturas, aunque, como ya fue mencionado, se han observado niveles de skarn piroxénico impregnados en metálicos. Sin embargo, es el skarn olivínico, más susceptible a la alteración, el que se encuentra normalmente más mineralizado.

Algunos ejemplos de esta mineralización selectiva se muestran en las fotografías 5.17 y 5.21. En este último caso puede observarse como la mineralización de metálicos se dispone rellenando venas o bien diseminada dentro de los parches de skarn negro, mientras que el skarn piroxénico, tanto diopsídico como hedenbergítico, no está mineralizado.

- Mineralización en venas.

Muchas de las venas relacionadas con los procesos de retrogradación son las mismas por las que tuvo lugar el reemplazamiento del skarn progrado durante el estadio de transición, por el piroxeno más rico en hierro. El solapamiento entre el estadio anterior y el de retrogradación del skarn es importante, lo que dificulta su separación en el tiempo y en el espacio. El comienzo de este nuevo estadio estaría marcado por el cambio de las condiciones físico-químicas del medio, de forma que los silicatos anhidros dejan de ser estables y son alterados y reemplazados por nuevas paragénesis minerales, que a su vez también rellenan venas y cavidades.

Se han diferenciado varias etapas de relleno de venas dentro de este estadio, las cuales no están siempre presentes en todas las muestras estudiadas. Aunque en el estadio anterior ya precipitó cuarzo en equilibrio con el piroxeno más hedenbergítico y el feldespato potásico, durante el retroskarn continúa formándose cuarzo en venas y cavidades, pero acompañado de anfibolitización del piroxeno. La flogopita y la serpentina son también minerales frecuentes de este estadio.

A continuación del relleno por cuarzo, aunque en parte de manera simultánea, tiene lugar una primera precipitación de sulfuros, principalmente arsenopirita y, en menor proporción, pirrotina (Foto 5.24). La arsenopirita forma grandes cristales subhedrales que crecen sobre los piroxenos anfibolitizados de las salbandas (Fotos 5.24 y 5.25). Los análisis realizados en las arsenopiritas de este tipo de venas mostraron una variación en el contenido en As desde 33,3 hasta 33,9 % atómico (Tabla 5.4, Fig. 5.5). Estas composiciones, como ya fue expuesto, están comprendidas dentro del rango obtenido para las arsenopiritas en venas que cortan al intrusivo.

Tanto este cuarzo como los opacos que le acompañan muestran evidencias de haber sido afectados por una fracturación y una segunda etapa de relleno, constituida por calcita y una segunda generación de cuarzo, unida a una nueva precipitación de minerales metálicos, así como de anfibolitización y serpentización del encajante. Esta etapa suele producir corrosión de los minerales previos (Foto 5.25) y carbonatización. En esta etapa precipitó calcopirita, rellenando huecos y como inclusiones dentro de la arsenopirita que, en ocasiones, marcan dos etapas de crecimiento del cristal de arsenopirita. Junto con calcopirita se han encontrado también otros minerales como bismuto nativo, bismutinita (Bi_2S_3), tetrahedrita-tenantita $[(\text{Cu},\text{Ag},\text{Zn},\text{Fe})_{12}(\text{As},\text{Sb})_4\text{S}_{13}]$ y electrum. La presencia de este último rellenando fracturas y huecos dentro de los cristales de arsenopirita podría deberse a la afinidad electroquímica entre el oro y este mineral (Möller y Kersten, 1994).

Parece existir una evolución dentro de las venas hacia las zonas más distales de la fuente de fluidos, es decir, del intrusivo. A medida que nos alejamos del contacto con la roca ígnea, la calcopirita pasa a ser el componente mayoritario de estas venas, junto con pirita y, en menor proporción, esfalerita. La calcopirita suele presentar exoluciones de esfalerita, en forma de estrella, y la esfalerita presenta, a su vez, abundantes inclusiones de pequeño tamaño de calcopirita.

- Mineralización en el encajante.

Las venas descritas en el punto anterior alteran y mineralizan los diferentes tipos de skarn magnésico. En el skarn piroxénico, esta mineralización va precedida de la anfibolitización del piroxeno a favor de bordes de grano o de microfracturas (Fotos 5.26 a 5.28). Esta alteración da como resultado un entramado de cristales de anfíbol con una porosidad intersticial elevada, que será ocupada por los minerales metálicos entre los que se encuentran los sulfuros de cobre y el electrum (Foto 5.28). A la anfibolitización suele estar asociada la formación de flogopita, sobre todo en aquellas zonas próximas a niveles de corneanas que puedan aportar aluminio y potasio. Del mismo modo que ocurría con el anfíbol, los cristales de flogopita se disponen formando un entramado, cuyos huecos intersticiales son posteriormente rellenados por los minerales metálicos (Foto 5.29).

El anfíbol en el skarn magnésico es fundamentalmente tremolítico (Fig. 5.3, Tabla 5.3). En algunos análisis se midieron además los contenidos en F y Cl, aunque, salvo en un caso en el que se obtuvo un valor en torno al 1 % en peso de F, la proporción de estos elementos en el anfíbol es, en general, despreciable. Sin embargo, la flogopita sí presenta contenidos significativos en flúor, entre el 1 y el 3,6 % en peso de F, y los mayores valores se midieron en los cristales de flogopita que constituyen la ganga de las mineralizaciones de sulfuros de cobre. Por otro lado, tal y como se observa en la figura 5.8, hay una variación en la proporción de Al y de Fe de unas muestras a otras. Las flogopitas que se encuentran en las proximidades del intrusivo y que forman grandes cristales que reemplazan al feldespato potásico y al diópsido (Foto 5.23), tienen los mayores contenidos

en aluminio y en hierro. En estos cristales se observó incluso una zonación marcada por un descenso en la proporción de Al hacia el borde del cristal (Fig. 5.8).

Los altos contenidos de flúor en flogopitas encontrados en el skarn magnésico de Boinás Este han sido descritos en numerosos skarns (Ej. Gunung Bijih Timur Skarn Complex, Rubin y Kyle, 1998). Según Munoz (1984), el flúor existente en el sistema hidrotermal se concentra preferentemente en la flogopita, sin necesidad de que haya una alta proporción de este elemento en el fluido.

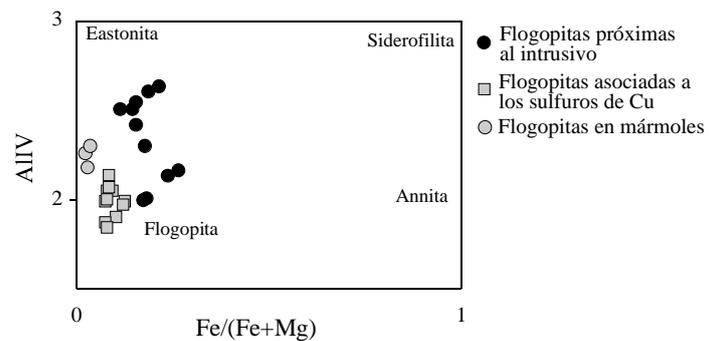


Fig. 5.8. Clasificación de las flogopitas estudiadas en el skarn magnésico de Boinás Este.

En cuanto al skarn olivínico, en la mayoría de los casos observados los cristales de olivino están muy alterados a favor de los bordes de grano y de fracturas, quedando relictos de olivino dispersos entre una masa de serpentina, junto con magnetita de grano fino y materia orgánica grafitizada. Otros minerales de alteración son flogopita y tremolita, sobre todo en las zonas de contacto de este skarn con el piroxénico. Como ya fue mencionado, el olivino no es forsterita pura, sino que presenta una cierta proporción de Fe que es liberado durante la hidratación del mineral y su transformación en serpentina. El hierro que entra dentro de la estructura de la serpentina lo hace en sustitución del magnesio y en una proporción muy pequeña, por lo que la mayor parte del hierro pasa a formar parte de magnetita. En condiciones más reductoras, y con una fugacidad de azufre mayor se formará preferentemente pirrotina. Esta alteración, junto con la presencia de materia orgánica grafitizada, le confiere una tonalidad oscura, por la que fue denominado en el argot minero "skarn negro". Los dos factores principales que favorecieron la concentración de la mineralización de metálicos en estos niveles son la elevada porosidad intersticial y la presencia grafito, lo que generaría condiciones reductoras en su entorno.

Frecuentemente dentro del skarn piroxénico se presenta otro producto de alteración, siempre en forma de parches de un mineral de aspecto fibroso y coloración verde amarillenta a marrón clara, cuya composición química, que se repite de forma sistemática en todos los casos analizados, no se ajusta a ningún mineral en concreto. Se trataría de agregados multilaminares de filosilicatos del grupo de las serpentinas, como pueden ser lizardita, crisotilo o greenalita, o del grupo del talco, como puede ser talco en sentido estricto o minnesotaita. Los análisis de microsonda dieron composiciones entre 40 y 60 % en peso de SiO_2 y entre 4,5 y 14 % en peso de H_2O , pero con contenidos muy altos en hierro (hasta más del 30 % en peso de FeO). Estos agregados multilaminares son bastante frecuentes en el frente del skarn, bordeando a los "dedos" de skarn piroxénico que se adentran en los mármoles olivínicos. También se han observado como producto de alteración de humita y clinohumita. Estos agregados se forman también como producto de

alteración de minerales ferromagnesianos en condiciones de baja temperatura, y es difícil separar entre ambos casos.

Dentro de las mineralizaciones masivas en el encajante, se han establecido dos asociaciones diferentes de minerales metálicos, una constituida principalmente por pirrotina, calcopirita y magnetita (Po+Ccp+Mag), y otra por calcopirita, con o sin bornita y magnetita (Ccp±(Bn)+Mag). No se ha encontrado una relación clara entre el tipo de asociación metálica presente y la posición que ocupa dentro del skarn magnésico, aunque parece que la primera asociación (Po+Ccp+Mag) se localiza preferentemente en las zonas más alejadas del contacto con la roca ígnea.

En la asociación Po+Ccp+Mag (Foto 5.30), la pirrotina forma agregados de cristales anhedrales, frecuentemente alterados a favor de límites de grano o microfracturas, mostrando un intercrecimiento de grano fino de pirita y marcasita o cristales de pirita subhedrales con magnetita rellenando huecos (Foto 5.31). Los análisis químicos de la pirrotina obtenidos mediante microsonda electrónica dieron contenidos bajos en Fe, desde 45,3 hasta 46,6 % atómico (Tabla 5.5). En ocasiones, los cristales de pirrotina están totalmente recristalizados a pirita, aunque es posible que no toda la pirita sea de reemplazamiento, si no que puede haber pirita primaria, formada en condiciones de mayor fugacidad de oxígeno o de azufre.

La calcopirita forma también agregados anhedrales que engloban y reemplazan parcialmente a la pirrotina, lo que indica que la calcopirita siguió precipitando después de que la pirrotina dejara de hacerlo. En algunas muestras, los cristales de calcopirita tenían exoluciones de esfalerita en forma de estrella o, más raramente, exoluciones lamelares de cubanita (CuFe_2S_3) (Foto 5.30). La magnetita, además de como producto de alteración de la pirrotina, se dispone bordeando los cristales de calcopirita y rellenando fracturas, por lo que se considera posterior a ésta.

Además, en esta asociación se han encontrado, como accesorios, arsenopirita y, de forma anecdótica, löllingita aunque los análisis químicos de este mineral (Tabla 5.5) destacan que tiene una proporción muy alta de Co, por lo que se ha considerado como un término cercano a ella dentro de la serie löllingita (FeAs_2) – saflorita ($(\text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$). La bornita nunca aparece con esta asociación mineral. Así mismo, tampoco fue visto electrum como accesorio, aunque los análisis de microsonda electrónica mostraron trazas de Au y Ag en la calcopirita.

Como minerales secundarios hay hematites y limonita, además de la pirita y la marcasita originadas por la alteración de la pirrotina.

En la asociación Ccp±(Bn)+Mag (Foto 5.32), tanto la calcopirita como la bornita forman agregados de cristales anhedrales en los cuales la bornita forma inclusiones y exoluciones irregulares dentro de la calcopirita y viceversa. La proporción bornita/calcopirita es variable. En las proximidades al contacto con la roca ígnea la proporción es <1 , e incluso no aparece bornita, mientras que al alejarnos del contacto aumenta la presencia de bornita. Así mismo, dentro de los niveles mineralizados se ha observado que en los rellenos de venas la calcopirita es mucho más abundante que la bornita, mientras que en el skarn aumenta la proporción de esta última. Entre las texturas que forman ambos minerales destacan los intercrecimientos mirmekíticos observados en algunas muestras (Foto 5.28). También se han encontrado exoluciones, lenticulares o en forma de aguja, de calcopirita en bornita.

En esta asociación hay dos tipos de magnetita; uno constituido por cristales

subhedrales y englobados por los cristales de calcopirita y bornita, sugiriendo que es anterior; y otro, claramente posterior, que rellena huecos y fracturas y bordea a los otros dos minerales (Foto 5.33).

Pirrotina				Calcopirita			Cubanita			Löllingita cobaltífera				
	Máx	Min	Med.		Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.		Máx	Min	Med.
S	40,5	38,6	39,8	S	35,1	34,7	34,9	35,6	35,6	35,6	S	1,9	1,5	1,7
Fe	60,6	58,2	59,4	Fe	30,4	29,6	30,0	41,4	40,2	40,6	Fe	22,1	21,6	21,9
Co	0,2	0,0	0,1	Cu	35,6	33,0	34,6	23,6	23,0	23,4	Co	6,1	5,3	5,8
Ni	0,1	0,0	0,0	Bi	0,2	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	Ni	0,4	0,4	0,4
Cu	1,3	0,0	0,2	Ag	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	Ag	0,0	0,0	0,0
Au	0,2	0,0	0,1	Au	0,3	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	Au	0,1	0,0	0,1
As	1,0	0,0	0,1	As	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	As	70,6	70,3	70,5
Total	101,1	98,5	99,6	Total	101,1	97,8	99,8	100,7	99,3	99,8	Total	100,8	99,9	100,4
				Cu	25,5	24,0	25,0							
Fe	46,6	45,3	46,0	Fe	24,9	24,5	24,7							
S	54,5	53,1	53,6	S	50,3	49,6	50,0							
Total	99,9	98,7	99,6	Total	99,9	98,8	99,7							

Tabla 5.5. Composición química de minerales presentes en la asociación Po+Ccp+Mag del skarn magnésico de Boinás Este.

Como minerales accesorios, los más importantes son wittichenita, bismutinita y electrum. El electrum se encuentra como pequeñas inclusiones en la bornita, o en forma de gotas o ribbons, delimitando el contacto entre cristales diferentes (Foto 5.34). Otra forma de presentarse el electrum es creciendo sobre los bordes de los cristales de calcopirita y de bornita, o relleno de microfracturas o intersticios entre los cristales de los minerales del skarn progrado. Ejemplos de este último caso se han encontrado en el skarn piroxénico con una mineralización muy intensa de calcopirita y magnetita, junto con bismutinita y electrum como accesorios (Foto 5.35). Ambos minerales están asociados y son claramente posteriores a la calcopirita, la cual está reemplazada localmente por la bismutinita. Se disponen sobre los bordes de grano de calcopirita, o relleno de microfracturas y huecos, formando una delgada película entre los cristales de piroxeno. El tamaño de los cristales de electrum es muy variable, desde unas pocas micras hasta algún milímetro, llegando incluso a ser visible en muestra de mano, aunque esto no es muy frecuente.

Asociados también a esta paragénesis, pero de forma muy localizada, se encontraron fases minerales del sistema Ni-Co-As-S, como cobaltina (CoAsS), gersdorfitina (NiAsS), niquelina (NiAs) y breithauptita (NiAsSb). La cobaltina se presenta en forma de granos subhedrales aislados, o bordeando agregados de cristales de bornita y calcopirita. En este último caso no está clara la relación temporal, ya que la cobaltina podría constituir el primer relleno de la cavidad ocupada por calcopirita y bornita, en cuyo caso sería anterior a estos minerales. Los análisis químicos demuestran que este mineral contiene una proporción importante de níquel, entre el 7,2 y 2,9 %, por lo que se trataría de un término intermedio de la serie cobaltina-gersdorfitina, próximo al extremo rico en Co (Tabla 5.6).

	Bornita			Calcopirita				Wittichenita			Bismutinita			Electrum			
	Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.		Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.	
S	26,2	24,7	25,6	35,8	32,7	34,4	S	19,9	18,0	19,0	19,3	18,9	19,0	Ag	90,2	45,2	62,1
Fe	11,8	10,7	11,2	30,0	28,8	29,4	Fe	1,4	0,4	0,6	0,4	0,2	0,2	Au	53,9	6,7	26,9
Cu	62,6	60,8	62,0	36,3	33,6	35,0	Cu	39,1	32,3	36,1	0,1	0,1	0,1	Cu	1,3	0,0	0,3
Bi	0,5	0,1	0,2	0,8	0,0	0,1	Pt	0,9	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	Bi	0,7	0,0	0,1
Ag	0,9	0,2	0,4	0,6	0,0	0,1	Bi	41,2	35,2	39,3	80,1	79,3	79,8	Total	101,8	95,5	99,0
Au	0,3	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	Ag	12,9	0,5	2,2	0,1	0,0	0,1				
As	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	Au	0,5	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0				
Total	100,8	98,9	99,2	100,4	98,4	99,2	Total	101,3	99,6	100,3	99,4	99,0	99,2				

	Cobaltina			Gersdorffita			Niquelina				Estromeyerita			Mckinstriyita		
	Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.		Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.
S	19,3	17,2	18,5	14,8	13,6	14,3	0,0	0,0	0,0	S	15,9	13,8	14,7	14,8	11,2	13,2
Fe	2,6	0,8	1,6	5,3	3,5	4,1	0,6	0,4	0,4	Fe	0,9	0,2	0,4	0,4	0,1	0,2
Co	29,4	26,6	28,3	8,8	4,4	6,9	1,6	1,2	1,4	Cu	32,4	30,0	31,5	26,9	18,1	21,5
Cu	1,2	0,5	0,7	0,8	0,1	0,3	0,7	0,3	0,4	Bi	0,7	0,0	0,4	0,3	0,0	0,1
Ni	7,2	2,9	4,6	21,5	18,7	19,7	54,9	54,4	54,7	Ag	54,7	49,8	52,5	71,2	60,0	64,5
As	45,8	44,7	45,3	53,2	52,9	53,1	42,2	40,4	41,5	Au	0,4	0,0	0,2	0,6	0,0	0,2
Sb	0,8	0,0	0,2	0,2	0,2	0,2	1,1	0,7	0,9	Total	101,8	97,5	99,9	101,3	98,2	100,2
Ag	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0							
Au	0,3	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	0,3	0,4							
Total	100,6	99,8	100,1	99,9	98,7	99,4	100,5	99,2	99,9							

Tabla 5.6. Composición química de minerales presentes en la asociación Ccp±Bn+Mag, del skarn magnésico de Boinás Este.

La gersdorffita se encuentra relleno de fracturas y englobando a cristales de bornita y calcopirita, por lo que se la consideró posterior a estos minerales. También se encontró electrum asociado a la gersdorffita, en parte posterior a ella y en parte dando texturas de intercrecimiento (Foto 5.36). Al igual que ocurría con la cobaltina, los análisis químicos realizados en la gersdorffita no se corresponden con el término extremo, sino que muestran un alto contenido en Co (Tabla 5.6).

Otros minerales encontrados son bornita secundaria, digenita (Cu_9S_5), calcosina (Cu_2S), covellina (CuS), idaita (Cu_3FeS_4), millerita (NiS), mckinstriyita [$(\text{Ag,Cu})_2\text{S}$], estromeyerita (AgCuS) y hematites originados por alteración de los minerales anteriormente descritos.

Como se observa en la tabla 5.6, tanto la calcopirita como la bornita tienen contenidos significativos, aunque muy variables, en Au, Ag y Bi. Los análisis de la bornita mostraron unos contenidos en plata comprendidos entre el 0,2 y el 0,9 % en peso de Ag. En cuanto al contenido en oro, los valores son erráticos desde no detectarse este elemento en el análisis hasta valores de 0,3 % en peso de Au. La calcopirita tiene, en general, contenidos más bajos en plata que la bornita, con un valor máximo de 0,6 % en peso de

Ag, y un valor medio de 0,1 % en peso de Ag. Los contenidos en oro son similares a los obtenidos en la bornita. La proporción de bismuto en ambos minerales también presenta valores erráticos, desde no detectarse hasta valores de 0,8 % en peso de Bi. No se ha encontrado ninguna relación entre los contenidos en estos minerales traza, Au, Ag y Bi, con la posición de los sulfuros de cobre con respecto al intrusivo, o la relación bornita/calcopirita, ni tampoco con la presencia de determinados minerales accesorios.

De la composición química de la wittichenita hay que destacar el alto contenido en plata que mostraron algunos de los análisis, llegando a alcanzar valores de hasta el 12,9 % en peso de Ag.

En todos los análisis de electrum realizados se observa una proporción muy alta de plata. Los contenidos más frecuentes están comprendidos entre 56,5 y 45,2 % en peso de Ag, que corresponderían a electrum muy rico en plata. En los casos donde esta proporción aumenta hasta valores comprendidos entre 86,5 y 90,2 % en peso de Ag se trataría de küstelita o incluso de plata nativa con un alto contenido en oro. Estos valores fueron obtenidos en una muestra de skarn olivínico retrogradado, con mineralización de calcopirita, bornita, wittichenita y magnetita, la cual está afectada por una alteración posterior que dio lugar a la formación de bornita secundaria, hematites, así como estromeyerita y mckinstryita (Tabla 5.6) (Foto 5.33). Este último mineral es de origen hidrotermal de baja temperatura, cuyo límite superior de estabilidad está establecido en 94,4 °C (Anthony et al., 1990). En cuanto a la estromeyerita, este mineral puede ser primario, en cuyo caso estaría asociado a la wittichenita, o secundario debido a la alteración de los sulfuros de cobre por fluidos hidrotermales ricos en plata y de baja temperatura. Este último caso es el más probable, en función de criterios texturales, ya que se encuentra asociado a la mckinstryita y no ha sido encontrado en ninguna otra muestra de skarn magnésico retrogradado.

5.3.4. El skarn cálcico.

El skarn cálcico se encuentra preferentemente en la Zona de Boinás Oeste y en la parte superior de la Zona de Boinás Este. En ambas zonas el skarn cálcico consiste, a grandes rasgos, en un skarn granatífero y granatífero-piroxénico en las zonas más próximas al contacto con la roca ígnea (skarn proximal), un skarn piroxénico hacia las zonas más externas, y por último un skarn de wollastonita. No obstante, se han apreciado algunas diferencias entre el skarn desarrollado en una y otra zona, principalmente en la zonación mineralógica y en su distribución dentro de la columna metasomática. Estas diferencias pueden deberse a factores estructurales, como es el caso de la presencia de zonas favorables para la circulación de los fluidos, como superficies de estratificación o zonas de brechas. O también a factores litológicos, ya que las rocas encajantes son muy reductoras y pueden producir relaciones granate/piroxeno mucho más bajas de las que cabría esperar para un tipo de skarn determinado (Meinert, 1997).

Debido a estas diferencias, se estimó conveniente hacer la descripción mineralógica y textural del skarn cálcico en cada una de las zonas por separado. En general, el skarn de Boinás Oeste se caracteriza por una proporción granate/piroxeno baja a muy baja. Las zonas con granate se localizan siempre próximas a la fuente de los fluidos metasomáticos, bien desarrolladas sobre la roca ígnea constituyendo el endoskarn granatífero descrito anteriormente, o a lo largo de fracturas por las que circularon los

fluidos responsables del metasomatismo. Además, la wollastonita es un mineral muy abundante en Boinás Oeste y su posición dentro de la columna metasomática no parece cumplir la zonación establecida, ya que suele encontrarse en contacto con la roca ígnea. Sin embargo, el skarn cálcico de Boinás Este sí muestra una zonación mineralógica acorde con la descrita para la mayoría de los skarns cálcicos de Cu-Au (Meinert, 1992) con un skarn proximal granatífero bien desarrollado.

5.3.4.a. Skarn cálcico de Boinás Este.

5.3.4.a.1. Skarn progrado.

Durante este estadio, en la Zona de Boinás Este tuvo lugar la formación de un skarn granatífero masivo proximal, seguido de un skarn granatífero-piroxénico que muestra una disminución progresiva en la relación granate/piroxeno a medida que nos alejamos del contacto con la roca ígnea, para acabar dando un skarn piroxénico masivo. Por último, en las zonas más distales, hacia el contacto con los mármoles, se desarrolló un skarn wollastonítico.

- *Skarn granatífero masivo.*

Este skarn está formado generalmente por cristales de granate de tamaño grande, de hasta varios centímetros, que en muestra de mano pueden tener un color marrón rojizo oscuro o verde oscuro. Presenta parches aislados constituidos por cavidades intersticiales ocupadas por minerales formados en las siguientes etapas del estadio de progradación y/o por los minerales del estadio del retroskarn.

Los análisis obtenidos por microsonda electrónica indican que son granates pertenecientes a la serie grosularia-andradita, y que presentan una gran variación composicional desde Adr_{20} hasta Adr_{100} (Fig. 5.9). No parece existir una relación directa entre el color que presentan los granates y su composición. Sí se ha observado que los granates más grosularíticos se localizan en el skarn proximal y muestran un color rojo oscuro. Así mismo, algunos de los granates más distales, localizados en la zona de wollastonita, tienen una coloración verde oscura y composiciones más andradíticas. Sin embargo, se han observado numerosos casos de granates que, pese a presentar una tonalidad marrón rojiza, su composición es andradítica por lo que esta relación color-composición no se mantiene.

En lámina delgada, el skarn granatífero proximal está constituido por un intercrecimiento de cristales subhedrales de granate con piroxeno en menor proporción y casi siempre creciendo tapizando los huecos intersticiales. Los cristales de granates son anisótropos, a diferencia de los granates descritos en el endoskarn, y esta anisotropía es debida a la presencia de un zonado composicional y de maclas en sector. Suelen tener abundantes inclusiones de apatito y normalmente están muy fracturados. Por estas fracturas es por donde progresa la alteración durante la etapa de retroskarn, como se verá posteriormente.

Desde el punto de vista de su composición química, son granates con una proporción alta del término grosularia, con valores normalmente comprendidos en el intervalo Adr_{20-38} (Tabla 5.7). Muestran una zonación desde el centro hasta el borde, marcada por un descenso en el contenido en Al y un aumento en la proporción de Fe. Esta

zonación tiene un carácter oscilatorio, y se cumple que las zonas más ricas en grosularia son ópticamente más anisótropas. En ocasiones, estos granates grosularíticos presentan reemplazamientos a favor de fracturas por un granate isótropo y de composición $Adr_{\approx 100}$ (Foto 5.37).

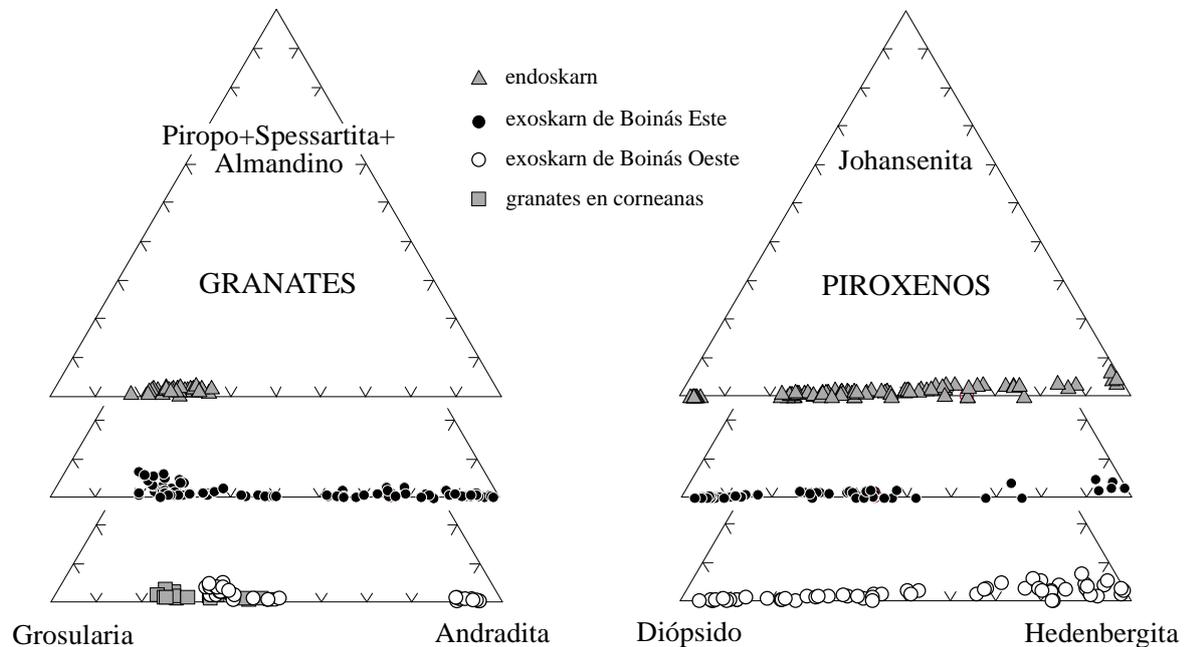
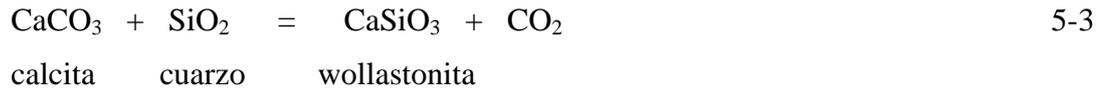


Fig. 5.9. Representación triangular de todos los granates y piroxenos analizados en el skarn de El Valle-Boinás.

El skarn granatífero distal está constituido por granates con un comportamiento más isótropo en lámina delgada. Suelen estar también ópticamente zonados, pero esta zonación es mucho más débil. Tienen composiciones más ricas en hierro, con valores comprendidos en el intervalo $Adr_{70\sim 100}$ (Tabla 5.7) y, al igual que ocurría con los granates del skarn granatífero proximal, el zonado es de tipo oscilatorio y las bandas de crecimiento de composición más grosularítica son las que presentan mayor anisotropía. La última etapa de crecimiento de estos cristales es generalmente de mayor espesor y suele estar representada por un granate isótropo de composición $Adr_{\approx 100}$ que rellena huecos intercrystalinos.

En zonas más distales del skarn se observó que las cavidades intersticiales dejadas por los cristales de granate se encuentran ocupadas por fluorapofilita [$KCa_4Si_8O_{20}(F,OH) \cdot 8 H_2O$], con cantidades menores de datolita [$CaB(SiO_4)(OH)$], calcita, cuarzo y algo de talco (Foto 5.38). La fluorapofilita se presenta en forma de cristales anhedrales con un cierto hábito alargado, englobando a los cristales de datolita, y cristales relictos de calcita y cuarzo que muestran bordes de corrosión por reemplazamiento. Los granates también están reemplazados por la fluorapofilita, especialmente en algunas de las zonas de crecimiento. Esto podría sugerir que en una primera etapa se formó un skarn de andradita, cuarzo y calcita. El hecho de que no se haya formado wollastonita indica una T^a de formación baja o valores altos de X_{CO_2} que no permitieron que se alcanzase el límite marcado por la reacción (Fig. 5.1) (Greenwood, 1967a):



En una etapa más tardía tuvo lugar la formación de la datolita y la fluorapofilita, que indican la presencia de F y B en los fluidos metasomáticos.

Estos minerales también han sido localizados en el frente del skarn cálcico de Boinás Oeste, e incluso, como es el caso de la fluorapofilita, se han encontrado cristales de hasta 1 cm rellenando cavidades generadas durante el reemplazamiento de la roca carbonatada por los fluidos metasomáticos.

- *Skarn piroxénico.*

Al igual que ocurre con los granates, los piroxenos de Boinás Este muestran una variación en el color desde casi blanco hasta verde oscuro. Sin embargo, en este caso, el color del mineral está relacionado directamente con el contenido en hierro. La composición química de los piroxenos varía desde Hd₃ hasta Hd₉₇, y desde Jo₀ hasta Jo₆ (Tabla 5.7, Fig. 5.9). A partir de criterios texturales, se han establecido tres generaciones de piroxenos en el skarn cálcico de Boinás Este:

1- una primera generación constituida por piroxenos diopsídicos de color verde muy pálido, casi blanco, y composición Hd₃₋₂₈;

2- una segunda generación de piroxenos diopsídicos ricos en hierro, de composiciones comprendidas entre Hd₃₀ y Hd₅₀;

3- una tercera generación de piroxenos más tardíos y de color verde oscuro. Tienen una composición desde Hd₇₀ hasta Hd₉₇. Estos piroxenos presentan a su vez los valores más altos de Jo (Jo₀₋₆).

Los piroxenos más diopsídicos de la primera generación se encuentran en el skarn piroxénico masivo proximal, así como intercrecidos con la wollastonita o formando un bandeado composicional con ella en las zonas más distales. Este piroxeno se encuentra también como inclusiones en los núcleos de los granates más andradíticos. No está clara la relación existente entre los granates tempranos, más ricos en el término grosularia, y estos piroxenos de primera generación. Ambos pueden ser simultáneos en el tiempo y haberse desarrollado en zonas diferentes, o el piroxeno ser anterior al granate.

Los piroxenos del tipo dos tienen frecuentemente un hábito subhedral y se han localizado parcialmente englobados por los granates andradíticos (Hd₃₀₋₄₇), o intercrecidos con ellos, lo que sugiere que ambos minerales están en equilibrio. Además, piroxenos con composiciones intermedias se han encontrado frecuentemente formando coronas de crecimiento de piroxenos diopsídicos. Un ejemplo de este crecimiento es el que presentan los piroxenos del skarn bandeado wollastonítico-piroxénico de Boinás Este (Foto 5.39). En este caso, los piroxenos muestran un núcleo diopsídico (Hd₄₋₁₅) y una corona formada por piroxeno más rico en hierro (Hd₃₆₋₄₉) creciendo en continuidad cristalográfica. El contacto entre ambas zonas suele ser muy irregular, sugiriendo corrosión del núcleo más diopsídico. Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido en piroxenos zonados (Fig. 5.10) muestran un núcleo empobrecido y una corona enriquecida en hierro. Ambas zonas están perfectamente delimitadas. Este hecho, unido a que existe corrosión y reemplazamiento del núcleo, que es mayor a favor de fracturas, indica dos etapas de

crecimiento de piroxeno en un mismo cristal.

Los piroxenos de la tercera etapa dan lugar a texturas de reemplazamiento a favor de fracturas o de relleno de la porosidad generada durante las primeras etapas de formación del skarn. Este reemplazamiento por piroxeno hedenbergítico se da también en el skarn cálcico de Boinás Oeste, el cual fue observado tanto en los testigos de sondeos como en los frentes de la corta. Por este motivo será descrito de forma más detallada en el apartado correspondiente al skarn de Boinás Oeste.

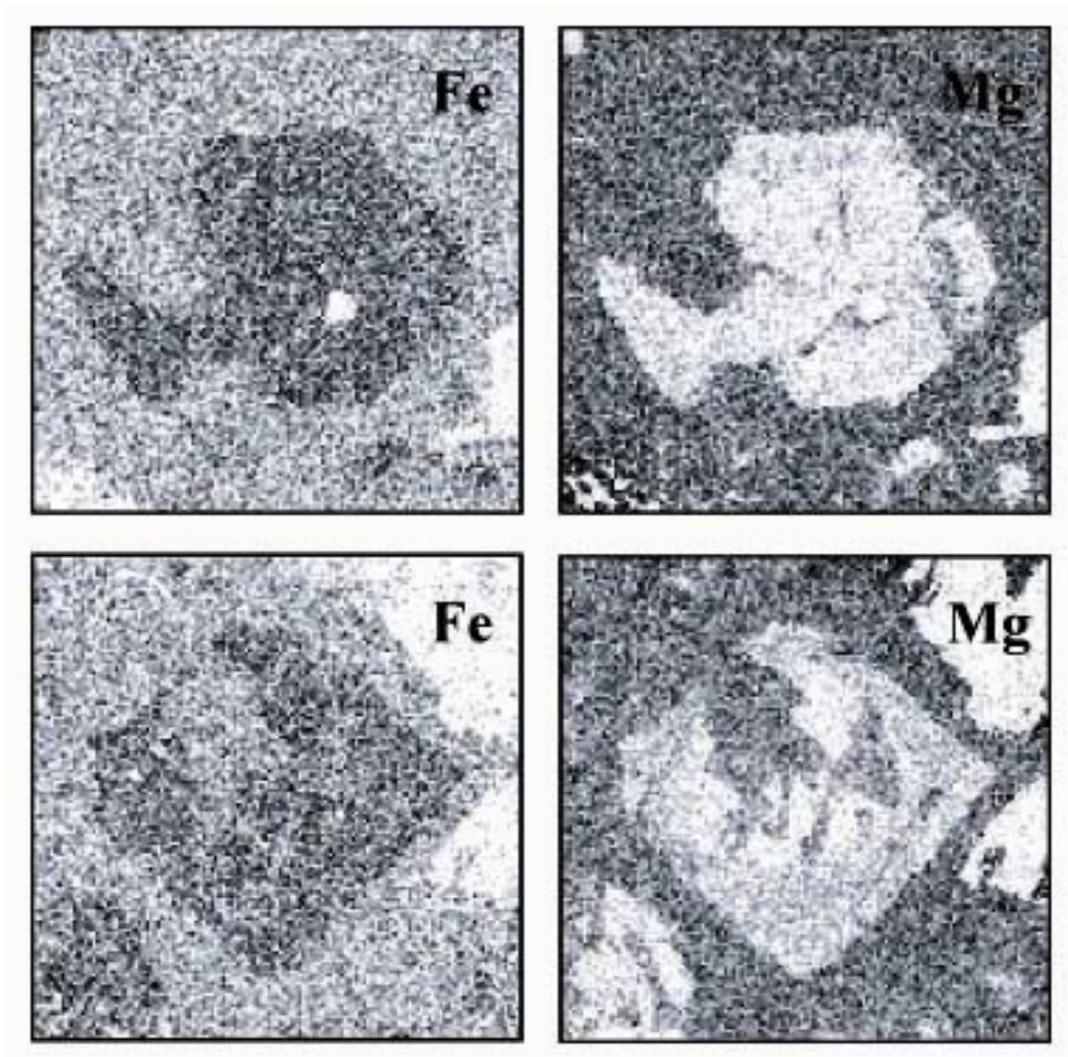


Fig. 5.10. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de dos piroxenos zonados, con un núcleo más diopsídico, en las que se observa la distribución de hierro y magnesio dentro de los cristales.

- *skarn wollastonítico.*

Constituye el skarn más distal en la Zona de Boinás Este. Puede estar formado exclusivamente por agregados de cristales aciculares de wollastonita, dando como resultado una roca de color blanco en muestra de mano. Sin embargo, lo más frecuente es que esté intercrecida con piroxeno de tipo diopsídico, resultando una roca ligeramente verdosa.

5.3.4.a.2. Retroskarn.

Al igual que ocurría en el skarn magnésico, los procesos de retrogradación tuvieron lugar a favor de venas y fracturas. Dentro del estadio de retroskarn ha sido posible diferenciar varias etapas de mineralización en función de las distintas paragénesis minerales que rellenan venas y cavidades (Fig. 5.11). Lógicamente es difícil encontrar todas las etapas representadas en una única muestra. Sin embargo, el skarn granatífero masivo presenta frecuentemente cavidades intercristalinas o huecos de gran tamaño donde se pueden encontrar representadas las diferentes etapas de relleno que se han formado como consecuencia directa de la evolución del fluido mineralizante que circula a través de ellas.

Las principales fases minerales formadas durante este estadio, como productos de la alteración de los minerales del skarn progrado, fueron epidota, anfíbol (actinolita-ferroactinolita), clorita y sericita, con apatito, titanita y rutilo como accesorios. Como fases de relleno hay cuarzo, calcita, feldespato potásico, dolomita y minerales metálicos. Dentro de los metálicos, los minerales más abundantes son piritita, pirrotina, arsenopiritita, calcopiritita, bornita y magnetita, y en menor proporción esfalerita y wittichenita. Además hay otras fases minerales menos frecuentes, que aparecen de forma más localizada y que serán mencionadas posteriormente.

Durante la primera etapa de retrogradación, las venas y cavidades del skarn granatífero proximal son rellenas por cristales anhedrales de feldespato potásico, cuarzo y calcita. La formación de estos minerales, sobre todo del feldespato potásico y el cuarzo, pudo haber comenzado durante la etapa de transición coincidiendo con la formación del piroxeno tipo hedenbergítico, ya que se han observado ambos minerales tapizando los bordes de las cavidades junto con cristales euhedrales del piroxeno. Sin embargo, durante el retroskarn estos minerales seguirán formándose mientras que el piroxeno deja de ser estable y es parcialmente reemplazado y alterado a anfíbol.

Los cristales de granate, los cuales están muy fracturados en los bordes de las cavidades, están alterados a epidota y parcialmente reemplazados por cuarzo, feldespato potásico y/o calcita. El reemplazamiento es a favor de las fracturas, quedando relictos de granate englobados por estos minerales. La epidota es muy abundante en el retroskarn granatífero proximal. Este mineral se presenta pseudomorfizando parcialmente al granate (Foto 5.40), por lo que la mayoría de los relictos de granate englobados por cuarzo y feldespato potásico están totalmente transformados en epidota. También es frecuente que la epidota forme agregados en abanico de cristales aciculares que llegan a tener un desarrollo importante y rellenan las cavidades (Foto 5.41). Ambos hábitos de epidota se encuentran coexistiendo en las mismas muestras, y no tienen una variación composicional significativa, aunque parece que la epidota en agregados aciculares tiene mayor contenido en hierro. En general, las epidotas del retroskarn granatífero tienen composiciones comprendidas en el intervalo Ps_{22} y Ps_{27} , con un valor medio de Ps_{24} .

El feldespato potásico, al igual que la epidota, se localiza preferentemente en las zonas más cercanas a la roca ígnea. Este mineral siempre muestra un aspecto sucio y color rojizo debido a la presencia de minerales arcillosos y óxidos de hierro, aunque esta alteración y hematización parecen ser más tardías. Tiene inclusiones de apatito que pueden llegar a ser localmente muy abundantes. Otro mineral presente en el retroskarn granatífero proximal, pero en menor proporción, es la titanita, localizada en las fracturas que afectan al granate, o diseminada en las cavidades de retroskarn en forma de cristales euhedrales o subhedrales, en ocasiones de gran tamaño.

Durante esta etapa del retroskarn se produce la alteración del piroxeno a anfíbol del tipo ferroactinolita (Fig. 5.3). Este mineral se encuentra también en forma de cristales aciculares, dispersos o en agregados, englobados principalmente por cuarzo (Foto 5.42). Los piroxenos presentes en el skarn granatífero proximal apenas están anfíbolitizados. Sin embargo, a medida que nos alejamos del contacto con la roca ígnea la intensidad de la anfíbolitización aumenta de forma que, en el skarn granatífero distal retrogradado, los cristales de piroxeno están totalmente anfíbolitizados.

Durante la segunda etapa de retrogradación siguen formándose tanto el cuarzo como la calcita, los cuales están asociados a cloritización, silicificación y carbonatización del skarn. Dentro de las cavidades de mayor tamaño se han observado grandes cristales de cuarzo constituidos por un núcleo limpio, sin apenas inclusiones, y al menos dos coronas de crecimiento cuyo límite está remarcado por la presencia de abundantes inclusiones fluidas y de atrapamientos mecánicos. Esto indica que el cuarzo siguió formándose a lo largo de las diferentes etapas de retrogradación. En algunos casos se observaron fenómenos de corrosión y disolución de los minerales previamente formados (Foto 5.43).

La clorita se presenta de dos formas diferentes, bien en cristales vermiformes o esferulíticos (Fotos 5.41 y 5.43), o bien como reemplazamiento de minerales previos. En el caso del granate, la cloritización tiene lugar a favor de fracturas (Foto 5.40). La clorita también se encuentra pseudomorfizando al anfíbol e incluso al feldespato potásico. En este último caso la composición química de las cloritas muestra un enriquecimiento anormal en potasio.

Entre los cristales de clorita primaria hay un feldespato potásico muy limpio, con un hábito y un maclado típico de adularia (Foto 5.41), lo que sugiere que la formación de prehnita con adularia intersticial observada en el endoskarn ocupa la misma posición dentro de la evolución del sistema que las cloritas aquí descritas. La adularia también está rellenando microfracturas, y reemplazando a la epidota y al feldespato potásico de la primera etapa (Foto 5.40), o tapizando los bordes de venillas que cortan al skarn proximal y que están rellenas por cuarzo y calcita.

En el skarn granatífero distal no se observó la presencia de feldespato potásico ni de epidota. Los cristales de granate también se encuentran fracturados, y los fragmentos están englobados y parcialmente reemplazados por cuarzo y calcita con anfíbolitización y cloritización.

En general, el skarn granatífero masivo de Boinás Este está poco mineralizado por sulfuros y óxidos, y se caracteriza por presentar leyes de oro muy bajas. La pirita es el mineral más abundante, y suele presentarse en forma de pequeños cristales subhedrales diseminados entre los cristales de epidota, creciendo a favor de fracturas, por donde progresa la cloritización. También se presenta en forma de cristales de mayor tamaño, asociada a arsenopirita y esfalerita, rellenando cavidades junto con cuarzo y calcita, y en menor proporción, calcopirita, estannita y tetrahedrita. La pirita y la arsenopirita normalmente están intercrecidas, por lo que han sido interpretadas como coetáneas. Sin embargo, la esfalerita parece ser algo posterior. Este mineral se presenta en cristales subhedrales aislados o asociada a la pirita, a la que en parte corroe. El encajante de esta mineralización aparece sericitizado y carbonatizado, presentando pequeños cristales de pirita diseminados, o incluso puede estar totalmente reemplazado por pirita, como se observó en una muestra de skarn andradítico, donde al granate había sido pseudomorfizado por pirita.

Las composiciones de los cristales de arsenopirita, obtenidas mediante microsonda

electrónica, están comprendidas entre el 31,3 % y el 33,7 % atómico de As (Tabla 5.4, Fig. 5.5). La esfalerita muestra unos contenidos en hierro comprendidos entre el 7,5 y el 11,6 % molar de FeS, con un valor medio de 9,4 % molar de FeS.

Fase mineral	Estadio de skarn progrado	Estadio de transición	Estadio de skarn retrógrado
Grt grosularítico	—		
Grt andradítico		—	
Pir diopsídico/intermedio	—	—	
Pir hedenbergítico		—	
Wollastonita	—		
Vesuvianita		—	
Feldespato potásico		—	—
Apatito		—	—
Epidota			—
Titanita			—
Actinolita			—
Cuarzo		—	—
Calcita			—
Dolomita			—
Clorita			—
Sericita			—
Adularia			—
Magnetita			—
Pirrotina		—	—
Arsenopirita		—	—
Pirita			—
Calcopirita			—
Bornita			—
Electrum			—
Wittichenita			—
Esfalerita			—
Marcasita			—
Hematites			—

Fig. 5.11. Orden de mineralización en el skarn cálcico de Boinás Este.

En el skarn piroxénico, el grado de retrogradación varía desde una ligera anfibolitización en las salbandas de las fracturas o a favor de los bordes de grano, hasta una anfibolitización muy intensa, la cual suele ir acompañada de una importante mineralización de metálicos, constituida principalmente por sulfuros de cobre, calcopirita y bornita, con wittichenita y electrum como accesorios. Posteriormente a la anfibolitización del piroxeno, en algunas zonas se observó otra etapa de alteración asociada a la formación de venas de cuarzo y calcita que producen silicificación y carbonatación del encajante. Esta alteración se superpone a la anfibolitización, aunque también se ha encontrado en zonas de skarn piroxénico sin apenas anfibolitización previa. Puede ser muy intensa y penetrativa, y afectar a un importante volumen de roca, destruyendo totalmente el skarn original, que pasa a estar constituido casi exclusivamente por cuarzo, calcita y minerales metálicos, fundamentalmente pirrotina, calcopirita y arsenopirita. Este tipo de alteración está muy desarrollada en el skarn cálcico de Boinás Oeste, donde será descrita más ampliamente.

- *Geotermometría en cloritas.*

En la tabla 5.8 se recogen algunos de los análisis de microsonda electrónica de

cloritas del skarn cálcico retrogradado. La clasificación utilizada fue la propuesta por Bayliss (1975) para las cloritas trioctaédricas, según la cual pertenecen al grupo del clinocloro, y tienen unas proporciones del término chamosita rico en hierro, entre 59 y 67 % Ch.

Como la composición de la clorita es muy sensible no solo a la composición del fluido sino también a la temperatura, este mineral fue utilizado como geotermómetro siguiendo los métodos propuestos por Cathelineau (1988) y Walshe (1986). El cálculo de la fórmula estructural se hizo siguiendo el método establecido por el último autor, que permite obtener la proporción de hierro férrico en el mineral.

Para las cloritas del retroskarn granatífero proximal, el contenido en hierro férrico varía entre el 4,5 y el 14,0 % en peso de Fe_2O_3 (Tabla 5.8). Las temperaturas obtenidas por ambos geotermómetros se han representado en un diagrama (Fig. 5.12), en función de la proporción $\text{Fe}^{+3}/(\text{Fe}^{+3}+\text{Fe}^{+2})$, en el que se observa que los valores quedan proyectados en dos grupos diferentes: un grupo con mayor proporción de hierro férrico y que coincide, además, con un porcentaje de chamosita mayor; y otro grupo formado por cloritas que, además de tener un contenido en hierro total menor (≈ 59 % Ch.), tienen una proporción de hierro férrico mucho menor.

Así mismo, en el diagrama se observa que cuanto mayor es la proporción $\text{Fe}^{+3}/(\text{Fe}^{+3}+\text{Fe}^{+2})$ mayor es el acuerdo entre ambos geotermómetros. Esto es debido a que, en las cloritas, el hierro férrico puede estar sustituyendo al Al en las posiciones tetraédricas. El geotermómetro propuesto por Cathelineau (1988) se basa en la relación entre la temperatura de formación del mineral y su proporción de Al_{IV} , según la expresión: T^a (°C) = $-61,92 + 321,98(\text{Al}_{\text{IV}})$. Cuanto mayor Fe^{+3} tenga la muestra, mayor será la sustitución de Al_{IV} por el hierro, y el valor de la temperatura obtenida por este geotermómetro será menor. El rango de temperaturas obtenidas es de 250 a 320 °C, el cual está de acuerdo con las temperaturas resultantes del estudio de inclusiones fluidas, como se verá posteriormente.

5.3.4.b. El skarn cálcico de Boinás Oeste.

A partir de las observaciones en los testigos de sondeos y de los frentes de la corta, se han establecido dos etapas de metasomatismo dentro del estadio de skarn progrado y otra etapa previa al estadio de retrogradación que, al igual que en los skarns anteriormente descritos, se ha incluido en un estadio aparte, denominado de transición.

Estos estadios de formación del skarn cálcico de Boinás Oeste serán descritos a continuación por separado y de forma detallada, haciendo hincapié en las paragénesis observadas, la textura y las composiciones químicas minerales, así como en la relación temporal y espacial de cada una de estas asociaciones minerales. La secuencia paragenética observada se recoge en la figura 5.13.

- Skarn progrado.

Durante la primera etapa de progradación se originó un skarn piroxénico diopsídico en las zonas más internas del skarn, y un skarn piroxénico-wollastonítico hacia las partes más distales, junto a la línea de los mármoles. La característica fundamental del skarn cálcico de Boinás Oeste es la baja proporción granate/piroxeno que presenta. Aunque en los sondeos se cortaron zonas de skarn granatífero, en la corta se observó que la presencia

	Cloritas del retroskarn granatífero proximal												Cloritas asociadas a las mineralizaciones post-skarn													
	25,29	24,95	25,16	24,48	24,80	25,80	26,65	28,58	28,63	28,42	28,58	28,61	28,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	
SiO ₂	18,97	19,37	19,30	19,37	19,25	19,27	20,07	20,02	20,02	19,96	19,30	19,30	19,43	18,97	19,37	19,30	19,37	19,25	19,27	20,07	20,02	20,02	19,96	19,30	19,30	19,43
TiO ₂	11,77	12,79	11,14	13,99	12,99	4,50	4,80	3,15	3,22	3,53	4,52	4,64	4,66	11,77	12,79	11,14	13,99	12,99	4,50	4,80	3,15	3,22	3,53	4,52	4,64	4,66
Al ₂ O ₃	21,32	19,20	20,78	21,24	20,27	26,59	25,70	11,35	11,73	13,05	17,86	18,85	18,85	21,32	19,20	20,78	21,24	20,27	26,59	25,70	11,35	11,73	13,05	17,86	18,85	18,85
FeO	0,71	0,64	0,78	0,69	0,76	0,61	0,58	0,20	0,22	0,19	0,35	0,33	0,33	0,71	0,64	0,78	0,69	0,76	0,61	0,58	0,20	0,22	0,19	0,35	0,33	0,33
MnO	10,58	10,95	10,54	8,98	10,14	11,60	11,41	23,28	23,18	21,83	17,25	17,15	16,73	10,58	10,95	10,54	8,98	10,14	11,60	11,41	23,28	23,18	21,83	17,25	17,15	16,73
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,05	0,05	0,21	0,16	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,05	0,05	0,21	0,16	0,18
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,14	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,14	0,00	0,00	0,14	0,00	
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,05	
K ₂ O	11,05	11,13	11,13	10,96	11,06	12,03	11,26	12,15	12,12	12,03	11,73	11,67	11,67	11,05	11,13	11,13	10,96	11,06	12,03	11,26	12,15	12,12	12,03	11,73	11,67	11,67
H ₂ O	99,69	99,03	98,84	99,71	99,27	100,44	100,47	98,92	99,33	99,09	99,80	100,68	100,46	99,69	99,03	98,84	99,71	99,27	100,44	100,47	98,92	99,33	99,09	99,80	100,68	100,46
Total	2,746	2,741	2,749	2,704	2,733	2,776	2,837	2,849	2,848	2,846	2,911	2,901	2,901	2,746	2,741	2,749	2,704	2,733	2,776	2,837	2,849	2,848	2,846	2,911	2,901	2,901
Si	1,081	1,112	1,044	1,163	1,181	1,103	1,049	1,047	1,045	1,039	0,951	0,960	0,960	1,081	1,112	1,044	1,163	1,181	1,103	1,049	1,047	1,045	1,039	0,951	0,960	0,960
Al _{IV}	1,359	1,382	1,448	1,363	1,323	1,336	1,470	1,306	1,297	1,322	1,376	1,376	1,376	1,359	1,382	1,448	1,363	1,323	1,336	1,470	1,306	1,297	1,322	1,376	1,376	1,376
Al	0,964	1,057	0,917	1,165	1,080	0,364	0,384	0,236	0,240	0,266	0,347	0,354	0,354	0,964	1,057	0,917	1,165	1,080	0,364	0,384	0,236	0,240	0,266	0,347	0,354	0,354
Fe ⁺³	1,940	1,763	1,901	1,965	1,872	2,392	2,285	0,945	0,970	1,093	1,524	1,586	1,586	1,940	1,763	1,901	1,965	1,872	2,392	2,285	0,945	0,970	1,093	1,524	1,586	1,586
Fe ⁺²	1,788	1,840	1,793	1,545	1,739	1,923	1,855	3,474	3,454	3,283	2,654	2,624	2,564	1,788	1,840	1,793	1,545	1,739	1,923	1,855	3,474	3,454	3,283	2,654	2,624	2,564
Mg	9,878	9,895	9,852	9,905	9,928	9,894	9,880	9,857	9,854	9,849	9,763	9,772	8,158	9,878	9,895	9,852	9,905	9,928	9,894	9,880	9,857	9,854	9,849	9,763	9,772	8,158
Total	% Ch.	62	61	61	67	63	59	25	26	29	41	43	43	62	61	61	67	63	59	25	26	29	41	43	43	

Tabla 5.8 Composiciones de las cloritas analizadas en el retroskarn cálcico de Boinás. Este. La fórmula estructural está calculada según el método de Walshe (1986).

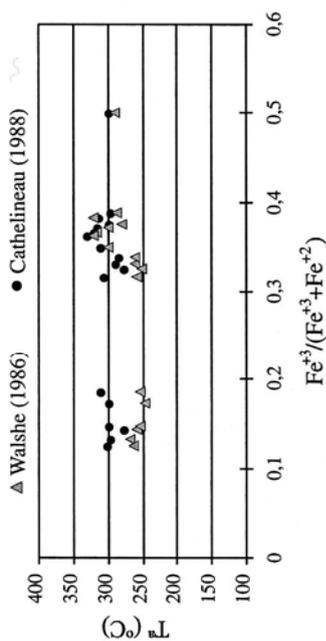


Fig. 5.12. Diagrama que relaciona las temperaturas obtenidas con los geotermómetros de Walshe (1986) y Cathelineau (1988) a partir de las composiciones de las cloritas del retroskarn granatífero proximal, con la proporción hierro férrico/hierro ferroso de dichas cloritas.

de granate está restringida a zonas muy locales y a menudo asociadas a la presencia de diques de roca ígnea, como se verá posteriormente, o desarrollados sobre el intrusivo principal formando un endoskarn granatífero. Únicamente se observó un exoskarn granatífero distal, asociado a la primera etapa de formación del skarn progrado, en un área localizada hacia el norte de la Zona de Boinás Oeste. En este skarn granatífero hay un intercrecimiento de cristales subhedrales de granate, de tamaño medio a grueso. En muestra de mano los granates tienen un color marrón rojizo. En lámina delgada los cristales de granate son ligeramente anisótropos coincidiendo con la presencia de un bandeo de crecimiento (Foto 5.44). La composición de estos granates obtenida por microsonda electrónica está comprendida en el intervalo Adr_{90-95} , y los cristales muestran una ligera variación de núcleo a borde hacia términos más andradíticos.

En lámina delgada, el skarn piroxénico está formado por un mosaico de cristales anhedrales de pequeño tamaño, o de cristales de anhedrales a subhedrales de mayor tamaño. Los piroxenos de menor tamaño tienen composiciones muy diopsídicas (Hd_{4-15}), y los cristales de mayor tamaño suelen mostrar zonados de crecimiento y composiciones cada vez más ricas en Fe hacia el borde del cristal. Las composiciones globales obtenidas en estos piroxenos de primera generación están comprendidas en el intervalo Hd_{4-36} .

El skarn piroxénico wollastonítico tiene textura bandeada en muestra de mano, la cual es cortada por las sucesivas etapas de formación del skarn y por los numerosos diques graníticos que intruyeron posteriormente a esta 1ª etapa de progradación (Foto 5.45). En lámina delgada, este skarn está constituido por agregados de cristales fibroso columnares de wollastonita, entre los que se encuentran pequeños cristales diseminados de piroxeno diopsídico, alternantes con niveles tabulares más ricos en piroxeno, o parches irregulares constituidos por agregados de cristales anhedrales de piroxeno diopsídico (Hd_{13-23}) (Fotos 5.46 y 5.47).

Fase mineral	Estadio de skarn progrado	Estadio de transición	Estadio de skarn retrógrado
Wollastonita	=====		
Cpx diopsídico	=====		
Grt andradítico	=====		
Grt grosularítico		=====	
Cpx intermedio		=====	
Hedenbergita		=====	
Feldespato potásico		=====	
Cuarzo		=====	
Epidota			=====
Ferroactinolita			=====
Babingtonita			=====
Clorita			=====
Prenhita			=====
Adularia			=====
Calcita			=====
Dolomita			=====
Magnetita			=====
Pirrotina (poII)		=====	
Arsenopirita		=====	
Pirita			=====
Esfalerita			=====
Calcopirita			=====
Bornita			=====
Calcosina			=====
Wittichenita			=====
Teluros de Au y Ag			=====
Electrum			=====
Marcasita			=====
Hematites			=====

Fig. 5.13. Orden de mineralización de las principales fases minerales del skarn cálcico de Boinás Oeste.

La segunda etapa de formación de skarn progrado está asociada a la presencia de numerosos diques ígneos de espesores variables, que cortan el cuerpo ígneo principal. Los diques de menor magnitud, desde pocos milímetros hasta 2 ó 3 centímetros de potencia, presentan una textura hipidiomórfica, equigranular de grano medio a fino, constituida por cuarzo y feldespatos alcalinos fundamentalmente, y muy escasa biotita. Los de mayor potencia muestran en su núcleo una textura porfídica similar a la del cuerpo intrusivo principal, y en ocasiones tienen megacrystales de feldespato potásico. Suelen tener un borde de reacción con una textura equigranular de grano fino, lo que indica un desequilibrio térmico con el encajante. Aunque algunos de estos diques puedan ser simultáneos a la primera etapa de formación del skarn progrado, frecuentemente están cortando al skarn piroxénico-wollastonítico, por lo que se han considerado posteriores a dicha etapa.

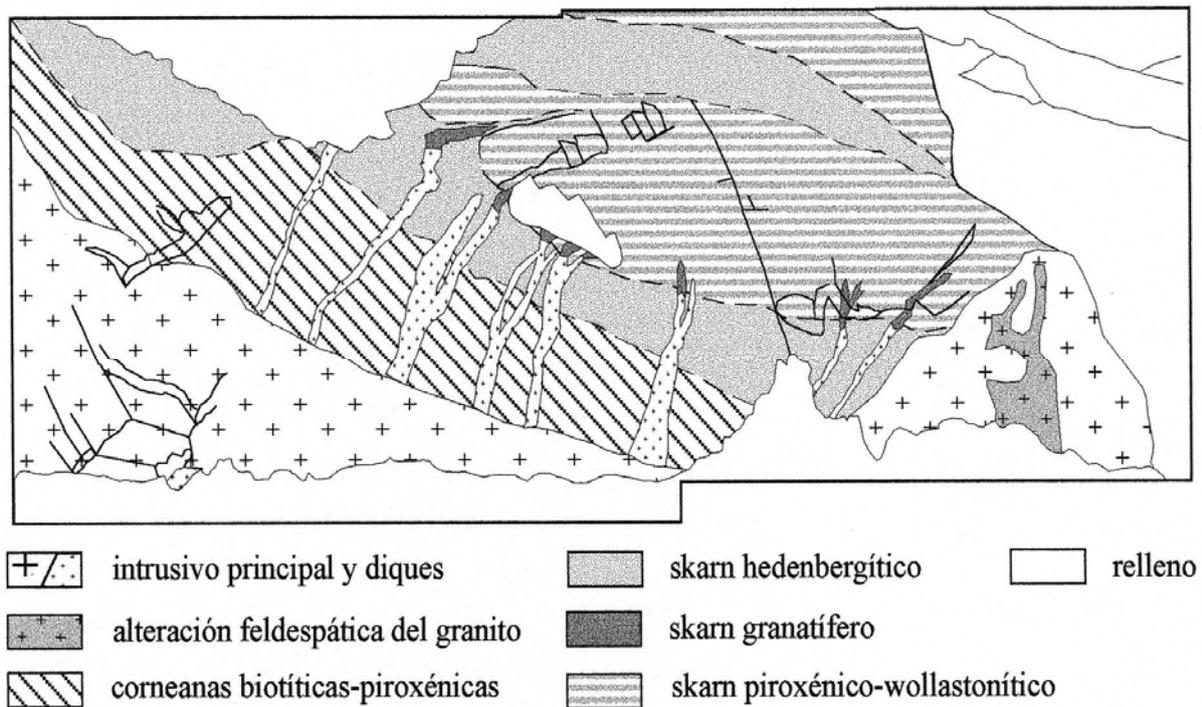


Fig. 5.14. Esquema de la fotografía 5.51, en el que se muestra un frente de la corta de Boinás Oeste situado a una cota de unos 430 m en la sección 10320 (Fig. 5.15), en el límite inferior del skarn, correspondiente al contacto entre las corneanas biotíticas desarrolladas sobre la Formación Oville, y el skarn cálcico generado en la Formación Láncara.

En estos diques graníticos y aplíticos se han observado varios tipos de alteraciones. En primer lugar se produjo una alteración feldespática en la que el feldespato potásico y la plagioclasa originales del dique son reemplazados por agregados de cristales anhedrales de albita, que en lámina delgada tienen un aspecto de mosaico, con el maclado polisintético truncado (Foto 5.48), mientras que los pocos cristales de biotita del dique son reemplazados por anfíbol y/o piroxeno. Hacia el contacto con el skarn, la albita es reemplazada por prehnita de grano fino (Foto 5.48). Suelen presentar, también, epidota pero en una proporción muy baja, en forma de cristales de pequeño tamaño y de color amarillo verdoso, en los bordes de cavidades del dique, o dentro de éstas asociada a un

mineral rico en hierro, babingtonita, del cual se hablará posteriormente. Sin embargo, no se observó epidota dentro del dique, como paso intermedio entre la alteración del feldespató alcalino y la prehnitización.

En algunos diques se observó una intensa silicificación y prehnitización, quedando la roca constituida exclusivamente por cristales de cuarzo recristalizado y prehnita en forma de agregados de cristales tabulares. En estos casos, las cavidades están ocupadas por cristales euhedrales de cuarzo, prehnita y feldespató potásico (Foto 5.49), probablemente adularia.

En el esquema de la figura 5.14 se muestra la disposición de una serie de diques aplíticos que parten desde el intrusivo y cortan el bandeado del skarn. Estos diques llegan hasta el skarn piroxénico y piroxénico wollastonítico y, finalmente, desarrollan un endoskarn granatífero en su zona apical (Fotos 5.50 y 5.51).

Cuando estos diques intruyen en los mármoles no afectados por la primera etapa de metasomatismo, generan un skarn de granate, piroxeno y wollastonita de grano medio a grueso, que en las proximidades de los diques pasa a estar constituido exclusivamente por granate y piroxeno (Foto 5.52). Estos dos minerales forman un intercrecimiento de cristales anhedrales a subhedrales en los bordes de las cavidades intersticiales (Foto 5.53), las cuales fueron posteriormente ocupadas por cuarzo, calcita y minerales metálicos.

Las zonas con wollastonita son irregulares, y suelen formar parches o nódulos rodeados por el skarn rico en piroxeno. Dentro de estos parches, la wollastonita está intercrecida con granate, u ocupando el hueco central dejado por cristales de granate más desarrollados que crecen bordeando el skarn rico en piroxeno. En el primer caso, se han observado texturas de reemplazamiento de wollastonita por granate (Mohamed-Fadel, 2000) a favor de bordes de grano, fracturas o planos de exfoliación (Fotos 5.54 y 5.55), aunque también se han observado intercrecimientos de ambos minerales en equilibrio aparente, con granate intersticial entre los cristales tabulares de wollastonita.

En cuanto a las características ópticas y composicionales de estos minerales (Tabla 5.9), el granate es de color rojizo en muestra de mano, y en lámina delgada es isótropo, al igual que los granates descritos en el endoskarn. Su composición es algo menos grosularítica (Adr_{37-43}) que la del granate del endoskarn (Adr_{18-37}), y se caracteriza por tener una proporción en el término almandino más alta que la de éste, con valores comprendidos entre el 2,2% y el 4,8% en almandino (Mohamed-Fadel, 2000). El piroxeno asociado a este granate es de tipo intermedio, con composiciones de Hd_{28-56} . Este piroxeno podría ser el equivalente al piroxeno de tipo 2 descrito en el skarn cálcico de Boinás Este.

Este tipo de skarn se localiza preferentemente en el sector central de la Zona de Boinás Oeste (Fig. 5.15), y su importancia radica en que suele constituir el encajante de una importante mineralización de sulfuros de cobre junto con oro nativo y que dio leyes muy altas, superiores en algunos tramos a los 20 g/t de Au.

Hay dos posible hipótesis que pueden explicar la formación de esta zonación mineralógica en torno a los diques ígneos. Una es que la roca en la que intruyeron estos diques no hubiese sufrido ningún proceso metasomático previo, es decir, que se tratase de un mármol. Un fluido equilibrado inicialmente con una roca cuarzomonzónica que interacciona con un mármol calcítico dará lugar a una precipitación continuada de las asociaciones granate-piroxeno-calcopirita y cuarzo; granate-piroxeno-bornita y cuarzo; para acabar equilibrándose con wollastonita a medida que aumenta la proporción

$a_{Ca^{+2}} / a_{H^+}^2$ en el fluido (Johnson y Norton, 1985). En el frente del skarn, pequeñas

variaciones en la concentración de CO₂ en el fluido (Fig. 5.1) provocarían bien el reemplazamiento de wollastonita previamente formada por calcita+cuarzo, o simplemente la precipitación directa de estos dos minerales fuera del equilibrio de la wollastonita. La otra opción es que la roca afectada por esta segunda etapa de aporte de fluidos magmáticos fuera un skarn wollastonítico previamente formado. El efecto sobre la zonación del skarn sería el mismo, ya que en cualquier caso tendríamos un skarn piroxénico granatífero en las proximidades de los diques ígneos y un skarn wollastonítico en las zonas más distales (Johnson y Norton, 1985).

Granate				Piroxeno			
SiO ₂	37,83	38,19	37,88	SiO ₂	52,08	51,74	50,73
TiO ₂	0,71	0,65	0,81	TiO ₂	0,00	0,00	0,03
Al ₂ O ₃	13,43	13,61	13,89	Al ₂ O ₃	0,18	0,50	0,37
Cr ₂ O ₃	0,01	0,09	0,00	Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,04
Fe ₂ O ₃	13,19	12,07	11,07	FeO*	13,34	13,78	17,56
FeO	1,31	1,83	2,23	MnO	0,47	0,44	0,29
MnO	0,29	0,30	0,22	MgO	9,64	9,30	7,46
MgO	0,00	0,03	0,07	CaO	25,07	25,00	24,54
CaO	34,53	34,40	33,85	Na ₂ O	0,04	0,03	0,06
Na ₂ O	0,02	0,01	0,03				
Total	100,81	100,19	99,75	Total	100,82	100,85	101,10
Cationes en base a 24 oxígenos				Cationes en base a 6 oxígenos			
Si	5,91	5,96	5,96	Si	1,98	1,97	1,96
Al	2,47	2,50	2,57	Al	0,01	0,02	0,02
Ti	0,08	0,08	0,10	Ti	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,01	0,00	Cr	0,00	0,00	0,00
Fe ⁺³	1,55	1,42	1,31	Fe ⁺²	0,42	0,44	0,57
Fe ⁺²	0,17	0,24	0,29	Mn	0,01	0,01	0,01
Mn	0,04	0,04	0,03	Mg	0,55	0,53	0,43
Mg	0,00	0,01	0,02	Ca	1,02	1,02	1,01
Ca	5,78	5,75	5,71	Na	0,00	0,00	0,00
Na	0,01	0,00	0,01				
Alm	2,8	4,0	4,8	Di	55,5	53,8	42,7
And	38,6	35,8	33,3	Hd	43,0	44,8	56,4
Gross	57,8	59,2	61,1	Jo	1,5	1,4	0,9
Pyrope	0,1	0,0	0,3				
Spess	0,6	0,7	0,5				
Uvaro	0,1	0,3	0,0				

* Todo el hierro como FeO

Tabla 5.9. Análisis de microsonda electrónica más representativos de granate y piroxeno de la segunda etapa de skarn progrado de Boinás Oeste.

Más hacia el sur, en el contacto con los mármoles, se observó una asociación similar, aunque sin wollastonita, la cual aparece sustituida por cuarzo, calcita y datolita. Las composiciones del piroxeno y del granate están comprendidas entre Hd₃₅ y Hd₆₆ y entre Adr₄₄ y Adr₅₀ respectivamente, indicando un ligero enriquecimiento en hierro con respecto al caso anterior, y los granates muestran una ligera anisotropía. La epidota es otro mineral frecuente en esta asociación, mientras que no está presente en el caso anterior. Se encuentra preferentemente reemplazando al granate, aunque en ocasiones parece coexistir con él, y tiene una composición de Ps₂₂₋₂₄. La ausencia de wollastonita sugiere que esta

asociación se formó a menor temperatura. Además, la datolita indica presencia de boro en el fluido metasomático, y altas condiciones de fugacidad de este elemento podrían haber inhibido también la formación de wollastonita (Brown, 1985). La alteración de este skarn originó ferroactinolita y prehnita y, a diferencia del caso anterior, la pirita constituye el mineral metálico más abundante.

- *Corneanas biotítico-piroxénicas.*

En la parte inferior de esta zona del yacimiento se encuentran las corneanas biotíticas de la Formación Oville. Al igual que ocurría en el skarn magnésico, el contacto entre corneanas biotíticas y el skarn cálcico desarrollado en Boinás Oeste es gradual. En todos los casos se observó un cambio progresivo de color a favor de fracturas subparalelas al contacto corneana biotítica-skarn, pasando la roca de tener un color muy oscuro casi negro, a marrón pardo claro, verde y, finalmente en algunos casos a rojo. Este cambio de color es consecuencia directa del cambio en la mineralogía de las corneanas producido por los fluidos metasomáticos introducidos a favor de las fracturas.

En las fracturas de mayor importancia, donde la alteración metasomática de las corneanas biotíticas es más intensa, tiene lugar la formación de granate que crece en las salbandas (Foto 5.56), pudiendo llegar a dar cristales euhedrales muy anisótropos, con maclas en sector y zonados de crecimiento. En los huecos dejados por los granates se forma piroxeno de tipo intermedio ($Hd_{\approx 40}$) que crece simultáneamente a los últimos zonados del granate, y por último wollastonita y vesuviana. Estos dos minerales se encuentran reemplazando al granate y al piroxeno. Son frecuentes los agregados de grano fino constituidos por cristales aciculares de wollastonita y vesuviana rellenando la parte central de las bandas, y dando a la roca una coloración blanco rosácea.

- *Estadios de transición y retrogradación.*

Al igual que en los skarns anteriormente descritos, previamente a la destrucción del skarn progrado tuvo lugar la formación de un piroxeno de color verde oscuro, muy rico en hierro, relacionado con la presencia de venas de cuarzo de apariencia más tardía que los diques aplíticos anteriormente descritos (Fotos 5.45 y 5.57). Las fracturas tienen direcciones variables, aunque parecen presentar una cierta tendencia a ser perpendiculares al contacto con la roca ígnea. Este piroxeno hedenbergítico reemplaza a los minerales de las etapas previas de skarn progrado y rellena cavidades intersticiales. Un ejemplo de este reemplazamiento es el observado en el skarn granatífero andradítico descrito anteriormente (Foto 5.44), donde los granates están parcialmente reemplazados por un piroxeno muy rico en hierro (Hd_{86-97}) a favor de las coronas de crecimiento del cristal. El reemplazamiento es selectivo, de forma que unas coronas son reemplazadas y otras no, y finalmente quedan cristales relictos de granate con formas esqueléticas englobados por el piroxeno. Este reemplazamiento está asociado a la presencia cuarzo, calcita, calcopirita y bornita, localizados en las cavidades intersticiales.

Cuando estas venas afectaron al skarn wollastonítico distal (Foto 5.57), la wollastonita fue reemplazada en las salbandas por un mosaico de cristales de piroxeno hedenbergítico (Foto 5.58) (Tabla 5.10). En relación con este reemplazamiento se ha observado una asociación mineralógica constituida por babingtonita [$Ca_2Fe^{+2}Fe^{+3}Si_5O_{14}(OH)$], epidota, calcita, cuarzo, prehnita, titanita y minerales metálicos, principalmente sulfuros de cobre.

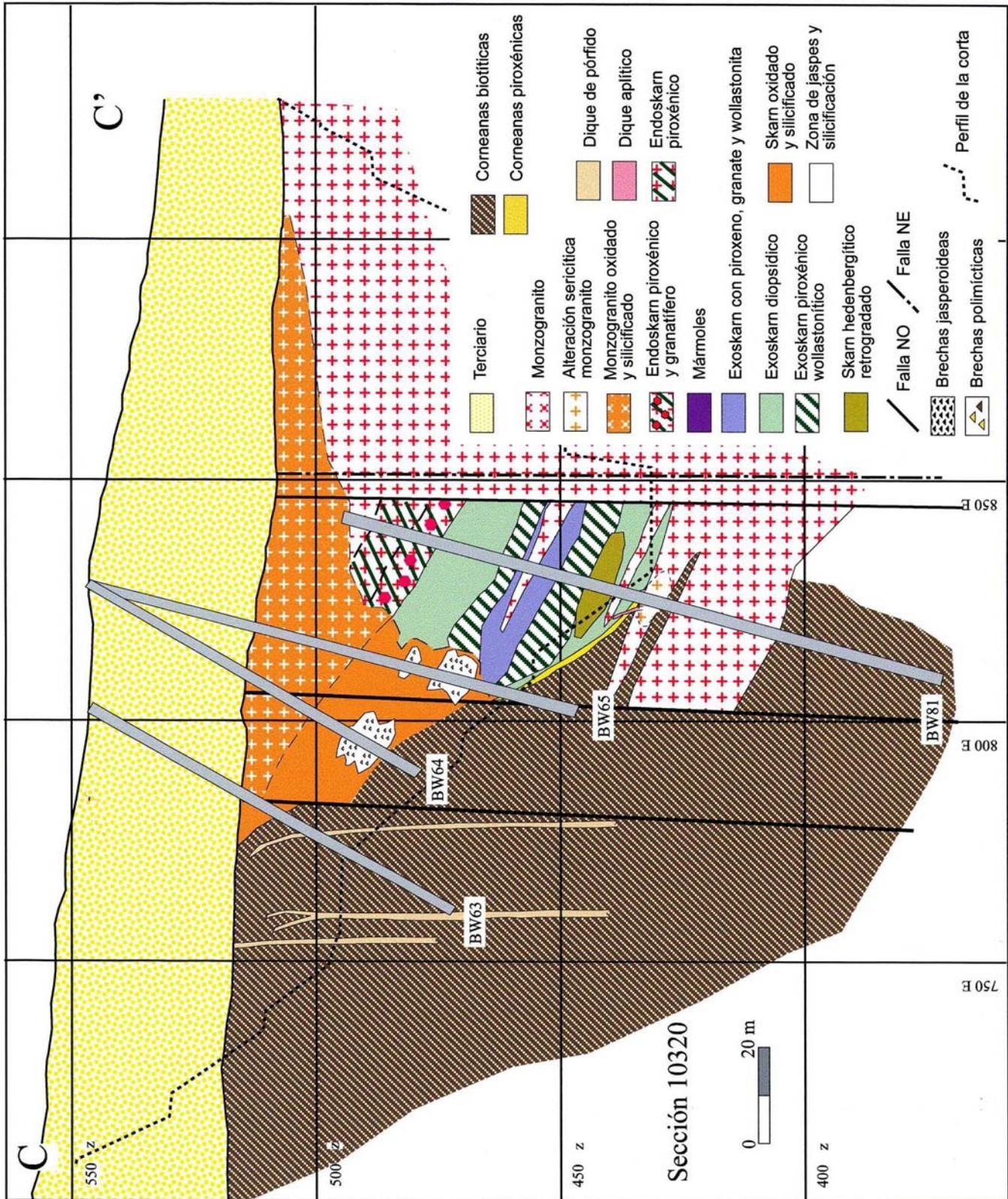


Fig. 5.15. Sección geológica de Boinás Oeste. Su posición en el yacimiento está indicada en la figura 4.3.

Los criterios texturales observados en esta asociación sugieren una zonación temporal y espacial. En primer lugar se formaría el piroxeno hedenbergítico en las salbandas de venas y fracturas, junto con cuarzo rellenando las venas y englobando al piroxeno. Las composiciones medidas en estos piroxenos varían entre Hd_{97} y Hd_{74} (Tabla 5.10), y se caracterizan por tener un mayor contenido en Mn que los piroxenos de las anteriores etapas, con valores comprendidos entre 1,4 y 7 % de Jo.

Posteriormente, y ya durante el estadio de retrogradación, se formarían babingtonita y epidota, esta última en una proporción mucho menor, con calcita y cuarzo rellenando huecos y fracturas. Ocasionalmente también hay prehnita en forma de agregados radiales de cristales tabulares rellenando huecos entre los cristales de babingtonita. Sin embargo, la prehnita se presenta más frecuentemente en forma de agregados microcristalinos, de aspecto sucio en lámina delgada, debido a la alteración de minerales previamente formados, como wollastonita o epidota. En último lugar precipitarían los minerales metálicos rellenando huecos y también a favor de bordes de grano, microfracturas e incluso superficies de exfoliación de minerales como la wollastonita.

La babingtonita es el mineral responsable del color negro que adquieren las venas de reemplazamiento al adentrarse en el encajante (Foto 5.57). En lámina delgada, este mineral se presenta en forma de cristales anhedrales (Fotos 5.46 y 5.47) a euhedrales (Foto 5.59). En este último caso, la babingtonita se presenta en forma de prismas cortos, con caras (001) muy desarrolladas, intercrecida con calcita. En algunas secciones se observaron los dos sistemas de exfoliación. El tamaño de los cristales es variable, y se han llegado a encontrar cristales de más de 1 cm de longitud rellenando huecos. Este mineral se caracteriza por presentar un pleocroísmo muy pronunciado, de verde esmeralda o verde claro a lila pálido o marrón.

El paso del piroxeno hedenbergítico a babingtonita es gradual, y ambos minerales no están en equilibrio, sino que la babingtonita está reemplazando al piroxeno, preferentemente a favor de los planos de exfoliación de éste y de microfracturas (Foto 5.60).

La babingtonita es un piroxenoide de estructura similar a la rodonita. Aunque es un mineral relativamente raro, ha sido observado en varios entornos geológicos diferentes. Aparece frecuentemente rellenando cavidades en rocas volcánicas o piroclásticas básicas (Duggan, 1986; Wise y Moller, 1990), por alteración hidrotermal o debido a un metamorfismo de bajo grado de estas rocas. También ha sido observado en paragénesis de mayor temperatura, en venas en granitos o cavidades miarolíticas en pegmatitas (Janeczek y Sachanbinski, 1992), y en skarns (Gole, 1981; Verkaeren y Bartolomé, 1979), con un claro origen hidrotermal.

Algunos de los análisis de microsonda electrónica más representativos de la babingtonita se presentan en la tabla 5.10. En dicha tabla se ha incluido además la composición teórica del mineral. El cálculo de la fórmula estructural se hizo en base a 29 oxígenos, sin tener en cuenta el agua. La proporción de hierro férrico ha sido estimada usando el método de Droop (1987). Al realizar el cálculo de la fórmula estructural se observó que muchos de los análisis no se ajustaban correctamente a la estequiometría del mineral. Además, algunos de los análisis obtenidos por microsonda electrónica dieron totales muy altos, indicando un exceso en algunos de los componentes. El problema que supone el utilizar el método de balanza de carga para calcular la proporción de Fe^{+3} del mineral es que necesita análisis muy precisos para que el cálculo se ajuste a la

estequiometría del mineral. Esto ha hecho que, pese a haber realizado un número suficiente de análisis, muchos de ellos han tenido que ser desechados por dar valores anómalos.

Babingtonita					Piroxeno			Epidota		
Valor teórico										
SiO ₂	52,91	52,20	52,56	52,41	SiO ₂	45,87	48,51	SiO ₂	36,15	36,21
TiO ₂	0,00	0,04	0,00		TiO ₂	0,02	0,00	TiO ₂	0,03	0,07
Al ₂ O ₃	0,10	0,19	0,30		Al ₂ O ₃	0,06	0,15	Al ₂ O ₃	20,46	18,85
Cr ₂ O ₃	0,11	0,05	0,00		Cr ₂ O ₃	0,17	0,03			
Fe ₂ O ₃	13,53	14,08	14,62	13,93				Fe ₂ O ₃	18,52	21,19
FeO	10,01	10,20	9,94	12,52	FeO*	28,26	27,30	FeO	0,04	0,03
MnO	1,17	1,48	1,35		MnO	1,89	0,73	MnO	0,11	0,02
MgO	0,83	0,12	0,29		MgO	0,04	0,00			
CaO	19,74	19,88	19,91	19,57	CaO	23,14	22,99	CaO	22,00	21,36
Na ₂ O	0,00	0,02	0,03		Na ₂ O	0,03	0,16	Na ₂ O	0,00	0,00
H ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	1,57				H ₂ O	1,83	1,83
Total	98,41	98,78	97,55	100,00	Total	99,50	99,89	Total	99,14	99,85
En base a 29 oxígenos					En base a 6 oxígenos			En base a 13 (O,OH)		
Si	10,02	9,96	9,94		Si	1,91	2,00	Si	2,95	2,96
Ti	0,00	0,00	0,00		Ti	0,00	0,00	Al IV	0,05	0,04
Al	0,02	0,04	0,07		Al	0,00	0,01	Al VI	1,92	1,78
Cr	0,02	0,00	0,00		Cr	0,01	0,00			
Fe ³	1,93	2,02	2,08		Fe ³	0,00	0,00	Ti	0,00	0,00
Fe ²	1,59	1,63	1,57		Fe ²	0,98	0,94	Fe ³	1,14	1,31
Mn	0,18	0,24	0,21		Mn	0,07	0,03	Mn	0,00	0,00
Mg	0,23	0,029	0,09		Mg	0,00	0,00			
Ca	4,01	4,06	4,03		Ca	1,03	1,01	Ca	1,92	1,87
Na	0,00	0,00	0,00		Na	0,00	0,01			
								OH	1,00	1,00
					Di	0,2	0,0			
					Hd	93,4	97,4	Ps	36,7	41,9
					Jo	6,4	2,6			

Tabla 5.10. Análisis de microsonda electrónica de algunos de los minerales presentes en el reemplazamiento del skarn wollastonítico por piroxeno hedenbergítico. En los análisis de babingtonita, la concentración de Fe₂O₃ fue estimada mediante el método de Droop (1987). En los análisis de piroxeno, todo el hierro está en forma de FeO. En la epidota, todo el hierro está como Fe₂O₃, y la proporción de H₂O fue calculada por estequiometría. Ps = Fe/(Fe+Al).

Las variaciones composicionales de la babingtonita a partir de su composición ideal [Ca₂Fe⁺²Fe⁺³Si₅O₁₄(OH)], se deben principalmente a la sustitución de Mn ó (Mn+Mg) por Fe⁺² (Burt, 1971; Duggan, 1986; Gole, 1981). Esta sustitución puede ser de entre el 16 al 45% para babingtonitas ricas en hierro, y hasta el 67% en el caso de la manganbabingtonita (Vinogradova, et al., 1966). El Al⁺³ entraría en la estructura sustituyendo al Fe⁺³. En el caso de las babingtonitas analizadas de El Valle-Boinás, no se ha observado mucha variación en los contenidos en Mn y Mg (Tabla 5.10), y los valores de sustitución están comprendidos en el intervalo de 15 a 21%.

La epidota es mucho más escasa. Se encuentra en forma de cristales anhedrales de color amarillo verdoso muy intenso, con abundantes inclusiones que le dan un aspecto sucio en lámina delgada. Puede presentarse como cristales aislados, asociada a la

babingtonita, o también en las salbandas de venillas y fracturas que epidotizan el encajante wollastonítico (Foto 5.46), pero siempre de forma muy localizada. Los análisis con microsonda electrónica mostraron que esta epidota es rica en hierro (Tabla 5.10), con composiciones entre el 33 y 42 % de Ps, similares o por encima del límite de sustitución más común de Al por Fe^{+3} establecido por Liou (1973). Sin embargo, las epidotas encontradas con babingtonita suelen presentar altos contenidos en hierro (hasta el 53 % de Ps, Duggan, 1986).

Un hecho destacable en Boinás Oeste es la presencia de mineralizaciones masivas originadas por diseminaciones de sulfuros de cobre que están asociadas a piroxeno diopsídico rico en hierro, granate y wollastonita. Esta mineralización tuvo lugar posteriormente a la formación de cuarzo que rellena huecos intersticiales, adaptándose a la morfología de los cristales de cuarzo, aunque en parte tuvo lugar de forma simultánea, ya que se han observado ejemplos de crecimiento conjunto entre cuarzo y los sulfuros de cobre (Foto 5.61). Asociado al cuarzo hay una anfibolitización del piroxeno, aunque ésta es muy débil.

Los sulfuros de cobre son mayoritariamente bornita y calcosina (Foto 5.62), y en menor proporción, calcopirita y muy escasa pirita. La calcosina es de origen primario en su mayor parte, y en ocasiones muestra texturas de crecimientos mirmequíticos con bornita (Mohamed-Fadel, 2000). Sin embargo, hay que considerar también la presencia de calcosina como producto de alteración de bornita. La pirita forma cristales aislados subhedrales, englobados por bornita y con golfos de corrosión en los bordes.

Durante la segunda etapa de retrogradación precipitaron calcita y cuarzo que rellenan cavidades intersticiales y fracturas. Estas fracturas atraviesan los cristales de los minerales previamente formados, o aprovechan los contactos entre ellos para formarse. Es frecuente ver entre los minerales metálicos de la primera etapa y los cristales de cuarzo, rellenos posteriores de calcita y un cuarzo tardío y muy limpio. Asociados a esta etapa, sobre todo a la presencia de calcita, hay un segundo proceso de mineralización de minerales metálicos, constituida por petzita (Ag_3AuTe_2), hesita (Ag_2Te), silvanita $[(Au,Ag)_2Te_4]$, tennantita $[(Cu,Ag,Zn,Fe)_{12}(As,Sb)_4S_{13}]$, goldfielita $[Cu_{12}(Te,Sb,As)_4S_{13}]$, y electrum. Esta etapa es menos importante que la anterior en cuanto al volumen de mineralización, aunque desde un punto de vista económico sea la más importante.

Petzita y hesita son los minerales más abundantes, y forman cristales anhedrales de pequeño tamaño relleno de huecos en el interior de cristales de bornita y calcosina, o adosados a los bordes de grano de estos minerales. Dentro de algunos de los cristales de petzita se observaron microfracturas que están rellenas por electrum (Foto 5.62). Estos minerales también se han observado como inclusiones dentro de bornita y calcosina en forma de gotas muy pequeñas, las cuales podrían tratarse de exoluciones. De acuerdo con estos criterios texturales, es probable que la petzita sea coetánea con la primera etapa de mineralización de sulfuros, constituida por bornita y calcosina, y podría haberse transformado en hesita + electrum durante la segunda etapa de retrogradación. Así mismo, durante esta etapa se produciría la alteración de bornita a calcosina y la exolución del electrum y los telururos. El resto de los minerales tienen un carácter más puntual, están frecuentemente asociados a los telururos y el electrum o formando agregados de granos de dos o más minerales diferentes. No se descarta la posibilidad de que existan más fases pertenecientes al sistema Te-Ag-Au, ya que pequeñas variaciones en las condiciones físico-químicas pueden aumentar la estabilidad de unas fases minerales frente a otras del mismo sistema.

Algunos de los análisis más representativos de los minerales de esta asociación se presentan en la tabla 5.11. Comparando los contenidos en elementos traza obtenidos en las calcopiritas y bornitas de la asociación Ccp±(Bn)+Mag del skarn magnésico de Boinás Oeste (Tabla 5.6) con los obtenidos en las bornitas y calcosinas analizadas en esta asociación se observa que los contenidos en Au y Ag son inferiores. Así mismo, se observa que los análisis de electrum obtenidos en esta asociación son los que mayor proporción de Au presentan de todos los análisis realizados en el skarn de El Valle-Boinás. El contenido en plata del electrum parece estar controlado principalmente por el equilibrio de la solución sólida de Ag en sulfuros y sulfosales, así como en telururos.

	Bornita			Calcosina				Tenantita				Goldfielita	
	Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.		Máx	Min	Med.			
S	26,3	25,8	26,0	22,3	21,2	21,7	S	26,4	25,7	26,1	S	26,00	25,63
Fe	11,7	11,1	11,3	0,4	0,2	0,3	Sb	7,0	0,2	3,8	Sb	4,29	3,13
Cu	63,0	61,4	62,5	78,3	76,7	77,5	As	17,6	12,3	14,0	As	10,76	10,43
Bi	0,4	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	Fe	0,7	0,2	0,3	Fe	0,44	0,59
Ag	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	Cu	49,0	39,4	42,1	Cu	48,25	48,11
Au	0,1	0,0	0,1	0,3	0,0	0,3	Zn	7,2	1,0	5,2	Zn	0,00	0,00
As	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	Se	0,1	0,0	0,1	Se	0,56	0,00
Total	100,2	99,8	100,0	100,3	99,0	99,8	Te	1,2	0,0	0,8	Te	8,75	9,52
							Bi	6,1	0,0	3,2	Bi	0,00	0,00
Cu	49,6	48,4	49,1	64,7	63,3	63,7	Ag	1,1	0,0	0,5	Ag	0,03	0,39
Fe	10,5	9,9	10,1	0,4	0,2	0,3	Au	0,6	0,0	0,2	Au	0,02	0,17
S	41,0	40,3	40,6	36,3	34,7	35,8	Cd	5,9	1,5	2,0	Cd	0,08	0,26
Total	99,9	99,6	99,8	100,0	99,7	99,8	Total	100,7	99,6	100,0	Total	99,19	98,22

	Hesita			Petzita				Electrum				Silvanita
	Máx	Min	Med.	Máx	Min	Med.		Máx	Min	Med.		
Te	37,9	34,5	35,8	33,9	33,2	33,6	Ag	22,8	10,0	13,8	Te	61,63
Se	0,8	0,0	0,3	1,1	0,0	0,7	Au	88,4	76,6	84,9	Se	0,00
Ag	65,7	61,1	63,3	51,7	44,9	47,4	Cu	1,5	0,2	0,5	Ag	11,18
Au	0,3	0,0	0,1	20,8	14,3	17,0	Bi	1,1	0,0	0,3	Au	24,80
Fe	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	Te	4,3	0,0	1,2	Fe	0,10
Bi	0,8	0,0	0,3	0,3	0,0	0,2	Total	106,9	98,3	101,5	Bi	0,00
Cu	0,5	0,0	0,3	0,5	0,0	0,3					Cu	4,34
Total	101,6	99,5	100,4	100,6	97,9	99,6					Total	102,04

Tabla 5.11. Composición química de los minerales metálicos de la mineralización masiva de bornita y calcosina. En todos los minerales se calculó el valor medio, el valor máximo y mínimo, salvo para goldfielita y silvanita debido a que se dispone de muy pocos análisis.

Otro tipo de alteración observado consiste en una anfibolitización muy intensa del skarn hedenbergítico tardío asociada a la primera etapa de retrogradación (Fotos 5.63 y 5.64). Este anfíbol es muy rico en hierro, y presenta los contenidos en tremolita más bajos, comprendidos entre 20 y 26 % de Tr (Fig. 5.3), del total de los anfíboles analizados. La alteración lleva asociada una mineralización de cuarzo, calcita y feldespatos potásico

rellenando huecos, aunque tanto el cuarzo como el feldespato potásico podrían haber sido en origen coetáneos con la formación del piroxeno hedenbergítico. Esta anfibolitización evoluciona a una silicificación y carbonatización muy intensas, que reemplazan tanto al piroxeno como al anfíbol. La roca pasa a estar constituida por cristales anhedrales de cuarzo que engloban fantasmas de minerales previos marcados por cristales aciculares de anfíbol, agujas de rutilo, y/o inclusiones alineadas de opacos (Foto 5.65). Los restos de anfíbol que no han sido reemplazados por el cuarzo están carbonatizados. El carbonato es dolomita, que reemplaza incluso a la calcita previa.

La mineralización de metálicos asociada a la alteración del piroxeno hedenbergítico está constituida por pirrotina y calcopirita fundamentalmente, con arsenopirita y esfalerita en menor proporción (Foto 5.66). Estos minerales crecen sobre los piroxenos anfibolitizados, dando agregados de cristales anhedrales de pirrotina englobados parcialmente por cristales de calcopirita, y dentro de los cuales es posible ver algún cristal de anfíbol que no fue reemplazado por la silicificación y carbonatización. La arsenopirita se presenta en cristales subhedrales normalmente aislados o englobados por la pirrotina y la calcopirita. En algunas muestras se encontró esfalerita como mineral accesorio, en forma de pequeños cristales anhedrales englobados por la calcopirita.

A diferencia de la pirrotina anteriormente clasificada como PoI, la cual está parcial o totalmente alterada, los cristales de pirrotina asociados a la anfibolitización, silicificación y carbonatización del piroxeno hedenbergítico están muy poco o nada alterados (Foto 5.66). Esta pirrotina ha sido denominada PoII, y su contenido en hierro es ligeramente mayor que en el otro caso, con valores comprendidos entre 46,3 y 47,4 % en peso atómico de Fe. Los cristales de arsenopirita analizados mostraron unas proporciones en arsénico comprendidas entre 32,1 y 33,8 % en peso atómico de As, con un valor medio de 32,9 % en peso atómico de As (Tabla 5.4, Fig. 5.5). Como elementos traza en arsenopiritas hay que destacar la presencia de cobalto en cantidades significativas, llegando a alcanzar valores de 1,5 % en peso atómico de Co.

Durante una segunda etapa de retrogradación, se produjo la cloritización del anfíbol ferroactinolítico en aquellas zonas no afectadas por silicificación y carbonatización (Fotos 5.63 y 5.64). Esta segunda etapa tiene un carácter más oxidante, y la pirrotina está parcial o totalmente alterada a pirita+magnetita y/o pirita+marcasita. El feldespato potásico está parcialmente argillizado y hematizado, así como sustituido por un feldespato más tardío, el cual se localiza también, junto con la clorita, reemplazando a los cristales de piroxeno hedenbergítico. Por su aspecto en lámina delgada y su posición paragenética, este feldespato se ha considerado similar a la adularia intersticial entre las cloritas observada en el skarn cálcico retrogradado de Boinás Este, así como el que aparece junto con prehnita relleno de cavidades en la roca ígnea alterada.

La proporción de pirrotina aumenta hacia el contacto con los mármoles, de forma que en las zonas más próximas a la roca ígnea, el skarn piroxénico anfibolitizado está mineralizado principalmente por calcopirita, y con escasa pirrotina, frecuentemente alterada, en inclusiones dentro de los cristales de calcopirita. Junto con la calcopirita se han observado otros minerales metálicos como arsenopirita, wittichenita, molibdenita, hesita y electrum, este último con un contenido en plata en torno al 60 % en peso atómico de Ag, mayor que el observado en el electrum asociado a la mineralización de bornita y calcosina (Mohamed-Fadel, 2000). La arsenopirita es más frecuente en aquellas muestras con venillas que producen carbonatización del encajante, localizándose en las salbandas o en el interior de las venas en forma de cristales euhedrales.

5.3. MINERALIZACIONES POST-SKARN

En el yacimiento de El Valle-Boinás tienen especial importancia los procesos que tuvieron lugar en etapas posteriores a la formación de los diferentes tipos de skarn y que, como ya fue mencionado, están relacionadas con episodios más recientes de tectonismo y de actividad ígnea. En capítulos anteriores ya fueron comentados tanto la red de fracturación que afecta a todo el yacimiento, como los diferentes diques de rocas subvolcánicas, su petrología, morfología y distribución dentro del yacimiento. En este capítulo se describirán las mineralizaciones y alteraciones observadas con relación a estos procesos.

Se diferencian fundamentalmente dos tipos de mineralizaciones con una clara distribución espacial. En las zonas más profundas del yacimiento estas mineralizaciones consisten en rellenos de cavidades y fracturas por cuarzo, carbonatos y minerales metálicos (metales base y sulfoantimoniuros de Pb). En zonas más superficiales tuvo lugar una importante silicificación y un desarrollo de rocas jasperoideas. A continuación se hará una descripción más detallada de ambos tipos de mineralización observados.

5.4.1. Mineralización de sulfoantimoniuros de Pb.

Este tipo de mineralización aparece sobreimpuesta a la mineralización del skarn, en ocasiones aprovechando la existencia de venas previas desarrolladas durante la formación del skarn, como fue observado en algunos sondeos del skarn magnésico de Boinás Este o en venas que cortan al granito. También ha sido observada rellenando cavidades dentro del skarn cálcico (Foto 5.67). Esta mineralización está constituida por cuarzo, carbonatos y minerales metálicos y en menor proporción también están presentes moscovita-sericita y clorita. Los minerales metálicos son pirita, arsenopirita, esfalerita, calcopirita y varias fases minerales del sistema Fe-Cu-Sb-Pb-S. Este tipo de mineralización produce una importante alteración del encajante, el cual está cloritizado y, sobre todo, sericitizado, silicificado y carbonatizado. Cuando se encuentra aprovechando venas previas, estas venas normalmente están afectadas por una deformación frágil importante (Fotos 5.68 y 5.69), mostrando fenómenos de reapertura y de fracturación de la mineralización previa, de forma que algunas de las venas tienen el aspecto de una cataclasita, con fragmentos angulosos de cuarzo y sulfuros englobados y cementados por una nueva generación de cuarzo, carbonato y los sulfoantimoniuros. Cuando esta mineralización se encuentra rellenando cavidades, el cuarzo puede llegar a dar cristales euhedrales prismáticos, en ocasiones de gran tamaño. Entre los cristales de cuarzo hay dolomita intersticial, de color blanco lechosa o rosada (Foto 5.67).

La siguiente etapa de relleno está caracterizada por una nueva generación de cuarzo y de carbonato. En este caso, el carbonato consiste en pequeños cristales subhedrales de calcita muy transparentes (Fotos 5.69 y 5.70) con un contenido significativo en Mn (hasta casi el 2 % en MnO). Asociada a esta etapa hay sericita acicular, localizada entre los bordes de los cristales y rellenando fracturas (Foto 5.70), así como corrosión en los minerales previos, sobre todo en los cristales de esfalerita (Foto 5.70), la cual presenta bordes con golfos de corrosión, y es reemplazada primero por tetraedrita $[(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}]$ y después por calcopirita.

Los análisis por microsonda electrónica permitieron identificar varios minerales del

sistema Fe-Cu-Sb-Pb-S, de los cuales los más abundantes son boulangerita ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$), estibina (Sb_2S_3), jamesonita ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), bournonita (PbCuSbS_3) y galena (PbS). En menor proporción han sido encontrados, también, gudmundita (FeSbS) y antimonio nativo (Tabla 5.12). Los sulfoantimoniuros se presentan normalmente en forma de pequeños cristales aciculares (Fotos 5.69 y 5.71) aislados o formando agregados, generalmente de pequeño tamaño. Únicamente se han observado agregados de cristales de mayor tamaño en el caso de la bournonita. Estos cristales de bournonita suelen presentar exoluciones lamelares de boulangerita e inclusiones de galena y antimonio nativo. A su vez, la galena y el antimonio nativo han sido observados dando texturas de intercrecimiento.

Las composiciones químicas de estos minerales se recogen en la tabla 5.12. De estos análisis únicamente destacar los altos contenidos en hierro de la jamesonita. Por otro lado, la mayor parte de los análisis químicos de los sulfoantimoniuros presentan Au y Ag como trazas. Los análisis de tetrahedrita mostraron unos contenidos en plata importantes, entre 0,75 y 6,18 % en peso de Ag. La galena también tiene contenidos significativos en plata, en torno al 0,25 % en peso de Ag.

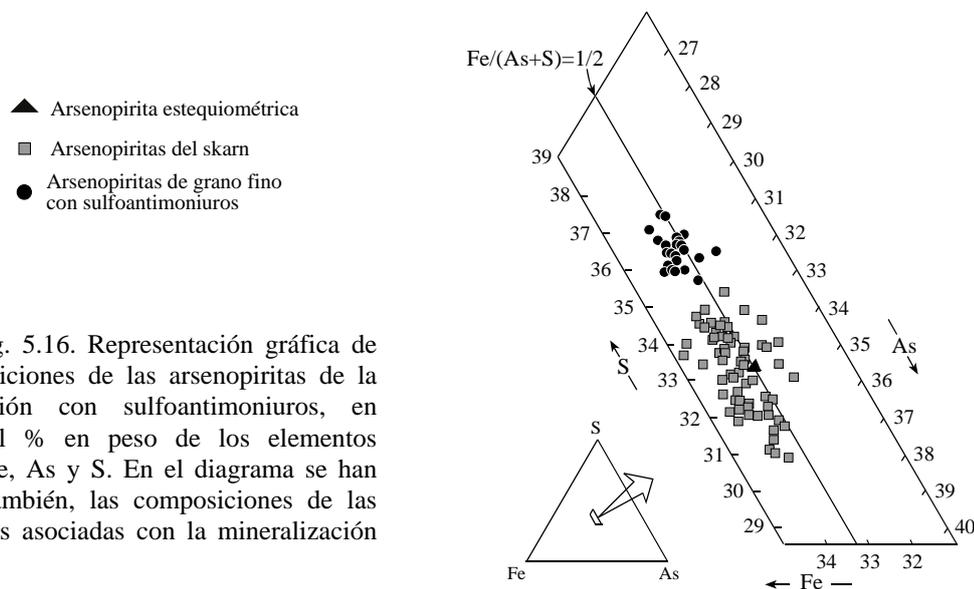


Fig. 5.16. Representación gráfica de las composiciones de las arsenopiritas de la mineralización con sulfoantimoniuros, en función del % en peso de los elementos mayores, Fe, As y S. En el diagrama se han incluido, también, las composiciones de las arsenopiritas asociadas con la mineralización de skarn.

La arsenopirita que acompaña a los sulfoantimoniuros es de grano muy fino e idiomórfica (Foto 5.71). Esta arsenopirita se caracteriza por tener unos contenidos en As muy bajos, comprendidos entre el 31,0 y el 28,8 % atómico (Tabla 5.12, Fig. 5.16). Tiene también contenidos significativos en Sb (hasta el 0,5 % en peso de Sb) y de Au (hasta el 0,4 % en peso de Au). La esfalerita normalmente tiene un contenido en hierro entre el 5 y el 6,8 % molar de FeS, aunque algunos cristales mostraron contenidos más bajos, hasta el 2,6 % molar de FeS en el mineral. En este último caso, los cristales de esfalerita son muy transparentes. Los cristales de pirita también presentan zonados de crecimiento, más evidentes hacia la parte externa del cristal, en los que se observa un aumento en el contenido en arsénico, hasta valores del 2,5 % en peso de As (Tabla 5.12). Esta pirita arsenical muestra también contenidos significativos de Au, hasta el 0,4 % en peso de Au. A su vez, los últimos zonados de pirita engloban cristales de esfalerita y de arsenopirita de grano fino.

	Tetrahedrita			Bourbonita			Arsenopirita			Pirita				
	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.		
S	25,00	23,74	24,29	S	20,27	18,76	19,43	Fe	36,11	34,31	35,47	47,30	45,38	46,23
Cu	40,31	32,28	35,75	Cu	14,32	13,25	13,71	Co	0,07	0,00	0,03	0,12	0,05	0,07
Fe	4,83	3,13	3,77	Fe	1,38	0,00	0,33	As	43,64	40,82	42,24	2,52	1,00	1,54
Zn	5,19	2,42	3,33	Zn	0,48	0,00	0,18	S	22,67	21,20	21,97	52,65	50,69	51,86
Sn	0,15	0,00	0,08	As	0,75	0,00	0,41	Au	0,35	0,00	0,09	0,39	0,00	0,11
As	1,71	0,89	1,13	Ag	0,00	0,00	0,00	Sb	0,46	0,00	0,12	0,13	0,00	0,03
Ag	6,18	0,75	3,24	Au	0,41	0,00	0,14	Total	100,83	98,86	99,92	100,29	99,29	99,85
Au	0,16	0,00	0,03	Sb	25,17	21,85	24,01	Fe	34,17	32,94	33,63	34,21	32,89	33,50
Sb	28,55	25,51	27,40	Pb	42,67	39,20	41,10	As	31,01	28,84	29,84	1,37	0,54	0,83
Pb	1,02	0,00	0,14	Bi	0,00	0,00	0,00	S	37,36	35,21	36,30	66,46	64,38	65,46
Total	101,95	99,16	100,36	Total	100,49	97,66	99,30							

	Boulangerita			Estibina			Jamesonita			Galena			Gudmundita			Antimonio nativo			
	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	Max	Min	Med.	
S	18,36	19,07	26,90	27,26	24,75	21,64	13,45	14,18	15,38	14,98	0,04	0,18	0,08	0,78	0,05	0,07	0,11	0,33	
Cu	0,02	0,34	0,08	0,01	0,02	0,04	0,10	1,03	26,37	25,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	
Fe	0,09	0,04	0,05	0,06	8,48	4,73	0,00	0,87	0,01	0,00	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Zn	0,00	0,08	0,00	0,04	0,09	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
As	0,61	0,00	2,23	2,33	0,98	1,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,21	0,31	0,01	0,00	0,00	0,01	
Ag	0,00	0,05	0,07	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	
Au	0,44	0,30	0,00	0,13	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,40	
Sb	26,34	26,07	70,24	70,47	32,56	35,20	0,00	0,00	58,46	60,14	90,07	92,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,23	
Pb	53,40	53,17	0,00	0,00	32,57	37,14	86,20	82,43	0,00	0,00	0,11	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,23	
Bi	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,22	8,76	2,97	0,00	0,00	0,59	0,22	8,76	2,97	
Total	99,24	99,11	99,67	100,13	99,46	99,79	100,03	99,59	100,86	100,91	99,30	97,10							

Tabla 5.12. Composiciones de algunas de las fases minerales observadas en la mineralización de metales base y sulfantoimoniuros de Pb.

- *Geotermometría en cloritas.*

Las cloritas asociadas a esta etapa de mineralización fueron utilizadas como geotermómetro, al igual que las cloritas presentes en el skarn cálcico retrogradado de Boinás Este. Estas cloritas muestran dos colores diferentes en función de la proporción Fe:Mg, siendo las más ricas en hierro las que presentan pleocroismo de verde claro a más oscuro, sin embargo, en comparación con las cloritas del retroskarn cálcico, su composición es en general menos rica en hierro (Tabla 5.8) y la proporción de hierro férrico frente a hierro ferroso es también menor, siempre por debajo de 0,2.

Las temperaturas calculadas para estas cloritas, con los geotermómetros de Cathelineau (1988) y de Walshe (1986) presentan una diferencia de unos 50 °C entre sí, siendo las temperaturas obtenidas con el geotermómetro del primer autor las más altas. Con estas cloritas se utilizó otro geotermómetro, el de Kavalieris et al. (1990), y las temperaturas obtenidas son muy similares a las calculadas según Walshe (1986). Por criterios texturales y, también, en función del estudio de inclusiones fluidas, se desestimaron las temperaturas calculadas mediante el geotermómetro de Cathelineau (1988) por considerarlas demasiado elevadas. El intervalo final de temperaturas es el comprendido entre 180 y 230 °C.

5.4.2. Jaspes y brechas jaseroideas.

Dentro del yacimiento de El Valle-Boinás, y en las zonas más superficiales del mismo hay que destacar la presencia de amplias zonas silicificadas y oxidadas, cuya importancia radica en que representan zonas de removilización y concentración de la mineralización de oro y que, como se verá en el capítulo siguiente, muestran leyes superiores a las obtenidas en los niveles mineralizados del skarn.

En niveles más profundos, las zonas con silicificación son estrechas, y están confinadas al entorno de fracturas, principalmente de direcciones NE-SO, en las que se observan sigmoides de cizalla y venas de origen transtensivo (Fotos 5.72 y 5.73). Esta silicificación lleva asociada pirita de grano muy fino, y el contacto entre la zona silicificada y el encajante está formado por un halo de hematización y alteración caracterizado por la presencia de serpentina, talco y minerales arcillosos como nontronita. Cuando la silicificación se sobreimpone a rocas previamente mineralizadas con sulfuros, la hematización es mucho más intensa. La alteración de los sulfuros de cobre da lugar a la formación de calcosina y cobre nativo fundamentalmente. La pirrotina se ve reemplazada por un mosaico de grano fino de pirita y marcasita, mientras que la magnetita es reemplazada por hematites. La ganga calcosilicatada está reemplazada por un mosaico de cristales de cuarzo. En ocasiones hay pequeños cristales de sericita localizados entre los cristales de cuarzo.

Hacia la superficie, la silicificación se hace mucho más intensa, afectando a volúmenes importantes de roca, dando cuerpos de morfologías irregulares (Foto 5.74). Así mismo, las condiciones se vuelven más oxidantes, y la pirita es reemplazada por hematites. En muestra de mano, estos jaspes son muy heterogéneos (Foto 5.75), observándose varias generaciones de cuarzo en venas que se entrecruzan, o constituyendo el cemento de brechas de rocas jaseroideas. Suelen presentar abundantes huecos o cavidades de diferente tamaño, frecuentemente tapizadas por cristales de cuarzo y, en ocasiones, de calcita. Su tonalidad varía desde rojo muy oscuro hasta amarillento, en función de la

cantidad de hierro oxidado presente en la roca y, también, del tipo de roca reemplazado. Como resultado de la alteración de sulfuros de cobre, los jaspes tienen frecuentes parches de cobre nativo y/o calcosina, así como de oro nativo. En las zonas más superficiales tienen abundante goethita, limonita y óxidos de manganeso, así como cuprita y menos frecuentemente malaquita, como producto de la alteración supergénica.

En Boinás Oeste, la silicificación está localizada en el sector occidental de la zona, y parece estar espacial y genéticamente relacionada con la presencia de los diques subvolcánicos (Foto 5.76), en torno a los cuales se observan zonas de silicificación y alteración intensas.

Tanto en Boinás Este como en Boinás Oeste, las zonas de jaspes están afectadas por los procesos tectónicos posteriores, así como por la alteración supergénica sobrepuesta.

FOTOGRAFÍAS

Abreviaturas: Ep, epidota; Cpx, piroxeno; Brc, brucita; Pl, plagioclasa, Kfs, feldespatos potásicos; Bt, biotita; Grt, granate; An; andradita.

Foto 5.1: Aspecto de las pizarras mosqueadas, con textura poiquiloblástica nodular. Los poiquiloblastos, en origen cordieríticos, son pseudomorfos constituidos por cuarzo y clorita y en algunos casos parecen conservar la macla en reloj de arena de la cordierita. La matriz está formada por cuarzo y biotita parcialmente alterada a moscovita con rutilo y titanita. Luz analizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.2: Nivel calcosilicatado (skarnoide) desarrollado en el contacto entre corneanas biotíticas y niveles carbonatados intercalados. El skarnoide está formado por epidota (verde amarillento) y piroxeno (verde claro). Luz polarizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.3: Cristales subeuhedrales de olivino ligeramente elongados según la dirección de c, dispersos entre cristales de calcita. El olivino está parcialmente alterado a serpentina a favor de fracturas que se prolongan a través de los cristales de calcita. Luz analizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.4: Mármoles con periclase alterada a brucita, dando texturas en “piel de cebolla”. Luz analizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.5: Reemplazamiento de un fenocristal de plagioclasa por feldespatos potásicos a favor de una fractura que lo atraviesa y del borde del cristal. Dentro del fenocristal de plagioclasa hay un cristal de biotita parcialmente transformado a piroxeno. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.6: Microfotografía correspondiente a la figura 5.1 del texto, en la que se observa un endoskarn granatífero piroxénico constituido por cristales euhedrales de granate, con un marcado borde de crecimiento, que engloban parcialmente a piroxenos diopsídicos, mientras que los piroxenos más hedenbergíticos se disponen rellenando las cavidades. Luz polarizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.7: Cristal de granate isotrópico y anhedral que ha crecido englobando y reemplazando parcialmente a un cristal de plagioclasa cálcica. Dentro del granate se observan también cristales anhedrales de piroxeno diopsídico. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.8: Fotografía de tres testigos de sondeo donde se observa la evolución de la roca ígnea fresca (testigo inferior, parte izquierda), pasando por un endoskarn piroxénico (testigo central), hasta llegar a un endoskarn granatífero-piroxénico (testigo superior) que está parcialmente retrogradado a prehnita (color blanco).

Abreviaturas: Cpx, piroxeno; Kfs, feldespatos potásicos; Fhbl; ferrohornblenda; Cal, calcita; Qtz, cuarzo; Ms, moscovita; Src, sericita; Rt, rutilo; Apy, arsenopirita, Py, pirita, Mo, molibdenita.

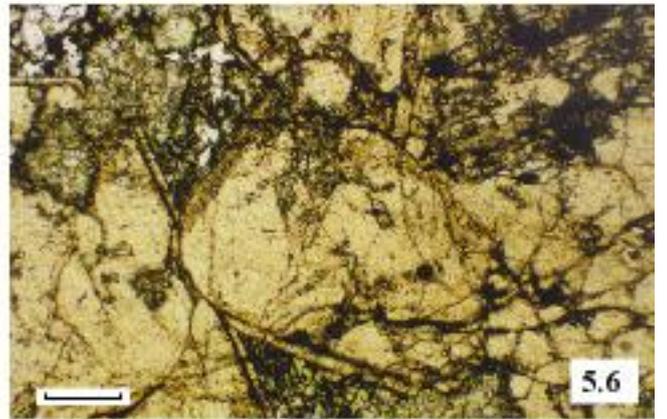
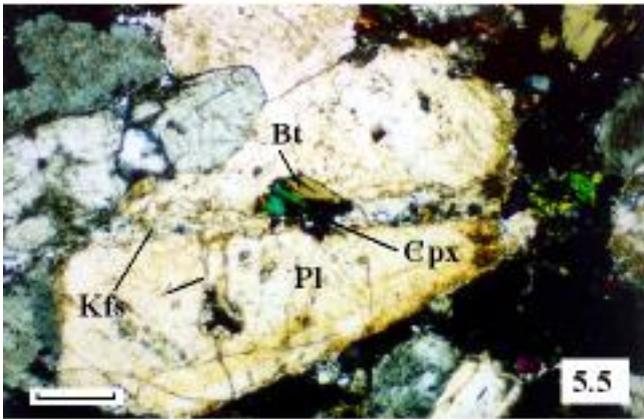
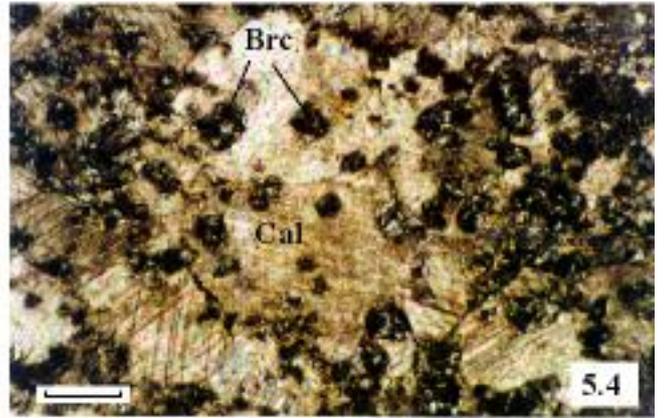
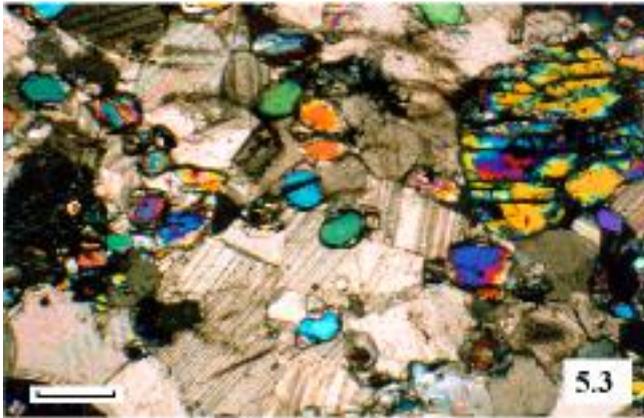
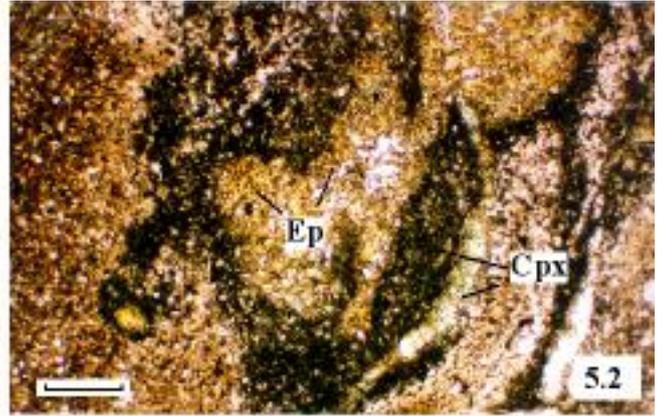
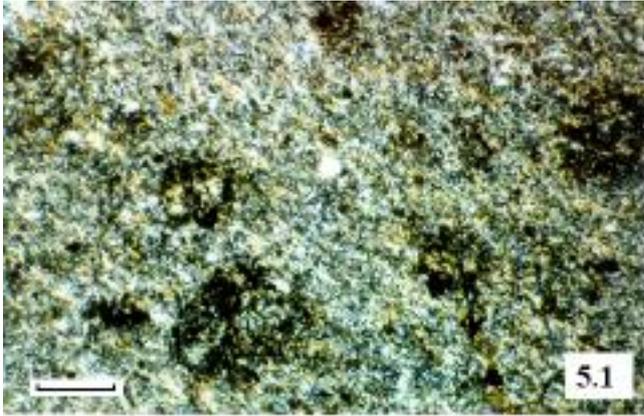


Foto 5.9: Endoskarn piroxénico retrogradado con una cavidad rellena en una primera etapa por cristales euhedrales de piroxeno hedenbergítico, que están parcialmente reemplazados por feldespato potásico. A continuación se formó anfíbol de tipo ferrohornblenda y por último calcita relleno los huecos. El endoskarn muestra una intensa alteración sericítica. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.10: Fotografía de una vena de cuarzo, calcita y arsenopirita principalmente, que corta a la facies porfídica con megacristales de feldespato potásico produciendo en las salbandas una primera etapa de alteración feldespática y una segunda etapa de sericitización y, por último de carbonatización. Corta de Boinás Oeste.

Foto 5.11: Aspecto de la alteración sericítica intensa de la roca ígnea. En la fotografía se muestran unos cristales de cuarzo que han sufrido recristalización, los cuales muestran zonado de crecimiento. El resto de la roca está formado por moscovita, sericita, rutilo y arsenopirita y pirita como minerales metálicos. Luz analizada. Escala = 300 μm .

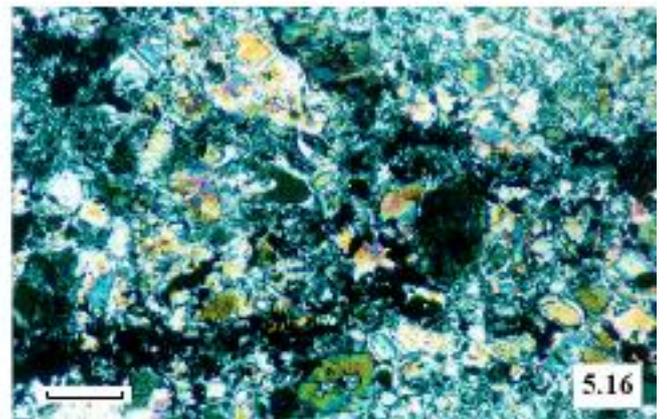
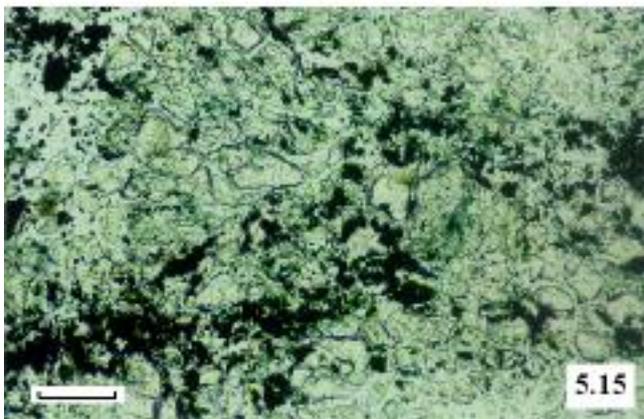
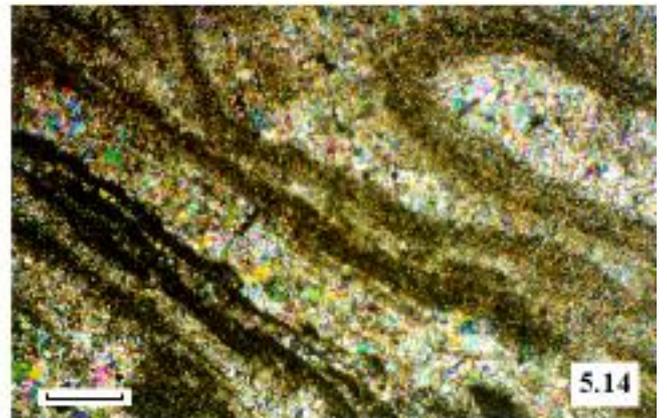
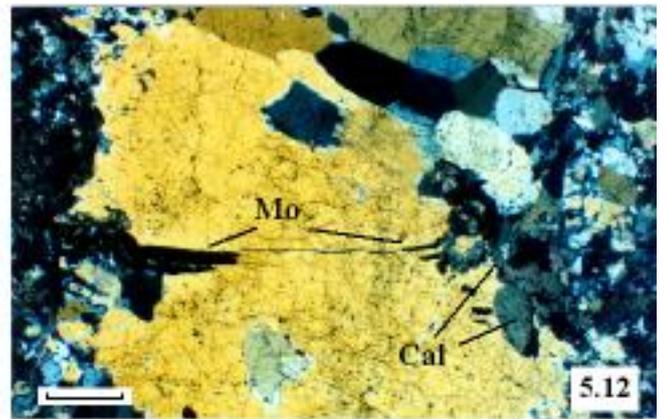
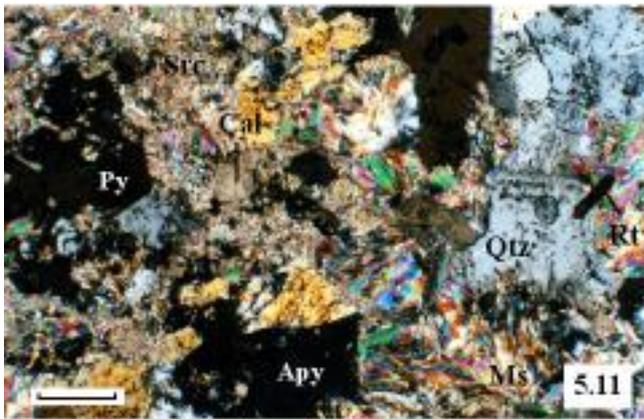
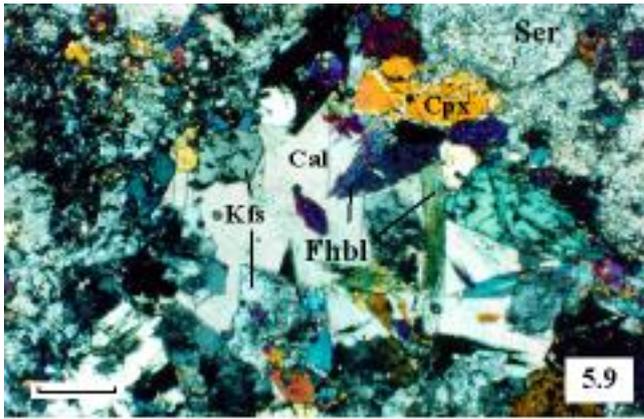
Foto 5.12: Aspecto en lámina delgada de una vena de cuarzo que corta al monzogranito y que lleva asociada sericitización y carbonatización del encajante. En la microfotografía se observa el cuarzo de la primera generación fracturado y un relleno posterior, a favor de dichas microfracturas, de calcita y molibdenita. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.13: Fotografía de un testigo de sondeo del skarn diopsídico bandeado. Escala = aproximadamente 1 cm.

Foto 5.14: Aspecto en lámina delgada del skarn diopsídico bandeado. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.15: Aspecto en lámina delgada del skarn olivínico serpentizado (“skarn negro”), con relictos de forsterita englobados en una masa de serpentina y opacos de pequeño tamaño constituidos por magnetita y en ocasiones también por materia orgánica. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.16: Igual que 5.15 con luz analizada. Escala = 150 μm .



Abreviaturas: Hd, hedenbergita; Gr, grafito; Mag, magnetita; Ccp, calcopirita; Po, pirrotina; Tr, tremolita; Srp, serpentina; Phl; flogopita; Di, dióxido; Apy, arsenopirita.

Foto 5.17: Fotografía de un testigo de sondeo donde se observa la alternancia entre el skarn diopsídico y el skarn negro. Escala = aproximadamente 1 cm.

Foto 5.18: Fotografía de un testigo de sondeo en el que se observa el bandeo en un skarn distal diopsídico-tremolítico.

Foto 5.19: Skarn piroxénico tremolítico afectado por una segunda etapa de metasomatismo a favor de una vena en la que se formó una segunda generación de piroxeno. Luz analizada. Escala = 300 μm .

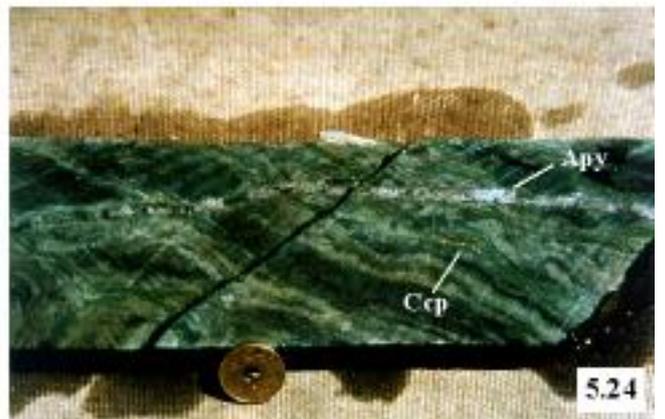
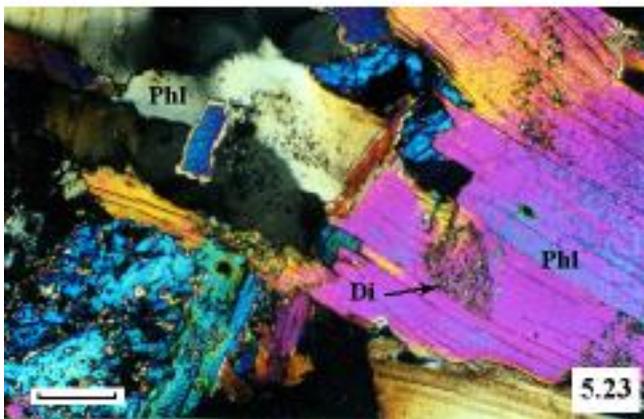
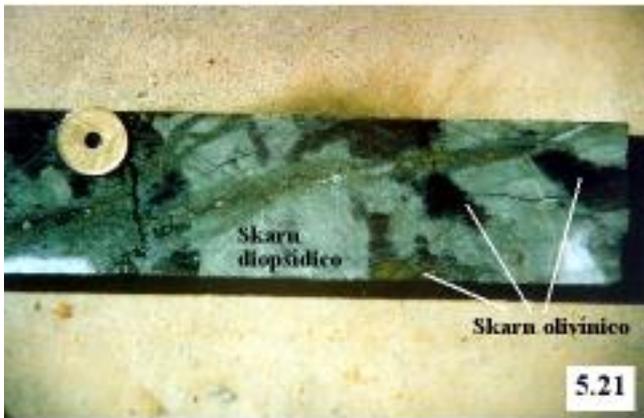
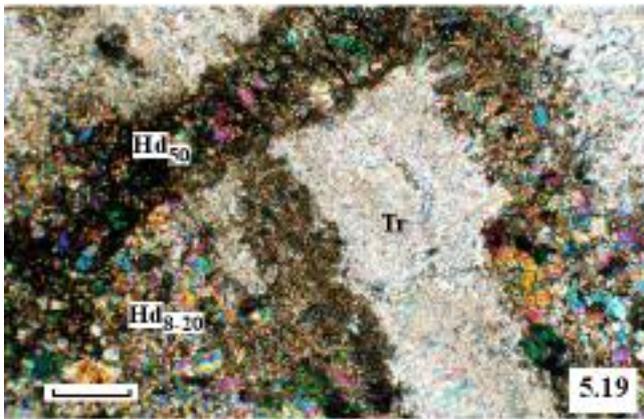
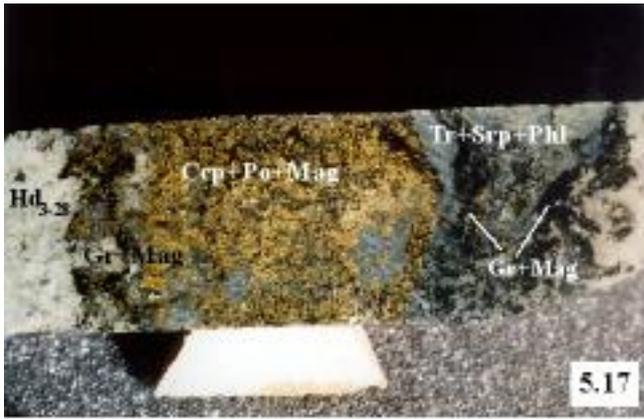
Foto 5.20: Aspecto del paso gradual de corneanas biotíticas a corneanas piroxénicas. La roca fresca (testigo inferior) es cortada por numerosas fracturas por las que circularon los fluidos y la alteraron produciendo el “lavado” de las biotitas y el reemplazamiento por piroxeno, dando un bandeo entre corneanas biotíticas-piroxénicas paralelo a la estratificación. El testigo superior tiene también una vena de alta temperatura de cuarzo con molibdenita.

Foto 5.21: Skarn piroxénico diopsídico con parches de skarn negro cortados ambos por una vena de cuarzo, calcita y sulfuros y venillas secundarias. En las salbandas se produjo un reemplazamiento por piroxeno hedenbergítico (verde más oscuro). En el testigo se observa, además, las dos formas de presentarse la mineralización de opacos: rellenando venas o diseminada en el encajante, preferentemente en el “skarn negro”.

Foto 5.22: Skarn diopsídico (verde claro blanquecino) cortado por un enjambre de venillas que producen reemplazamiento por piroxeno hedenbergítico en las salbandas, que a su vez está cortado por una vena con cuarzo, carbonato y sulfuros que produce anfibolitización (señalada con una flecha).

Foto 5.23: Aspecto en lámina delgada del reemplazamiento por flogopita del skarn diopsídico. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.24: Skarn diopsídico bandeo afectado por un reemplazamiento selectivo por piroxeno hedenbergítico (verde más oscuro) que acentúa el bandeo. El testigo está atravesado por una vena de ≈ 1 cm de ancho con cuarzo y sulfuros (arsenopirita y algo de calcopirita más tardía).



Abreviaturas: Qtz, cuarzo; Cal, calcita; Apy, arsenopirita; Cpx, piroxeno; Ccp, calcopirita; Bn, bornita; Tr, tremolita; Phl; flogopita; Po, pirrotina; Cb, cubanita; Mag, magnetita; Py, pirita; Fo, forsterita; Srp, serpentina; El, eléctrum.

Foto 5.25: Aspecto en lámina delgada de la foto 5.24 caso anterior, donde se observa que las salbandas de la vena de cuarzo están formadas por piroxeno hedenbergítico. Así mismo, hay una venilla de piroxeno que corta la principal. El piroxeno es posteriormente anfibolitizado y englobado por la arsenopirita. Una etapa posterior está formada por un relleno de fracturas por calcita y el borde entre el opaco y el cuarzo, estando el cuarzo parcialmente corroído por la calcita. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.26: Skarn diopsídico mineralizado. Las cavidades están rellenas por cuarzo y calcita y anfibolitizan parcialmente al piroxeno. Los opacos se disponen relleno las cavidades y ocupando los huecos intersticiales entre los cristales de anfíbol, en forma de agregados de cristales anhedrales, o relleno los intersticios entre los piroxenos. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.27: Igual campo que la foto 5.26, con luz analizada. Escala = 150 μm .

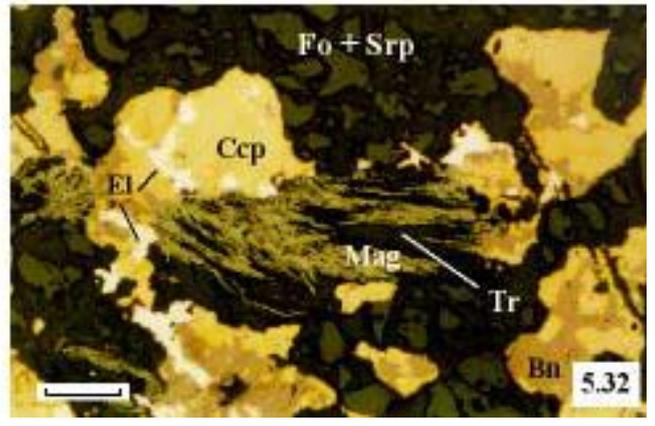
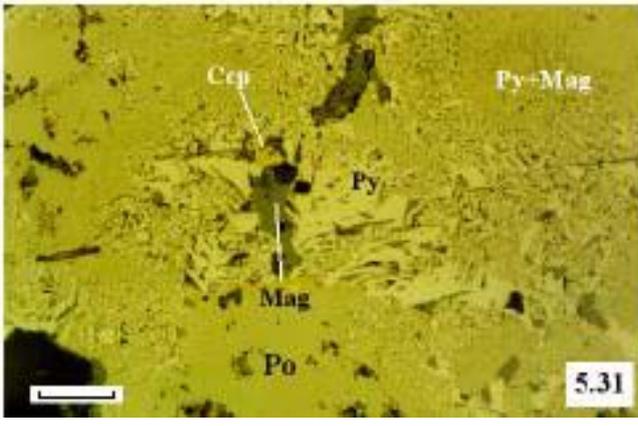
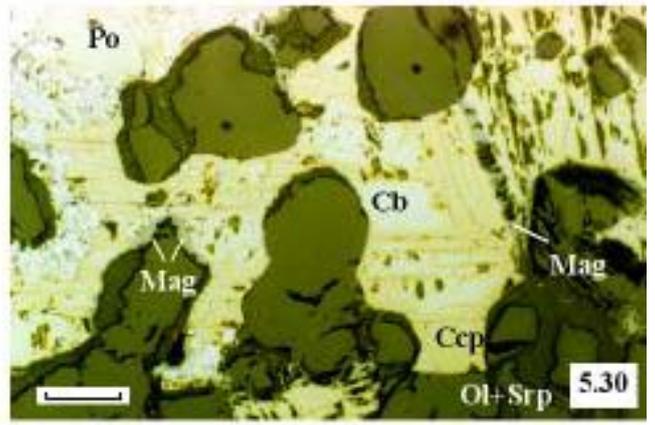
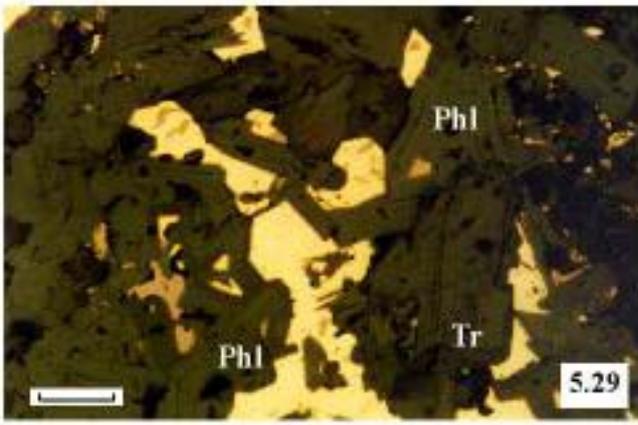
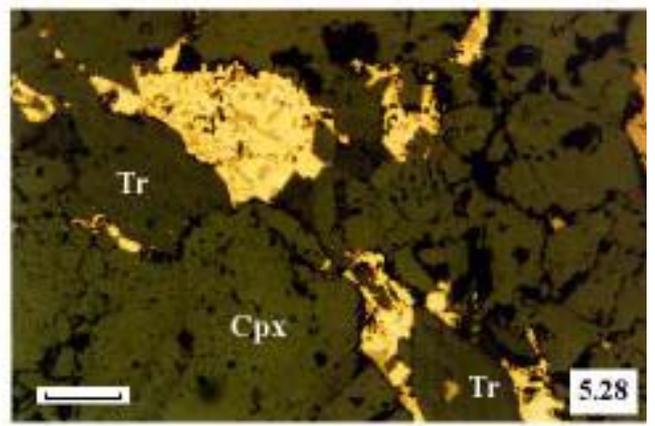
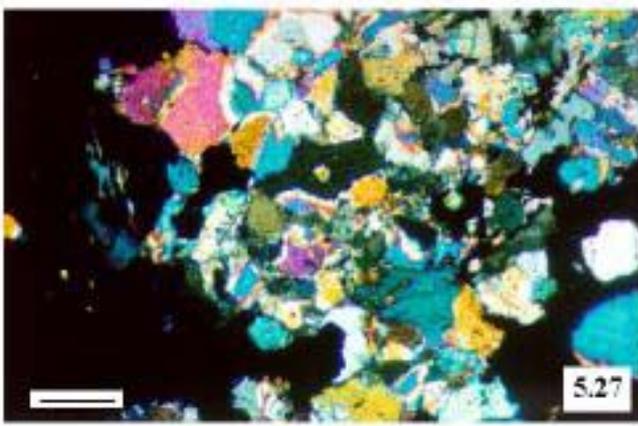
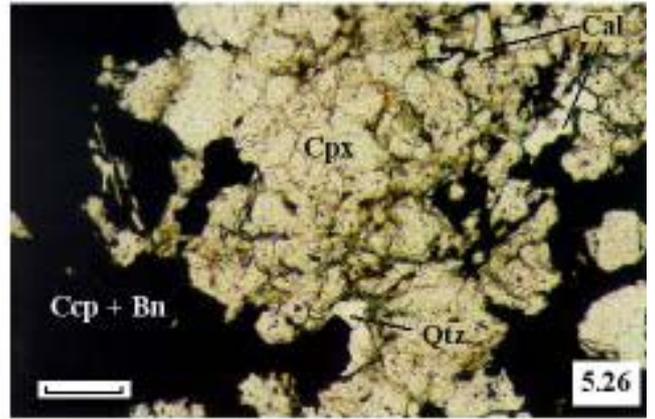
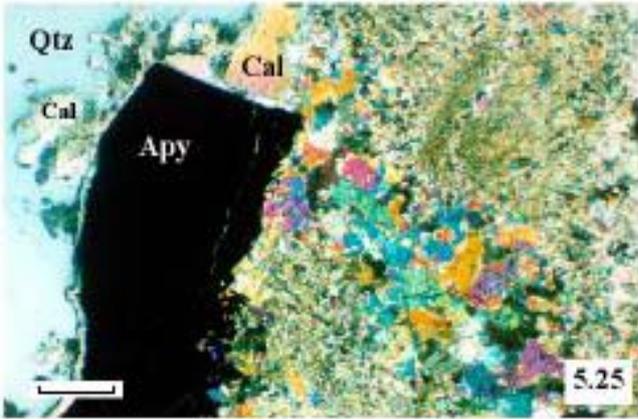
Foto 5.28: Skarn diopsídico tremolitizado y mineralizado con calcopirita y bornita con texturas mirmequíticas. En la fotografía se observan formas de cristales idiomórficos de anfíbol. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.29: Skarn diopsídico flogopitizado y tremolitizado. Los huecos intersticiales están ocupados por calcopirita y bornita. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.30: Skarn de forsterita alterado a serpentina y con una mineralización masiva constituida por la asociación pirrotina-calcopirita-magnetita. La pirrotina está parcialmente alterada a pirita+magnetita o a pirita+marcasita. La calcopirita muestra exoluciones tabulares de cubanita. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.31: Alteración de la pirrotina a pirita subeuhedral y magnetita relleno huecos intersticiales. Luz polarizada. Escala = 80 μm .

Foto 5.32: Skarn de forsterita alterado a serpentina y tremolita, con una importante mineralización metálica constituida por calcopirita, bornita, eléctrum y magnetita de aspecto fibroso crecida entre los cristales de anfíbol. Luz polarizada. Escala = 150 μm .



Abreviaturas: Ccp, calcopirita; Bn, bornita; Mag, magnetita; Wt, witichenita; Sty, stromeyerita; Mck, mckinstriyita; El, eléctrum; Fo, forsterita; Srp, serpentina; Bst, bismutinita; Cpx, piroxeno; Tr, tremolita; Ge, gersdorfita; Adr, andradita; Fapo, fluorapofilita; Da, datolita; Tlc, talco; Hd, hedenbergita; Ep, epidota; Kfs, feldespatopotásico; Ad, adularia; Cal, calcita; Hem, hematites.

Foto 5.33: Asociación de calcopirita, bornita, y magnetita y escasa witichenita, alterada por fluidos hidrotermales ricos en plata que dieron lugar a la formación de estromeyerita y mckinstriyita en torno a los cristales de bornita y calcopirita. Luz polarizada. Escala = 160 μm .

Foto 5.34: Grano de eléctrum situado en el contacto entre dos cristales de bornita. En la fotografía se aprecian cristales de forsterita alterados a serpentina. Luz polarizada. Escala = 80 μm .

Foto 5.35: Bismutinita y eléctrum relleno de las cavidades intersticiales existentes entre los minerales de la ganga. Luz polarizada. Escala = 80 μm .

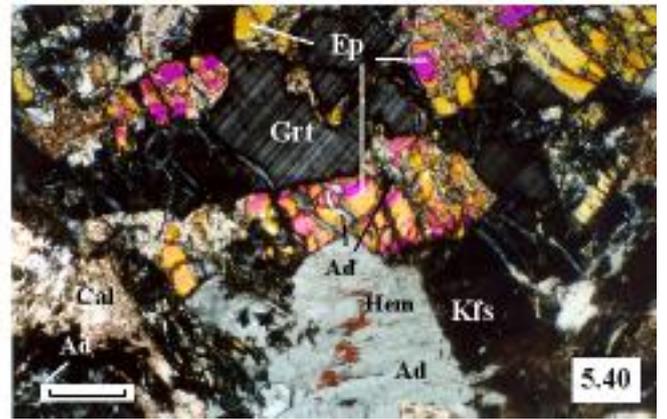
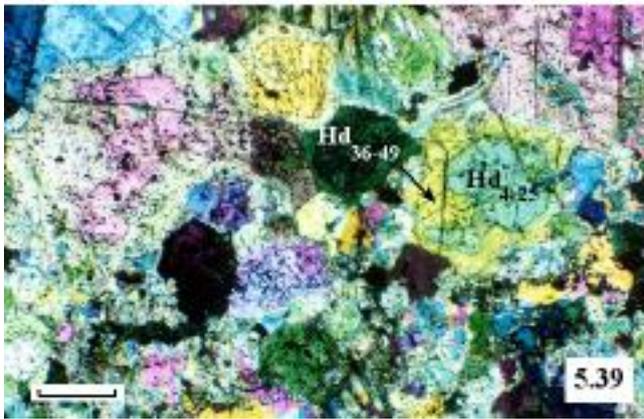
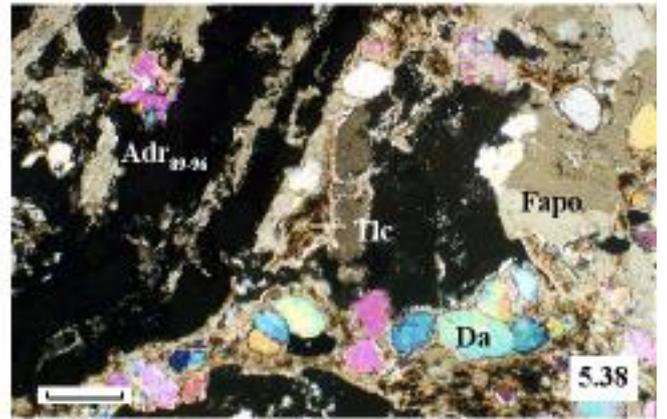
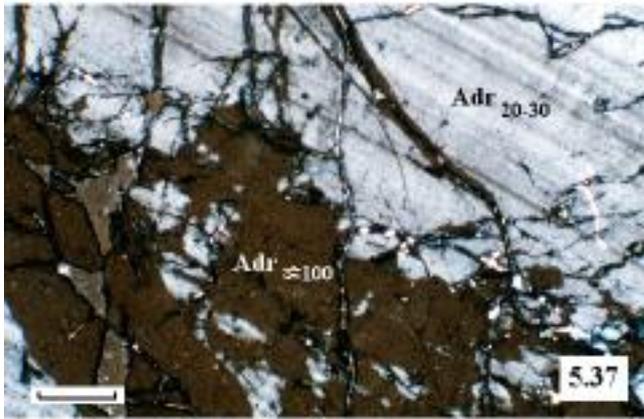
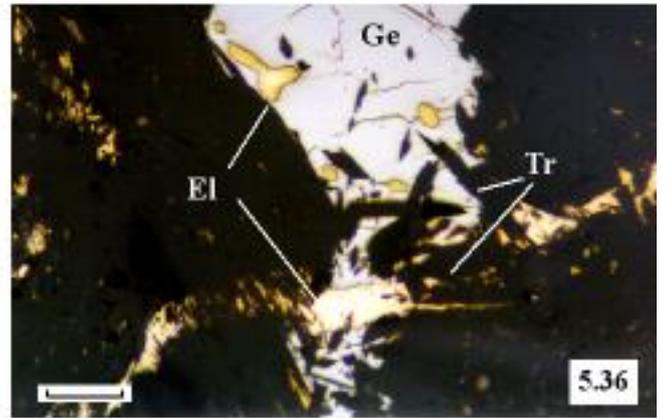
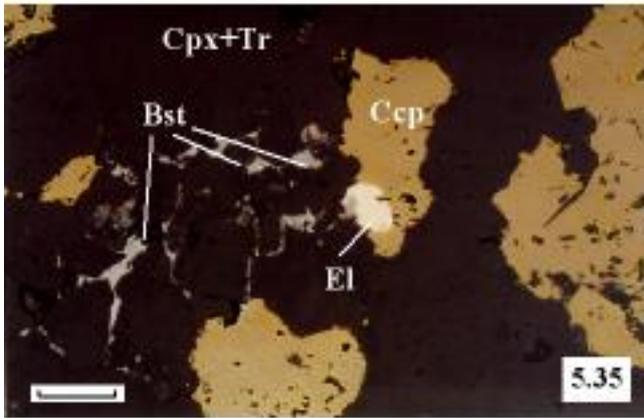
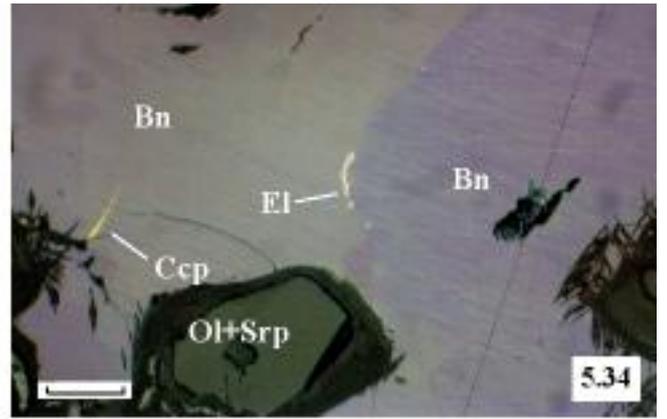
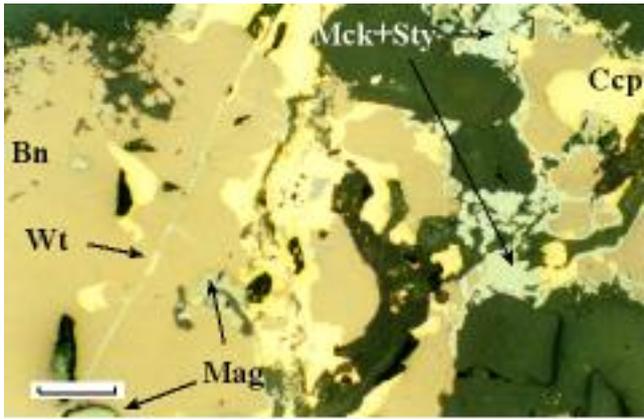
Foto 5.36: Gersdorfita con eléctrum relleno de huecos y una fractura. Ambos minerales se encuentran englobando a cristales de anfíbol tremolítico. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.37: Granate grosularítico, muy anisótropo, parcialmente reemplazado a favor de fracturas por un granate tardío e isótropo y de composición andradítica. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.38: Skarn granatífero distal del skarn cálcico de Boinás Este, constituido por cristales subeuhedrales de granate andradítico y cavidades rellenas fundamentalmente por fluorapofilita, que reemplaza parcialmente al granate, y cristales anhedrales de datolita rodeados por talco. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.39: Microfotografía de un exoskarn piroxénico formado por cristales subeuhedrales de piroxeno con un núcleo diopsídico, y una corona de crecimiento formada por un piroxeno más rico en hierro. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.40: Aspecto del retroskarn granatífero donde se observan al menos dos etapas de mineralización: una etapa constituida por epidota, feldespatopotásico y cuarzo; y otra etapa constituida por adularia, que rellena fracturas en la epidota y el feldespatopotásico y que produce la cloritización del granate. Asociada a esta etapa hay también carbonato y hematites. Luz analizada. Escala = 300 μm .



Abreviaturas: Ep, epidota; Kfs, feldespato potásico; Qtz, cuarzo; Chl, clorita; Ad, adularia; Fact, ferroactinolita; Grt, granate; Ap, apatito; Adr, andradita; Hd, hedenbergita; Bn, bornita; Ccp, calcopirita; Wo, wollastonita; Cal, calcita; Bab, babingtonita; Pl, plagioclasa; Prh, prehnita.

Foto 5.41: Agregado de cristales aciculares de epidota y un cristal de feldespato potásico de la primera etapa de retroskarn. Ambos minerales están parcialmente alterados y corroídos por los minerales de la siguiente etapa, cuarzo y clorita. Esta última aparece en forma de cristales euhedrales entre los cuales se encuentra adularia (Ad). Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.42: Cristales aciculares de ferroactinolita, incluidos en cuarzo y creciendo en una cavidad de retroskarn. Luz polarizada. Escala = 160 μm .

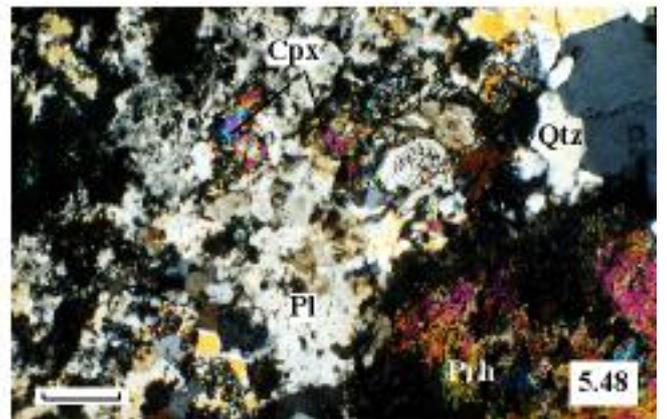
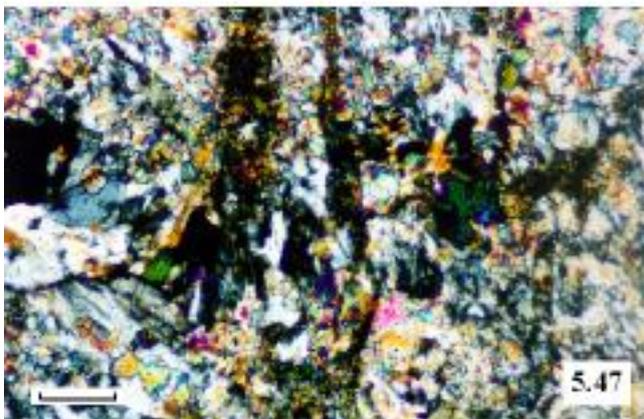
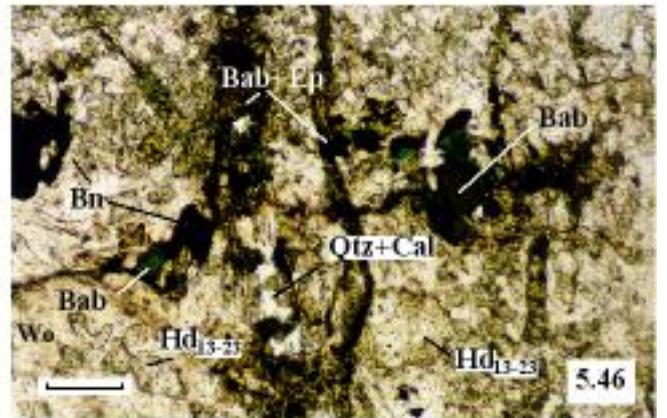
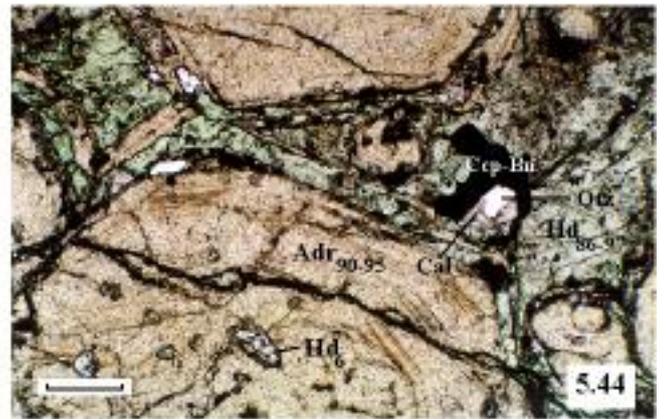
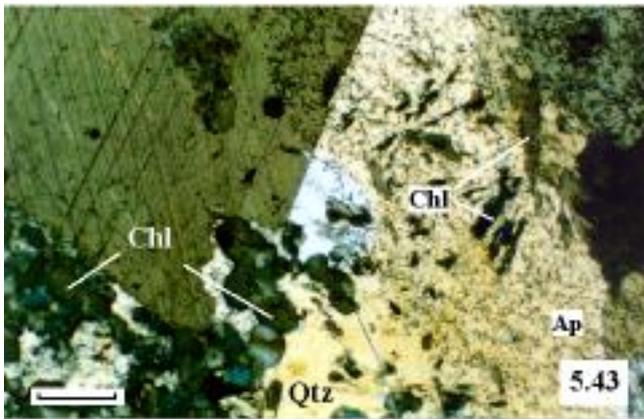
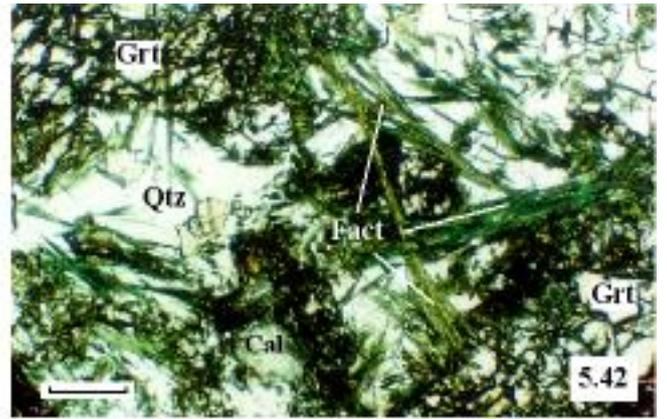
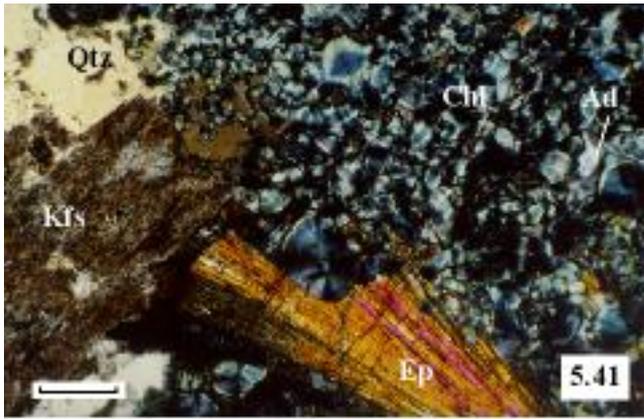
Foto 5.43: Cristal de calcita corroído por cuarzo y un agregado de cloritas euhedrales. La mitad derecha de la fotografía muestra una nube de pequeños cristales de apatito que delimitan la posición de un cristal, probablemente un feldespato, que ha sido totalmente reemplazado, quedando únicamente las inclusiones de apatito. Luz analizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.44: Granates andradíticos subeuhedrales del skarn cálcico de Boinás Oeste, con textura poiquilítica en el núcleo debido a inclusiones de piroxeno más diopsídico, y zonado de crecimiento. Los granates están parcialmente reemplazados por piroxeno hedenbergítico. En la fotografía se observa también un relleno intersticial por calcita, cuarzo y opacos. Luz polarizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.45: Fotografía de un bloque en la corta de Boinás Oeste constituido por un skarn wollastonítico-piroxénico en contacto con diques ígneos. Presenta un ligero bandeado debido a la presencia de niveles más ricos en piroxeno. También se observan una serie de venas de cuarzo relacionadas con el reemplazamiento por piroxeno hedenbergítico.

Foto 5.46: Aspecto en lámina delgada del skarn wollastonítico-piroxénico distal. En la fotografía se observan, además, unas venillas con epidotización en las salbandas, las cuales están rellenas por babingtonita, cuarzo, calcita y minerales metálicos. Luz polarizada. Escala = 160 μm . Foto 5.47: Igual campo que la foto 5.46 con luz analizada. Escala = 160 μm .

Foto 5.48: Microfotografía de un dique feldespatizado, constituido por cuarzo, plagioclasa secundaria y feldespato potásico, que presenta una alteración a prehnita sobreimpuesta y algún cristal de piroxeno, Luz analizada. Escala = 300 μm .



Abreviaturas: Prh, prehnita; Qtz, cuarzo; Ad, adularia; Ep, epidota; Wo, wollastonita; Grt, granate; Cpx, piroxeno; Bn, bornita; Cc, calcosina; Adr, andradita; Hd, hedenbergita.

Foto 5.49. Microfotografía de un dique prehnitizado, que presenta una cavidad ocupada por cuarzo euhedral y adularia. En el borde de la cavidad se observan dos cristales de epidota de pequeño tamaño.

Foto 5.50: Fotografía de un dique granítico que en su zona apical evoluciona a endoskarn granatífero. Leyenda:

- 1- dique granítico.
- 2- zona con feldespatización.
- 3- alteración a prehnita de la zona feldespatizada.
- 4- borde aplítico de reacción del dique formado por cuarzo y feldespatos de grano fino, los cuales están alterados a prehnita.
- 5- endoskarn granatífero.
- 6- exoskarn hedenbergítico.
- 7- zonas de retroskarn con cuarzo, calcita, ferroactinolita, calcopirita, bornita y eléctrum.

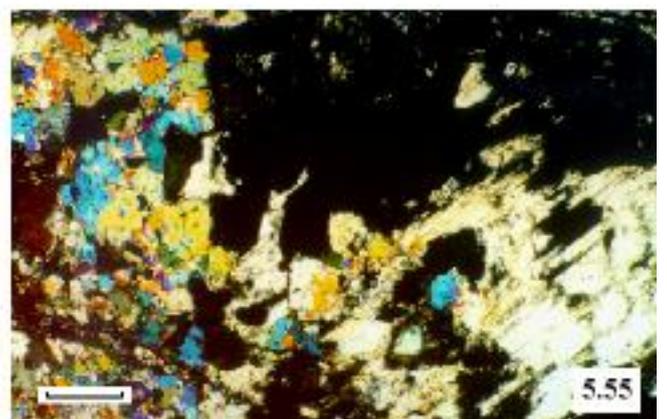
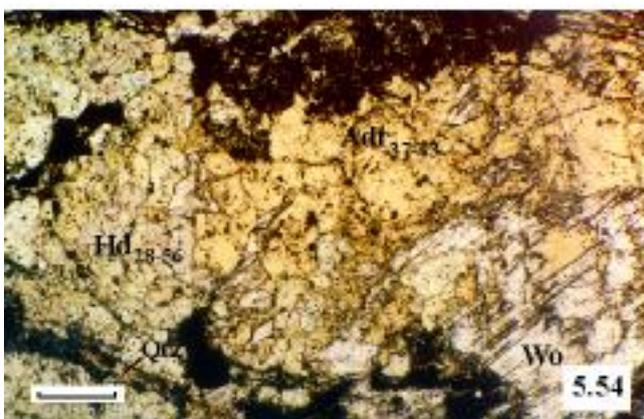
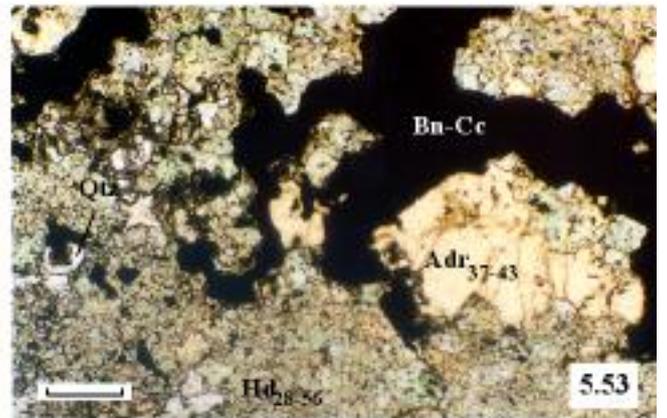
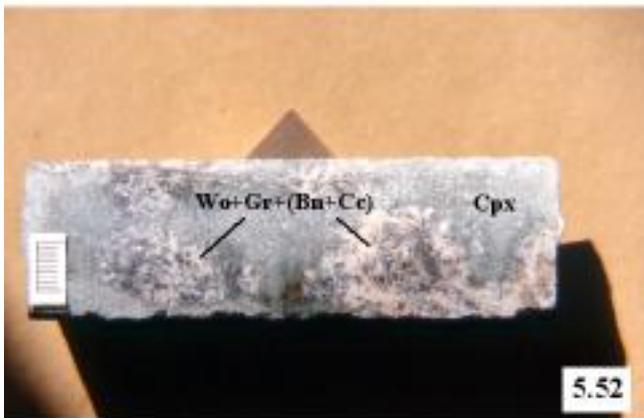
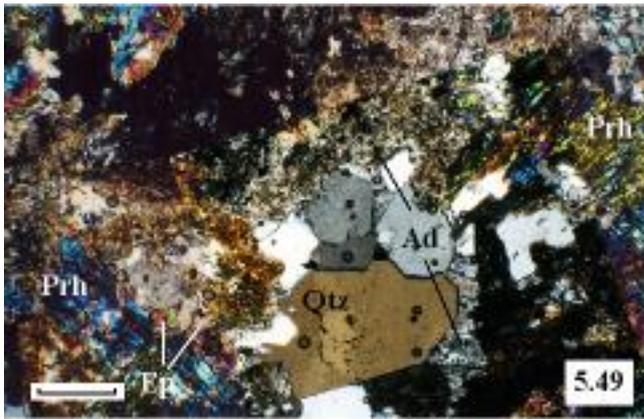
Foto 5.51: Fotografía correspondiente al dibujo de la figura 5.12, de una zona de la corta de Boinás Oeste donde se observa el contacto entre las formaciones de Oville y Láncara, que dieron lugar a corneanas biotíticas y skarn cálcico respectivamente, cortado por la roca ígnea.

Foto 5.52: Testigo de sondeo de Boinás Oeste en el que se observa la disposición en parches del intercrecimiento de wollastonita y granate, rodeados por el skarn rico en piroxeno. Los puntos más oscuros dentro de los parches con wollastonita constituyen la mineralización de metálicos, principalmente bornita y calcosina. Escala = 1 cm.

Foto 5.53: Aspecto del intercrecimiento de grano fino entre el piroxeno diopsídico rico en hierro y el granate grosularítico. Las cavidades intersticiales dejadas por ambos minerales están ocupadas por cuarzo, calcita y minerales metálicos, principalmente sulfuros de cobre. Luz polarizada. Escala = 300 μ m.

Foto 5.54: Microfotografía del skarn de piroxeno, granate y wollastonita, en la que se observa un cristal de wollastonita parcialmente reemplazado por granate. Luz polarizada. Escala = 300 μ m.

Foto 5.55: Mismo campo que la foto 5.54, con luz analizada, donde se muestra el carácter isótropo del granate.



Abreviaturas: Grt, granate; Cpx, piroxeno; Wo, wollastonita; Kfs, feldespato potásico; Pl, plagioclasa; Hd, hedenbergita, Qtz, cuarzo; Bab, babingtonita; Cal, calcita; Bn, bornita; Cc, calcosina; Ptz, petzita; El, eléctrum; Fact, ferroactinolita; Chl, clorita.

Foto 5.56: Desarrollo de skarn cálcico en corneanas biotíticas con cristales subeuhedrales de granate (Adr_{24-47}). La cavidad central está ocupada por piroxeno, wollastonita y vesuvianita.

Foto 5.57: Aspecto en muestra de mano del reemplazamiento de wollastonita por piroxeno hedenbergítico (verde oscuro) a favor de venas de cuarzo, que se ramifican y se adentran en el skarn. El piroxeno evoluciona a babingtonita (negro) con algo de epidota y relleno de cuarzo, calcita y minerales metálicos.

Foto 5.58: Microfotografía de una lámina delgada de la muestra anterior donde se observa el reemplazamiento de wollastonita por un mosaico de granos subeuhedrales de piroxeno hedenbergítico, con cuarzo intersticial. Luz polarizada. Escala = 8,8 μm .

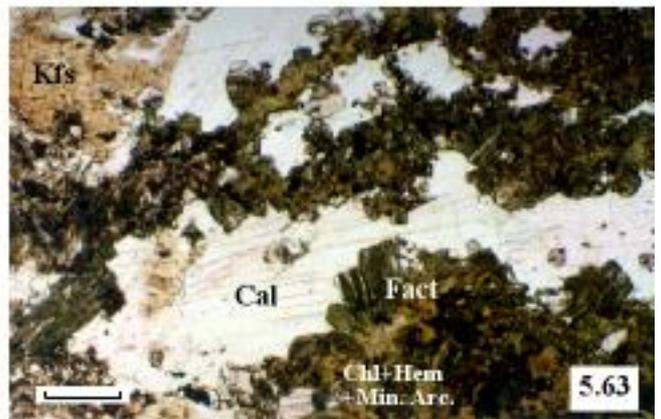
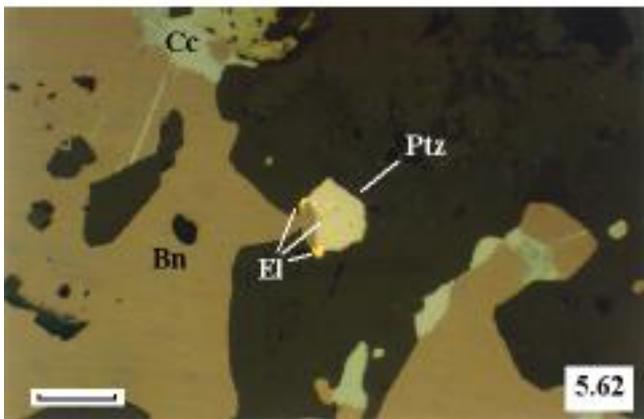
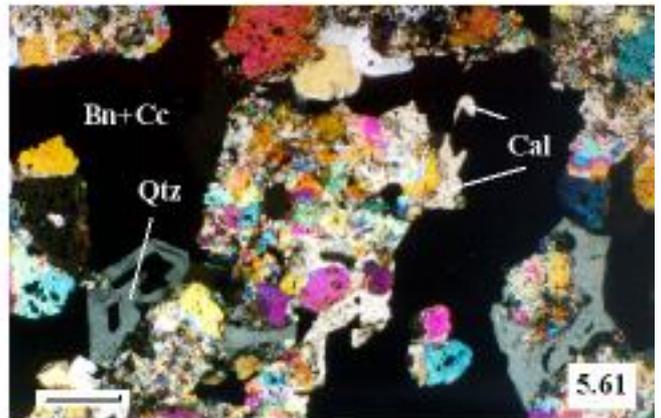
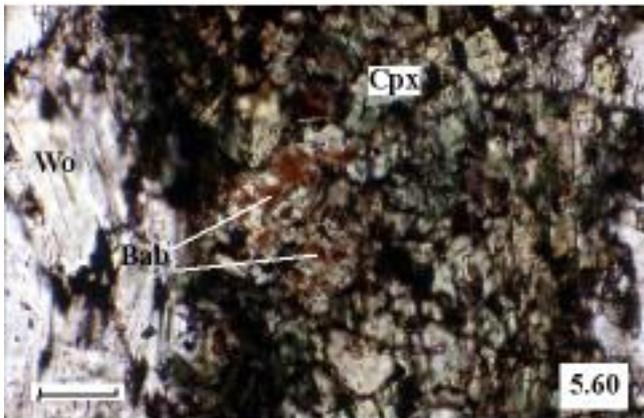
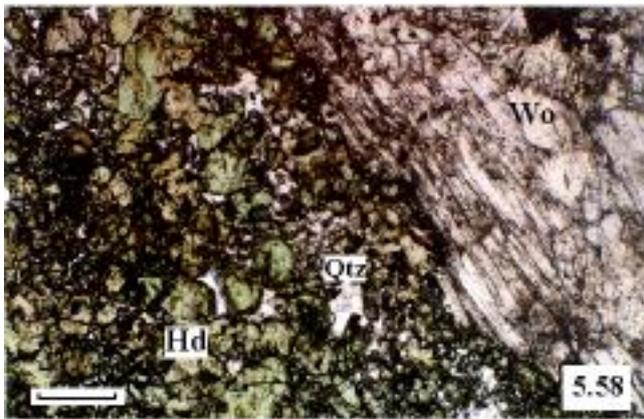
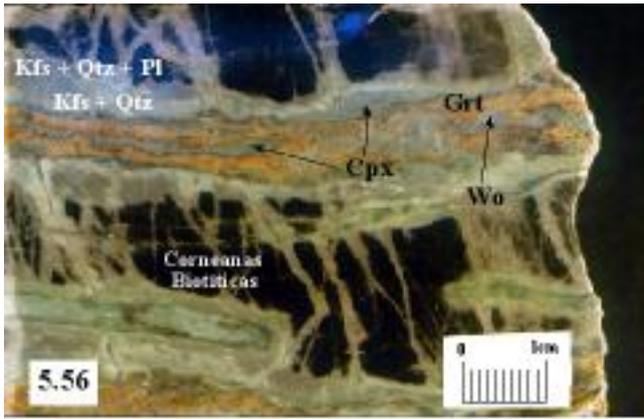
Foto 5.59: Microfotografía de cristales euhedrales de babingtonita mostrando un hábito de prismas cortos, y un pleocroísmo muy acusado de verde oscuro o verde claro a lila claro o marrón. Luz polarizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.60: Transformación del piroxeno hedenbergítico en babingtonita a favor de fracturas y planos de exfoliación del mineral. Luz polarizada. Escala = 80 μm .

Foto 5.61: Aspecto de la mineralización metálica masiva en el skarn piroxénico-granatífero de grano fino, donde se observa el relleno de cavidades intersticiales por cuarzo, que lleva asociada una ligera anfíbolitización del piroxeno y mineralización de sulfuros de cobre. Los sulfuros se adaptan a la forma de los cristales de cuarzo y están parcialmente intercrecidos con él. Posteriormente precipitó calcita que corroe a los minerales previos. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.62: Microfotografía con luz reflejada de la lámina de la fotografía 5.61, donde se observa que la mineralización está constituida principalmente por bornita, parcialmente alterada a calcosina. Como accesorios hay Petzita (AuAgTe), que en la fotografía muestra una microfractura rellena por eléctrum, el cual se dispone también en pequeños granos en los bordes de la mineralización. Luz polarizada. Escala = 60 μm .

Foto 5.63: Alteración a anfíbol ferroactinolítico del piroxeno hedenbergítico en una cavidad ocupada por cuarzo, calcita y feldespato potásico. El anfíbol está parcialmente cloritizado, hematizado y argillizado. El cristal de feldespato potásico presenta también una ligera argillización y hematización. Luz polarizada. Escala = 300 μm .



Abreviaturas: Qtz, cuarzo; Cal, calcita; Po, pirrotina; Ccp, calcopirita; Apy, arsenopirita; Dol, dolomita, Sp, esfalerita; Py, pirita; Fe-Pb-Sb-S, sulfoantimoniuros; Gn, galena; Src, sericita; Bo, bournonita.

Foto 5.64: Misma foto que 5.63, con luz analizada.

Foto 5.65: Piroxeno hedenbergítico anfibolitizado y reemplazado por cuarzo y calcita, con mineralización de metálicos asociada. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.66: Microfotografía con luz reflejada de la lámina de la foto 5.65, en la que se observa la mineralización de metálicos constituida por agregados de cristales anhedrales de pirrotina y calcopirita, y cristales euhedrales de arsenopirita. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.67: Aspecto del relleno de una cavidad del retroskarn cálcico por una mineralización tardía de cuarzo, dolomita rosa y calcita con manganeso, junto con esfalerita, pirita, arsenopirita y sulfoantimoniuros de Pb y Fe, que carbonatiza y sericitiza el encajante.

Foto 5.68: Deformación en una vena del skarn piroxénico retrogradado, que produjo la fracturación de los cristales de cuarzo y de los sulfuros, los cuales aparecen englobados y cementados por cuarzo, carbonato y minerales metálicos, principalmente sulfoantimoniuros. Luz polarizada. Escala = 150 μm .

Foto 5.69: Reactivación de una vena con cuarzo, calcita y minerales metálicos que corta a un skarn piroxénico a favor de una de las salbandas. En la zona de reapertura se puede observar una primera etapa de relleno por dolomita, y una última etapa constituida por calcita, cuarzo y metálicos. El encajante está dolomitizado. Luz polarizada. Escala = 500 μm .

Foto 5.70: Microfotografía de una lámina delgada obtenida a partir del testigo de la fotografía 5.67, correspondiente a la parte central de la vena, en la que se observa un cristal de esfalerita corroído por calcita y cuarzo de la mineralización tardía. Luz analizada. Escala = 300 μm .

Foto 5.71: Microfotografía con luz reflejada de la lámina anterior, en la que se observan varios cristales subeuhedrales de esfalerita con inclusiones de calcopirita, asociados a dos cristales de arsenopirita de pequeño tamaño. Los sulfoantimoniuros y la galena normalmente se presentan en forma de cristales aciculares, aunque la bournonita forma a menudo cristales de mayor tamaño y anhedrales. Luz polarizada. Escala = 160 μm .

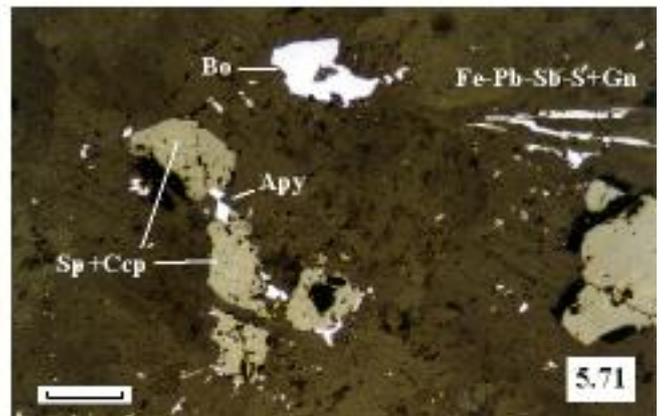
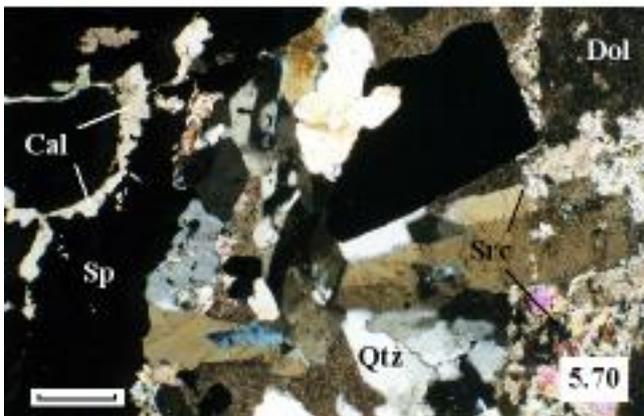
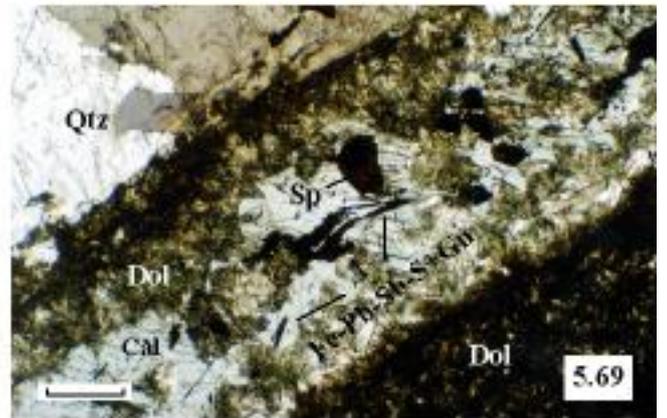
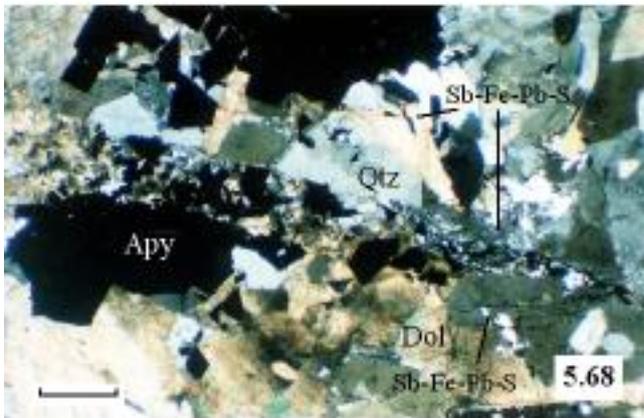
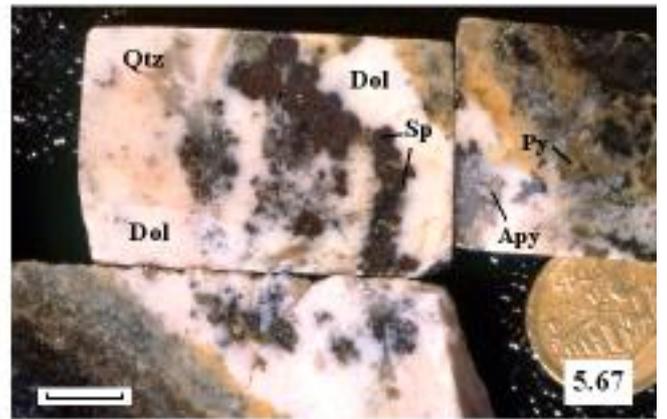
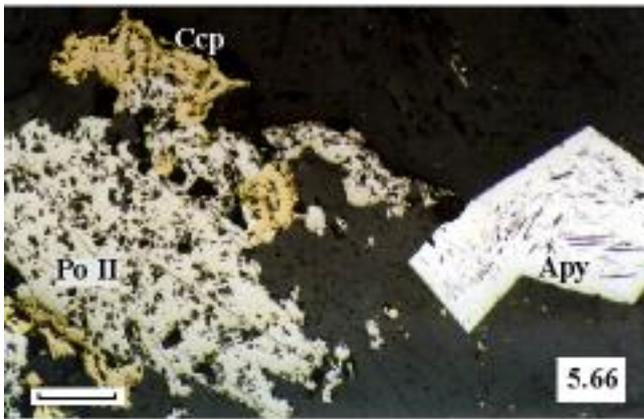
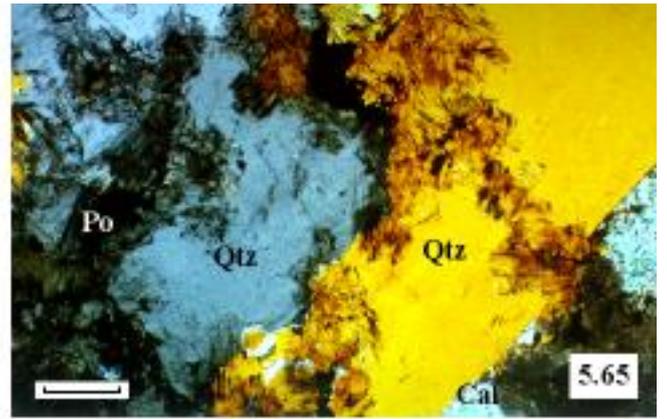
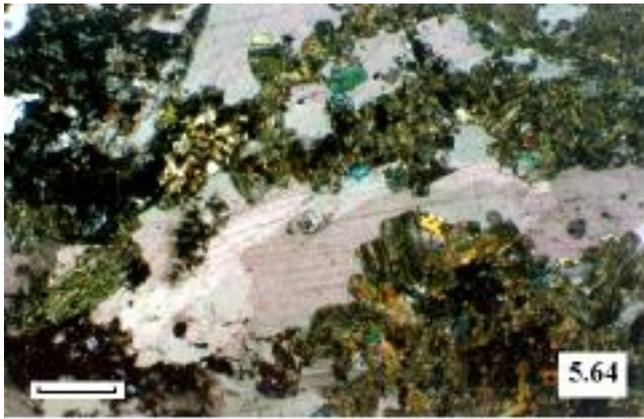


Foto 5.72: Aspecto de una zona de cizalla en skarn piroxénico de Boinás Este, a favor de la cual se produjo una silicificación acompañada de pirita de grano fino. En la fotografía se observa además una vena transtensiva.

Foto 5.73: Fotografía de otra vena que corta a un skarn wollastonítico-piroxénico y que produce silicificación y formación de pirita de grano fino, que fue posteriormente alterada a hematites.

Foto 5.74: Aspecto de un nivel de jaspes y rocas jaseroideas en la corta de Boinás Este. Dentro de este nivel de jaspes se observan relictos de skarn que no están silicificados.

Foto 5.75: Fotografía de un jaspe que muestra la heterogeneidad de estas rocas. En la fotografía se observa que la roca es un jaspe hematítico, de color rojo oscuro, parcialmente limonitizado. También se observan zonas más blancas constituidas por cuarzo más tardío.

Foto 5.76: Dique subvolcánico en la corta de Boinás Oeste que produjo una intensa alteración en las salbandas. El skarn piroxénico (verde oscuro a la izquierda de la fotografía) está silicificado, oxidado y argillizado, aunque tanto la argillización como la oxidación pueden deberse en gran parte a la alteración supergénica.



Capítulo 6

GEOQUÍMICA DEL YACIMIENTO DE “EL VALLE-BOINÁS”

6.1. Introducción.

6.2. Clasificación geoquímica del skarn de El Valle-Boinás.

6.2.1. Clasificación en función de la geoquímica del intrusivo.

6.2.2. Clasificación en función de la geoquímica de elementos metálicos en sondeos.

6.3. Distribución de los elementos metálicos en el skarn.

6.3.1. El skarn cálcico de Boinás Oeste.

6.3.2. El skarn magnésico de Boinás Este.

6.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos a partir de algunos de los datos geoquímicos de las distintas litologías presentes en el yacimiento. En primer lugar, y a partir de los análisis geoquímicos de las muestras de las diferentes facies del intrusivo de Boinás, ya mencionados en el capítulo 4 de este trabajo, se estudiará la relación existente entre la composición de elementos mayores y traza del intrusivo con el tipo de skarn desarrollado, basándose en la amplia bibliografía existente. Con ello se pretende aportar nuevos datos a propósito del intrusivo de Boinás, así como establecer la influencia de la geoquímica del stock granítico en las características intrínsecas del yacimiento.

Se han utilizado también los datos de la geoquímica de elementos metálicos llevada a cabo por la empresa RNGM durante los trabajos de exploración y explotación en el yacimiento de El Valle-Boinás. Como el volumen de análisis químicos existente es muy amplio, se seleccionaron únicamente los datos obtenidos en aquellos sondeos que se consideraron más representativos, parte de los cuales fueron utilizados en la descripción petrográfica y mineralógica desarrollada en el capítulo anterior. Estos datos han permitido, por un lado, profundizar en la clasificación del yacimiento dentro de las categorías establecidas de skarns, en función de las concentraciones de determinados elementos metálicos y, por otro lado, estudiar la distribución de una serie de elementos metálicos dentro del yacimiento y determinar así cualquier posible zonación en dichos elementos, utilizando siempre como referencia las paragénesis observadas por microscopía óptica. Esto, junto con el estudio de las posibles relaciones existentes entre estos elementos metálicos utilizando matrices de correlación, podría ser de utilidad para comprender la secuencia y los diferentes procesos de deposición que dieron lugar a las mineralizaciones.

6.2. CLASIFICACIÓN GEOQUÍMICA DEL SKARN DE EL VALLE-BOINÁS.

6.2.1. Clasificación en función de la geoquímica del intrusivo.

El tipo de skarn desarrollado se relaciona directamente con la composición química del intrusivo al que está genéticamente asociado (Meinert, 1995). Este tema ha sido tratado por numerosos autores (Shimazaki, 1980; Kwak y White, 1982; Meinert, 1983; Newberry, 1987; Ray y Webster, 1995, entre otros), quienes describieron las correlaciones existentes entre la composición de las rocas ígneas y el tipo de skarn que generaron. La mayoría de estos estudios utilizan únicamente los elementos mayores para las correlaciones, o tratan un tipo de skarn determinado o un distrito minero específico. Meinert (1995), mediante una recopilación de los datos ya publicados, examina dichas correlaciones relacionando la composición en elementos mayores y trazas de diferentes intrusivos con los tipos de skarn que generan (Fe, Au, Cu, Zn-Pb, W, Mo y Sn). Este autor propone una serie de diagramas de correlación en los que ha representado la composición media de los intrusivos asociados a cada tipo de skarn obtenida a partir de datos bibliográficos, algunos de los cuales se corresponden con los diagramas clásicos de clasificación de las rocas ígneas, y una parte de los mismos se ha incluido en este apartado.

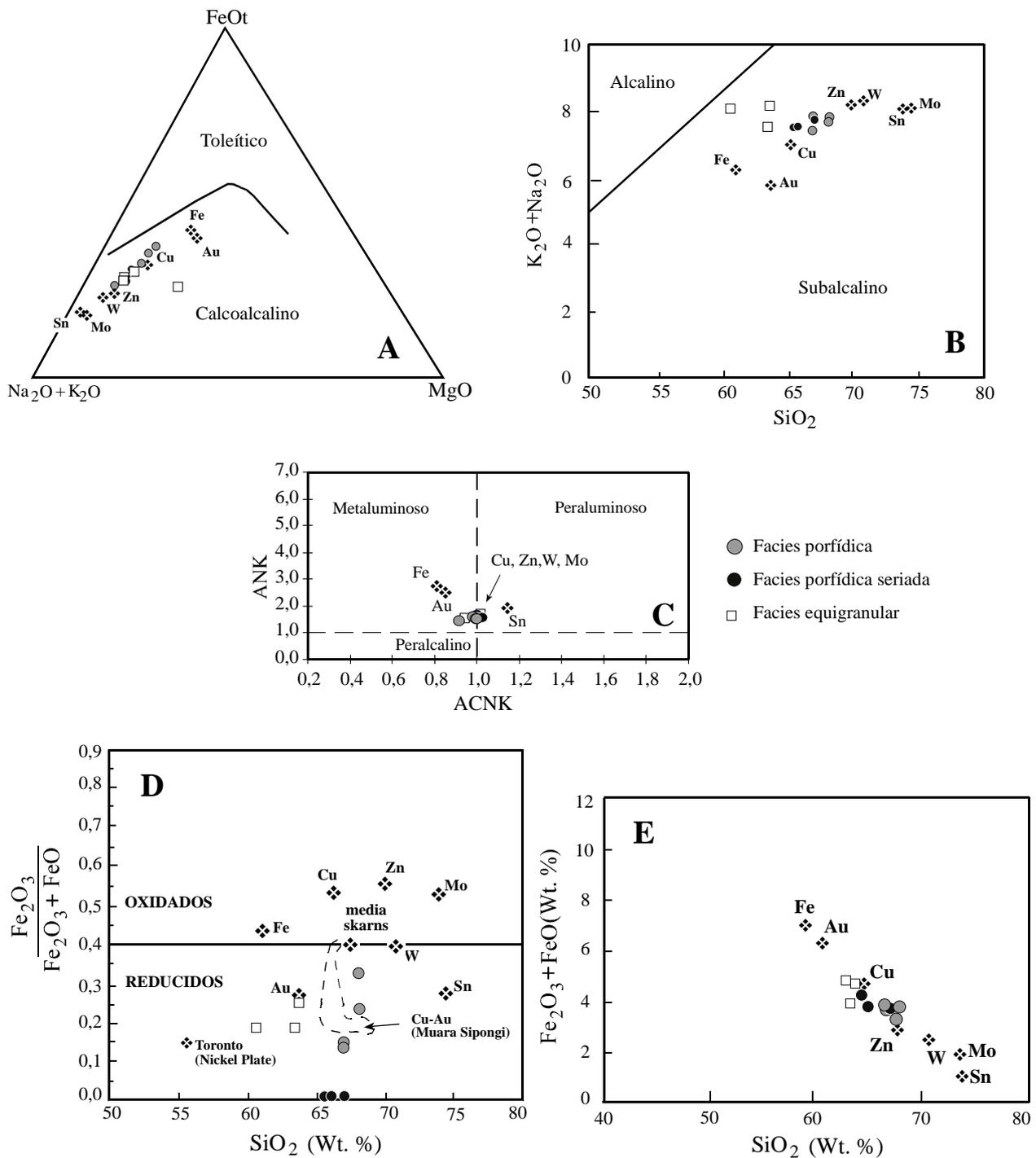


Fig. 6.1. Diagramas que comparan los contenidos en los principales elementos mayores de rocas plutónicas relacionadas con los diferentes tipos de skarns (Fe, Cu, Pb-Zn, Au, Mo, W y Sn). El símbolo ❖ representa los valores medios de dichos intrusivos (Meinert, 1995). A) Diagrama triangular A-F-M. B) Diagrama álcalis frente a la sílice. C) Diagrama ACNK-ANK. D) Diagrama que relaciona el grado de oxidación de los intrusivos con el tipo de skarn, en el que se han representado, además, los valores correspondientes al stock de Toronto en el distrito de Hedley y de los intrusivos asociados al skarn de Cu-Au de Muara Sipongi. E) Diagrama hierro total frente a sílice.

Teniendo en cuenta la composición en elementos mayores, la mayoría de los intrusivos relacionados con depósitos de skarn son rocas calcoalcalinas subalcalinas (Figs. 6.1.a y b). Aunque existen casos de rocas toleíticas y alcalinas, estos no son muy abundantes y no están restringidos a ninguna tipología de skarn. Desde el punto de vista de saturación en Al, la mayor parte de los plutones relacionados con skarns se proyectan dentro del campo metaluminoso, muy próximos al campo peraluminoso (Fig. 6.1.c) situándose los skarns de Sn en el campo peraluminoso (Kwak y White, 1982). Por el contrario, las rocas menos saturadas en Al están asociadas a skarns cálcicos de Fe en ambientes de arco-isla oceánico, los cuales tienen una interacción con el material metasedimentario continental pequeña (Meinert, 1983). En estos diagramas se han proyectado los valores de las muestras analizadas de las tres facies del intrusivo de Boinás. Estos valores quedan siempre representados en el entorno de los valores medios de los intrusivos asociados a skarns de Cu y Pb-Zn (Figs. 6.1.a, b y c).

De los elementos mayores, únicamente el hierro se presenta en dos diferentes estados de oxidación, Fe^{+2} y Fe^{+3} . La proporción de hierro férrico frente a hierro ferroso ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$) en una roca ígnea da información sobre el estado de oxidación de un magma, de forma que mayores contenidos en Fe^{+2} indican magmas de carácter más reductor. Aunque la composición de determinados minerales y los valores de partición entre fases minerales son un mecanismo más fiable que los análisis químicos de roca total (Frost, 1991) para determinar el estado de oxidación de un magma, existen diferencias composicionales significativas en la proporción hierro ferroso/hierro férrico entre los plutones asociados a los diferentes tipos de skarn (Meinert, 1995). Por ejemplo, como se observa en la figura 6.1.d, las rocas asociadas a skarns de Au son particularmente reducidas, un rasgo que está estrechamente relacionado con el potencial contenido en Au de los fluidos hidrotermales (Leiveille et al., 1988).

En el diagrama de la figura 6.1.d se han incluido también los datos correspondientes a las rocas ígneas asociadas a yacimientos de tipo skarn que presentaban los valores más reductores de entre todos los casos conocidos de la bibliografía. Estos datos fueron tomados del stock de Toronto (Meinert, 1997), el cual está relacionado con el skarn de oro de Nickel Plate, dentro del distrito minero de Hedley (British Columbia), y de las cuarzodioritas y granodioritas relacionadas con el skarn de cobre y oro de Muara Sipongi, en Indonesia (Beddoe-Stephens et al., 1987).

Todas las muestras analizadas del intrusivo de Boinás quedan proyectadas dentro del campo de los intrusivos de tipo reducido. Los valores obtenidos para las facies porfídica y equigranular quedan proyectados en el entorno del valor medio de los intrusivos asociados a skarns de Au, y con valores de la relación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ similares a los obtenidos en los intrusivos asociados al skarn de Cu-Au de Muara Sipongi (Beddoe-Stephens et al., 1987). Únicamente las muestras correspondientes a la facies porfídica seriada, como ya fue mencionado, dan valores de esta relación muy próximos a 0, por debajo de los del stock de Toronto. Así mismo, al representar el contenido total de hierro frente a la sílice de las diferentes muestras del intrusivo de Boinás, éstas quedan proyectadas en el entorno de los valores medios de los intrusivos asociados a skarns de Cu y Pb-Zn, como ocurría en los casos anteriores (Figs. 6.1.a, b y c).

6.2.2. Clasificación en función de la geoquímica de elementos metálicos en sondeos.

Son numerosos los estudios realizados para distinguir entre los diferentes tipos de skarn (Au, Cu, Fe, Pb-Zn, W, Sn y Mo) a partir de las relaciones existentes entre los contenidos en determinados elementos metálicos (Ettlinger y Ray, 1989; Theodore et al., 1991; Ray y Webster, 1995). En la figura 6.2 se muestran algunos de los diagramas utilizados por estos autores en la discriminación de skarns. En la mayoría de los casos, solamente se utilizan para la discriminación de los skarns de Au frente al resto de los tipos. Únicamente el diagrama que enfrenta las relaciones Cu/Au y Zn/Au (Fig. 6.2 A) es utilizado para separar algunos de los diferentes tipos de skarns.

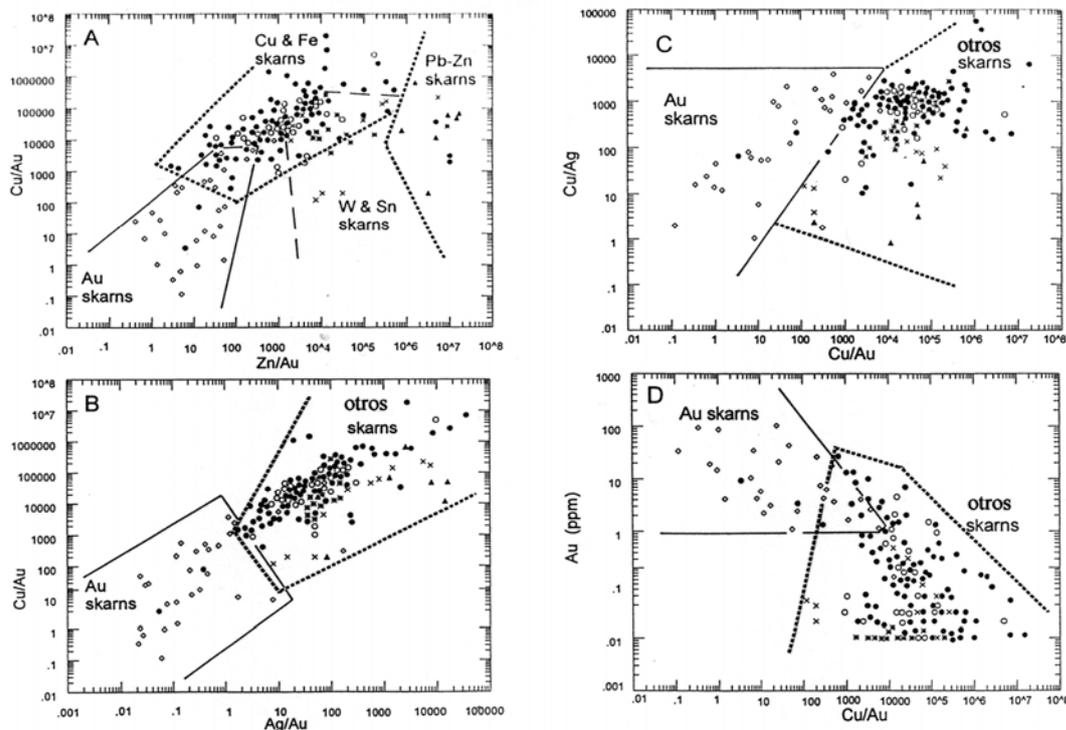


Fig. 6.2. Diagramas de relaciones entre elementos metálicos en skarns de Au, Fe, Cu, W, Sn y Pb-Zn. Rombos blancos: Au; círculos negros: Cu; círculos blancos: Fe; asteriscos: W; X: Sn; triángulos: Pb-Zn. A) Cu/Au frente a Zn/Au; B) Cu/Au frente a Ag/Au; C) Cu/Ag frente a Cu/Au; D) Au (ppm) frente a Cu/Au. Tomado de Ray y Webster, 1995.

Los datos obtenidos por RNGM a partir de muestras tomadas sistemáticamente de los testigos de sondeos del skarn magnésico de Boinás Este se han representado en este mismo tipo de diagramas (Fig. 6.3). Casi todos los valores quedan representados dentro de los campos correspondientes a los skarns de Cu y Fe (Fig. 6.3.a). Sin embargo, estos valores se proyectan muy próximos al campo correspondiente a los skarns de Au, sobre la línea de separación o incluso dentro del campo de los skarns de Au, como se observa en el diagrama que enfrenta Cu/Au y Zn/Au y en el diagrama que enfrenta Au (ppm) y Cu/Au (Figs. 6.3.a y d, respectivamente).

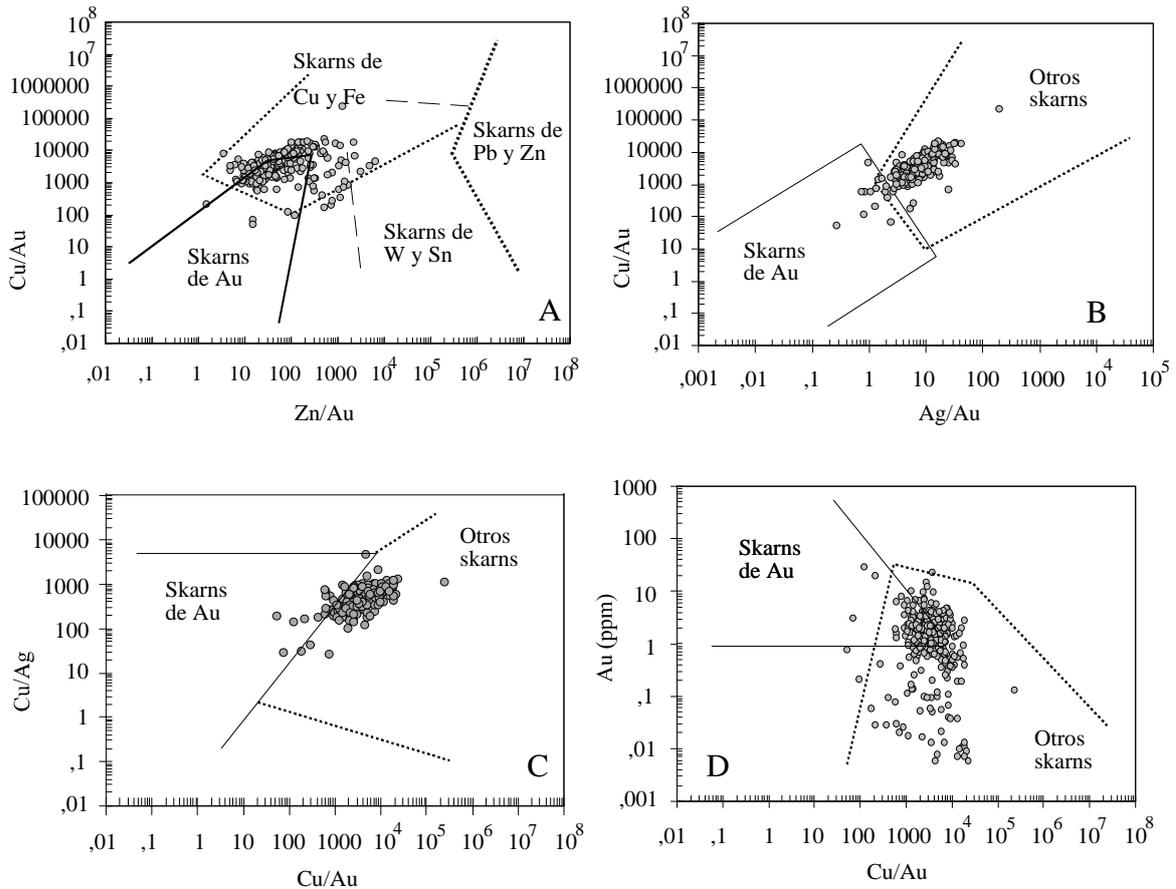


Fig. 6.3. Proyección de los valores de algunos de los elementos químicos analizados en el skarn magnésico de Boinás Este.

Si comparamos la distribución de puntos obtenida en la representación de las muestras del skarn magnésico de Boinás Este con otros datos bibliográficos correspondientes a skarns de cobre (Ray y Webster, 1995) se observa que esta distribución es muy similar en los diagramas que enfrentan Cu/Au y Ag/Au y Cu/Ag y Cu/Au (Figs. 6.3.b y c). Esto podría deberse a que los skarns de cobre muestran una característica correlación positiva entre Cu y Ag, la cual queda reflejada en el diagrama de la figura 6.3 b. Sin embargo, los valores de skarn de Cu utilizados por dichos autores muestran una dispersión mucho mayor en los diagramas que enfrentan Cu/Au con Zn/Au (Fig. 6.2.a) y Au (ppm) con Cu/Au (Fig. 6.2.d), y con una mayor densidad de puntos hacia zonas más alejadas del campo de los skarns de Au. En los valores correspondientes al skarn magnésico de Boinás Este, se observa una distribución diferente: los valores tienen una dispersión menor y gran parte de ellos quedan proyectados en el campo de los skarns de Au, lo que sugiere que el contenido de Au en estas muestras es mayor que el esperado para un skarn de Cu.

Si representamos los contenidos en dichos elementos metálicos de las muestras tomadas en el skarn cálcico de Boinás Oeste (Fig. 6.4), se obtiene una distribución similar. Debido a que en muchos de los sondeos no se analizó el Zn, los valores representados en el diagrama Cu/Au frente a Zn/Au (Fig. 6.4 A) son menos que los representados en los otros diagramas, por ese motivo queda una nube de puntos más dispersa. En el diagrama que

enfrenta Cu/Au con Ag/Au también se observa una correlación positiva entre Cu y Ag, y, al igual que en los otros diagramas de la figura 6.4, la nube de puntos queda parcialmente proyectada dentro del campo de los skarns de Au.

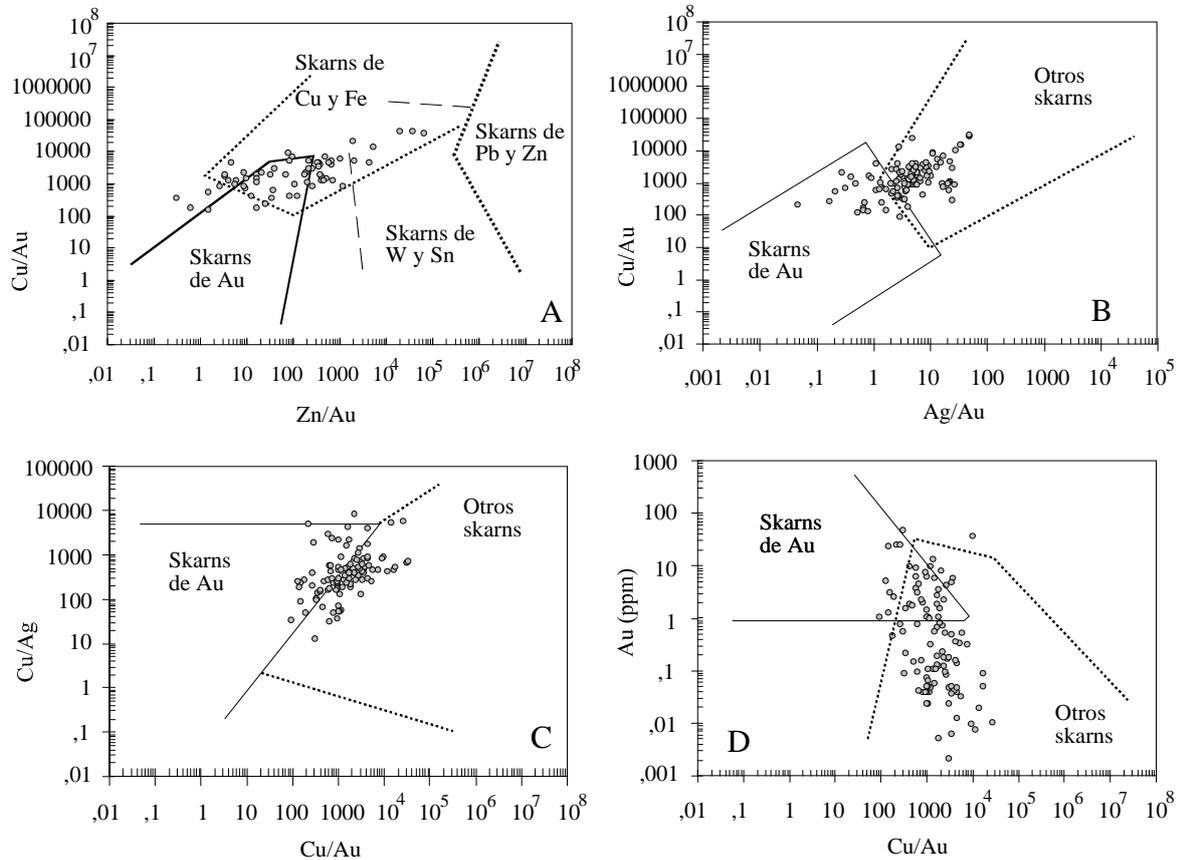


Fig. 6.4. Proyección de los valores de algunos de los elementos químicos analizados en el skarn cálcico de Boinás Oeste.

6.3. DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS METÁLICOS EN EL SKARN.

Los datos geoquímicos de elementos metálicos se obtuvieron a partir del análisis de muestras tomadas de forma sistemática de los testigos de sondeos, normalmente en intervalos de metro y medio a dos metros. Este muestreo se llevo a cabo principalmente en las litologías relacionadas con las diferentes etapas de la mineralización de tipo skarn, así como en los jaspes, brechas jasperoideas y zonas con alteraciones sobreimpuestas. Únicamente se dejaron sin muestrear aquellas zonas constituidas por la roca granítica fresca.

En todas las muestras se analizaron Cu, Au y Ag, y en la mayor parte se midieron también los contenidos en As y Bi. En algunos sondeos esta lista fue ampliada con otros elementos, Pb, Zn, Sb, Mo, Hg, Te y Tl. De todos estos elementos, Cu, Au y Zn, siempre mostraron concentraciones por encima de sus respectivos valores límite de detección, mientras que el resto presentó en determinadas zonas concentraciones por debajo de dicho

límite. El valor límite de detección varía con el elemento:

elemento	Bi	Ag	As	Te	Sb	Pb	Mo	Tl	Hg
límite (ppm)	1	0,1	2	2	1	1	1	1	0,01

Los datos geoquímicos se trataron en una hoja de cálculo mediante la utilización de diagramas de correlación entre los elementos, con el fin de establecer las posibles relaciones existentes. Las concentraciones de todos los elementos analizados se han expresado en ppm. Debido a que la diferencia existente entre los valores de las concentraciones de los elementos mayores, como es el caso de Cu y As, y del resto de elementos es muy amplia, en los diagramas se han utilizado escalas logarítmicas para que la representación fuera lo más clara posible.

6.3.1. El skarn cálcico de Boinás Oeste.

En la figura 6.5 se presentan algunos de los diagramas de correlación entre elementos metálicos obtenidos a partir de la geoquímica en muestras del skarn cálcico de Boinás Oeste. En estos diagramas se observa una correlación positiva entre Ag y Au, Cu y Au, Cu y Ag, y entre Cu y la suma de Ag y Au. Los índices de correlación cuadrática correspondientes se presentan en la tabla 6.1. Según estos índices la correlación entre Cu y Ag es mucho mejor que la existente entre Cu y Au. Esto mismo se ve reflejado en la figura 6.5, donde el diagrama que enfrenta las concentraciones de Cu y Au de las muestras analizadas presenta una mayor dispersión de valores que el diagrama que enfrenta las concentraciones de Ag y Cu, donde la nube de puntos es más compacta. En el diagrama de correlación entre las concentraciones de Au y Ag también se observa una mayor dispersión.

	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au
Cu	1					
Au	0,27	1				
Ag	0,93	0,31	1			
Bi	0,86	0,86	0,89	1		
Te	0,67	0,87	0,86	0,55	1	
Ag+Au	0,91				0,87	1

Tabla 6.1. Coeficientes de correlación entre algunos elementos metálicos en muestras del skarn cálcico de Boinás Oeste.

La correlación entre Bi y Te con Cu, Ag, y Au es muy alta, según los índices calculados (Tabla 6.1). Sin embargo, tal y como se aprecia en la figura 6.5, el tamaño de las poblaciones de muestras utilizadas en el cálculo fue mucho menor, debido a que estos elementos no se analizaron en todos los sondeos. Esto hace que los valores de correlación entre Bi y Te con el resto de los elementos no sean tan significativos.

Así mismo, el número de datos de concentración de As es algo menor que los de

Cu, Ag y Au, debido a que en algunos sondeos no se realizaron análisis químicos de este elemento, como ya fue mencionado en la introducción de este apartado. Sin embargo, en el diagrama de la figura 6.5, que enfrenta los valores de concentración de As y Au en las muestras analizadas, se observa que estos valores quedan proyectados de forma dispersa, indicando que no existe correlación alguna entre ambos elementos.

Según lo anteriormente expuesto, en el skarn cálcico de Boinás Oeste la geoquímica de elementos metálicos indica una importante correlación positiva entre Cu y Ag, y una correlación menor entre Cu y Au, y entre Au y Ag, así como una nula correlación entre el As y el Au. En cuanto al Bi y Te, el número de datos utilizado es insuficiente, aunque se aprecia una relación directa entre las anomalías de estos elementos con las del Au y la Ag, lo cual es coherente con lo observado en el estudio por microscopía óptica de las asociaciones de minerales metálicos del skarn de Boinás Oeste.

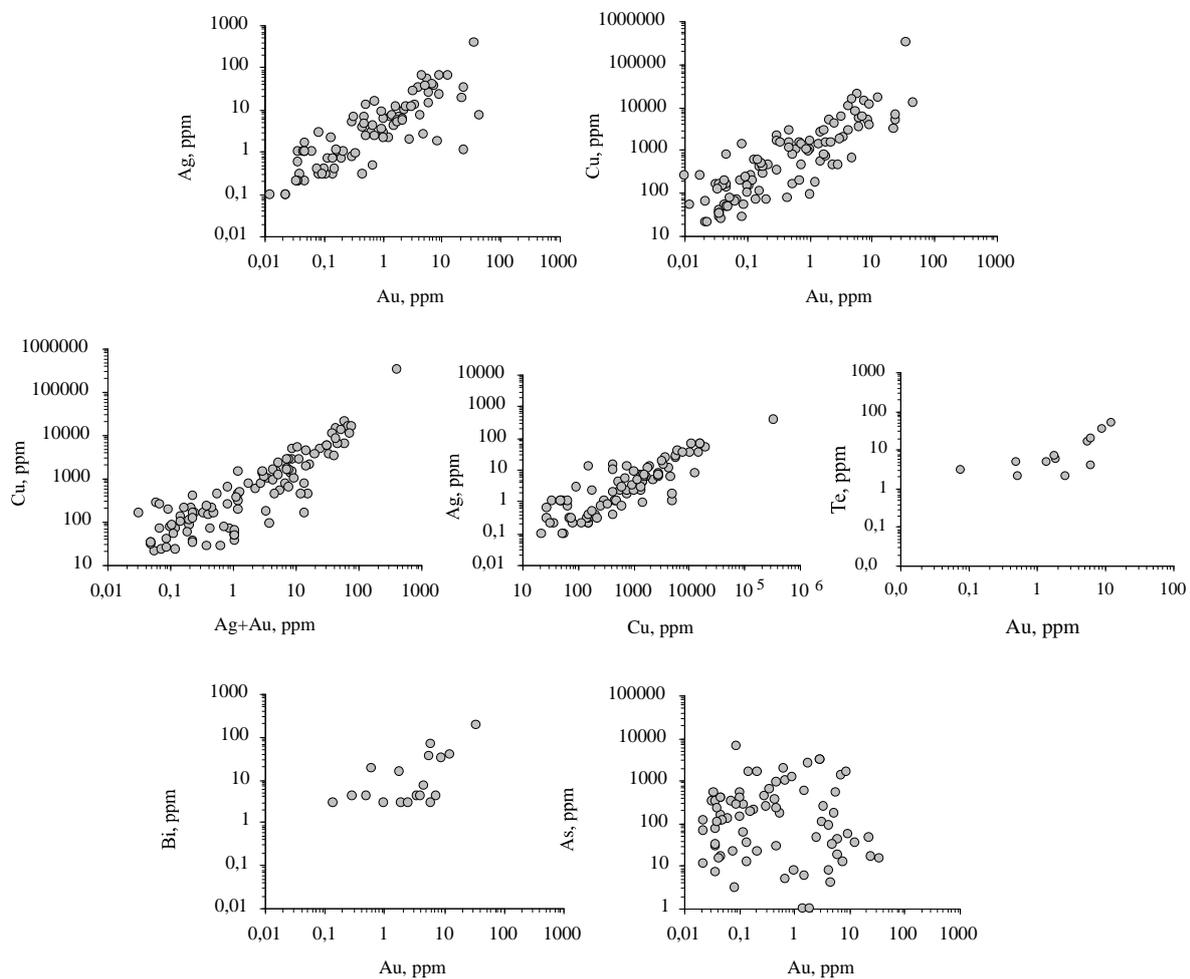


Fig. 6.5. Diagramas de correlación entre elementos metálicos más representativos, obtenidos a partir de los análisis químicos en muestras del skarn cálcico de Boinás Oeste.

6.3.2. El Skarn magnésico de Boinás Este.

En el caso del skarn magnésico de Boinás Este, el número de análisis químicos disponible de los diferentes elementos metálicos fue mayor. Esto permitió la elaboración

de diagramas de distribución de dichos elementos con la profundidad o con la litología de la muestra analizada, además de los diagramas de correlación entre elementos metálicos utilizados con las muestras del skarn cálcico de Boinás Oeste. Para ello se emplearon los datos geoquímicos de los diferentes sondeos de la sección 10285 (Fig. 4.6 sección C-C'). En los sondeos se diferenciaron dos partes: una más superficial, correspondiente a la zona más intensamente afectada por la deformación alpina, y el resto menos tectonizado. Únicamente se tuvo en cuenta esta última parte, ya que la parte más superficial es una zona milonítica, muy fracturada y alterada y en la que se superpuso, además, una alteración supergénica, y las concentraciones originales de los elementos metálicos pueden haber sido modificadas por efecto de removilizaciones y reconcentraciones.

Dentro de los sondeos se separaron, además, varias zonas las cuales coinciden con la localización de las diferentes litologías existentes. De esta forma se han diferenciado zonas constituidas por la roca granítica, por corneanas biotíticas exclusivamente o dónde esta litología era mayoritaria, por skarn cálcico o magnésico, por mármoles y dolomías y, por último, por rocas silicificadas y con oxidación hipogénica. Esto queda reflejado en los diagramas mediante el uso de unos números que se presentan en la tabla 6.2. En aquellos casos en los que la roca mostraba una oxidación sobreimpuesta importante, se añadió el término ox. al número correspondiente.

Para una mejor comprensión del comportamiento geoquímico de los elementos analizados, en este capítulo se han incluido dos de los ejemplos más representativos de la distribución de los elementos metálicos en el skarn magnésico de Boinás Este (Figs. 6.6 y 6.9), correspondientes a los sondeos BOI 175 y BOI 100 de la sección C-C' (Fig. 4.6).

Símbolo	Descripción
1	Skarn piroxénico predominante
2	Alternancia skarn piroxénico-olivínico
3	Skarn granatífero
4	Predominio de corneanas biotíticas
5	Mármoles
6	Dolomías
7	Areniscas
8	Monzogranito
9	Jaspes y rocas silicificadas
10	Brechas jasperoideas
11	Zona de Falla

Tabla 6.2. Símbolos utilizados en las figuras 6.5, 6, 7 y 8.

Dentro de la parte inferior menos tectonizada correspondiente al sondeo BOI 175 (Fig. 6.6) se diferenciaron dos zonas:

- una zona inferior, que abarca desde aproximadamente el metro 197 hasta el final del sondeo, y que está constituida principalmente por skarn magnésico fresco, con un tramo de mármoles entre los metros 309 y 325. En esta zona inferior se observa una distribución bastante uniforme de las anomalías en Cu, Ag y Au, así como una importante coincidencia entre dichos elementos. Hay dos zonas en las que se produce un importante descenso en las anomalías de los tres elementos, que coinciden con un nivel de skarn piroxénico diopsídico proximal, parcialmente reemplazado por piroxeno hedenbergítico

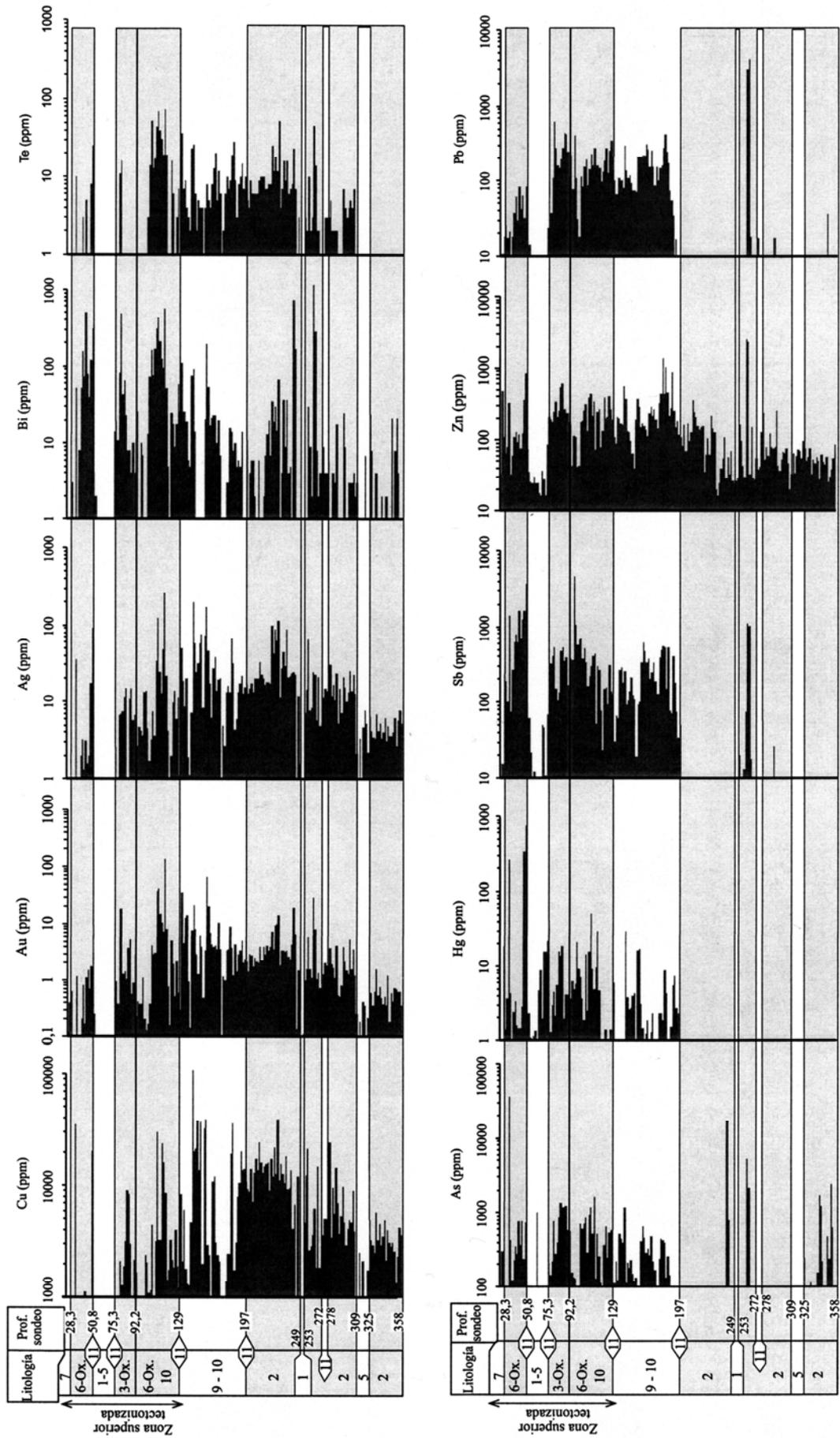


Fig. 6.6. Distribución de los elementos metálicos en el sondeo BOI 175 de la sección 10285 de Boinás Este (Fig. 4.6, sección C-C').

(entre 248,8 y 252,7 m), y el nivel de mármoles. El diagrama de distribución de las anomalías de Bi es mucho menos uniforme y presenta numerosos picos.

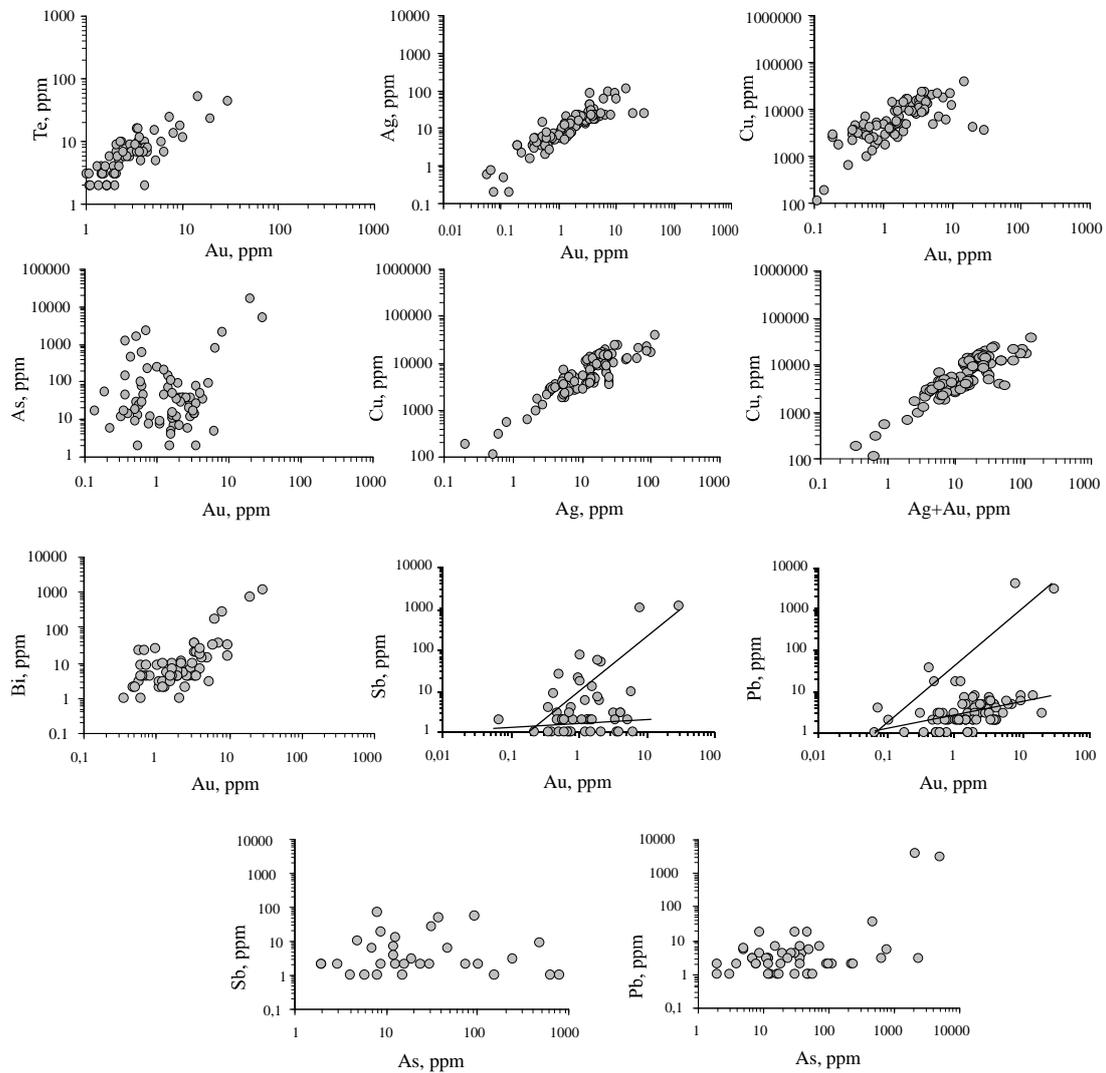


Fig. 6.7. Diagramas de correlación entre elementos metálicos más representativos, obtenidos a partir de los análisis químicos en muestras del skarn magnésico del sondeo BOI 175 de Boinás Este.

	Skarn magnésico						Zona oxidada y silicificada						
	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au	
Cu	1						Cu	1					
Au	0,133	1					Au	0,102	1				
Ag	0,612	0,286	1				Ag	0,716	0,468	1			
Bi	0,002	0,740	0,013	1			Bi	0,123	0,822	0,444	1		
Te	0,365	0,762	0,575	0,377	1		Te	0,150	0,104	0,117	0,177	1	
Ag+Au	0,584			0,065	0,693	1	Ag+Au	0,600			0,578	0,127	1

Tabla 6.3. Coeficientes de correlación entre algunos elementos metálicos en muestras del sondeo BOI 175.

As, Sb y Pb muestran una distribución de carácter local, asociada a la presencia de importantes venas o filones. Generalmente, las anomalías importantes de As no van acompañadas únicamente por anomalías en Sb y Pb, sino también por anomalías importantes en otros elementos como Zn, Bi, Au, etc... El Zn muestra una distribución bastante uniforme a lo largo de toda la zona.

- Una zona superior, entre los metros 129 y 197, constituida por rocas oxidadas y silicificadas. Esta zona está marcada por un importante aumento en las anomalías de Sb y Pb, así como de Hg, que mantendrán sus valores más o menos uniformes el resto del sondeo hacia la superficie. Hay, además, un aumento importante en las anomalías de As, y un ligero aumento en los valores de Zn. Por otro lado, Cu, Ag, y Au dejan de tener una distribución tan uniforme y muestran numerosos picos en sus diagramas.

En la figura 6.7 se presentan algunos de los diagramas de correlación entre elementos metálicos, elaborados a partir de los datos geoquímicos de las muestras del skarn magnésico del sondeo 175. Estos diagramas indican correlaciones interesantes entre algunos elementos metálicos, sobre todo las existentes entre Au, Ag, Bi, Cu y Te, al igual que ocurría en el skarn cálcico de Boinás Oeste. Cu y Ag presentan una alta correlación positiva, con un valor de R^2 de 0,612 (Tabla 6.3). Sin embargo, Ag y Au y, sobre todo, Cu y Au tienen una menor correlación (Tabla 6.3). Hay una serie de valores altos de oro que pueden ser los responsables de esta baja correlación, y que coinciden con fuertes anomalías en As, Sb, Zn, Pb y Bi (Fig. 6.6), pero sin mostrar anomalías importantes de Cu y Ag. En algunos de estos tramos, como por ejemplo el comprendido entre 262,5 y 261,3 m, se observó una vena de gran tamaño que presenta varias etapas de mineralización, la última de las cuales consiste en esfalerita, arsenopirita y fases de Sb-Pb-S. Aunque en estas venas no se observó oro libre asociado a los sulfoantimoniuros, si se detectaron contenidos importantes de Au como traza en estos minerales, con valores de hasta 4500 ppm (Tabla 5.12).

Esto mismo se ve reflejado en los diagramas que enfrentan las concentraciones de Au con Sb y Pb (Fig. 6.7). En estos diagramas se observan dos distribuciones distintas. Por un lado, una población de puntos que tiene una baja correlación entre el Au y ambos elementos, lo que representaría una precipitación de oro sin Pb y Sb, posiblemente con sulfuros de Cu; y por otro lado, existe otra población de muestras con correlación positiva entre Sb y Au y entre Pb y Au, lo que podría indicar una etapa de mineralización de Au asociada a los sulfoantimoniuros. En el diagrama que enfrenta As frente a Au (Fig. 6.7) se observa una nube de puntos sin una tendencia clara, de forma similar a como ocurría en el skarn cálcico de Boinás Oeste, lo que indica que no existe ninguna correlación entre ambos elementos. Tampoco se observó una buena correlación entre el As y el Pb ó el Sb.

En cuanto a la zona con oxidación y silicificación, las correlaciones entre Cu, Ag, y Au se mantienen básicamente igual (Tabla 6.3). Hay un fuerte descenso en la correlación entre Te y Ag y entre Te y Au, y un aumento en el valor de correlación entre Bi y Ag y entre Bi y Au. En esta zona se observó una correlación entre Hg y Cu, y Hg y Ag, que antes no existía (Fig. 6.8). En el diagrama Au frente a Hg, hay una mayor dispersión de valores que en los otros dos. Esto podría deberse a que el contenido de Au presente en la roca previamente a la silicificación fue muy alto en comparación con el oro que pudo ser añadido después, lo cual enmascara cualquier tipo de relación. Sin embargo, hay una fuerte correlación positiva entre Hg y Ag, lo que podría indicar que el proceso de silicificación llevó consigo un aporte importante de Ag. No se ha encontrado una explicación posible para la correlación entre el Hg y el Cu. Así mismo se observa una correlación mayor entre Sb y As y entre Pb y As que en el skarn magnésico no oxidado (Fig. 6.7).

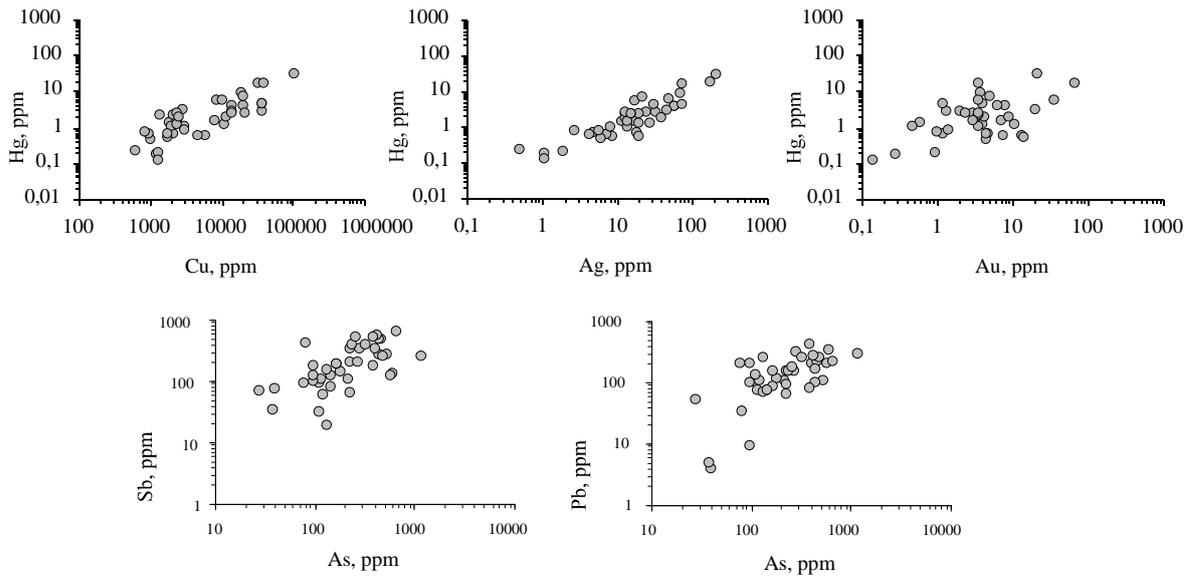


Fig. 6.8. Diagramas de correlación entre Hg, Au, Ag y Cu obtenidos a partir de los análisis químicos en muestras de la zona con oxidación y silicificación del sondeo BOI 175 de Boinás Este.

En la figura 6.9 se muestra la distribución de elementos metálicos en BOI 100, otro de los sondeos de la sección 10285 de Boinás Este (Fig. 4.6, sección C-C'). Al igual que en caso anterior se han definido una parte superior tectonizada, desde el metro 99 hasta los depósitos terciarios en el metro 47, y una parte inferior menos afectada por la deformación. En esta última, y al igual que ocurría en el sondeo BOI 175, se ha diferenciado un tramo superior con oxidación y silicificación, situado entre los metros 99 y 182, y un tramo inferior, comprendido entre el metro 182 y el final del sondeo, en el cual el skarn magnésico está fresco salvo en el entorno de una importante zona de fractura (metro 267) donde el skarn aparece oxidado (Fig. 6.9).

Dentro del tramo inferior, los 18 primeros metros (entre 418 y 400 m) están formados por roca ígnea de la facies porfídica seriada. En estos metros se observa una casi total ausencia de anomalías, salvo en el caso del As, del Zn y del Bi. Los metros siguientes están constituidos fundamentalmente por corneanas biotíticas, en el que apenas hay anomalías de Cu, salvo en los últimos metros donde aumenta la proporción de niveles de skarn. Por el contrario, las anomalías de Au y Bi presentes en los primeros metros, próximos a la roca ígnea, están asociadas a un incremento en el contenido en As pero no de Cu. En este tramo se observaron venas de cuarzo con arsenopirita con inclusiones y relleno de fracturas por eléctrum, bismutinita, bismuto nativo, calcopirita y pirrotina.

Por encima hay unos 135 metros de skarn negro predominante que presenta importantes anomalías en Cu, Ag y Au, así como en Bi y Te, salvo en dos zonas (entre 297 y 311 metros y entre 319 y 326 metros) en las que se observa un importante descenso en el contenido de estos metales. Estos tramos corresponden a un skarn piroxénico más rico en hierro que reemplaza al skarn diopsídico en el entorno de un dique ígneo skarnificado (Fig. 5.6). Dentro de este tramo hay, además, varias zonas con oxidación superpuesta al skarn, de las cuales la más importante está situada en torno al metro 267 (Fig. 6.9) que

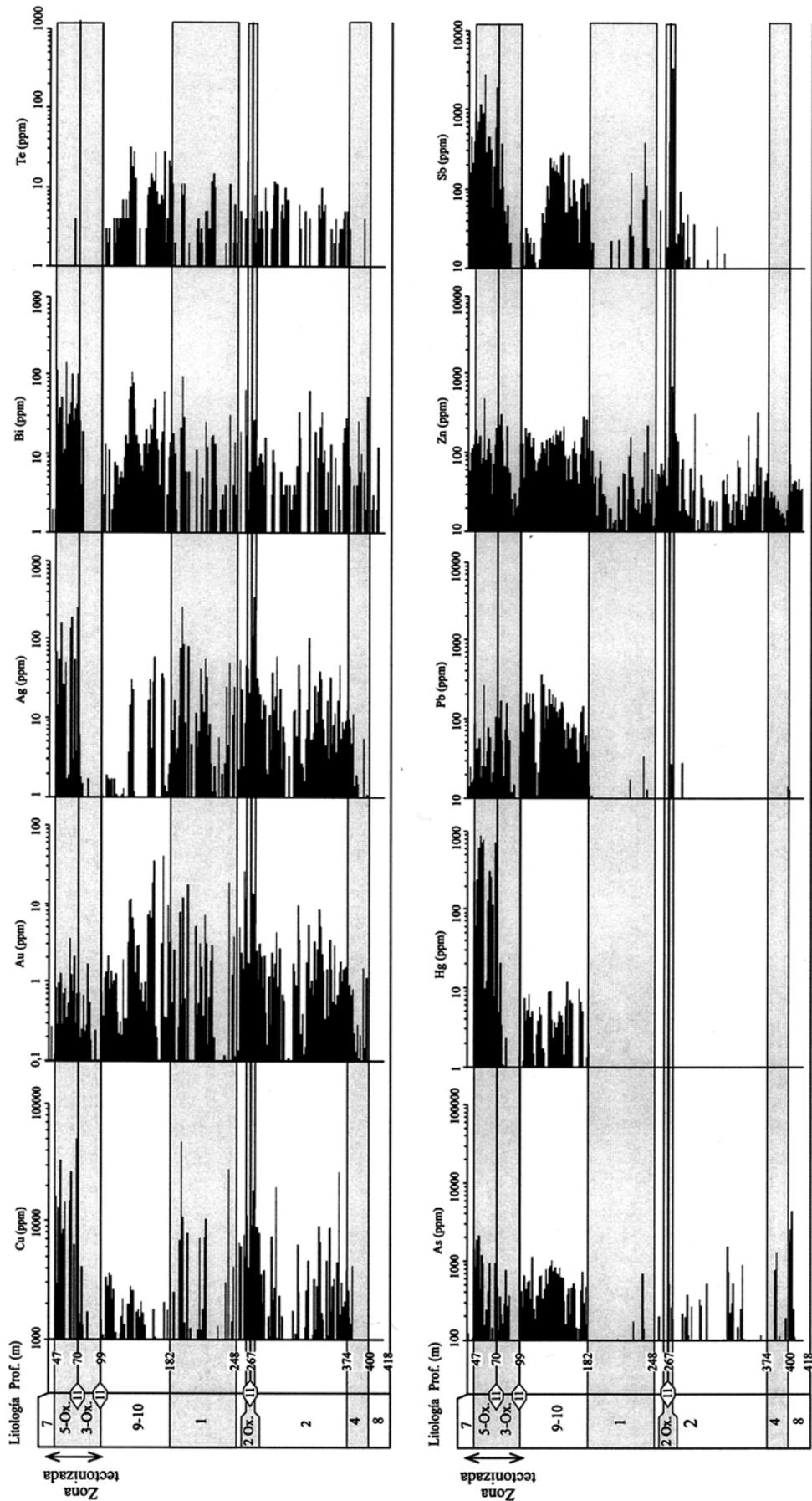


Fig. 6.9. Distribución de los elementos metálicos en el sondeo BOI 100 de la sección 10285 de Boinás Este (Fig. 4.6, sección C-C').

consiste en una importante zona de fractura. Los últimos metros del tramo inferior (entre 248 y 182 m) están formados por un skarn piroxénico predominante, de tipo diopsídico, con alguna zona de reemplazamiento por piroxeno más rico en hierro así como algún nivel de skarn negro. La distribución de las anomalías en este tramo es menos uniforme que en el tramo anterior, con abundantes zonas sin apenas registro geoquímico.

El tramo superior oxidado y silicificado se caracteriza por el aumento en las anomalías de Sb, Pb, Hg y As, al igual que ocurría en el sondeo BOI 175.

Las correlaciones entre Cu, Ag y Au obtenidas para las muestras del skarn magnésico del sondeo BOI 100 son similares a las del sondeo BOI 175 (Fig. 6.10, Tabla 6.4). En este caso se observó un aumento de la correlación entre Cu y Bi y entre Cu y Ag, y un descenso en la correlación entre Bi y Au. Este hecho podría indicar una zonación en estos elementos. Como ya fue mencionado, este sondeo corta con frecuencia zonas de skarn

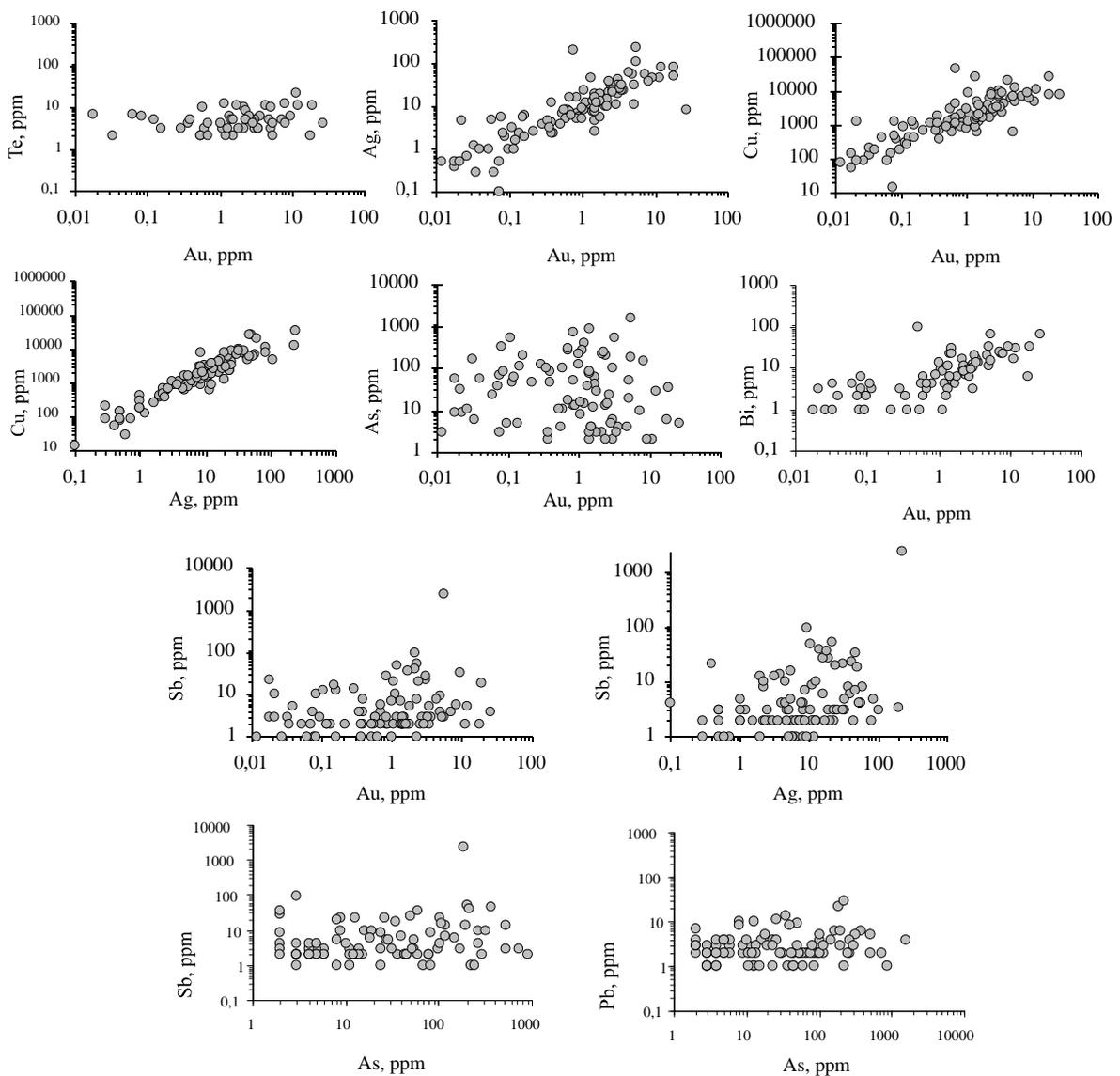


Fig. 6.10. Diagramas de correlación entre elementos metálicos más representativos, obtenidos a partir de los análisis químicos en muestras del skarn magnésico del sondeo BOI 100 de Boinás Este.

piroxénico proximal, en las que se observó un fuerte descenso en las anomalías. En estas zonas, el skarn piroxénico esta mineralizado principalmente por calcopirita, y como accesorios se observaron bismutinita y eléctrum con un alto contenido en plata (hasta el 50% en peso de Ag) (Foto 5.35). Por otro lado, en esta zona se observa también un descenso en la correlación del Te con el Au y la Ag (Fig. 6.10, Tabla 6.4).

En el caso del As, se mantiene la dispersión observada en el diagrama de correlación entre este elemento y el Au, y la nula correlación entre el As y el Sb y el Pb (Fig. 6.10). Así mismo, y al igual que ocurría en el sondeo anterior, en los diagramas de correlación entre el Sb y el Au, y entre el Sb y la Ag se observan dos poblaciones, más evidente en el último caso (Fig. 6.10).

En el tramo oxidado y silicificado, se observa un aumento en la correlación entre el Bi y el Au y entre el Te y el Au, mientras que disminuye la correlación entre el Au y el Cu y la Ag. Al igual que en el caso anterior, se observó un aumento en la correlación entre As y Pb y entre As y Sb (Fig. 6.11).

	Skarn magnésico						Zona oxidada y silicificada						
	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au	
Cu	1						Cu	1					
Au	0,149	1					Au	0,017	1				
Ag	0,595	0,118	1				Ag	0,708	0,092	1			
Bi	0,411	0,298	0,441	1			Bi	0,001	0,348	0,016	1		
Te	0,159	0,183	0,112	0,157	1		Te	0,009	0,441	0,000	0,519	1	
Ag+Au	0,609			0,482	0,134	1	Ag+Au	0,669			0,039	0,011	1

Tabla 6.4. Coeficientes de correlación entre algunos elementos metálicos en muestras del sondeo BOI 100.

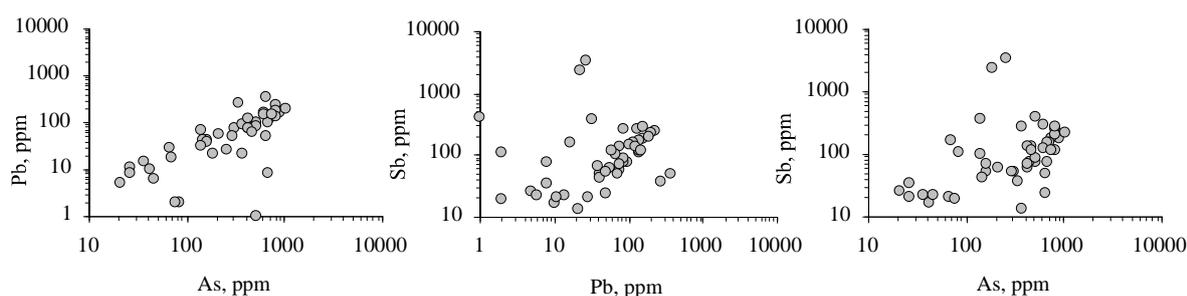


Fig. 6.11. Diagramas de correlación entre Hg, Au, Ag y Cu obtenidos a partir de los análisis químicos en muestras de la zona con oxidación y silicificación del sondeo BOI 100 de Boinás Este.

En general, en la parte inferior del yacimiento se observó una relación directa entre la distribución de los diferentes elementos metálicos y la litología. Las mayores anomalías se observan en los tramos correspondientes a la mineralización de tipo skarn, y dentro de estos, a las zonas con skarn negro abundante. Estas zonas tienen anomalías bastante uniformes en Cu, Au, Ag y Zn, y algo menos uniformes en Bi y Te. Las anomalías en As,

Sb y Pb son más erráticas y tienen un claro carácter puntual. Los tramos correspondientes al monzogranito tienen fundamentalmente anomalías en As y Zn y, en algunos casos puntuales, tienen también anomalías importantes de otros elementos como Ag, Pb, Bi y Sb, mientras que las anomalías de Au en la roca ígnea son muy escasas. Se observa también que la presencia de anomalías geoquímicas disminuye casi totalmente en las zonas constituidas por corneanas biotíticas, mármoles y dolomías, que únicamente presentan valores muy puntuales los cuales coinciden siempre con niveles skarnificados.

Si tenemos en cuenta el comportamiento de cada uno de los elementos analizados, se pueden destacar varias cosas:

- En esta zona inferior del yacimiento, los análisis de mercurio dieron siempre valores muy bajos, por debajo del límite de detección o ligeramente superiores.

- Por el contrario, las anomalías de Zn son constantes a lo largo de toda la zona, aunque no son muy uniformes. Se observa la presencia de numerosos picos en tramos de 2 ó 4 m con altas concentraciones de Zn. Estos máximos suelen coincidir con máximos en otros elementos y se corresponden con la presencia de venas de cuarzo y carbonato con una mineralización de óxidos y sulfuros importante. La principal fase mineral que contiene Zn es la esfalerita, aunque también está presente en minerales como estannita o tetrahedrita.

- Tanto el Pb como el Sb tienen en esta zona inferior del yacimiento una presencia mucho menor que el resto de los elementos, a excepción del Hg. Su distribución es errática y puntual, y su presencia coincide normalmente con la existencia de zonas de fracturas y venas como las descritas en el caso anterior. El Sb está presente en minerales como tenantita-tetrahedrita o estibina, y en sulfoantimoniuros de Pb como boulangerita, jamesonita, etc.. Todos estos minerales son minoritarios dentro de esta zona del yacimiento y generalmente están asociados a venas tardías o fracturas.

- La distribución del As, al igual que ocurría con el Sb y el Pb, está muy localizada en determinadas zonas, aunque los valores son mucho mayores llegando incluso a concentraciones de %, por lo que se le considera un componente mayoritario. El arsénico proviene fundamentalmente de la arsenopirita, aunque también puede estar presente como traza en otros minerales como pirita, tetrahedrita o bismutinita. También es componente mayoritario de otros minerales como cobaltina y gersdorffita, pero estos son muy escasos dentro del yacimiento por lo que apenas deben influir en la presencia de arsénico como anomalía importante. El carácter puntual está relacionado con la existencia de venas o geodas con importante mineralización de metálicos, lo cual es coherente con lo expuesto en la descripción petrográfica y mineralógica del yacimiento, ya que la arsenopirita se localiza preferentemente como relleno de venas o cavidades y nunca como mineralización diseminada. Además, estas anomalías se dan dentro de los tramos correspondientes al monzogranito o en zonas adyacentes, lo que sugiere una zonación en la mineralización con precipitación de fases con arsénico preferentemente en zonas proximales a la fuente de los fluidos.

- Tanto Cu como Au y Ag presentan, en general, una distribución bastante homogénea dentro de los tramos correspondientes al skarn magnésico con predominio de skarn negro. Sin embargo, dentro de los tramos correspondientes al skarn predominantemente piroxénico, esta distribución tienen un carácter más puntual e incluso las anomalías disminuyen considerablemente. En el caso del Bi, la distribución de las anomalías no es tan uniforme.

En la parte superior del yacimiento se sigue manteniendo la relación de

determinadas anomalías con la litología, de forma que los mayores valores coinciden con zonas skarnificadas y/o silicificadas. En aquellos sondeos que cortaron zonas con rocas silicificadas y oxidadas, los análisis químicos muestran un incremento general en el contenido de todos los elementos, aunque es especialmente importante el aumento en las anomalías de As, Sb, Pb y Hg.

	Skarn magnésico						Zona oxidada y silicificada						
	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au	Cu	Au	Ag	Bi	Te	Ag+Au	
Cu	1						Cu	1					
Au	0,297	1					Au	0,073	1				
Ag	0,531	0,397	1				Ag	0,501	0,649	1			
Bi	0,000	0,513	0,009	1			Bi	0,029	0,560	0,322	1		
Te	0,126	0,503	0,377	0,292	1		Te	0,057	0,379	0,269	0,514	1	
Ag+Au	0,548			0,044	0,445	1	Ag+Au	0,367			0,419	0,327	1

Tabla 6.5. Coeficientes de correlación entre algunos elementos metálicos en muestras de todos los sondeos de la sección 10285 (Fig. 4.6, sección C-C').

En la tabla 6.5 se presentan los valores de correlación obtenidos a partir de las muestras de skarn magnésico y de zonas oxidadas y silicificadas de todos los sondeos de la sección 10285 (Fig. 4.6, Sección C-C'). Los valores obtenidos para el conjunto de todas las muestras son similares a los obtenidos en los casos concretos de BOI 175 y BOI 100, observándose una importante correlación positiva entre Cu y Ag, y una menor correlación entre estos dos elementos y el Au, al igual que ocurría en el skarn cálcico de Boinás Oeste. Sin embargo, el Au correlaciona positivamente tanto con Bi como con Te.

En el skarn magnésico de Cu-Au de Gunung Bijih Timur (Rubin y Kyle, 1997), al igual que ocurre aquí, la correlación entre Cu y Ag es mayor que la existente entre Cu y Au, aunque la presencia de oro esté frecuentemente asociada a minerales con un alto contenido en Cu, de forma similar a como ocurre en el skarn de El Valle-Boinás. La plata es un componente traza común en bornita y, en menor proporción, en calcopirita, como ya se puso de manifiesto en el capítulo anterior. Las concentraciones de Ag en bornita pueden llegar a alcanzar el 4 % en peso (Tabla 5.6). Según estos autores, en paragénesis en las que la bornita y el oro han coprecipitado, la plata se particiona preferentemente dentro de la bornita, más que en el oro o en una fase de plata aparte. Así mismo, los valores erráticos de correlación con otros elementos que presenta el oro en estas muestras sugieren diferentes mecanismos de precipitación para este elemento, como será comentado posteriormente.

Capítulo 7

LA NATURALEZA DE LOS FLUIDOS: ORIGEN, COMPOSICIÓN Y CONDICIONES P-T

7.1. Introducción.

7.2. Microtermometría.

7.2.1. Tipos de inclusiones fluidas y comportamiento.

7.2.2. Interpretación de los resultados microtermométricos.

7.3. Isótopos estables

7.3.1. Terminología, notación y fraccionación isotópica.

7.3.2. Resultados analíticos.

7.1. INTRODUCCIÓN.

En el presente capítulo se expondrán los datos obtenidos a partir de los estudios de inclusiones fluidas e isótopos estables llevados a cabo en una serie de muestras de minerales del skarn y de los diferentes tipos de venas descritas en el yacimiento, con el fin de conocer el origen y la composición de los diferentes fluidos involucrados en la formación del yacimiento.

7.2. MICROTHERMOMETRÍA

Para el estudio de las inclusiones fluidas se tomaron una serie de muestras de minerales del skarn y de venas o cavidades. La mayoría de los minerales típicos del skarn progrado presentan inclusiones fluidas, siendo estas mucho más abundantes en el piroxeno diopsídico, donde además son relativamente más fáciles de estudiar mediante microtermometría. La fuerte coloración y el alto índice de refracción de muchos de los minerales del skarn dificultaron la observación de las inclusiones fluidas.

Esto no ocurre con minerales como cuarzo y calcita, los cuales normalmente rellenan venas y cavidades y que, además de contener frecuentemente abundantes inclusiones fluidas, son minerales relativamente transparentes. A esto hay que añadir que tienen un mayor rango de estabilidad frente a los minerales del skarn, como por ejemplo granate y piroxeno. Eso hace que la calcita, y sobre todo el cuarzo actúen como minerales registradores de los diferentes procesos que tuvieron lugar durante la evolución del sistema, y pueden llegar a presentar una amplia variedad de inclusiones fluidas catalogadas como primarias, pseudosecundarias o secundarias en relación con la formación del cristal huésped. Por ello, la mayor parte de las inclusiones fluidas estudiadas se encontraron en cristales de cuarzo.

La metodología y las técnicas analíticas utilizadas para el estudio de las inclusiones fluidas ya han sido expuestas en el capítulo 2. Los símbolos y la terminología utilizada en este apartado se presentan en la tabla 2.1 de dicho capítulo. Los datos obtenidos durante los ensayos microtermométricos están recogidos en la tabla 7.1.

7.2.1. Tipos de inclusiones fluidas y comportamiento.

Las inclusiones fluidas encontradas en el yacimiento de El Valle-Boinás han sido agrupadas en diferentes tipologías, sobre la base de los resultados del estudio microtermométrico y de las observaciones microscópicas, tales como el número de fases presentes a temperatura ambiente y la relación volumétrica entre las fases líquida y gaseosa. Según estos criterios se han definido siete grupos de inclusiones cuyas características microscópicas y comportamiento microtermométrico se describirán a continuación. Así mismo, se indicarán la localización y distribución de las inclusiones dentro del yacimiento y su relación con las diferentes etapas de mineralización.

7.2.1.a. Tipo I: Inclusiones multifásicas.

Este tipo de inclusiones ha sido encontrado en minerales de la etapa de skarn progrado (granates y piroxenos). Las inclusiones del Tipo I se caracterizan por presentar, a temperatura ambiente, una fase vapor que ocupa entre un 10% y un 20% del total de la inclusión, una fase acuosa y varios sólidos hijos que ocupan una gran parte de la inclusión. Esta característica hace que la proporción de la fase acuosa en cada inclusión sea muy pequeña, detectándose su existencia, durante los ensayos de enfriamiento, por pequeñas contracciones de la burbuja de vapor, ya de por sí distorsionada por la presencia de los sólidos. Su morfología, tamaño y distribución varía en función del mineral huésped.

A partir del estudio óptico de los sólidos presentes en las inclusiones de mayor tamaño, se han podido diferenciar, en función de su forma y propiedades ópticas, los siguientes tipos:

- un cubo de halita (NaCl), isótropo, que ocupa entre un 10% y un 20% del total de la inclusión.

- uno o dos cristales redondeados de silvita (KCl) también isótropos, que pueden ocupar entre el 10 % y el 20% de la inclusión cada uno.

- un sólido de hábito prismático y birrefringencia baja, no identificado y que ocupa un 10% del total de la inclusión.

- un sólido irregular o agregado de cristales de pequeño tamaño, muy birrefringentes, por lo que podrían ser carbonatos de Ca y/o Mg, y que ocupan el 2% de la inclusión.

- un sólido opaco redondeado y de pequeño tamaño, que ocupa el 0,1% de la inclusión.

Las inclusiones fueron estudiadas en granates de muestras del skarn cálcico de Boinás Este situadas cerca del contacto con el cuerpo intrusivo. Los granates tienen una composición Gr_{60-74} y son de color marrón rojizo. Las inclusiones (Fig. 7.1, Foto A) son escasas y presentan formas irregulares a muy irregulares, y están frecuentemente rotas. Su tamaño varía entre 20 y 40 μm , y su distribución dentro del cristal es muy heterogénea, localizándose inclusiones aisladas o en pequeños grupos. Estas inclusiones se consideraron como primarias, en función de los criterios de Roedder (1984).

Las inclusiones del tipo I se estudiaron también en piroxenos diopsídicos (Di_{70-93}) del skarn magnésico de Boinás Este, localizados así mismo próximos al contacto con el intrusivo. Estos piroxenos se caracterizan por tener abundantes inclusiones fluidas distribuidas de forma homogénea por todo el cristal, orientadas según las direcciones cristalográficas. Tienen tamaños desde menos de 1 μm hasta 20 μm y formas poliédricas de secciones cuadradas o rectangulares, mostrando en muy raras ocasiones formas irregulares. Estas inclusiones también fueron clasificadas como primarias, según Roedder (1984). El menor tamaño de estas inclusiones respecto a las de los granates dificulta la determinación de los sólidos que contienen. Todas las inclusiones tienen halita, silvita y el mineral opaco, en una proporción similar a las inclusiones en granate. En muchos casos se detectó la presencia del carbonato birrefringente, pero no se observó el cristal prismático no identificado de los granates.

Para intentar determinar la composición de los sólidos presentes en el interior de estas inclusiones, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) que permite trabajar con aumentos mucho mayores que el microscopio óptico convencional y analizar

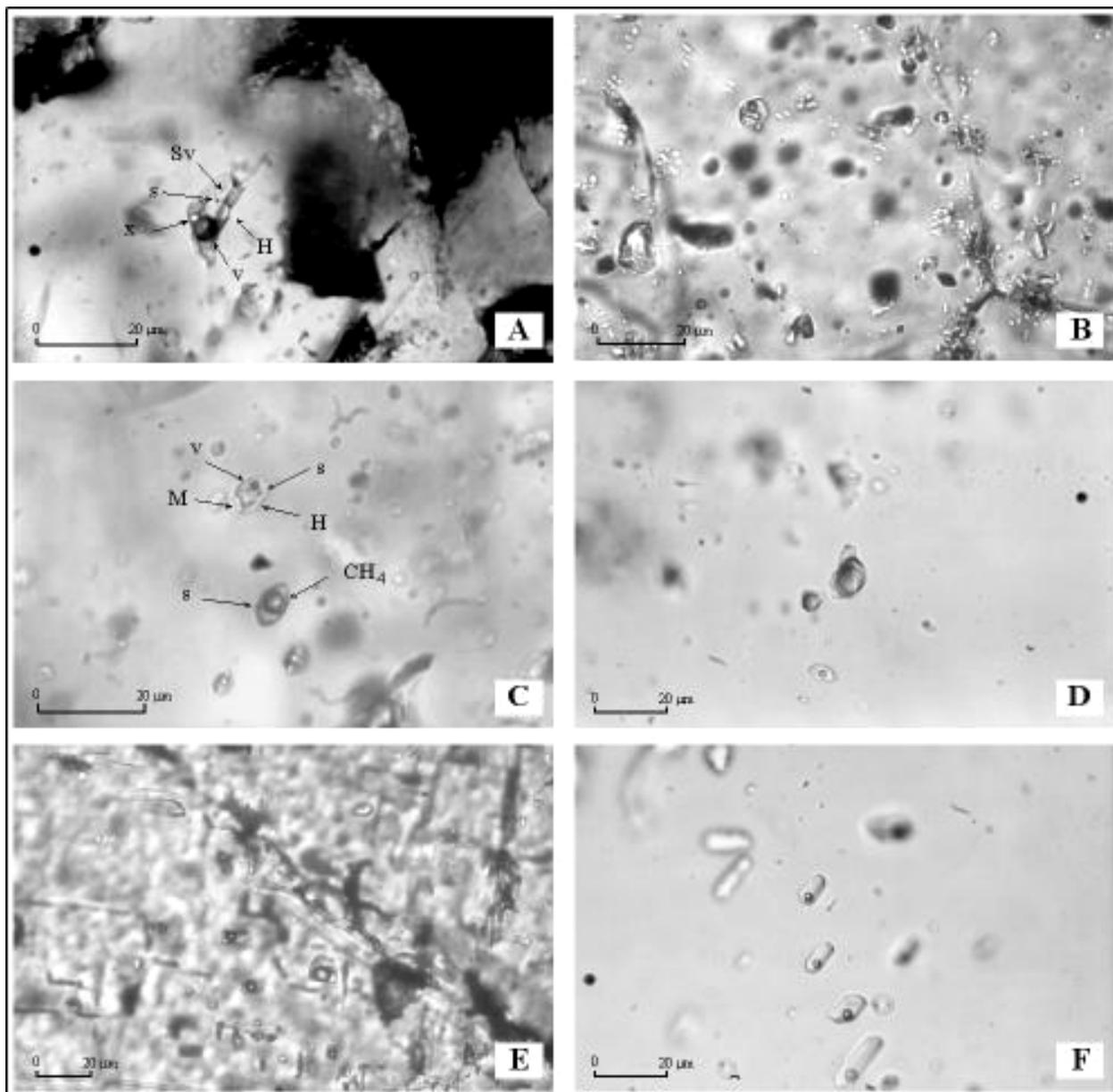


Fig. 7.1. Microfotografías de los diferentes tipos de inclusiones fluidas estudiadas en el yacimiento de El Valle-Boinás. A) Inclusión tipo I en granates, con varios sólidos hijos: halita (H), silvita (Sy), un sólido birrefringente, probablemente un carbonato (X), y un sólido opaco no identificado (s). La fase vapor (v) ocupa aproximadamente el 20% de la inclusión. B) Inclusión del tipo II en cuarzo de una vena en el skarn magnésico. Esta inclusión contiene halita (H) y silvita (Sy) y un sólido de hábito prismático no identificado (M). La fase vapor (v) ocupa aproximadamente el 5% de la inclusión. C) Inclusión del tipo III asociada a una inclusión del tipo II en la misma muestra que la fotografía anterior. La inclusión del tipo III tiene un sólido opaco (s) y una burbuja formada por CH_4 casi puro que ocupa aproximadamente el 50% de la inclusión. La inclusión del tipo II tiene halita (H), un sólido opaco (s) y un probable cristal de apatito atrapado (Ap). La burbuja (v) ocupa aproximadamente el 1% de la inclusión. D) Inclusión del subtipo Va en una vena de cuarzo con arsenopirita, con una relación volumétrica entre CO_2 vapor y líquido de aproximadamente el 70%. E) Inclusiones del tipo VI en un cristal de calcita del skarn cálcico retrogradado, con una fase vapor que ocupa entre el 20 y 40% de la inclusión. F) Inclusiones del subtipo VIIa en cuarzo, con una fase vapor ocupando aproximadamente el 5% de la inclusión.

Tipo	Tamaño µm	Vg/l (%)	Vvolátilg/l (%)	ThCH ₄ (°C)	TmCO ₂ (°C)	T _E (°C)	Tmice (°C)	Tmhyd (°C)	ThCO ₂ (°C)	TmNaCl (°C)	TmKCl (°C)	Th (°C)
TIPO I (Granate)	20 a 40 4	10% a 20%	—	—	—	—	—	—	—	410 a 420	180 a 190	610 a 620 L
TIPO I (Piroxeno)	<1 a 20 8	10% a 20%	—	—	≈-35	—	—	—	—	400 a 405	180 a 190	580 a 590 L
TIPO II	5 a 18 (10) 34	2% a 10% (5% ; 10%)	—	—	≈-70	-31,0 a -44,5	—	—	—	306 a 425 (320 a 335)	80 a 100	343 a 520 L (350 a 365)
TIPO III	8 a 30 (10 ; 15) 55	20% a 80% (40% ; 50%)	40% a 90% (75%)	-83,0 a -100,5G (-84 a -85) -88,5 C -84,0 L	—	—	-3,5 a -9,6	13,8 a 19,5 (14 a 16)	—	—	—	378 a 382 L 365 a 370 G 380 C
TIPO IV	8 a 30 (12) 72	100%	40% a 80% (60%)	-97,8 a -105,0 G (-104) -82,1 a -105,8 C -84,0 L	—	—	-14,9 a -18,0	—	—	—	—	—
TIPO V	10 a 50 (10 a 17) 53	10% a 20% (20%)	50% a 90% (60% a 80%)	—	-55,5 a -57,2 (-56,5 a -57,0)	-20,8	-3,0 a -4,5 (-3,5 y -4,5)	9,3 a 9,4 (9,2)	30,0 a 31,5 (30,0)	—	—	385 a 405 G 358 a 378 C 225 a 345 L (295 L)
TIPO VI	10 a 35 5	10% a 20%	—	—	—	-20,8	-3,0 a -4,5 (-3,5°)	8,4 a 9,3 (9,3)	—	—	—	258 a 275 L
TIPO VII	8 a 40 (12) 35	10% a 80% (30% a 60%)	—	—	—	-20,8	-0,2 a -7,5 (-1,4 y -4,8)	—	—	—	—	238 a 420 L (315 a 360)
TIPO VII	5 a 32 (8 a 15) 73	5% a 20% (10% a 20%)	—	—	—	-20,8	-0,1 a -4,9 (-3,0° a -4,5°)	—	—	—	—	163 a 257 L (180 a 225)
TIPO VII	3 a 28 (8 a 18) 55	1% a 20% (2% a 5%)	—	—	—	-20,8	0,0 a -3,3	—	—	—	—	107 a 168 L (107 a 135)

Tabla 7.1. Datos microtermométricos obtenidos para las inclusiones estudiadas en el yacimiento de El Valle-Boinás. Los valores más frecuentes medidos se presentan entre paréntesis. El número de inclusiones medidas se muestra en cursiva. La terminología utilizada se recoge en la Tabla 2.1 (capítulo 2).

semicuantitativamente. La técnica de preparación de muestras así como el equipo empleado ya han sido descritos en el capítulo de técnicas analíticas. Se obtuvieron imágenes de algunas de las inclusiones del Tipo I en piroxenos, las cuales mostraban en su interior varios sólidos hijos. Como se observa en la figura 7.2, la mayoría de las inclusiones presentaban dos sólidos de mayor tamaño, comprendidos entre 2 y 5 μm , pero además se pueden observar otros sólidos más pequeños, con tamaños menores o iguales a 1 μm (Fig. 7.2, Foto A). Se hicieron análisis cualitativos de algunos de los sólidos de mayor tamaño, lo que confirmó la presencia de halita (NaCl) y silvita (KCl). En cuanto a los sólidos pequeños, estos no pudieron ser analizados debido a que su tamaño es inferior al de la resolución del aparato.

No se pudieron tomar datos del comienzo de fusión del hielo o punto eutéctico durante los ensayos de enfriamiento, dada la baja proporción de fase acuosa. En ningún caso se detectó la presencia de componentes volátiles diferentes del H_2O , por lo que se asume que la burbuja de las inclusiones está constituida por vapor de agua principalmente. Para confirmar este extremo, sería necesario establecer su composición mediante el análisis con microsonda Raman.

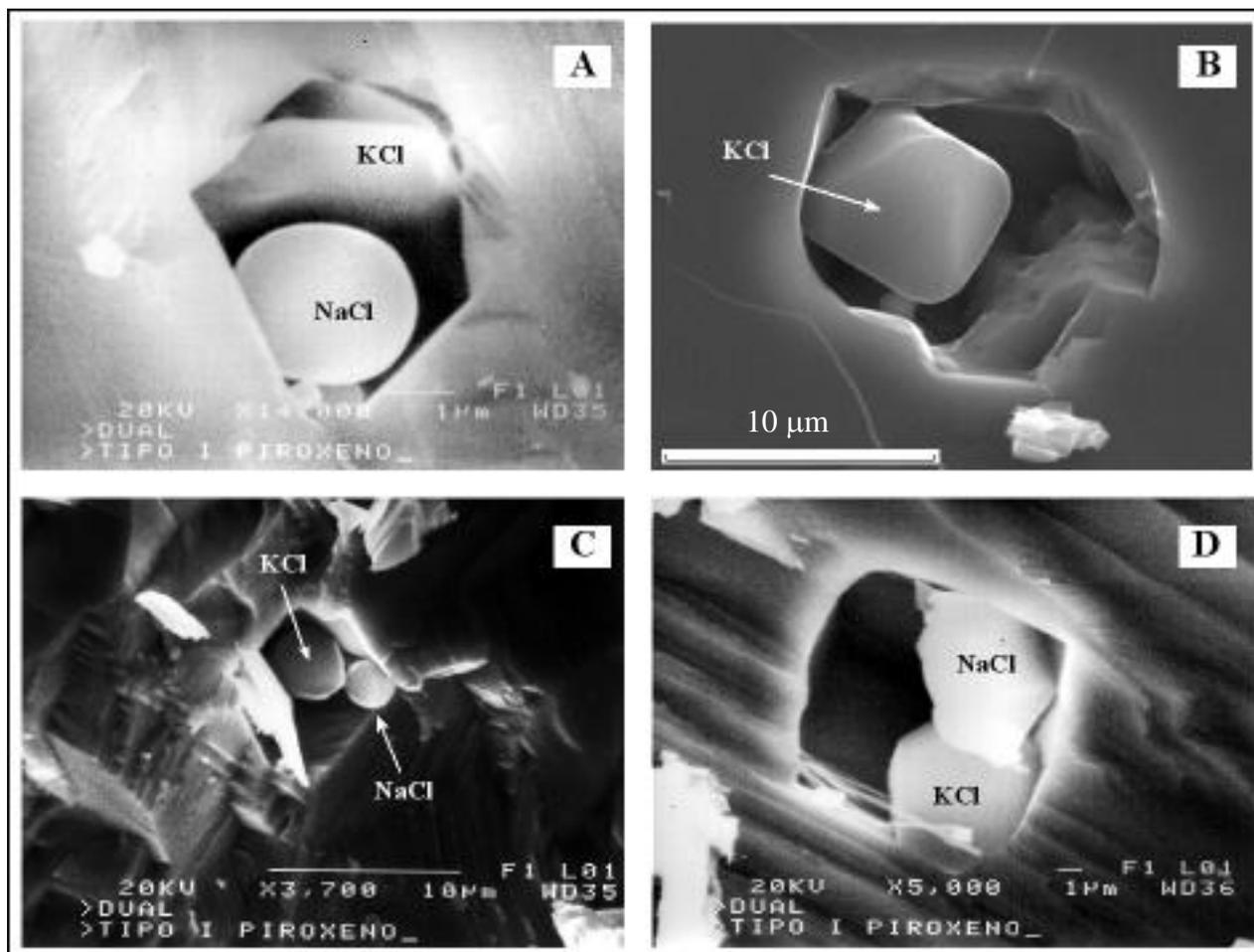


Fig. 7.2. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de varias inclusiones fluidas abiertas del Tipo I en piroxenos tipo diópsido. En todas las inclusiones se observan dos sólidos hijos de mayor tamaño, constituidos por NaCl y KCl. En la inclusión de la fotografía A se observan también otros dos sólidos, los cuales no pudieron ser analizados debido a su pequeño tamaño.

Los ensayos de calentamiento se hicieron a una velocidad lenta, aproximadamente 2 °C por minuto, para favorecer la fusión de los sólidos y evitar el oscurecimiento de la muestra a altas temperaturas. Aún así, no se obtuvieron todos los datos esperados, debido a la escasez de inclusiones con tamaño suficientemente grande que permitieran la observación de la fusión de todos los sólidos. Además, pese a la baja velocidad del calentamiento, a partir de una determinada temperatura el cristal comenzaba a perder transparencia, lo que dificultó considerablemente la observación.

Tanto en las inclusiones de granate como en las de piroxeno, el cristal de silvita fue el primero en disolverse, dada su mayor solubilidad, a temperaturas entre 180 y 190 °C. La halita fue redondeándose y disminuyendo su tamaño, hasta disolverse totalmente en un intervalo de temperaturas comprendido entre 400 y 405 °C en piroxenos, y entre 410 y 420 °C en granates. Solamente fue posible tomar dos datos de temperatura de fusión del carbonato, de aproximadamente 550 °C en granate y 505 °C en piroxeno, así como un único dato de temperatura de fusión del sólido prismático no identificado en una inclusión en granate, aproximadamente a 560 °C.

El ensayo de calentamiento se interrumpió a los 575 °C aproximadamente -por los límites de seguridad de la platina- sin llegar a alcanzar la temperatura de homogeneización total de estas inclusiones. En el caso del piroxeno, la burbuja de vapor había disminuido considerablemente su tamaño y en muchos casos había comenzado a moverse rápidamente (movimiento browniano). Este es un comportamiento que indica la proximidad de la homogeneización total, que se podría situar dentro del intervalo de temperaturas entre 580 y 590 °C, aunque podría ser a temperaturas mayores. Las inclusiones fluidas estudiadas en granate no llegaron a mostrar este comportamiento previo a la homogeneización. Esto sugiere que las temperaturas de homogeneización total son más altas que las de las inclusiones encontradas en el piroxeno. En este caso, la homogeneización total tendría lugar por encima de los 600 °C. En cualquier caso, estas temperaturas son estimaciones hechas en base a los criterios anteriormente descritos, por lo que deberían ser tomadas como temperaturas mínimas posibles de atrapamiento. Las temperaturas reales de atrapamiento serán probablemente algo mayores, aunque no necesariamente mucho más. Las temperaturas obtenidas a partir de estudios de inclusiones fluidas en skarns relacionados con intrusivos semejantes al de Boinás, y en condiciones similares de emplazamiento, sugieren condiciones de formación del skarn similares a las aquí establecidas.

7.2.1.b. Tipo II: inclusiones multifásicas y de alta salinidad.

Estas inclusiones fueron encontradas en cristales de cuarzo procedente de una vetilla constituida casi exclusivamente por un mosaico de cristales equidimensionales de cuarzo y asociada al estadio de retro-skarn. Presenta, además, calcita y calcopirita en menor proporción, que se disponen preferentemente hacia la parte central de la estructura, ocupando los huecos dejados por la etapa de formación del cuarzo. Dicha vetilla corta a un skarn magnésico de diópsido y forsterita en el que existe una alteración que da origen a flogopita y tremolita, y una mineralización asociada principalmente de calcopirita y bornita, con wittichenita y eléctrum en menor proporción.

Las inclusiones Tipo II (Fig. 7.1, Fotos B y C) presentan una fase vapor que ocupa entre el 2% y el 10% del volumen total de la inclusión, y un menor número de fases sólidas que las inclusiones del Tipo I, por lo que la proporción de la fase acuosa es mayor. Todas las inclusiones contienen un cubo de halita que ocupa entre el 5% y el 10% del total

de la inclusión, un cristal atrapado de apatito que ocupa entre el 5% y el 10%, y un mineral opaco similar al descrito antes, que ocupa un 0,1%. Únicamente en unos pocos casos pudo observarse un cuarto sólido, que fue identificado como silvita (Fig. 7.1, Foto B), por similitud con los encontrados en el anterior tipo. A pesar de que la observación de estos minerales hijos se ve dificultada debido a su bajo relieve y al pequeño tamaño de las inclusiones, la presencia de silvita parece ser escasa y, como se verá posteriormente, estrechamente asociada a las inclusiones con cristales de halita que se disuelven a temperaturas más altas.

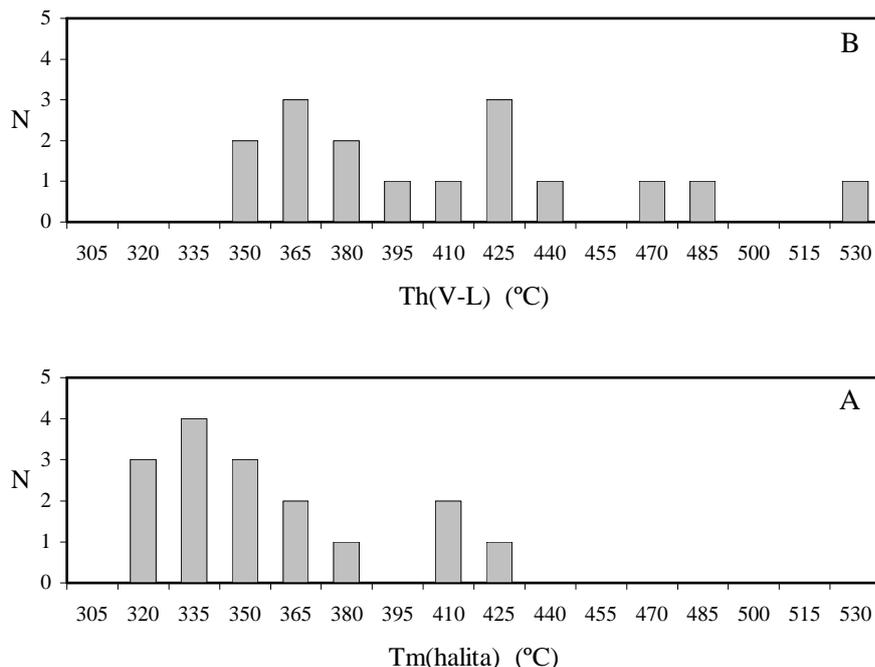


Fig. 7.3. Representación de los datos microtermométricos de las inclusiones del Tipo II. A) Histograma de temperaturas de homogeneización total. B) Histograma de temperaturas de fusión de halita.

El cristal de apatito observado en estas inclusiones fue considerado como un sólido atrapado porque no homogenizó durante el calentamiento. Además, dentro de los cristales de cuarzo hay numerosas inclusiones de apatito, y se han observado ejemplos de inclusiones fluidas inducidas por cristales de apatito, los cuales se encuentran incrustados en las paredes de la inclusión. Esto constituye una prueba más de que este mineral estaba en equilibrio con el fluido atrapado en las inclusiones primarias, y que se formó a la vez que el cuarzo de la fractura.

Las inclusiones fluidas del tipo II son de pequeño tamaño, el cual varía entre 5 y 18 μm , siendo 10 μm el valor más común. Presentan formas poliédricas, cuadradas o rectangulares, y normalmente están aisladas dentro del cristal, o a lo sumo en grupos de dos o tres inclusiones.

La mayor proporción de fase acuosa presente en estas inclusiones hizo posible que se pudieran medir tanto las temperaturas de comienzo de fusión del hielo, o punto

eutéctico, como las de fusión total del hielo. La fase acuosa congeló a bajas temperaturas, próximas a $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, tomando una coloración amarillenta característica de las inclusiones acuosas de alta salinidad. El comienzo de fusión del hielo se situó entre -70 y $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que puede indicar la existencia de un fluido constituido por H_2O y una compleja mezcla de sales tales como CaCl , MgCl_2 , KCl , NaCl e incluso FeCl_2 (Crawford et al., 1979b). Las temperaturas de fusión del hielo obtenidas están comprendidas en el intervalo entre $-31,0$ y $-44,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al igual que en el caso anterior, no se observó ningún cambio en el interior de las burbujas de las inclusiones, ni la formación de clatratos, por lo que se asume que la fase volátil está constituida por vapor de agua principalmente

Los ensayos de calentamiento se vieron dificultados por el pequeño tamaño de las inclusiones y por el oscurecimiento del cristal a medida que la temperatura aumentaba. En los casos donde se observó el cristal de silvita, éste fundió rápidamente a temperaturas en torno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. La halita fundió a temperaturas mucho más altas, comprendidas entre 306 y $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabla 7.1). La homogeneización total tuvo lugar siempre a temperaturas por encima de la fusión total de la halita y en estado líquido. Estas temperaturas están comprendidas entre 343 y $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tabla 7.1). Muchas de las inclusiones estudiadas decrepitaron antes de llegar a la temperatura de homogeneización de la halita. En la figura 7.3 a, correspondiente a las temperaturas de homogeneización total, se aprecian dos máximos uno entre 350 y $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ y otro entre 410 y $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. Así mismo, en la figura 7.3 b se observa que existe un amplio rango de temperaturas de fusión de halita y que el histograma presenta dos máximos, uno entre 320 y $335\text{ }^{\circ}\text{C}$, y otro entre 395 y $410\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7.2.1.c. Tipo III: Inclusiones acuosas con CH_4 .

Estas inclusiones fueron estudiadas en los cristales de cuarzo de la misma muestra descrita en el apartado anterior, mostrando una asociación temporal y espacial con las inclusiones del tipo II. Presentan morfologías de cristal negativo, de secciones prismáticas con terminaciones triangulares, o morfologías ligeramente irregulares, preferentemente elipsoidales (Fig. 7.1, Foto C). Los tamaños varían entre 8 y $30\text{ }\mu\text{m}$, aunque los valores más comunes observados corresponden a 10 ó $15\text{ }\mu\text{m}$. Se distribuyen en grupos de varias inclusiones o aisladas, preferentemente en el centro de los cristales de cuarzo, y a menudo acompañadas por inclusiones del tipo II. Al igual que las de este último tipo, las inclusiones del tipo III se han considerado como inclusiones primarias, siguiendo los criterios de Roedder (1984). Esto sugiere que ambos tipos de inclusiones son coetáneas, lo que va a tener importantes implicaciones de cara a la interpretación de la evolución de los fluidos dentro del yacimiento, como se verá posteriormente.

Las inclusiones fluidas del tipo III están formadas por tres o cuatro fases a temperatura ambiente. Contienen una fase volátil, constituida principalmente por metano, con un volumen medio de ocupación del 40% al 50% del total de la inclusión; una fase acuosa de baja salinidad; y un sólido opaco similar al descrito anteriormente, que ocupa el $0,1\%$ del volumen total de la inclusión. En algunos casos se observó que contenían, además, un cristal de apatito como sólido atrapado.

La existencia del metano se determinó durante los ensayos de enfriamiento por la nucleación del clatrato, así como por la formación de otra fase de metano a bajas temperaturas, como ya se explicó en el capítulo 2. La relación volumétrica entre las fases gaseosa y líquida del metano oscila entre 40% y 90% , con un máximo en el 75% (Tabla 7.1).

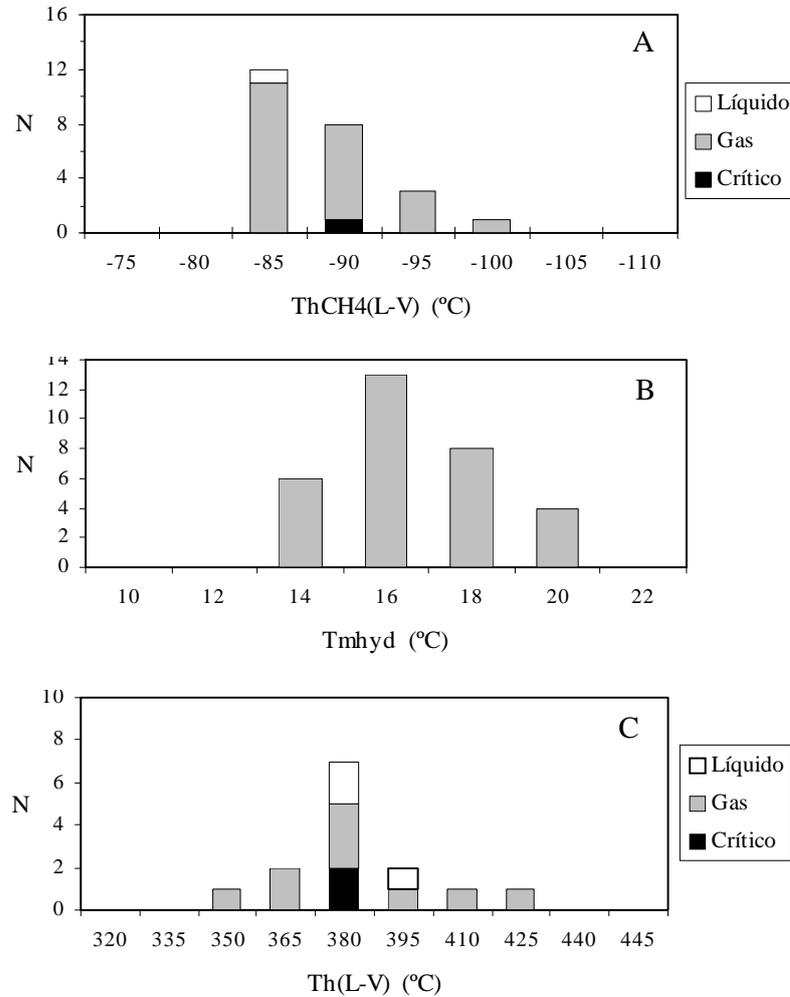


Fig. 7.4. Representación de los datos microtermométricos de las inclusiones del tipo III: a) Histograma de temperaturas de homogeneización del CH₄; b) Histograma de temperaturas de fusión del hidrato de gas; d) Histograma de temperaturas de homogeneización total.

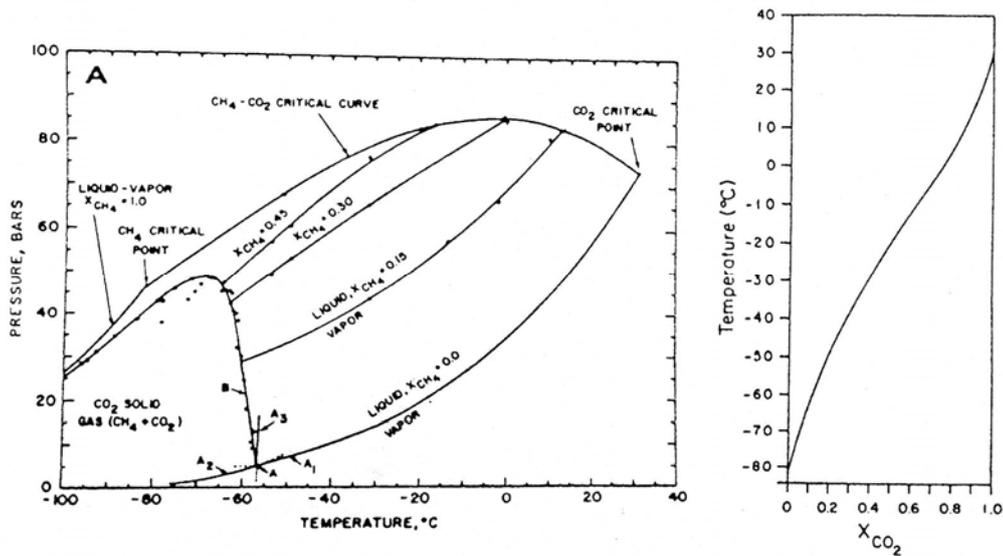


Fig. 7.5. A) Diagrama de P-T construido a partir de datos experimentales de equilibrio de fase en el sistema CO₂-CH₄, modificado de Hollister y Burruss (1976). B) Variación del punto crítico en función de la proporción relativa entre CO₂ y CH₄.

La homogeneización de las dos fases, líquida y gaseosa, de metano (ThCH_4) tuvo lugar fundamentalmente en fase gaseosa, a temperaturas comprendidas entre -83 y $-100,5$ °C, aunque también se observó un caso de homogeneización en fase líquida, a una temperatura de -84 °C (Fig. 7.4.a; Tabla 7.1). Así mismo, una de las inclusiones medidas, cuya temperatura de homogeneización fue de $-88,5$ °C, se comportó como un caso de densidad crítica. En la figura 7.5 se representa el diagrama P-T de equilibrio de fase para el sistema $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, modificado de Hollister y Burruss (1976), en el que se muestra la posición de los puntos críticos para mezclas de ambos gases. Con este diagrama es posible calcular el contenido en CO_2 disuelto en la fase volátil a partir de las variaciones del punto crítico hacia temperaturas mayores (Fig. 7.5.b). Todas las inclusiones estudiadas presentan temperaturas críticas por debajo de la correspondiente al CH_4 puro ($-82,1$ °C; Burruss, 1981), lo que indica que no hay CO_2 disuelto el fluido, o si lo hay es en cantidades desdeñables. Sin embargo, la posibilidad de que existan otros gases como N_2 no puede ser desestimada, por lo que sería necesario completar con análisis mediante microsonda Raman.

Debido a la poca transparencia de los cuarzos donde se estudiaron estas inclusiones no se pudo establecer el comienzo de fusión del hielo con exactitud, aunque es probable que se encuentre en torno a -33 °C, es decir, que podría haber NaCl y MgCl_2 disueltos. Así mismo, la temperatura final de fusión del hielo se pudo medir en unos pocos casos, obteniéndose temperaturas comprendidas entre $-3,5$ y $-9,6$ °C. Todas las inclusiones presentaban clatratos estables por encima de $+10$ °C, cuyas temperaturas de fusión están comprendidas en el intervalo entre $13,8$ y $19,5$ °C (Fig. 7.4.b; Tabla 7.1).

La homogeneización total de las inclusiones del tipo III tuvo lugar fundamentalmente en fase gaseosa, aunque se observaron dos casos de homogeneización en fase líquida, a temperaturas de 378 y 382 °C, y un caso de homogeneización en crítico, a una temperatura de 380 °C (Fig. 7.4.c; Tabla 7.1). Las temperaturas de homogeneización en fase gaseosa muestran una gran dispersión de valores. Estas temperaturas podrían ser menores que las reales, debido a la dificultad de medir con exactitud el punto en el que toda la fase acuosa se evapora, pudiendo haber permanecido una delgada película de líquido alrededor de la burbuja, prácticamente imposible de percibir. Según esto, el intervalo de temperaturas de homogeneización más frecuentes, situado en la figura 7.4.c entre 365 y 380 °C, podría estar situado realmente hacia temperaturas mayores, en algún punto entre 380 y 425 °C.

7.2.1.d. Tipo IV: inclusiones monofásicas de metano.

Estas inclusiones están asociadas a las inclusiones de los tipos II y III, en la misma muestra de skarn magnésico retrogradado descrita anteriormente.

En general, las inclusiones del tipo IV son menos abundantes que las de los tipos II y III. Se distribuyen en grupos de varias inclusiones o aisladas entre sí, acompañando a las inclusiones de los otros dos tipos mencionados. En algunos cristales de cuarzo la densidad de inclusiones monofásicas aumenta, lo que podría explicarse por una concentración heterogénea de metano dentro de la fractura. En cuanto a su morfología, las inclusiones muestran secciones prismáticas con terminaciones triangulares o formas ligeramente irregulares, circulares o elipsoidales. Los tamaños están comprendidos entre 8 y 30 μm , con un valor medio de 12 μm .

A temperatura ambiente, las inclusiones están constituidas por un fluido que ocupa el 100% del volumen de la inclusión, aunque la presencia de pequeñas cantidades de H₂O en fase líquida (hasta un 10% vol) puede pasar desapercibida (Kreulen, 1987), ya que ésta se distribuye como una fina película en las paredes de la inclusión y es ópticamente indistinguible. Sin embargo, no se observó la nucleación de hidratos de gas y, al igual que en el caso anterior, la presencia del metano se detectó por el comportamiento del fluido a bajas temperaturas durante los ensayos de enfriamiento.

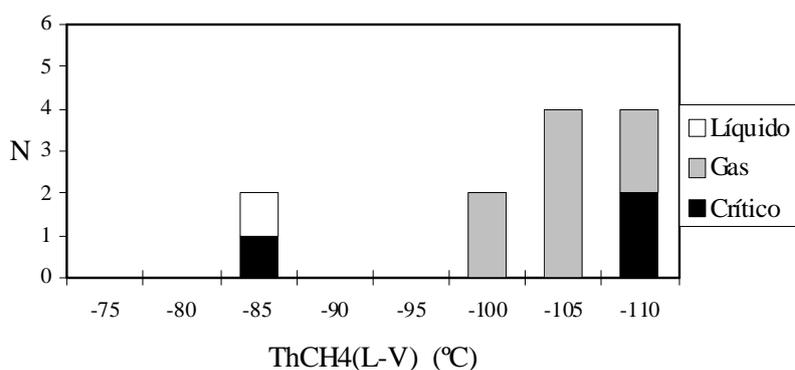


Fig. 7.6. Histograma de temperaturas de homogeneización del CH₄ para las inclusiones del Tipo IV.

El comportamiento de estas inclusiones durante los ensayos microtermométricos reflejó posibles variaciones en la densidad del fluido y/o en la composición. En los casos en los que el fluido atrapado es un fluido de baja densidad, las inclusiones están constituidas por metano en fase gas, cuya condensación o licuación tiene lugar a temperaturas por debajo de aproximadamente -115 °C. La proporción entre ambas fases separadas, VCH_{4g}/VCH_{4l}, al producirse la condensación está comprendida entre 40% y 80%, siendo el valor más común el de 60% (Tabla 7.1). En los casos en los que la densidad del fluido atrapado es mayor, la condensación del metano tiene lugar a temperaturas más altas, por debajo de -90,0 °C. En estos casos, la relación VCH_{4g}/VCH_{4l} es menor, con valores comprendidos entre el 40% y el 50% (Tabla 7.1).

En el histograma de la figura 7.6 se representan las temperaturas de homogeneización del metano medidas en las inclusiones del tipo IV. En la figura se pone de manifiesto que dicha homogeneización tuvo lugar siempre a temperaturas iguales o por debajo del punto crítico del metano puro (-82,1 °C; Burruss, 1981). Esto indicaría que, al igual que en las inclusiones de tipo III, el contenido en CO₂ en estas inclusiones es muy bajo o nulo. Por otro lado, en dos de las inclusiones medidas la homogeneización del metano tuvo lugar bajo condiciones de densidad crítica a temperaturas en torno a -105,8 °C, lo que sugiere la existencia de otro componente diferente, probablemente N₂.

7.2.1.e. Tipo V: inclusiones acuosas con CO₂.

Las inclusiones del tipo V fueron estudiadas en cuarzos que forman parte de venas que cortan a la roca ígnea, sericitizándola, y están asociadas con los primeros estadios de skarn retrógrado. También se encontraron inclusiones acuoso carbónicas en cristales de

cuarzo y calcita asociados a un skarn andradítico retrogradado, en el que los cristales de granate están reemplazados por pirita, y en cristales de cuarzo presentes en la mineralización de metales base y sulfoantimoniuros. Este tipo de inclusiones comprende a su vez dos subtipos diferentes, establecidos en función de sus características a temperatura ambiente:

- Subtipo Va: inclusiones trifásicas a temperatura ambiente.

Estas inclusiones contienen una fase gas constituida principalmente por CO₂, una fase líquida constituida por CO₂ líquido, que se sitúa entorno al CO₂ gas formando un menisco, y una fase acuosa que ocupa el resto de la inclusión (Fig. 7.1, Foto D). La relación volumétrica media observada entre el CO₂ gas y el CO₂ líquido varía entre 50% y 90%, mientras que la proporción de fase acuosa varía entre 10% y 90%, con un valor máximo entre 50% y 80%. En ocasiones se detectó la presencia de sólidos dentro de las inclusiones, o bien un opaco de pequeño tamaño, similar al ya descrito en tipos anteriores, u otro sólido no identificado. No se observó en ningún caso la fusión de estos sólidos durante los ensayos de calentamiento, y probablemente se trate de sólidos atrapados.

Tienen formas de cristal negativo o ligeramente irregulares, presentando un hábito elipsoidal o esférico, o incluso muy irregulares. Los tamaños están comprendidos entre 10 y 50 µm, aunque los valores más comunes observados están entre 15 y 30 µm. Aparecen preferentemente en el centro de los cristales de cuarzo, aisladas o en grupos. Estas inclusiones pueden ser consideradas, por sus características, como primarias, siguiendo los criterios establecidos por Roedder (1984).

- Subtipo Vb: inclusiones bifásicas a temperatura ambiente.

Estas inclusiones están constituidas por una fase gas formada principalmente por CO₂, que ocupa entre el 10% y el 20% del total de la inclusión, y una fase acuosa. En alguna inclusión se detectó la presencia de algún un sólido en su interior, de similares características a las del caso anterior.

En ambos subtipos, la presencia de CO₂ se confirmó por la formación del hidrato de gas. Además, en las inclusiones trifásicas se pudieron medir las temperaturas de nucleación de la fase líquida del CO₂, su posterior fusión y las temperaturas de homogeneización de las fases líquida y gaseosa de CO₂. Las temperaturas de fusión del CO₂ sólido están muy próximas a -56,6 °C, temperatura correspondiente al punto triple del CO₂ puro. Así mismo, la homogeneización de las fases líquida y gaseosa de CO₂ tiene lugar a temperaturas por debajo de +31,1 °C, siempre en gas. Teniendo en cuenta esto, y considerando un grado de error en la estimación de la temperatura de 0,4 °C, podemos considerar que la fase volátil de estas inclusiones está constituida por CO₂ puro.

El comienzo de fusión del hielo tuvo lugar a valores en torno a -20,8 °C, temperatura correspondiente al punto eutéctico del sistema H₂O-NaCl (Potter y Brown, 1977). Estos valores sugieren que el NaCl es la principal sal disuelta en la fase acuosa de estas inclusiones. La fusión del hielo tuvo lugar en el intervalo de temperaturas entre -3,0 y -4,5 °C, mientras que el hidrato de gas permaneció estable por encima de 0 °C, hasta fundirse totalmente en el intervalo de temperaturas entre +8,4 y +9,8 °C, siempre por debajo de +10 °C.

La homogeneización total de las inclusiones del subtipo Va tuvo lugar en fase vapor, a temperaturas comprendidas en el intervalo entre 385 y 405 °C, y en fase líquida a temperaturas comprendidas en el intervalo entre 225 y 345 °C. Además fueron medidos algunos casos de homogeneización “crítica” en el intervalo de temperaturas entre 358 y 378 °C. En el subtipo Vb, la homogeneización total tuvo lugar únicamente en fase líquida, a temperaturas comprendidas entre 258 y 275 °C. Los valores medidos están recogidos en la tabla 7.1 y representados en la figura 7.7.

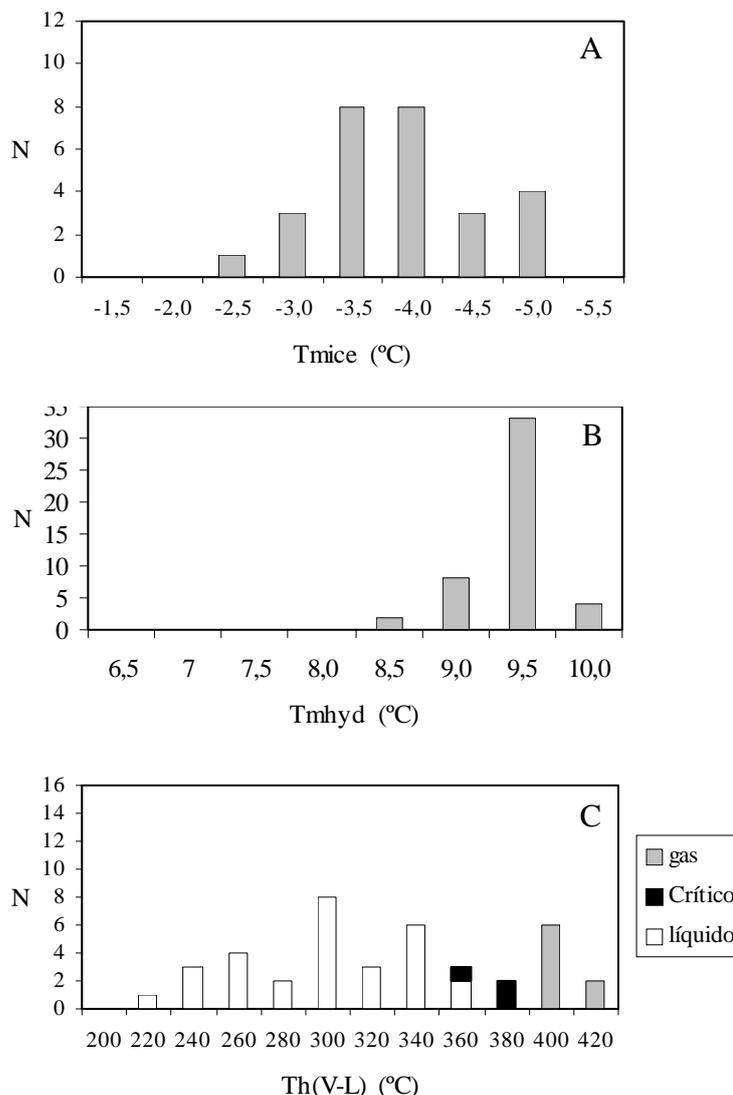


Fig. 7.7. Representación de los datos microtermométricos de las inclusiones de los Subtipos Va y Vb. A) Histograma de temperaturas de fusión del hielo. B) Histograma de temperaturas de fusión del hidrato. C) Histograma de temperaturas de homogeneización total.

7.2.1.f. Tipo VI: Inclusiones acuosas con alta proporción Vg/Vt.

Las inclusiones del Tipo VI son inclusiones bifásicas a temperatura ambiente. Están formadas por una fase vapor que ocupa normalmente entre el 40% y el 60% del

volumen total de la inclusión, aunque puede llegar a ocupar el 80% del total, una fase acuosa y en ocasiones un sólido atrapado de pequeño tamaño.

Este tipo de inclusiones fue estudiado en cuarzos y calcitas de vetillas o cavidades que afectan tanto al skarn como al monzogranito, relacionadas con las etapas de retroskarn. Las inclusiones mostraron comportamientos diferentes durante los ensayos de microtermometría, en función de su localización dentro del yacimiento, por lo que han sido separadas en dos subgrupos:

- *Subgrupo VIa:*

Estas inclusiones fueron estudiadas en muestras tomadas de las mineralizaciones de retroskarn. Dentro del skarn cálcico, estas inclusiones fueron estudiadas en cuarzos y calcitas de muestras que presentan, al menos, dos etapas de mineralización: una primera etapa con calcita, feldespato potásico, cuarzo, epidota y anfíbol, y una segunda etapa constituida por cuarzo, calcita y clorita. Dentro del skarn magnésico, estas inclusiones se estudiaron en cuarzo procedente de una vetilla que corta a un skarn piroxénico, anfibolitizándolo.

Los tamaños que presentan las inclusiones del subgrupo VIa están comprendidos entre 8 y 40 μm , siendo 12 μm el valor más frecuente, y su morfología varía en función del mineral en el que se encuentren. Las inclusiones estudiadas en cuarzo se distribuyen preferentemente en grupos o, en ocasiones, aisladas dentro de los cristales de cuarzo. Estas inclusiones presentan formas irregulares a muy irregulares, a menudo mostrando evidencias de neckingdown, lo que puede justificar la gran variación en la proporción Vg/t que muestran. Las inclusiones estudiadas en calcita (Fig. 7.1, Foto E) presentan una distribución más homogénea, y su morfología tiende a formas poliédricas, cuadradas o prismáticas. En ambos casos las inclusiones han sido clasificadas como primarias, según los criterios de Roedder (1984).

- *Subgrupo VIb.*

Estas inclusiones fueron estudiadas en una muestra tomada de una vetilla de cuarzo, carbonato, arsenopirita y molibdenita que corta al monzogranito, la cual ya fue descrita en el apartado correspondiente a las inclusiones tipo V. En este caso concreto, las inclusiones del subtipo VIb se encuentran preferentemente en planos de fracturas que cortan a los sistemas de inclusiones tipo V, anteriores. En general, tienen formas ligeramente irregulares, aunque con tendencia a dar formas planares. Estas inclusiones fueron caracterizadas como secundarias, según los criterios establecidos por Roedder (1984).

En ambos subtipos de inclusiones, el único cambio producido durante los ensayos de enfriamiento fue la congelación de la fase acuosa, no observándose nucleación de hidratos ni variaciones dentro de la burbuja de gas. Las temperaturas de inicio de fusión del hielo o punto eutéctico, en los casos donde pudieron ser medidas, y las de fusión total del hielo se resumen en la tabla 7.1. Se observaron dos temperaturas diferentes de punto eutéctico en los subtipos anteriormente descritos. En el subtipo VIa, el hielo comenzó a fundir a temperaturas en torno a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, próximas al punto eutéctico del sistema $\text{H}_2\text{O-NaCl-MgCl}_2$, por lo que resulta lógico suponer la existencia de cationes Na^+ y Mg^{+2}

disueltos en la fase líquida. Las temperaturas de fusión total del hielo obtenidas están comprendidas en el intervalo de $-0,2$ a $-7,9$ °C (Fig. 7.8.a, Tabla 7.1). En el subtipo VIb, el hielo comenzó a fundir a temperaturas en torno a $-20,8$ °C, valor correspondiente al punto eutéctico del sistema $H_2O-NaCl$ (Potter y Brown, 1977), indicando que el NaCl es la principal sal disuelta en la fase líquida. En este caso, las temperaturas de fusión total del hielo medidas están comprendidas en el intervalo de $-3,0$ a $-4,5$ °C (Fig. 7.8.a, Tabla 7.1).

La homogeneización total tiene lugar siempre en fase líquida, tanto en el subgrupo VIa como en el subgrupo VIb. En este último caso, se midieron temperaturas comprendidas en el intervalo entre 300 y 327 °C. En el subgrupo VIa, las temperaturas de homogeneización muestran una dispersión de valores mucho mayor, estando comprendidas en el intervalo entre 260 y 420 °C. Ambos casos fueron representados en la figura 7.8.b, donde se observa que existe un intervalo de valores más frecuentes de temperaturas de homogeneización para las inclusiones del tipo VI, comprendido entre 300 y 360 °C.

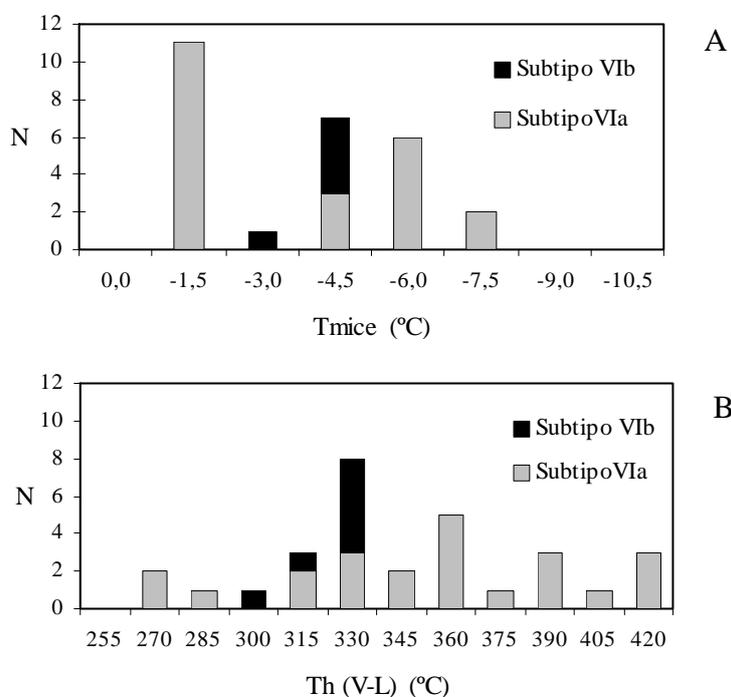


Fig. 7.8. Representación de los datos microtermométricos de las inclusiones del Tipo VI. A) Histograma de temperaturas de fusión del hielo. B) Histograma de temperaturas de homogeneización total.

7.2.1.g. Tipo VII: Inclusiones acuosas con baja proporción Vg/VI.

Son inclusiones bifásicas a temperatura ambiente, constituidas por una fase vapor que ocupa del 1% al 20% del volumen total de la inclusión, una fase acuosa y en ocasiones una fase sólida, de pequeño tamaño y no identificada, y que ha sido interpretada como un sólido atrapado. Su morfología es muy variada, con formas en general poliédricas, de secciones hexagonales o prismáticas acabadas en triángulos, que por redondeamiento de

los bordes pueden llegar a tener formas elipsoidales o esféricas. Presentan tamaños comprendidos entre 3 y 28 μm , aunque los valores más abundantes están entre 8 y 15 μm .

Las inclusiones de este tipo fueron localizadas en diferentes muestras relacionadas con las etapas hidrotermales post-skarn, en cuarzos procedentes de jaspes del área de Boinás Este, o de vetillas constituidas por un mosaico de pequeños cristales de cuarzo muy transparente que cortan a las mineralizaciones previas, y que llevan asociada oxidación hipogénica. En estos casos, el tamaño de la mayoría de las inclusiones es tan pequeño que dificultó la observación de los cambios de fase durante los ensayos microtermométricos, por lo que el número de inclusiones fluidas en las que se pudieron obtener datos de temperaturas no fue muy alto.

Estas inclusiones se encontraron también en cristales euhedrales de cuarzo presentes en una muestra perteneciente a la mineralización tardía con sulfoantimoniuros descrita en el capítulo 5. Las inclusiones fluidas en estos cristales de cuarzo eran relativamente abundantes, con morfologías muy regulares, de cristal negativo (Fig. 7.1, Foto F), por lo que se consideraron como inclusiones primarias (Roedder, 1984).

También se encontraron inclusiones de este tipo en dos de las muestras con inclusiones acuoso carbónicas anteriormente mencionadas, con carácter secundario indicando reactivación de estructuras previas. En este caso, las inclusiones del tipo VII se disponen a lo largo de fracturas internas del cristal de cuarzo, o fracturas transgranulares, que cortan los sistemas de inclusiones anteriores, así como en los últimos zonados de crecimiento de los cristales de cuarzo, paralelas a las caras.

Durante los ensayos de microtermometría, se observaron dos comportamientos diferentes dentro de las inclusiones del tipo VII, por lo que fue subdividido a su vez en dos subtipos, VIIa y VIIb.

- Subtipo VIIa:

Las inclusiones fluidas pertenecientes a este subtipo se caracterizan por presentar una mayor relación V_g/V_t , con valores comprendidos en el intervalo de 10% a 20% del volumen total de la inclusión. Al igual que en el caso de las inclusiones del tipo VI, se observaron dos valores diferentes de punto eutéctico, $-20,8$ y $-33,0$ $^{\circ}\text{C}$, en función de la localización de las muestras estudiadas. Las temperaturas de fusión del hielo medidas están comprendidas en el intervalo entre $-0,1$ y $-6,0$ $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 7.9; Tabla 7.1).

- Subtipo VIIb:

Las inclusiones de este subtipo poseen una relación volumétrica menor que las del subtipo anterior, con una fase vapor que ocupa entre 1% y 5% del total de la inclusión. Estas inclusiones mostraron un único valor de temperatura de punto eutéctico, $-20,8$ $^{\circ}\text{C}$, que resulta coherente con un sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ prácticamente puro. Las temperaturas de fusión del hielo están comprendidas entre 0° y -5° $^{\circ}\text{C}$. Muchas de estas inclusiones mostraron fusión metaestable del hielo, obteniéndose temperaturas de fusión total del hielo por encima de 0 $^{\circ}\text{C}$, llegando a superar los $+4$ $^{\circ}\text{C}$. En estos casos, el hielo forma una única placa de gran tamaño que va disminuyendo progresivamente hasta que la fase vapor aparece de repente. Estas temperaturas de fusión de hielo anómalas no han sido tenidas en cuenta a la hora de obtener la salinidad del fluido, por lo que no aparecen reflejadas en la tabla 7.1.

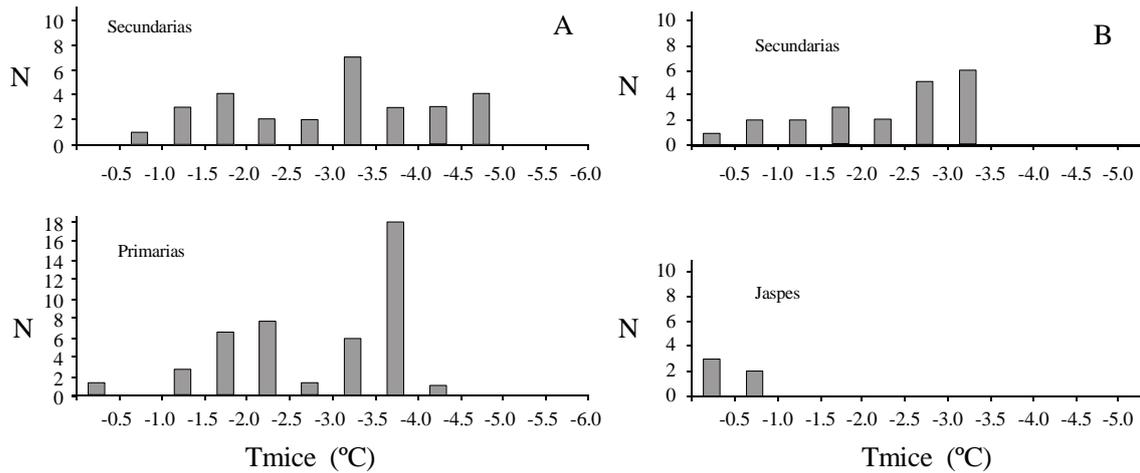


Fig 7.9. Temperaturas de fusión final del hielo ($T_{m_{ice}}$) de las inclusiones del tipo VII: A) Histograma de temperaturas de fusión del hielo para el subtipo VIIa; B) Histograma de temperaturas de fusión del hielo para el subtipo VIIb.

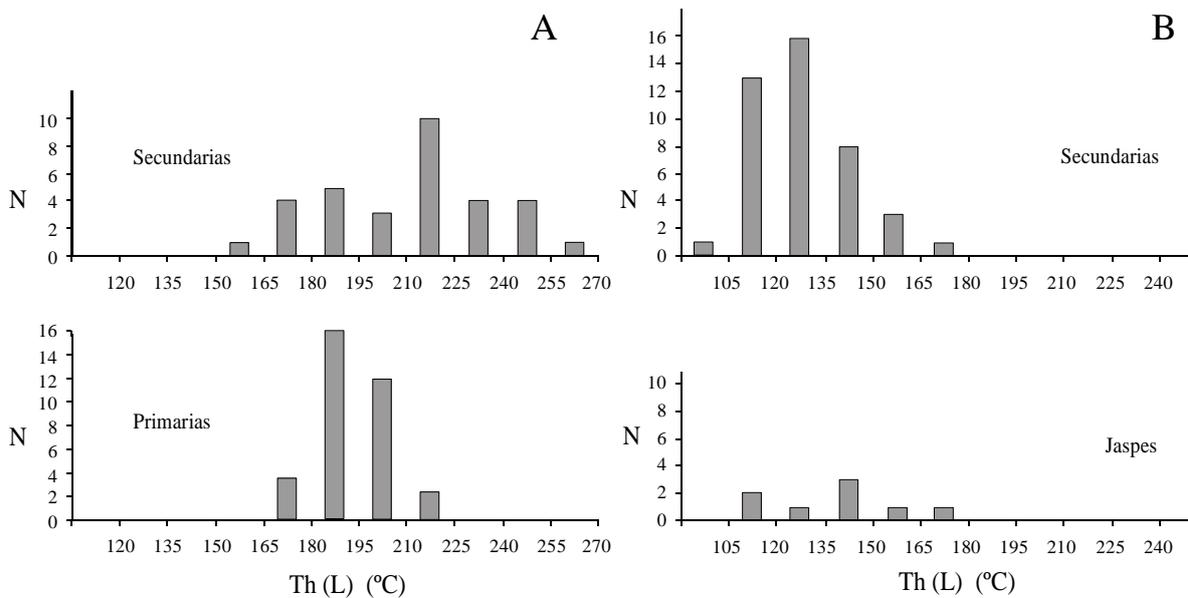


Fig 7.10. Temperaturas de homogeneización total (T_h) de las inclusiones del tipo VII: a) Histograma de temperaturas de homogeneización para el subtipo VIIa; b) Histograma de temperaturas de homogeneización para el subtipo VIIb.

Los resultados obtenidos mediante el estudio microtermométrico de las inclusiones del tipo VII se han agrupado en función del carácter primario o secundario de las inclusiones, y para cada uno de los subtipos establecidos. En la figura 7.9 se representaron las temperaturas de fusión final del hielo. Se observa una gran dispersión de los valores obtenidos. En el caso del subtipo VIIa, las temperaturas de fusión final del hielo se agrupan en dos máximos, uno situado en el intervalo de $-1,0$ a $-2,5$ °C, y otro situado entre $-3,0$ y $-4,0$ °C. No se ha encontrado una relación posible entre la ubicación de la muestra y los valores de $T_{m_{ice}}$ de las inclusiones. Estos dos máximos observados pueden deberse a

errores en la medida, o que se trate simplemente de variaciones en la salinidad del fluido, aunque, como se verá posteriormente, la salinidad del fluido es muy baja, por lo que estas diferencias no son importantes.

En cuanto a las inclusiones del subtipo VIIIb, los valores de $T_{m_{ice}}$ tienen una dispersión mayor y sería necesario tener un mayor número de datos para poder establecer un intervalo de temperaturas de fusión de hielo más frecuentes. Únicamente destacar, que las inclusiones medidas en las muestras de jaspes y venas tardías con oxidación asociada muestran las temperaturas de fusión de hielo más altas, entre 0,0 y -1,0 °C, lo que indica que los fluidos atrapados en estas inclusiones tienen una salinidad muy baja o nula.

La homogeneización total de las inclusiones del tipo VII tuvo lugar siempre en fase líquida y en un amplio rango de temperaturas, comprendido entre 107 y 257 °C. A partir de los histogramas de valores mostrados en la figura 7.10 pueden establecerse dos máximos o intervalos de temperaturas más frecuentes bien diferenciados. Estos máximos se corresponderían con los intervalos comprendidos entre 180 y 225 °C, para las inclusiones del subtipo VIIa (Fig. 7.10.a; Tabla 7.1), y entre 107 y 135 °C para las inclusiones del subtipo VIIIb (Fig 7.10.b; Tabla 7.1).

7.2.2. Interpretación de los resultados microtermométricos.

A partir de los datos de las inclusiones fluidas, obtenidos mediante el estudio microtermométrico, han sido calculadas la composición de sus fluidos y las condiciones de presión y temperatura a las cuales tuvo lugar el atrapamiento. Debido a la gran variedad de inclusiones encontradas, con características muy diferentes entre sí, se han utilizado diferentes procedimientos para dicho cálculo. Los rangos composicionales de los fluidos atrapados en los tipos de inclusiones definidos se presentan en la tabla 7.2.

7.2.2.a. Composición de los fluidos atrapados.

7.2.2.a.1. Inclusiones acuosas de alta salinidad, o inclusiones Tipo I y II.

Los abundantes sólidos hijos presentes en estos tipos de inclusiones, y las temperaturas de punto eutéctico observadas, que en el caso de las inclusiones del Tipo II alcanzan valores tan bajos como -75 °C, sugieren que los fluidos atrapados en las inclusiones de los tipos I y II están constituidos por una compleja mezcla de sales y agua, por lo que cabe esperar que encontremos en disolución cationes como Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} (Crawford et al., 1979). Para simplificar el cálculo, la composición del fluido se estimó como "salinidad equivalente" a partir de las temperaturas de fusión de la halita y de la silvita, utilizando el diagrama de fases NaCl-KCl-H₂O de Roedder (1971b, Fig. 32), sin tener en cuenta el contenido en otros cationes

En la figura 7.11 se muestran los contenidos aparentes en NaCl y KCl de las inclusiones de los tipos I y II con sólidos hijos de halita y silvita, calculados a partir de las temperaturas de fusión de dichos sólidos en presencia de vapor. Para las inclusiones del Tipo I se han obtenido unos rangos de composiciones de 26% a 28% en peso de KCl y de 32% a 36% en peso de NaCl, dando unos valores de salinidad total comprendidos entre 58% y 64% de (NaCl+KCl)_{eq} Los intervalos obtenidos para las inclusiones del Tipo II son

de 13% a 19% en peso de KCl y de 37% a 44% en peso de NaCl, con unos valores de salinidad total de aproximadamente 57% de (NaCl+KCl)eq (Tabla 7.2).

TIPO	Salinidad % NaCleq	Salinidad % KCleq	X _{H2O} % mol	X _{CH4} % mol	X _{CO2} % mol	dv g/cc	d g/cc
TIPO I	32,0 a 36,0	26,0 a 28,0	?	—	—	—	—
TIPO II	37,0 a 44,0	<10 a 19,0	72,0 a >79,0	—	—	—	0,95 a 1,07
TIPO III	6,0 a 12,5	—	92,2 a 85,3	5,4 a 14,5	—	0,11 a 0,15	0,55 a 0,72
TIPO IV	—	—	—	100	—	0,04 a 0,22	0,04 a 0,22
TIPO V	a	3,4 a 6,6	—	89,7 a 96,0	—	3,5 a 10,3	0,08 a 0,1
	b	idem	—	95,0	—	3,3	—
TIPO VI	0,3 a 6,2	—	98,0 a 99,8	—	—	—	0,47 a 0,78
TIPO VII	a	0,2 a 6,2	—	97,3 a 99,8	—	—	0,78 a 0,97
	b	≈ 0,0 a 3,9	—	98,8 a ≈ 100	—	—	0,97 a 0,99

Tabla 7.2. Composiciones de los fluidos atrapados en los diferentes tipos de inclusiones obtenidas a partir de los datos microtermométricos. Las abreviaturas utilizadas están recogidas en la tabla 2.1 (Capítulo 2).

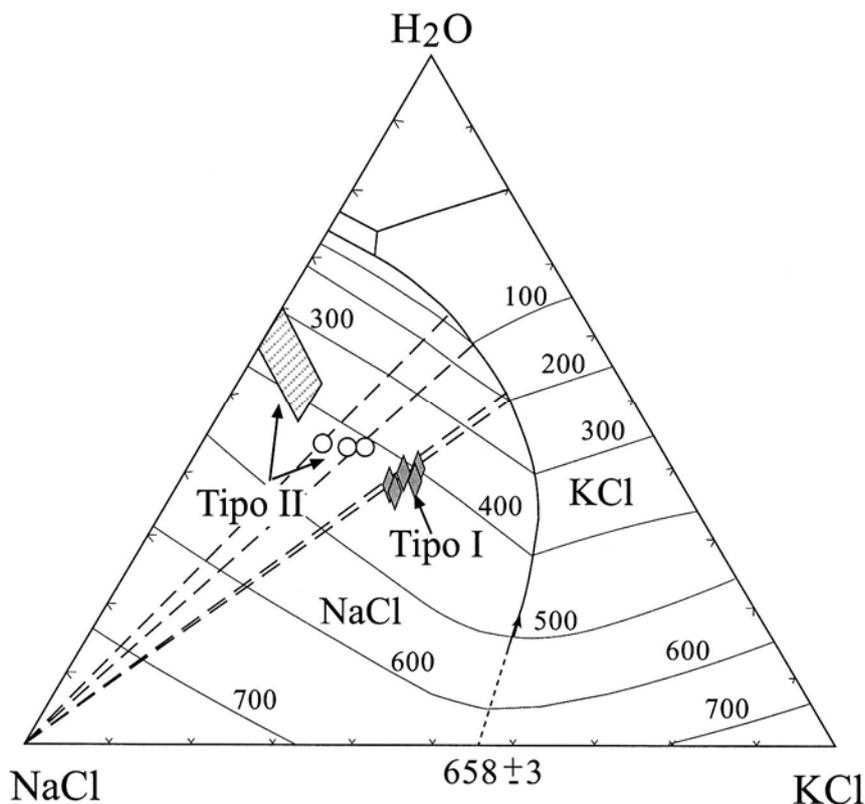


Fig 7.11. Representación de las inclusiones de los tipos I y II en el diagrama de fase para el sistema vapor-saturación NaCl-KCl-H₂O, en % en peso, mostrando isotermas (°C líneas continuas). Datos obtenidos de Cornec y Krombach (1932, isotermas <200° C), Ravich y Borovaya (1950; isotermas >200° C), Sourirajan y Kennedy (1962, sistema binario NaCl-H₂O) y Roedder (1971b). El punto eutéctico NaCl-KCl fue tomado de Chou (1982).

En el caso de las inclusiones del Tipo I, hay que considerar la presencia de otros sólidos hijos, además de halita y silvita. Debido a esto, no se ha podido calcular la proporción de H₂O del fluido en dichas inclusiones ni hallar tampoco su densidad (Tabla 7.2).

Por otro lado, la mayor parte de las inclusiones del Tipo II no presentan un cristal de silvita a temperatura ambiente. Esta ausencia limita la concentración de KCl en el fluido a aproximadamente el 10%, lo cual coloca a este tipo de inclusiones en un pequeño campo cerca de la línea H₂O-NaCl (Fig. 7.11). Según esto, los valores de salinidad del fluido atrapado en estas inclusiones estarían comprendidos entre 38% y 44% en peso de NaCl, y entre 0% y 10% en peso de KCl eq. Si tenemos en cuenta la presencia de otros cationes, como sugieren las altas temperaturas de comienzo de fusión de hielo medidas, estos valores de salinidad se verán modificados, puesto que la adición de cationes divalentes, como CaCl₂ y MgCl₂, provoca una disminución importante de la solubilidad de NaCl en el fluido (Crawford, 1981). Según esto, no se puede asegurar que el fluido en contacto con un cristal hijo de halita en una determinada inclusión a temperatura ambiente tenga la misma concentración de NaCl que un fluido saturado en el sistema puro H₂O-NaCl ($\pm 26\%$ en peso NaCl), o que un fluido saturado en el sistema H₂O-NaCl-KCl. Así, los contenidos en NaCl y KCl obtenidos a partir de los datos microtermométricos podrían estar sobreestimados, por lo que consideraremos estas salinidades como aparentes. Así mismo, las densidades del fluido para estas inclusiones de Tipo II se calcularon para el sistema H₂O-NaCl-KCl, obviando la presencia de otros cationes. Estas densidades están comprendidas entre 0,95 y 1,07 g/cc (Tabla 7.2).

- Ablación por láser (LA-ICP-MS) para el análisis de inclusiones fluidas.

Algunas de las inclusiones fluidas estudiadas fueron analizadas mediante un sistema de ablación por láser acoplado a un ICP-MS. El estudio se llevó a cabo en el laboratorio de ablación por láser del British Geological Survey con un equipo ya descrito en el apartado de métodos experimentales. Este método permite realizar un análisis multielemental de inclusiones aisladas, independientemente del mineral en el que se encuentren. Se utilizó este método de análisis con las inclusiones de tipo I, ya que representan el fluido primario, previo a la mineralización metálica, el cual está directamente relacionado con el monzogranito de Boinás. De este forma se analizaron varias de las inclusiones fluidas presentes en piroxenos de tipo diópsido pertenecientes a la primera etapa de skarn progrado. También se intentó aplicar este método a las inclusiones de tipo II encontradas en una vena de cuarzo, pero sin éxito, probablemente debido al pequeño tamaño de estas inclusiones.

Como se observa en la tabla 7.3, donde los valores que no están en negrita corresponden a valores por debajo del límite de detección del aparato, no todas las inclusiones fluidas contienen todos los elementos analizados. Los límites de detección para cada elemento varían en cada inclusión, ya que están controlados por la masa analizada extraída de la inclusión y por las interferencias poliatómicas generadas en la fuente de ICP, y generalmente disminuye cuando incrementa el número atómico del elemento que está siendo analizado. Las inclusiones de pequeño tamaño (<10 μm) pueden ser analizadas pero con una considerable reducción en el número de elementos analizados debido a la baja proporción en la relación señal del elemento/fondo (Shepherd et al., 1997).

Las inclusiones presentes en los piroxenos tienen tamaños que varían entre 10 y 40 μm , pero, aunque tengan un tamaño relativamente grande, como ya fue mencionado,

Análisis	Li	B	Na	Mg	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Ag	Ba	Au	Pb	Bi
matrix	348	12.522	133.472	4.369.208	6.036.824	889.549	7.833.838	5.387	22.736	707.732	396	2.279	846	265	185	42	399	93
matrix	348	12.522	133.472	24.076.304	6.036.824	889.549	33.675.664	23.911	104.736	3.349.378	396	2.865	2.165	265	185	42	399	93
incl. ZIB	85.520	52.590	5.242.151	19.256.515	29.184.853	10.635.702	37.839.238	27.389	556.750	5.380.064	20.778	138.492	189.519	3.480	64.094	112	184.695	1.020
incl. ZIC	18.938	8.579	723.049	2.767.544	2.326.590	948.618	4.685.244	4.072	58.631	384.603	12.085	16.765	44.367	354	11.523	85	35.381	236
incl. ZID	18.430	6.225	1.368.641	6.096.736	3.681.415	1.018.737	10.379.373	9.673	100.845	871.014	3.436	24.968	42.470	265	10.430	127	36.118	35
incl. ZIE	49.295	32.650	450.103	16.222.694	14.429.067	1.516.470	34.591.929	21.846	207.506	1.911.120	1.249	132.832	106.190	702	45.329	98	154.243	405
incl. ZIF	3.429	8.936	56.740	2.170.653	4.750.458	684.116	5.040.822	5.176	16.758	605.929	610	11.198	9.522	702	2.935	194	24.324	35
incl. ZIH	9.035	5.138	1.319.691	4.023.141	14.747.331	855.884	7.814.625	5.387	76.677	868.904	13.877	9.798	19.933	1.003	6.018	85	21.684	189
incl. ZII	4.913	3.262	249.984	3.446.268	844.069	390.965	5.588.316	2.462	31.708	474.516	1.068	13.542	11.035	0	3.713	112	15.717	35
incl. ZIJ	4.199	6.788	322.694	4.190.098	4.934.249	565.680	6.372.100	7.598	31.232	534.095	896	13.281	14.365	153	4.058	127	13.599	93
incl. ZIK	10.274	8.718	1.291.864	7.030.204	2.972.657	1.755.742	12.491.389	5.543	104.945	1.075.557	10.807	18.165	22.650	153	8.273	127	25.683	61
Análisis	Cl	Cu	Au															
incl. ZIM	27.432.088	131.055	50															
incl. ZIO	21.643.801	61.205	66															
incl. ZIP	21.871.976	1.857	55															
Análisis	Cl	Cu	Zn	Ag	Sb	Pb	Bi											
incl. ZIQ	2.173.974	877	23.119	237	284	26.295	204											
incl. ZIR	16.098.231	46.194	44.156	3.174	1.701	54.542	793											
incl. ZIS	13.177.810	78.052	44.486	1.804	720	53.001	303											
incl. ZIT	7.574.997	28.938	34.620	1.027	706	49.103	319											
X/Na _{MAX}	1,00	0,11	0,07	36,04	3,37	76,85	0,05	0,46	4,25	0,02	0,30	0,24	0,00	0,10	--	--	0,34	0,00
X/Na _{MIN}	1,00	0,01	0,01	3,05	0,65	5,92	0,01	0,06	0,66	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	--	--	0,02	0,00
X/Na _{MED}	1,00	0,02	0,03	6,55	1,34	11,95	0,02	0,11	1,24	0,01	0,03	0,04	0,00	0,01	--	--	0,04	0,00

Tabla 7.3. Composiciones de varias inclusiones fluidas del Tipo I en piroxenos obtenidas mediante (LA-ICP-MS). Los valores están en unidades arbitrarias de concentración (UAC). Los datos que no están en negrita corresponden a valores por debajo del límite de detección del aparato para ese elemento. En la tabla se incluyen además las relaciones entre los diferentes elementos medidos y el sodio.

tienen una proporción de fase fluida muy baja. Esta debe ser la causa de que no se hayan detectado las concentraciones en determinados elementos en algunas de las inclusiones.

Pese a que el volumen de datos no es muy grande, en estos análisis se confirma que el fluido atrapado en las inclusiones de tipo I es hipersalino, con una mezcla compleja desales. Todas las inclusiones analizadas presentaban anomalías en Ca, Mg, Mn, Li, Zn, Sr, Ba y Pb. Aunque en los valores de los tres elementos primeros hay que tener en cuenta la contaminación por parte del cristal de piroxeno que engloba la inclusión, sin embargo, en los análisis realizados sobre el cristal de piroxeno no se detectaron contenidos en Li, Zn, Ba y Pb. En el caso del Sr, los valores base del cristal de piroxeno son muy pequeños, por lo que sí tendríamos en cuenta una anomalía significativa de Sr (Tabla 7.3).

La mayoría de las inclusiones mostraron también anomalías en Na, K, Cu, Fe, Sb y Bi, y sólo unas pocas mostraron anomalías en B, Ti y Ag. Los contenidos en Fe y Ti habría que tratarlos con cautela, ya que es probable que en su valor haya influido la composición del cristal de piroxeno. En todas las inclusiones analizadas, el contenido en Au estuvo siempre por debajo del límite de detección.

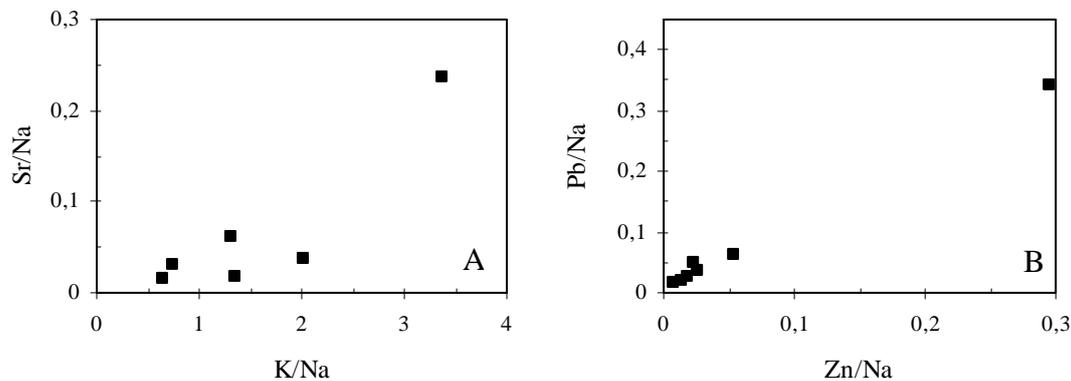


Fig. 7.12. Diagramas de variación de las relaciones entre algunos de los elementos medidos por LA-ICP-MS en las inclusiones tipo I en piroxenos: A) Sr/K-Sr/Na; B) Zn/Na-Pb/Na.

En la tabla 7.3 se presentan además los valores máximos y mínimos de las relaciones entre los diferentes elementos y el sodio. Se eligió este elemento por ser uno de los componentes mayoritarios, al igual que el Mg y el Ca, pero, a diferencia de estos, el sodio no forma parte de la composición del piroxeno, por lo que su valor no se vería modificado por contaminación. El potasio es otro de los elementos que cumple ambos requisitos, pero hay menos valores de concentración de potasio medidos que de sodio. Los valores máximos son los de las relaciones Mg/Na y Ca/Na, pero como ya se dijo anteriormente, estos valores están influidos por la composición química del piroxeno. Los siguientes en importancia son los valores de K/Na y Fe/Na lo que indica que ambos son componentes mayoritarios del fluido, aunque los valores de Fe junto con los de Mn puedan haber sufrido contaminación por parte del cristal de piroxeno. El resto de elementos muestran valores más pequeños y muy similares entre sí.

En la figura 7.12 se muestran dos diagramas de variación de la relación entre algunos elementos y el sodio. En el primer diagrama (K/Na-Sr/Na) se observa una

variación en el contenido en K, mientras que el contenido en Sr permanece más o menos constante salvo en una muestra. El segundo diagrama (Zn/Na-Pb/Na) es representativo de los elementos minoritarios en el fluido, con una nube de puntos que se corresponden con los valores de sodio más altos, y un punto disperso hacia valores de sodio más bajos. Esta dispersión está presente en todos los diagramas de variación, lo que podría sugerir que este valor de sodio es anómalo y no es representativo de la composición real del fluido. Por otro lado, en este diagrama se observa una buena correlación positiva entre Zn y Pb.

El cálculo de la concentración real de estos elementos en el fluido se hizo asumiendo que la concentración de Cl es de aproximadamente 457.000 ppm, equivalente a una salinidad de 58% de (NaCl+KCl). Así, se recalcularon todos los valores obteniéndose su concentración en % eq y en ppm eq (Tabla 7.4). La determinación de Cl por ICP-MS es difícil debido a su mala ionización (Shepherd et al., 1997), y no se ha podido detectar en todas las inclusiones analizadas. Además, es posible que existan otros aniones como flúor y fósforo que, como ya ha sido puesto de manifiesto, están presentes en las composiciones de algunos de los minerales originados durante la formación del skarn. Estos elementos no fueron analizados, aunque su omisión a la hora de estimar la salinidad del fluido no conlleva errores importantes (Rankin et al., 1992).

Inclusión	Z1B	Z1E	Z1H	Z1M	Z1O	Z1R	Z1S
Na (% eq)	8,21	1,43	4,09	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Li (ppm eq)	1339	1561	280	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
B (ppm eq)	823	1034	n. d.				
Mg (% eq)	30,15	51,38	12,47	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
K (% eq)	16,65	4,80	2,65	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Ca (% eq)	59,25	109,56	24,22	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Ti (ppm eq)	429	692	n. d.				
Mn (% eq)	0,87	0,66	0,24	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Fe (% eq)	8,42	6,05	2,69	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Cu (ppm eq)	325	n. d.	430	2183	1292	1311	2707
Zn (ppm eq)	2169	4207	304	n. d.	n. d.	1253	1543
Sr (ppm eq)	2968	3363	618	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Ag (ppm eq)	54	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	90	63
Ba (ppm eq)	1004	1436	186	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Au (ppm eq)	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Pb (ppm eq)	2892	4885	672	n. d.	n. d.	1548	1838
Bi (ppm eq)	16	13	6	n. d.	n. d.	23	11
Sb (ppm eq)	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	48	25

Tabla 7.4. Composiciones estimadas a partir de los análisis obtenidos por ablación láser, teniendo en cuenta una salinidad del fluido de 58% (NaCl+KCl)eq. Los valores se expresan en % eq, para el caso de los elementos mayoritarios, y en ppm eq para el resto.

7.2.2.a.2. Inclusiones ricas en volátiles, o inclusiones Tipo III, IV y V.

Como ya se vio en el apartado correspondiente a la descripción de los tipos de inclusiones, todos los valores de homogeneización del metano (Tabla 7.1) tienen lugar a temperaturas por debajo del punto crítico del metano puro (-82,1 °C), lo que indica que el fluido no contiene cantidades apreciables de CO₂ disueltas. Sin embargo, sí podría haber cantidades significativas de otros gases disueltos, sobre todo N₂. Hasta que este punto no

sea confirmado mediante el análisis por microsonda Raman, el componente volátil de estas inclusiones será clasificado como metano puro, y todos los cálculos se han hecho en base a una concentración de 100% de CH₄.

Del mismo modo, las temperaturas de fusión de CO₂ obtenidas durante los ensayos de enfriamiento en las inclusiones del subtipo Va (Tabla 7.1), dan valores muy próximos a la temperatura correspondiente al punto triple del CO₂ puro (-56,6 °C). Por otro lado, se ha podido establecer la composición de la fase volátil en una inclusión del subtipo Vb, mediante la utilización de la microsonda RAMAN, siendo esta composición del 100% molar de CO₂, no detectándose la existencia de ningún otro volátil. Por ello, la composición de la fase volátil en este tipo de inclusiones se tomó como CO₂ puro.

En las inclusiones de los tipos III y V, al estar constituidas por un fluido acuoso rico en volátiles la nucleación de los hidratos de gas dificulta la interpretación de las medidas microtermométricas. Los hidratos, al consumir agua y gas en su formación, provocan que la fase volátil sea menos densa y, además, la fase acuosa será más salina, ya que la sal no entra a formar parte de la estructura del hidrato de gas. Así, en presencia de clatratos no se puede, por un lado, obtener la salinidad a partir de la temperatura de fusión del hielo (Potter y Brown, 1977; Bodnar, 1983); y, por otro, tampoco es posible hallar directamente el volumen molar de la fase rica en volátiles a partir de las transiciones de fase líquido-vapor (Kerkhof, 1990; Thiéry et al., 1994). Teniendo en cuenta todo esto, las composiciones de los fluidos atrapados en las inclusiones de los tipos III y V se obtuvieron utilizando un modelo de estabilidad de clatratos en el sistema H₂O-CO₂-CH₄-N₂-NaCl (Dubessy et al., 1992; Bakker, 1995). Los datos se calcularon mediante unos programas informáticos, elaborados por Bakker (1997), a partir los valores de T_{mice} y de T_{hyd}, así como las temperaturas de homogeneización del CH₄ y de fusión de CO₂. Los resultados se recogen en la Tabla 7.2.

Los datos microtermométricos obtenidos en las inclusiones del tipo IV (Tabla 7.1) fueron tratados con el programa McFlincon (Brown y Hagemann, 1995), mediante la ecuación del sistema CH₄ puro de Kerrick y Jacobs (1981), utilizando los valores de T_{CH₄} y V_{CH₄}/l. Los resultados se presentan en la Tabla 7.2.

A partir de los datos obtenidos se observa que en las inclusiones del tipo III la proporción de fase volátil en el fluido es baja, desde 5,4 % mol hasta 14,5 % mol de CH₄, al igual que la salinidad del fluido, con valores desde 6% hasta 12,5% de NaCl eq.

En el tipo IV destaca la variación en la densidad del fluido que presentan estas inclusiones. El rango de densidades varía desde 0,037 g/cm³, en el caso de las inclusiones en las que el metano homogenizó en gas, hasta 0,217 g/cm³ para las inclusiones en las que el metano homogenizó en líquido.

En cuanto a las inclusiones acuoso-carbónicas del tipo V, la salinidad del fluido atrapado está comprendida entre 3,4 y 6,6 % de NaCl eq, por lo que se trata de un fluido de baja salinidad. Por otra parte, se observa una variación importante en la densidad total del fluido, entre 0,45 y 0,98 g/cm³, como consecuencia de un aumento en la proporción de H₂O. Así mismo, las inclusiones que presentan menor densidad se corresponden con las inclusiones que homogenizaron a mayor temperatura y en fase gas.

7.2.2.a.3. Inclusiones acuosas de baja salinidad, o inclusiones Tipo VI y VII.

La composición del fluido atrapado en estos tipos de inclusiones fue calculado a partir de los resultados microtermométricos, mediante el programa McFlincon (Brown y

Hagemann, 1995), utilizando los datos experimentales de Zhang y Frantz (1987) para el sistema $H_2O-NaCl$. La salinidad del fluido se calculó a partir de las temperaturas de fusión del hielo (Figs. 7.8.a y 7.9), y se expresa como porcentaje en peso del equivalente en $NaCl$, sin tener en cuenta la existencia de otro catión en el sistema, ya que la variación en la salinidad que puede producir es muy pequeña. La densidad del fluido se calculó a partir de la temperatura de fusión del hielo y de la temperatura de homogeneización total (Figs. 7.8.b y 7.10). Los datos se recogen en la Tabla 7.2.

Las inclusiones del tipo VI muestran un rango de salinidades desde 0,3 a 6,2% en peso de $NaCl_{eq}$. Las inclusiones del tipo VII tienen un fluido de baja a muy baja salinidad, o incluso nula, con valores comprendidos entre 0% y 6,2% en peso de $NaCl_{eq}$. En el caso de las inclusiones que presentaban fusión metaestable del hielo, las temperaturas medidas deben ser tratadas como datos anómalos, como ya se expuso anteriormente, por lo que no es posible calcular la salinidad del fluido a partir de dichas temperaturas. La densidad del fluido que constituye las inclusiones del tipo VII presenta valores comprendidos entre 0,78 y 0,99 g/cc, siendo los valores mayores los correspondientes a la densidad del fluido en las inclusiones del subtipo VIIb, con mayor proporción de fase acuosa.

7.2.2.a.4. Variación de la salinidad frente a la temperatura de homogeneización.

En la figura 7.13 han sido representados los valores de salinidad del fluido frente a las temperaturas de homogeneización de todos los tipos de inclusiones estudiados. En el diagrama se observan dos rangos de salinidades: un rango constituido por el fluido atrapado en las inclusiones de los tipos I y II, que comprende salinidades desde 37% hasta más del 60% en peso de $NaCl_{eq}$ y $(NaCl+KCl)_{eq}$; y otro rango constituido por los fluidos atrapados en el resto de las inclusiones (tipos IV a VII), que comprende salinidades desde 0,2% hasta 12,2% en peso de $NaCl_{eq}$. Entre ambos rangos de salinidades hay una ausencia total de valores, por lo que no cabe hablar de un fluido inicial que evoluciona de forma continua por descenso de temperatura y salinidad, hasta dar lugar a las inclusiones de los tipos restantes.

En este diagrama se observa que las inclusiones del Tipo I, las cuales muestran salinidades superiores al 57% en peso de $(NaCl+KCl)_{eq}$, quedan proyectadas lejos de la curva de saturación de $NaCl$. En cuanto a las inclusiones del tipo II, los datos se proyectan en dos grupos. El primer grupo lo constituyen las inclusiones del Tipo II con sólidos de KCl , y que a su vez presentan mayor temperatura de homogeneización y mayor temperatura de fusión de halita. El segundo grupo está constituido por las inclusiones del Tipo II que tienen únicamente un sólido hijo de halita a temperatura ambiente.

En este último caso, las salinidades abarcan un rango de 38% a 44%, expresadas en % en peso equivalente de $NaCl$, y, en general, se proyectan próximas o sobre la línea de saturación de $NaCl$. Al representar estos últimos valores no se ha tenido en cuenta el contenido en otras sales. Como se dijo anteriormente, aunque estas inclusiones no presenten un cristal hijo de silvita, la fase fluida puede llegar a tener contenidos de hasta 10% en peso de KCl_{eq} en disolución (Fig. 7.11). Según esto, los puntos que quedan proyectados lejos de la curva de saturación de $NaCl$ probablemente representen valores de salinidad menores de los reales. Si aumentamos en un 10% el valor de la salinidad, estas inclusiones presentarían salinidades de hasta el 50% en peso de $(NaCl+KCl)_{eq}$, mostrando una evolución más continua entre ambos grupos.

Por otro lado, la fuerte asociación espacial y temporal entre las inclusiones de los tipos II y III sugiere la posibilidad de que haya existido un proceso de ebullición o de

desmezcla que dio lugar a la aparición de dos fluidos diferentes a partir de un fluido original. En este proceso se hará hincapié posteriormente.

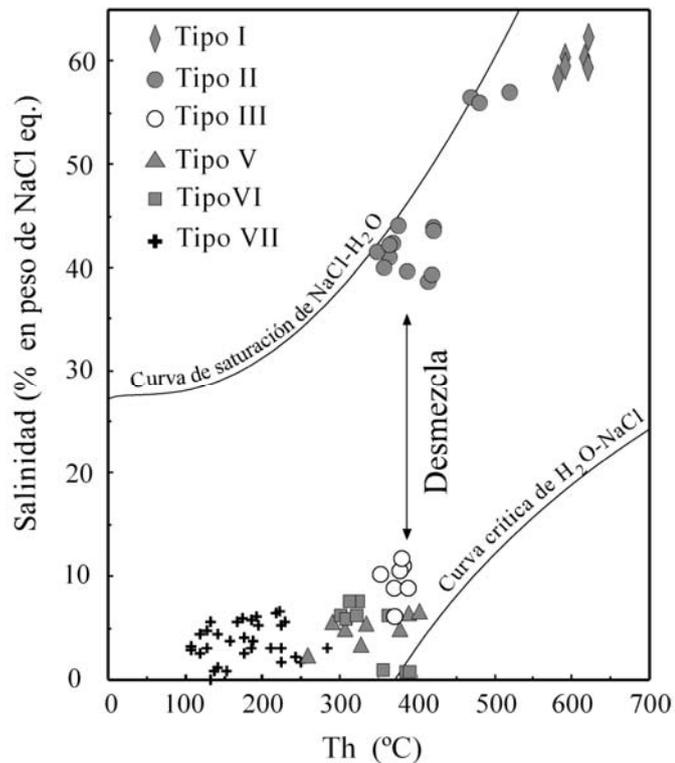


Fig. 7.13. Diagrama Temperatura de homogeneización frente a salinidad de fluido. Las curvas críticas y de saturación del sistema $H_2O-NaCl$ tomadas de Sourirajan y Kennedy (1962).

7.2.2.b. Condiciones termobarométricas.

7.2.2.b.1. Inclusiones acuosas de alta salinidad, o inclusiones Tipo I y II.

El cálculo de las isocoras para las inclusiones de los tipos I y II se hizo por extrapolación a partir de los datos experimentales de Bodnar (1994) en inclusiones fluidas sintéticas. Las isocoras fueron proyectadas, en función de las temperaturas de homogeneización, a partir de la curva de solvus del sistema $H_2O-NaCl$ para concentraciones de 40% en peso de $NaCl_{eq}$.

En el caso de las inclusiones del Tipo I estudiadas en granates y piroxenos, el fluido atrapado presentaba salinidades de hasta el 64% en peso de $(NaCl+KCl)_{eq}$, por lo que sería necesario utilizar datos experimentales con fluidos de salinidades mayores del 40%. Además, como se vio anteriormente, este fluido consiste en una mezcla compleja de sales que incluye, además de $NaCl$ y KCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$ y $FeCl_2$. Debido a la falta de datos experimentales en sistemas más apropiados a este tipo de fluido, se tomaron los datos de Bodnar (1994) por ser los que más se aproximan a su composición.

En el caso de las inclusiones del Tipo II, el cálculo de las isocoras es menos aproximativo, sobre todo para las inclusiones con menor salinidad que, como se vio anteriormente se encuentran próximas a las condiciones de saturación del sistema $H_2O-NaCl$.

En el diagrama de presión-temperatura (Fig 7.14), se representaron las isocoras correspondientes a las temperaturas extremas de homogeneización total, trazadas a partir del solvus del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ para concentraciones del 40% en peso de NaCl . Para las inclusiones del Tipo I, se tomó como temperatura mínima de homogeneización 580°C . Las condiciones más probables de atrapamiento del fluido Tipo I están acotadas por dicha isocora, la línea de solvus, y la curva del liquidus granítico. Estas condiciones están comprendidas entre 600 y 700°C de temperatura, y entre $0,8$ y $1,5$ Kbars de presión. Para las inclusiones del Tipo II, las temperaturas extremas de homogeneización tomadas fueron 350 y 500°C .

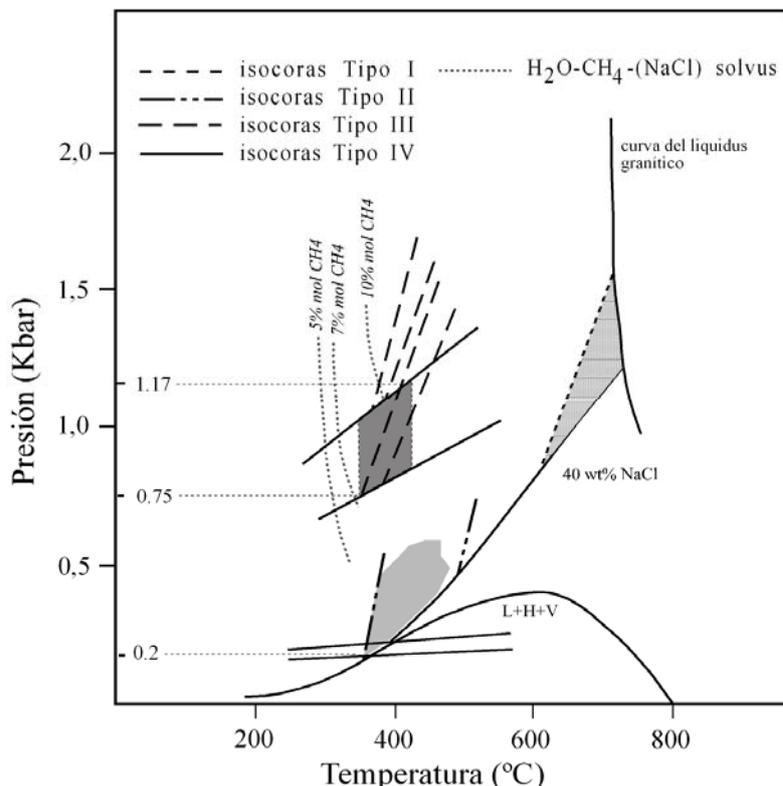


Fig. 7.14. Diagrama P-T con la posición de los fluidos atrapados en las inclusiones de los tipos I, II, III y IV. La curva líquido-halita-vapor (L+H+V) del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ha sido calculada a partir de los datos de Bodnar (1994). La curva solvus y las isocoras fueron tomadas de Bodnar y Vityk (1994). Las curvas de saturación de 5, 7 y 10% CH_4 son extrapoladas a partir de los datos de Price (1979). Las zonas sombreadas indican las condiciones más probables de atrapamiento de los fluidos en cada uno de los tipos de inclusiones.

7.2.2.b.2. Inclusiones ricas en volátiles, o inclusiones Tipo III, IV y V.

El cálculo de las isocoras de las inclusiones de los tipos III y V se realizó a partir de la ecuación de estado para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CH}_4-\text{N}_2-\text{NaCl}$ desarrollada por Bakker (1997) a partir de la modificación de la ecuación de estado de Bowers y Helgeson (1983) para el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$, adaptándola a fluidos de sistemas más complejos.

Las isocoras de las inclusiones del Tipo IV se calcularon a partir de las ecuaciones de estado del sistema CH₄ puro propuestas por Kerrick y Jacobs (1981), utilizando el programa informático McFLINCOR 0.92 de Brown y Hagemann (1995).

En la figura 7.14 se han representado las curvas de solvus del sistema H₂O-CH₄ para diferentes concentraciones de CH₄, extrapoladas a partir de los datos de Price (1979). La falta de datos experimentales hace imposible la utilización del solvus para el sistema H₂O-CH₄-NaCl. Así mismo, el cálculo de las isocoras se hizo sin tener en cuenta el contenido en NaCl. Se representaron las isocoras de las inclusiones de agua-metano con concentraciones entre 5,5 y 14,5% de CH₄.

Las isocoras correspondientes al Tipo IV, representadas en el diagrama de la figura 7.14, delimitan dos campos a diferentes presiones. El primero de ellos está representado por isocoras de muy poca pendiente, correspondientes a las inclusiones con ThCH₄ en estado gas. Si tomamos un intervalo de temperaturas entre 300 y 500 °C, la presión varía entre 0,2 y 0,25 Kbar. Debido a la poca pendiente de estas isocoras, la variación de presión es mínima, por lo que se podría decir que representan la presión existente en el sistema cuando fueron atrapadas. El segundo campo presenta una variación desde 0,6 a 1,3 Kbar, para el mismo intervalo de temperaturas, y está limitado por isocoras correspondientes a inclusiones con ThCH₄ en estado crítico y en líquido. Las isocoras presentan una pendiente más pronunciada, por lo que variaciones mínimas de presión afectan a las temperaturas de atrapamiento.

Esta diferencia en las condiciones de presión de atrapamiento para las inclusiones del tipo IV puede tener varias causas. La presencia de agua y/o otros gases en la inclusión puede variar su comportamiento microtermométrico. Debido a que las medidas de homogeneización del metano se hacen a bajas presiones, la existencia de agua en la inclusión provoca que el cálculo de la densidad del CH₄ se haga en presencia de hielo y/o hidrato. Los volúmenes molares del hielo y del hidrato de CH₄ son mayores que el volumen molar de la misma masa de H₂O, por lo que se produce una contracción del volumen de CH₄ y podría indicar un incremento de densidad. Este efecto daría medidas de ThCH₄ a más altas temperaturas que las de una inclusión sin agua. Las isocoras así calculadas presentan mayor pendiente y presiones mucho mayores. El efecto contrario es producido si añadimos al agua la presencia de otros gases. En un sistema CH₄-CO₂-H₂O, el CO₂ es preferentemente concentrado en el hidrato frente al CH₄, incrementándose la relación CH₄:CO₂ en el fluido residual. Esto produce un descenso en los valores de ThCH₄, resultando isocoras de menor pendiente y presiones menores a los valores reales. Si lo que tenemos es un sistema de CH₄-N₂-H₂O, el N₂ no se concentra tan fácilmente en el clatrato, por lo que el fluido residual estará enriquecido en N₂ con el mismo resultado. Según esto, es necesario conocer con exactitud la composición de estas inclusiones para reconstruir las isocoras. Otra causa podría ser un error en la medida de las temperaturas de homogeneización del metano en fase gas, debido a la dificultad en observar la evaporación del último líquido. Pero es muy poco probable que la gran diferencia de presiones existente sea consecuencia de un cálculo erróneo.

Lo más probable es que se trate del mismo fluido pero con distintas densidades, atrapado en diferentes etapas de relleno de la fractura por cuarzo.

En la figura 7.14 se observa que hay una región acotada entre las intersecciones de las isocoras de las inclusiones de agua-metano (Tipo III), trazadas a partir de las líneas de solvus, y las isocoras de las inclusiones monofásicas de metano (Tipo IV) de mayor densidad. Esta región estaría situada entre 350 y 425 °C y entre 1,17 y 0,75 Kbar. Así

mismo, las isocoras de las inclusiones monofásicas de metano de menor densidad, interceptan a las isocoras de las inclusiones del tipo II a temperaturas entre 350 y 400 °C y presiones mucho más bajas, de 0,2 Kbars. Esta variación de presión observada es importante, porque, como se verá posteriormente, indica un cambio de las condiciones litostáticas a condiciones hidrostáticas en el sistema, con las consiguientes consecuencias para los procesos mineralizantes.

En la figura 7.15 se han representado las isocoras del Tipo V, junto a las isopleetas correspondientes a composiciones de 2% y 5% mol de CO₂ para el sistema H₂O-CO₂, y a la isopleeta correspondiente a la composición de 5% mol CO₂ y 6% en peso de NaCleq para el sistema H₂O-CO₂-NaCl (Weisbrod, 1984). En las inclusiones de una de las muestras estudiadas, la temperatura de homogeneización media es de 385,5° C produciéndose en la mayoría de los casos en vapor, aunque dos inclusiones mostraron homogeneización en estado crítico a temperaturas de 377 y 378 °C, y otra inclusión homogeneizó en líquido a menor temperatura (334 °C). Estos valores indican un comportamiento crítico o casi crítico del fluido, lo cual sugiere que la homogeneización total se produce muy cerca del punto crítico del solvus para la composición de estas inclusiones, entre 5 y 8% mol de CO₂ y entre 5 y 6,6% en peso de NaCl.

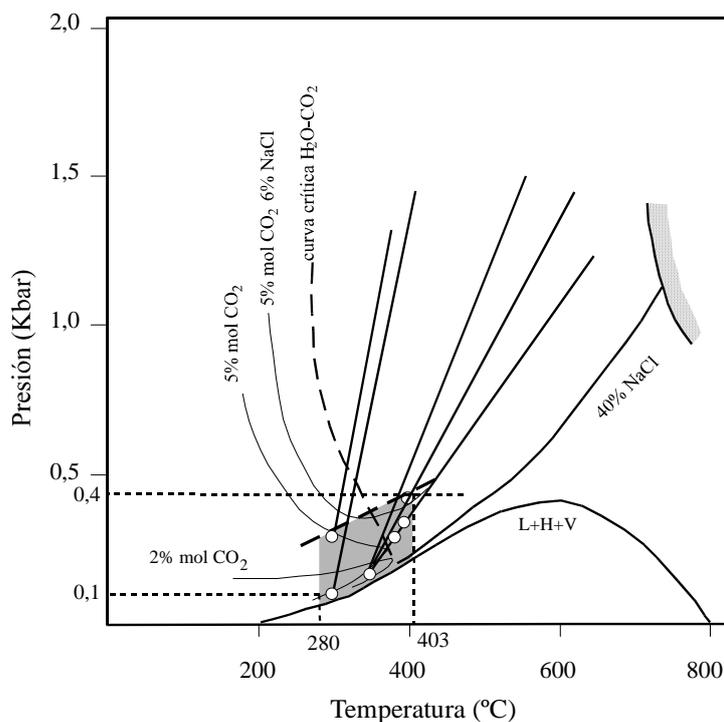


Figura 7.15. Diagrama de presión y temperatura con la posición de los fluidos atrapados en las inclusiones del Tipo V. Las isopleetas correspondientes a composiciones de 2% y 5% mol de CO₂ para el sistema H₂O-CO₂, y a la isopleeta correspondiente a la composición de 5% mol CO₂ y 6% en peso de NaCleq para el sistema H₂O-CO₂-NaCl, fueron tomadas de Weisbrod (1984). Los puntos indican las temperaturas de homogeneización de las inclusiones.

En el resto de las muestras estudiadas se ve como el fluido evoluciona en el tiempo, a temperatura decreciente, a un fluido con composiciones entre 3,7 y 3,5 % mol de CO₂ y entre 3,4 y 5,7 % en peso de NaCl, aumentando su densidad y su contenido en H₂O. La

homogeneización de estas inclusiones tiene lugar siempre en líquido y para un intervalo de temperaturas más frecuentes comprendido entre 280 y 300° C.

Las condiciones termobarométricas de atrapamiento del fluido para las inclusiones del Tipo V se localizan en la zona sombreada del diagrama de la figura 7.15 delimitada aproximadamente por la isopleta correspondiente a 5% mol de CO₂ y 6% en peso de NaCl y la curva crítica de H₂O-NaCl, con unas presiones mínimas de atrapamiento entre ≈0,1 y 0,4 Kbar y unas temperaturas comprendidas entre 280 y 403 °C.

7.2.2.b.3. Inclusiones acuosas de baja salinidad, o inclusiones Tipo VI y VII.

Las isocoras de los tipos VI y VII se obtuvieron utilizando las ecuaciones de estado del sistema H₂O-NaCl-(KCl) propuestas por Zhang y Frantz (1987). El cálculo se hizo a partir de los datos de temperaturas de homogeneización total y de fusión del hielo mediante el programa informático McFLINCOR 0.92 de Brown y Hagemann (1995). Estas isocoras están representadas en la figura 7.16.

Las condiciones posibles de atrapamiento del fluido estudiado en las inclusiones del tipo VI están comprendidas en los intervalos de temperatura y de presión entre 300 y 390 °C y entre 0,1 y 0,4 Kbars, respectivamente. Estas condiciones son similares a las establecidas para el fluido acuoso-carbónico del Tipo V. En el diagrama se han representado también las temperaturas obtenidas a partir de las composiciones de las cloritas asociadas con la segunda etapa de retrogradación del skarn, cuyos valores están comprendidos entre 250 y 320 °C, como se vio en el capítulo 5.

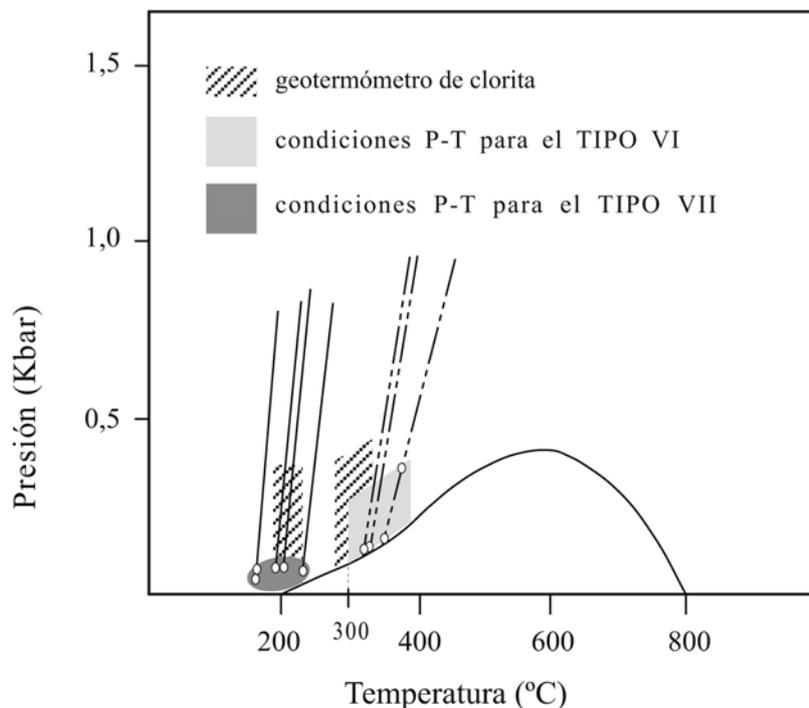


Fig. 7.16.- Diagrama de presión y temperatura con la posición de los fluidos atrapados en las inclusiones de los tipos VI y VII. Los puntos indican las temperaturas de homogeneización de las inclusiones.

Las isocoras del tipo VII presentan una fuerte pendiente, lo que sugiere que los efectos de corrección de presión en las temperaturas de atrapamiento son desdeñables. De todas formas, la presencia de jaspes y cuarzo calcedonioso sugieren presiones no mucho más altas que las obtenidas a partir de las temperaturas de homogeneización, con valores comprendidos entre <0,1 y 0,2 Kbar. Además, y al igual que en el caso anterior, las temperaturas obtenidas a partir de las composiciones de cloritas relacionadas con estas etapas más tardías de mineralización son similares. Según esto, las condiciones de atrapamiento del fluido estudiado en las inclusiones del tipo VII serían las comprendidas en el intervalo de temperaturas entre 150 y 250 °C, y a presiones por debajo de 0,2 Kbars.

7.2.2.c. Inmiscibilidad.

La presencia de tres tipos de inclusiones diferentes en una misma muestra merece una atención especial. Estos tipos de inclusiones, como ya se vio anteriormente, están constituidos por dos fluidos de composiciones muy diferentes, un fluido acuoso de alta salinidad correspondiente al tipo II y un fluido rico en metano representado por los tipos III y IV. Además, estas inclusiones son susceptibles de ser consideradas inclusiones primarias, según los criterios de Roedder (1984) y, por consiguiente, coetáneas.

Los principales criterios para determinar que estas inclusiones son coexistentes en el espacio y en el tiempo y, por tanto, se encuentran en equilibrio constituyendo así un estado de inmiscibilidad son (Ramboz et al., 1982):

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

2) Los dos tipos de inclusiones deben homogeneizar en el mismo rango de temperatura, uno en L y otro en V. Esta temperatura de homogeneización corresponde a la temperatura de atrapamiento y, si el sistema es suficientemente conocido, la presión queda también determinada.

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

En el caso del skarn olivínico no se conoce con exactitud la composición del fluido original, pero parece que se trata de un fluido con alta salinidad semejante al descrito en los granates y piroxenos. En los cristales de olivino que no están alterados a serpentina, se observan inclusiones similares a las del Tipo I (Fig. 7.17), normalmente de pequeño tamaño y con varios sólidos en su interior y un sólido amorfo muy oscuro que puede ocupar >20% de la inclusión y que podría tratarse de grafito. Este se suele disponer

tapizando los bordes de la inclusión o sobre la burbuja de gas lo que dificulta la observación de estas inclusiones, por lo que no han podido ser estudiadas. Estos niveles olivínicos con grafito tienen su origen en los niveles dolomíticos con laminaciones de algas existentes en el miembro inferior de la formación Láncara.

La presencia de grafito, originado a partir del metamorfismo de las dolomías ricas en materia orgánica del miembro inferior de Láncara, indica que el fluido magmático se pudo enriquecer en CH₄ por contaminación de la roca encajante. En los sistemas de C-O-H-N, hay liberación de hidrógeno como consecuencia de reacciones de volatilización de amoníaco presente en la materia orgánica de acuerdo con la reacción:



Esto tiene como consecuencia que el CH₄ sea el principal componente del fluido (Dubessy et al., 1989). El N₂, una vez formado migraría fácilmente del sistema, aunque, como anteriormente se expuso, podrían esperarse pequeñas cantidades de N₂ en el fluido. La existencia de CH₄ frente a CO₂ indica que el tampón del grafito funciona como principal controlador de la composición del fluido, en vez de las reacciones de decarbonatización.

La coexistencia de tres tipos de inclusiones, Tipos II, III y IV, dificulta la interpretación del proceso de desmezcla. Si consideráramos a los fluidos atrapados en las inclusiones II, acuoso-salinas, y IV, monofásicas de metano, como los dos términos finales de este proceso de inmiscibilidad, las inclusiones del tipo III de agua-metano se deberían a un atrapamiento heterogéneo de ambos fluidos. Pero, de ser así, las inclusiones de este tipo tendrían que mostrar un amplio rango de valores en la relación V_g/V_l. Sin embargo, estas inclusiones además de constituir el tipo más abundante dentro de la fractura de cuarzo, presentan unas relaciones volumétricas muy constantes, por lo que no deben considerarse como originadas por un atrapamiento heterogéneo.

Por lo tanto, los miembros finales del proceso de desmezcla estarían formados por los fluidos atrapados en las inclusiones de los tipos II y III. Las inclusiones del tipo IV representarían otro proceso de separación, como se verá más adelante.

Pueden considerarse dos evoluciones posibles: 1) que la desmezcla se produjera por la descompresión brusca a partir de un fluido de alta salinidad enriquecido en volátiles, obteniéndose un fluido acuoso de alta salinidad y un fluido de baja densidad donde se concentran los volátiles, 2) o bien que la desmezcla tuvo lugar antes de la descompresión coexistiendo previamente a la fracturación dos fluidos de composición y densidad diferentes.

En el primer caso, cuando tiene lugar la fracturación habría un fluido inicial en condiciones de aproximadamente 1 Kbar de presión que se desmezcla en dos fluidos, uno menos denso, rico en volátiles CH₄-(N₂-CO₂), y otro de más densidad, constituido principalmente por agua y escaso o nulo CH₄ donde se concentrarían las sales disueltas. El primer fluido, menos denso y por lo tanto con mayor movilidad, migraría más rápidamente y quedaría atrapado en los primeros cristales de cuarzo formados. Así mismo, a partir de este fluido pudo haber tenido lugar una segunda desmezcla formándose dos fluidos con diferentes proporciones de CH₄ y diferente densidad, o simplemente que el CH₄ se haya exuelto parcialmente por efervescencia. El fluido acuoso residual de mayor densidad,

correspondiente a las inclusiones del tipo II, migraría más lentamente y sería el último en ser atrapado.

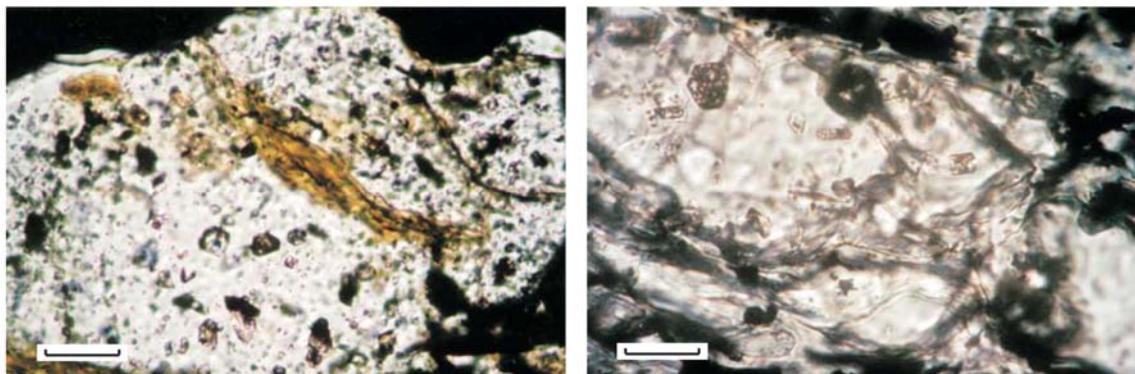


Fig 7.17. Microfotografías de cristales de olivino del skarn magnésico de Boinás Este, con inclusiones fluidas primarias. A pesar de que el aspecto de estas inclusiones es muy turbio, pueden observarse algunos sólidos hijos en su interior, entre los que se incluye un sólido opaco y amorfo, el cual podría tratarse de grafito. Escalas, 25 y 20 μm .

En el segundo caso, el fluido de origen magmático que reacciona con las dolomías ricas en materia orgánica se contamina en volátiles originados a partir de las reacciones de decarbonatización y, sobre todo, de volatilización de la materia orgánica. Si el fluido se satura en CH_4 se producirá una desmezcla sin necesidad de variar la presión, simplemente por enfriamiento o aumento de la concentración en CH_4 . El fluido rico en metano puede ser tan denso que no tenga la movilidad suficiente para dejar el sistema. A partir de este momento coexistirían dos fluidos inmiscibles en el sistema. La fracturación y consiguiente descompresión provocarían la migración del fluido rico en metano hacia las fracturas entrando a su vez en ebullición, dando lugar a la aparición de las inclusiones monofásicas de metano.

Si el fluido acuoso salino y el fluido rico en metano estuvieran en equilibrio, las composiciones de ambos deberían situarse en las zonas opuestas de una línea de solvus y estas inclusiones deberían homogeneizar a la temperatura de atrapamiento. En la figura 7.18 están representadas las temperaturas de homogeneización de ambos tipos.

En la figura 7.19 se representan las relaciones de fase de los sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ y $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ con varias concentraciones de NaCl y a unas condiciones de presión de 1 Kbar. En este diagrama se observa que el campo de dos fases en el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ aumenta con la salinidad (Krader, 1985) y se va haciendo asimétrico, en el sentido de que se disuelve considerablemente menos proporción de metano en la fase acuosa que agua en la fase rica en metano. Desgraciadamente, la máxima salinidad utilizada en estos experimentos fue de 8% en peso de NaCl , mientras que el fluido original que pudo haber dado estos dos tipos de fluidos habría tenido una salinidad mucho mayor. El diagrama indica, por similitud con lo que ocurre con el sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, que a salinidades muy altas este campo es tan grande que las temperaturas a las que un único fluido homogéneo existiese serían a su vez mucho más altas que las temperaturas establecidas para la formación del skarn progrado. Esto podría indicarnos que el segundo proceso es el más

probable, y que, al no poder los fluidos salinos disolver mucho metano, la desmezcla se debió producir en etapas tempranas de la formación del skarn progrado.

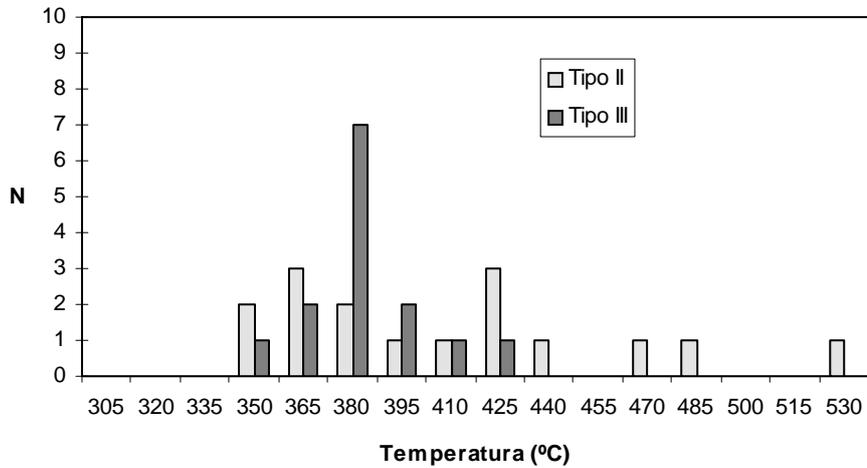


Fig. 7.18. Histogramas de temperaturas de homogeneización total de las inclusiones de los tipos II y III.

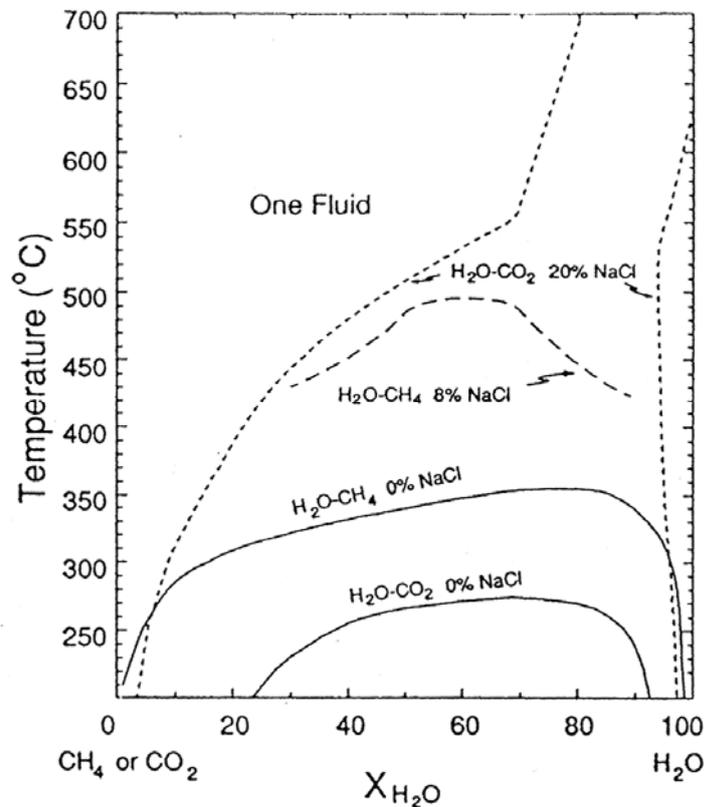


Fig. 7.19. Relaciones de fases T - X_{H_2O} en los sistemas H_2O - CH_4 y H_2O - CO_2 para varias concentraciones de NaCl y a presiones de 1 Kbar. La curva de solvus para 0% en peso de NaCl del sistema H_2O - CH_4 fue tomada de Holloway (1984), la del sistema H_2O - CO_2 de Takenouchi y Kennedy (1964), y las curvas de solvus para concentraciones de 8 y 20% en peso de NaCl son de Krader (1985) y Bowers y Helgeson (1983) respectivamente.

Como consecuencia de la fracturación, el fluido rico en metano migraría más rápidamente hacia las fracturas, en función del gradiente de presión, desmezclándose a su vez en dos fluidos: uno formado por agua-metano y otro formado casi exclusivamente por metano. La menor movilidad del primer fluido hace que las inclusiones del Tipo III sean más abundantes y se distribuyan preferentemente en grupos en el centro de los cristales, mientras que las del tipo IV se distribuyen de forma heterogénea y en menor proporción, indicando que parte del metano pudo haber escapado. El área rayada comprendida entre las isocoras del Tipo III y el Tipo IV (Fig. 7.14) muestra las condiciones iniciales del proceso de desmezcla, entre 1,2 y 0,75 Kbar y entre 350 y 425 °C. Debido al desconocimiento del comportamiento de los fluidos en un sistema tan complejo no se pueden establecer con exactitud las condiciones exactas a partir de la composición de los dos fluidos desmezclados.

El fluido hipersalino de las inclusiones Tipo II pudo haber migrado más lentamente a la vez que evoluciona hacia temperaturas y salinidades decrecientes, lo que puede explicar la dispersión de temperaturas de fusión de halita y de homogeneización total (Fig. 7.3). Este fluido evoluciona por pérdida de cationes, fundamentalmente K^+ , hacia condiciones de saturación de NaCl, haciéndose $T_{mNaCl} \approx T_h$. El área de intersección entre las isocoras correspondientes a las inclusiones del tipo II, con menores temperaturas de homogeneización total y de fusión de halita, y las isocoras correspondientes al tipo IV de baja densidad, que son líneas casi horizontales (Fig. 7.14), tienen lugar a temperaturas comprendidas aproximadamente entre 350 y 370 °C y presiones en torno a 0,2 Kbar. Estas condiciones podrían ser tomadas como las existentes durante el último estadio de la etapa de relleno de la fractura por cuarzo.

7.3. ISÓTOPOS ESTABLES.

El estudio de los isótopos estables de O, C, H y S es una excelente herramienta para conocer la procedencia de los fluidos así como los procesos de interacción fluido-roca en una gran variedad de ambientes hidrotermales, incluidos los sistemas que originan skarns. Antes de pasar a describir el estudio de isótopos estables llevado a cabo en el yacimiento de El Valle-Boinás, se hará un breve resumen de la terminología y sistemática utilizada en su interpretación.

7.3.1. Terminología, notación y fraccionación isotópica.

Las composiciones isotópicas se basan en la relación existente entre el isótopo pesado y el ligero respecto a un patrón de referencia de composición conocida. A esta relación se la denomina δ , y se expresa como:

$$\delta^{18}O_A = \left[\frac{R_A - R_{std}}{R_{std}} \right] \times 1000 \quad 7-2$$

donde R_A y R_{std} son la relación isotópica de la muestra y del estándar respectivamente, en este caso $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Según esto, una muestra empobrecida en el isótopo pesado con respecto al estándar dará un valor de δ negativo, mientras que si está enriquecida en dicho isótopo dará un valor de δ positivo. Los valores de δ se expresan en ‰. Los patrones de referencia que se han utilizado en este estudio son: PDB (Peedee Bellemite) para el carbono de los carbonatos; V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) para las composiciones isotópicas de oxígeno en carbonatos y silicatos, y de hidrógeno en el agua de los fluidos y de los minerales hidratados; CDT (Troilite from the Canyon Diablo) para el azufre de los sulfuros.

La fraccionación isotópica existente entre dos componentes o fases 1 y 2 que coexisten se calcula a partir del factor de fraccionación α :

$$\alpha_{(1-2)} = R_1/R_2 \quad 7-3$$

donde R_1 y R_2 son las relaciones isotópicas de las fases 1 y 2 respectivamente. Al poner la ecuación anterior en función de las composiciones isotópicas de ambos componentes, queda la siguiente expresión:

$$\Delta_{(1-2)} = \delta_1 - \delta_2 \cong 10^3 \ln \alpha_{(1-2)} \quad 7-4$$

El valor del factor de fraccionación α es función de la temperatura, por lo que es necesario conocer la temperatura a la cual ese o esos minerales se han formado. Esta temperatura puede calcularse a partir de las diferencias en los valores de δ medidos en determinados pares minerales en equilibrio, o a partir de los datos obtenidos mediante el estudio de inclusiones fluidas. En el caso del yacimiento de El Valle-Boinás, no se obtuvo ningún dato de temperatura a partir de las composiciones isotópicas de minerales coexistentes. Por ello, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD del fluido en equilibrio isotópico con los minerales analizados se calcularon utilizando las temperaturas de formación de dichos minerales estimadas a partir del estudio de inclusiones fluidas, ya presentado en la primera parte del capítulo. Para este cálculo se usaron diferentes factores de fraccionación isotópica, los cuales se recogen en la tabla 7.5.

El oxígeno posee tres isótopos estables que, en orden de abundancia son: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , aunque es la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ la que normalmente se utiliza. En el caso del hidrógeno, las composiciones isotópicas se calculan en base a la relación entre el isótopo de hidrógeno más pesado, D, y el más ligero, ^1H , de la muestra y del estándar SMOW. Las composiciones isotópicas de ambos elementos, oxígeno e hidrógeno, se expresan como $\delta^{18}\text{O}$ y δD respectivamente. Muchos de los reservorios más importantes de roca y agua de la Tierra tienen composiciones isotópicas diferentes para el oxígeno o el hidrógeno, o para ambos (Fig. 7.20). El campo que delimita las aguas magmáticas, es decir, las aguas en equilibrio isotópico en oxígeno e hidrógeno con las rocas ígneas no alteradas a altas temperaturas, está subdividido en dos partes, correspondientes a los magmas de tipo S y a los magmas de tipo I respectivamente. Este campo abarca un rango de valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 5 y aproximadamente 14‰ (SMOW), siendo los valores más enriquecidos en el isótopo pesado los correspondientes a los magmas tipo S. Los valores de δD de las aguas

magmáticas y las aguas meteóricas se solapan en el rango de -40 a -80‰, pero las aguas meteóricas poseen valores más bajos de $\delta^{18}\text{O}$ que las aguas magmáticas (Fig. 7.20).

$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ en el par mineral-agua	Referencia ecuación
Granate-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Piroxeno-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Biotita-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Cuarzo-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Calcita-H ₂ O	Sheppard y Schawarz (1970)
Dolomita-H ₂ O	Sheppard y Schawarz (1970)
Actinolita-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Epidota-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Flogopita-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
Sericita-H ₂ O	Zheng (1993a, b)
$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ en el par mineral-CO ₂	
Cuarzo-CO ₂	Zheng (1993a, b)
Calcita-CO ₂	Zheng (1994)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{fluido}}$ en el par mineral-CO ₂	
Calcita-CO ₂	Bottinga (1968)
Dolomita-CO ₂	Sheppard y Schawarz (1970)
$\delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}}$ en el par mineral-H ₂ S	
Arsenopirita-H ₂ S	Ohmoto and Rye (1979)
Calcopirita-H ₂ S	Ohmoto and Rye (1979)
Pirita-H ₂ S	Ohmoto and Rye (1979)
Esfalerita-H ₂ S	Ohmoto and Rye (1979)

Tabla 7.5. Ecuaciones de fraccionación isotópica utilizadas para el cálculo de la composición isotópica del fluido en equilibrio con los minerales analizados.

Las composiciones isotópicas de O en la litosfera muestran un amplio rango de variación (Fig. 7.21). La mayoría de los granitos, rocas metamórficas y sedimentos están enriquecidos en el isótopo pesado con respecto a los valores del manto. En la figura se observa que las calizas antiguas tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ mucho menores que los fluidos magmáticos, lo que constituye un hecho relevante en el estudio isotópico de los skarns, ya que la interacción entre ambos se verá reflejada por la variación de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de uno o ambos reservorios.

Para la utilización de los isótopos de oxígeno e hidrógeno como indicadores del origen de los fluidos, tanto en skarns como en otros sistemas, es necesario determinar los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD de los fluidos responsables de estos yacimientos. En el caso de sistemas antiguos como el que nos ocupa, no es posible hacer un análisis directo de los fluidos hidrotermales, excepto a partir del fluido atrapado en las inclusiones fluidas

presentes en los minerales formados en estos yacimientos. Sin embargo, el fluido acuoso de las inclusiones sufre un intercambio isotópico de oxígeno con el mineral en el que se encuentra la inclusión (Ohmoto, 1986). Esto, unido a la dificultad en obtener un fluido correspondiente a un único tipo de inclusiones hacen que este método no sea muy apropiado. El segundo y más común método de análisis de los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD del fluido es analizar la composición isotópica de un mineral o minerales formados en el sistema hidrotermal y calcular la composición isotópica del fluido utilizando las ecuaciones de fraccionación isotópica correspondientes y las temperaturas estimadas de formación de dicho mineral.

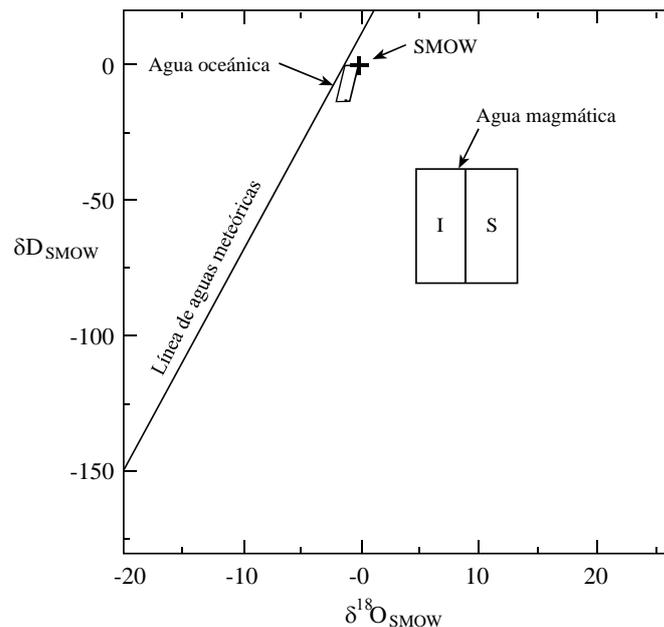


Fig 7.20. Diagrama de δD - $\delta^{18}\text{O}$ mostrando la posición de la línea de aguas meteóricas (Craig, 1961) y otros reservorios de agua. El campo de aguas magmáticas está dividido en magmas de tipo I y de tipo S. Tomado de Bowman, 1998.

El carbono tiene dos isótopos estables, ^{12}C y ^{13}C , por lo que la composición isotópica del carbono $\delta^{13}\text{C}$ se define como la desviación, en ‰, del valor $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del estándar PDB. De igual forma, la composición isotópica del azufre, expresada como $\delta^{34}\text{S}$, es la desviación de la relación entre el isótopo pesado de azufre ^{34}S y el ligero ^{32}S respecto al estándar, en ‰.

Los rangos de $\delta^{13}\text{C}$ y de $\delta^{34}\text{S}$ de los mayores reservorios de carbono y azufre en la corteza y en el manto superior se presentan en la figura 7.22. El carbono del manto o de un magma derivado del manto tiene valores de $\delta^{13}\text{C}$ comprendidos entre -5 y -10‰ (PDB); este carbono está empobrecido en el isótopo pesado con respecto al carbono de los carbonatos de origen marino, que generalmente presenta valores entre -3 y +3‰. Sin embargo, ambos carbonos muestran un enriquecimiento significativo en ^{13}C en relación con el carbono de la materia orgánica y el de la materia orgánica presente en las rocas sedimentarias. Según esto, las rocas graníticas derivadas de la fusión parcial de rocas

sedimentarias tendrán un rango de valores de $\delta^{13}\text{C}$ más amplio que el mostrado por el carbono de origen mantélico.

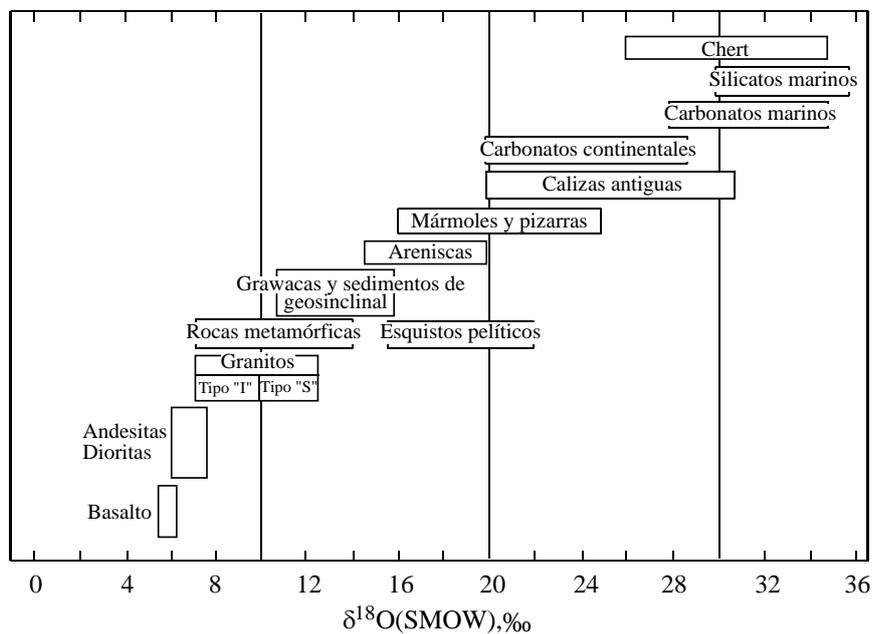


Fig. 7.21. Rangos de variación de $\delta^{18}\text{O}$ en la litosfera. Modificado de López-Vera (1991).

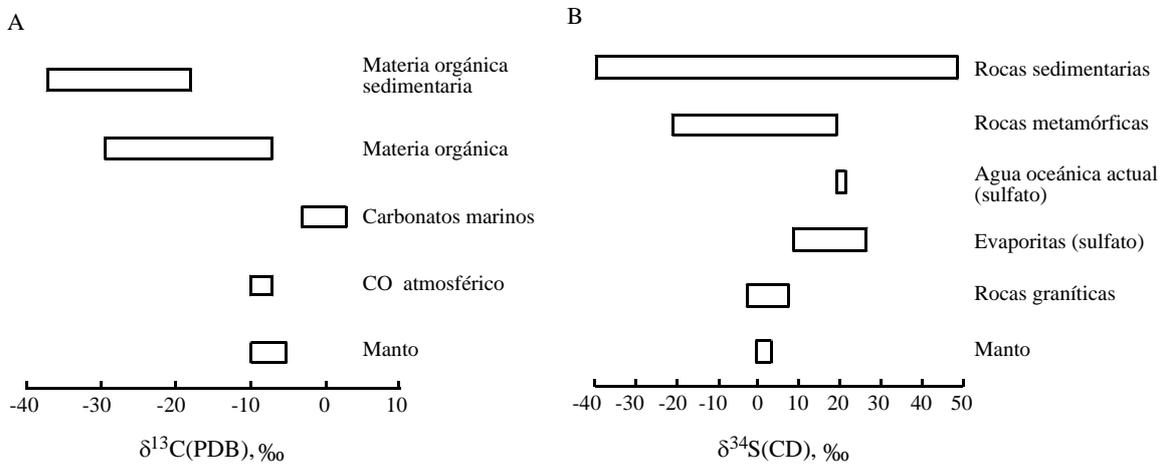


Fig. 7.22. Composiciones isotópicas de los principales reservorios de carbono (A) y azufre (B) en la corteza y manto superior (Según Hoefs, 1987).

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ del azufre en el manto y en magmas derivados del manto tienen un rango estrecho de valores que va desde 0 a +4‰ (CDT). Para las rocas graníticas este rango es mayor, desde -1 a +8‰. Sin embargo, es bastante frecuente que las rocas graníticas muestren valores de $\delta^{34}\text{S}$ por encima o por debajo de este rango como resultado

de una parcial asimilación del azufre de las rocas sedimentarias encajantes (Ohmoto, 1986). El azufre en ambos casos está empobrecido de forma significativa en el isótopo pesado con respecto al azufre del sulfato del agua marina, pese a que el valor de $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato del agua del mar ha variado de forma significativa durante el Fanerozoico (Hoefs, 1987).

Las composiciones isotópicas del carbono y el azufre de los minerales formados a partir de un fluido hidrotermal varían en función, no solamente de la temperatura y del origen del fluido, si no también de la $f\text{O}_2$ y de las condiciones de pH de dicho fluido (Ohmoto, 1972), y es necesario restringir estas variables para poder establecer la(s) fuente(s) de carbono y azufre en el skarn a partir de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{13}\text{C}$.

7.3.2. Resultados analíticos.

Para la obtención de las composiciones isotópicas de O del fluido, se analizaron, por un lado, varios silicatos anhidros, como es el caso de granates y piroxenos, relacionados con la formación del skarn progrado, o cuarzo de las diferentes etapas de alteración observadas; y por otro lado, se analizaron además varios silicatos hidratados, como es el caso de biotita primaria de la roca ígnea, o anfíbol, epidota, flogopita y sericita de las etapas de retroskarn y de las alteraciones hidrotermales tardías. En los silicatos hidratados se analizó tanto la composición isotópica del O del mineral como la composición isotópica del H del agua presente en la estructura de estos minerales.

Para conocer las composiciones isotópicas de C y O en carbonatos, se hicieron análisis isotópicos en varias muestras de rocas carbonatadas de la Formación Láncara que no fueron afectadas por los procesos metasomáticos. También se tomaron varias muestras de mármoles, así como de calcitas intersticiales entre los minerales calcosilicatados del skarn o rellenando venas o cavidades, y de los carbonatos de la mineralización tardía con sulfoantimoniuros descrita en el capítulo 5. Así mismo, se analizaron diferentes muestras de sulfuros para el cálculo de las composiciones isotópicas de S de los fluidos a partir de los cuales precipitaron.

Tanto las composiciones isotópicas de las diferentes muestras analizadas como su localización dentro del yacimiento están recogidas en la tabla 7.6. Los métodos de preparación y análisis de las muestras ya fueron descritos en el capítulo 2.

7.3.2.a. Isótopos de oxígeno e hidrógeno.

La muestra de biotita analizada en el monzogranito dio una composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ del oxígeno de 7,9‰ (SMOW). Los minerales de la etapa de skarn progrado dieron composiciones de $\delta^{18}\text{O}$ comprendidas entre 7,2 y 9,4‰ (SMOW). Los diferentes silicatos analizados pertenecientes a la etapa de retrogradación del skarn dieron valores de $\delta^{18}\text{O}$ comprendidos entre 8,7 y 13,9‰ (SMOW), mientras que las calcitas asociadas a este estadio de mineralización del skarn presentan unas composiciones isotópicas de oxígeno entre 11,2 y 15,1‰ de $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) (Tabla 7.6).

Las muestras de cuarzo y carbonato procedentes de la mineralización con sulfoantimoniuros tienen unas composiciones isotópicas de oxígeno entre 13,6 y 24,4‰

(SMOW), siendo los valores más pesados los correspondientes a la dolomita (entre 19,8 y 24,4‰) (Tabla 7.6).

La composición isotópica del O de los fluidos responsables de las diferentes mineralizaciones se obtuvo a partir de los factores de fraccionación mineral-agua correspondientes (Tabla 7.5). Las temperaturas utilizadas en el cálculo fueron, como ya fue mencionado, las obtenidas a partir del estudio de inclusiones fluidas llevado a cabo en las mismas muestras empleadas en el análisis isotópico, o por extrapolación mediante criterios paragenéticos al resto de las muestras.

Situación	Características	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{34}\text{S}$	δD	
Monzo-granito	Biotita fresca	Biotita	7,9			-87,2	
	Venas con Qtz, Cal y Aspy \pm Py y Mo que sericitizan al monzogranito	Cuarzo	12,1				
		Cuarzo	12,7				
		Sericita	13,0				-37,1
		Aspy				-0,60	
		Aspy				-0,74	
Pirita				2,80			
Diques subvolc.	Roca totalmente sericitizada.	Sericita	12,4			-40,9	
Mármoles	Mármoles calcíticos y dolomíticos con algún mineral calcosilicatado, como olivino, piroxeno o humita-clinohumita.	Calcita	17,5	-1,2			
		Calcita	16,9	-1,5			
		Calcita	17,2	-1,1			
		Calcita	17,2	-1,2			
		Calcita	17,7	-1,8			
		Dolomita	19,8	-2,6			
Dolomita	19,6	-1,5					
Skarn progrado	Skarn granatífero proximal (Gr_{60-74})	Granate	7,2				
	Skarn granatífero distal (Adr_{90-100})	Granate	7,3				
	Skarn diopsídico (Di_{70-93})	Piroxeno	9,4				
Skarn retrógrado	Skarn diopsídico flogopitizado	Flogopita	8,7			-85,6	
	Vena de cuarzo que anfibolitiza a un skarn hedenbergítico, con mineralización de metálicos.	Cuarzo	13,1				
		Cuarzo	12,5				
		Calcopirita				-2,0	
		Calcopirita				-0,8	
	Aspy				0,2		
	Vena de cuarzo con alteración flogopítica y tremolítica de un skarn magnésico, y mineralización de Ccp y Bn.	Cuarzo	12,1				
		Ccpy				-1,98	
		Cuarzo	13,9				
		Calcita	11,4	-13,0			
Calcita		11,2	-12,6				
Skarn granatífero piroxénico retrogradado, con epidota, anfíbol, clorita.		Calcita	11,6	-12,1			
Calcita		11,7	-11,7				
Calcita	11,8	-11,4					
Epidota	9,0						
Anfíbol	10,2				-69,5		

Tabla 7.6. Resultados de los análisis isotópicos realizados en diferentes muestras del yacimiento de El Valle-Boinás.

Situación	Características	Mineral	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{34}\text{S}$	δD	
Skarn retrógrado	Skarn andradítico reemplazado por cuarzo, calcita y pirita.	Cuarzo	13,8				
		Calcita	12,3	-12,5			
		Pirita				2,7	
	Cavidad de retroskarn granatífero con cuarzo, calcita, arsenopirita, pirita y esfalerita.	Cuarzo	13,9				
		Calcita	15,1	-10,5			
		Calcita	14,0	-10,2			
		Pirita					1,8
		Pirita					2,5
		Pirita					1,1
		Apy					0,6
		Apy					2,0
		Esfalerita					-1,5
	Esfalerita					0,03	
	Formación Láncara	Calizas y dolomías no afectadas por la alteración del monzogranito.	Dolomía	23,7	1,96		
Dolomía			23,9	1,94			
Caliza			21,9	0,98			
Caliza			24,0	-0,28			
Mineral. de sulfoant.	Venas y cavidades con cuarzo euhedral, calcita, dolomita, sericita, clorita y sulfuros (Py, Sph, Apy, Ccp)	Cuarzo	13,6				
		Dolomita	24,4	-11,2			
		Dolomita	19,8	-10,2			
		Dolomita	21,7	-10,3			
		Dolomita	23,2	-7,6			
	Relleno tardío de calcita con algo de manganeso	Calcita	22,2	-8,8			
		Calcita	22,3	-9,3			
	Venas con dolomita rosa, tardías.	Dolomita	20,9	-1,92			
		Dolomita	20,4	-1,46			
	Jaspes	Cuarzo	19,1				
Cuarzo		23,7					

Tabla 7.6. (Continuación)

En el caso de la biotita, la composición isotópica del O obtenida para el fluido en equilibrio con el mineral fue de 10,4‰. Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ obtenidos a partir de los minerales del estadio de skarn progrado están comprendidos entre 10,1 y 11,5‰, mientras que para los minerales del estadio de retrogradación, los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ obtenidos están comprendidos entre 8,0 y 11,7‰.

Algunos de los minerales analizados isotópicamente contenían inclusiones con fluidos acuoso-carbónicos, por lo que para calcular la composición isotópica del fluido a partir del cual precipitaron, hay que tener en cuenta que parte del oxígeno que entra a formar parte de estos minerales proviene del CO_2 . Para este tipo de muestras se utilizó la expresión de Bowers (1991):

$$\delta^{18}\text{O}_M - \delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}} = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}} * \Delta_{\text{M-H}_2\text{O}} + 2X_{\text{CO}_2} * \Delta_{\text{M-CO}_2}}{X_{\text{H}_2\text{O}} + 2X_{\text{CO}_2}} \quad 7-5$$

donde $\delta^{18}\text{O}_M$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ son las composiciones isotópicas del oxígeno del mineral y del fluido respectivamente; $\Delta_{M-\text{CO}_2}$ y $\Delta_{M-\text{H}_2\text{O}}$ son los factores de fraccionación del mineral con el CO_2 y el H_2O , respectivamente, X_{CO_2} y $X_{\text{H}_2\text{O}}$ son las fracciones molares del CO_2 y del agua en el fluido, respectivamente.

Los cálculos se hicieron tomando el valor máximo de X_{CO_2} de 10,3 % molar, obtenido partir del estudio de las inclusiones fluidas del tipo V. Según esto, la composición isotópica del oxígeno del fluido acuoso-carbónico obtenida a partir de las muestras de cuarzo extraídas de las venas que sericitizan al granito fue de aproximadamente 10,9‰, la cual es ligeramente más pesada que la obtenida a partir de los cuarzos asociados a la anfibolitización y epidotización del skarn. A partir de las muestras de cuarzo y calcita analizadas que piritizan sericitizan y carbonatizan al skarn granatífero, se obtuvieron unas composiciones isotópicas del oxígeno del fluido comprendidas entre 10,1 y 12,8‰, para las calcitas, y de 10,5‰ para el cuarzo. Estas composiciones son ligeramente más pesadas que las obtenidas para el fluido en equilibrio con los minerales del estadio de skarn progrado y de las primeras etapas del estadio de retrogradación, lo cual es debido al enriquecimiento en el isótopo pesado de oxígeno del CO_2 producido durante las reacciones de decarbonatización, como será comentado posteriormente.

Para el cuarzo de la muestra con inclusiones de metano, y dado que se consideró que la fase volátil no contenía CO_2 , la totalidad del oxígeno del mineral precipitado a partir de este fluido proviene del H_2O , por lo que se calculó la composición isotópica de este fluido utilizando la fraccionación mineral- H_2O obteniéndose un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ de 8,0‰.

Por último, las muestras de cuarzo de los jaspes y de los cuarzos idiomórficos con inclusiones fluidas acuosas de baja salinidad (Tipo VII), asociados al relleno tardío por la dolomita rosa, dieron valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ diferentes. El valor obtenido a partir de los cuarzos idiomórficos fue de aproximadamente el 5‰, más ligero que el de los casos anteriores, lo que sugiere un fluido con influencia de aguas meteóricas. Sin embargo, el valor obtenido para los jaspes fue del 12‰. Esto podría deberse a que los jaspes contienen impurezas como óxidos de hierro.

En cuanto a las composiciones isotópicas del hidrógeno de los fluidos, el agua extraída de la biotita del monzogranito de Boinás tiene un valor de δD de -87,2‰. En los silicatos hidratados de la primera etapa del estadio de retrogradación analizados, anfíbol y flogopita, los valores de δD obtenidos son de -69,5‰ y -85,6‰, respectivamente. Las dos muestras de sericita analizadas (Tabla 7.5) dieron valores de δD muy similares, de -37,1‰ en la muestra de monzogranito totalmente sericitizado, y de -40,9‰ en la muestra del dique subvolcánico totalmente sericitizado. Estos valores han sido proyectados en un diagrama de δD frente a $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ (Fig. 7.23), similar al presentado en la figura 7.20. La muestra de anfíbol del estadio de retrogradación queda proyectada dentro del campo correspondiente a los fluidos magmáticos, sugiriendo que, al menos durante las primeras etapas de formación del skarn retrógrado, el fluido es predominantemente magmático. Tanto la muestra de biotita ígnea, como las muestras de sericita o la de flogopita de alteración del skarn piroxénico quedan proyectadas justo en el borde del campo de las aguas magmáticas. Esto podría ser consecuencia de un reequilibrio isotópico de estos minerales debido a su baja temperatura de cierre, al menos en el caso de la biotita y la flogopita. En el caso de las sericitas, podría pensarse en una influencia de aguas meteóricas que dio lugar a composiciones isotópicas de hidrógeno más ligeras.

Para el resto de los minerales, silicatos anhidros, carbonatos y cuarzo, la composición isotópica del oxígeno del fluido a partir del cual precipitaron viene indicada por el histograma de la figura 7.23.

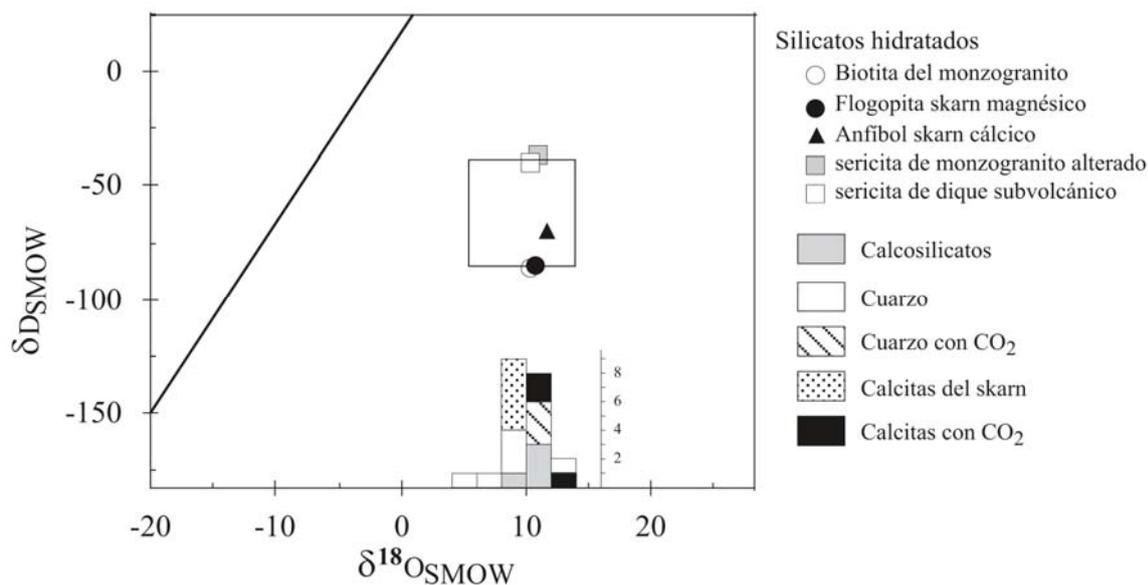


Fig. 7.23. Diagrama de δD frente a $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$, en el que se han proyectado las composiciones isotópicas de H y O de los silicatos hidratados, y las composiciones isotópicas del O del fluido en equilibrio con otros minerales anhidros analizados.

7.3.2.b. Composiciones isotópicas de los carbonatos.

Los carbonatos de la Formación Láncara presentan composiciones isotópicas que varían entre -0,28 y 2 ‰, para el $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$, y entre 21,9 y 24 ‰, para $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$, lo cual es coherente con los valores típicos de carbonatos de edad cámbrica (Veizer y Hoefs, 1976). Las calcitas del skarn granatífero retrogradado, con epidota, anfíbol y clorita, muestran unas composiciones isotópicas muy homogéneas entre sí, con valores comprendidos entre -13 y -11,4‰, para $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$, y entre 11,2 y 11,8‰, para $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$. Estas calcitas tienen composiciones isotópicas mucho más ligeras que los carbonatos de la Formación Láncara, tanto para el oxígeno como para el carbono. Sin embargo, las calcitas asociadas a la piritización y sericitización del skarn muestran ligeros enriquecimientos en los isótopos pesados ^{18}O y ^{13}C , llegando a tener valores de $\delta^{18}\text{O}$ y de $\delta^{13}\text{C}$ superiores en aproximadamente 3 unidades ‰ (SMOW) y 1 unidad ‰ (PDB) respectivamente. Los mármoles analizados dieron valores de $\delta^{13}\text{C}$ comprendidos entre -2,6 y -1,1‰ (PDB), y valores de $\delta^{18}\text{O}$ comprendidos entre 16,9 y 19,8‰ (SMOW), mostrando un ligero empobrecimiento en los isótopos pesados con respecto a los carbonatos de la Formación Láncara.

Las composiciones isotópicas de los carbonatos asociados a la mineralización de sulfoantimoniuros son muy diferentes, con valores de $\delta^{18}\text{O}$ desde 19,8 hasta 24,4 ‰ (SMOW), y de $\delta^{13}\text{C}$ entre -10,2 y -7,6‰ (PDB). Estos valores quedan proyectados en un

campo aparte del de las calcitas del skarn en un diagrama de $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ frente a $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$ (Fig. 7.24).

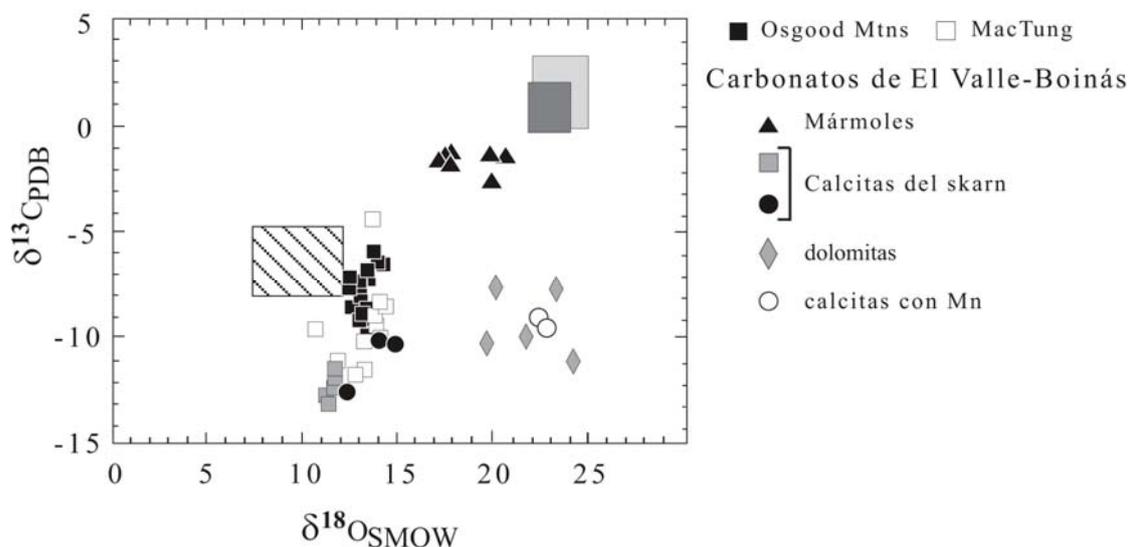


Fig. 7.24. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ frente a $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$, modificado de Bowman (1998), en el que se han proyectado los valores isotópicos de los carbonatos analizados en el yacimiento de El Valle-Boinás, además de otros valores de calcitas de skarns presentes en la bibliografía. El área gris claro corresponde a los valores isotópicos más comunes de calizas marinas. El área gris oscuro abarca las diferentes composiciones isotópicas obtenidas para los carbonatos de la Formación Láncara. El área rayada marca los valores isotópicos típicos de las calcitas ígneas, es decir, las calcitas en equilibrio con el carbono magmático y con los valores de $\delta^{18}\text{O}$ medidos en el intrusivo adyacente al skarn.

Los valores tan ligeros mostrados por las calcitas del skarn son similares a los observados en calcitas asociadas a otras mineralizaciones de tipo skarn (Taylor y O'Neil, 1977; Bowman et al., 1985; Shelton, 1983, entre otros). Este empobrecimiento en ^{13}C y ^{18}O puede ser originado fundamentalmente por dos procesos diferentes: 1) volatilización y 2) interacción entre el fluido metasomático y las rocas carbonatadas regionales.

En el primer caso, la composición isotópica de las rocas carbonatadas se vuelve más ligera debido a que el CO_2 liberado durante las reacciones de decarbonatización está enriquecido en ^{13}C y en ^{18}O frente a las rocas carbonatadas residuales (Valley, 1986). El grado de empobrecimiento alcanzado por el carbonato residual depende de la forma en que el CO_2 es liberado. Si las reacciones de decarbonatización tienen lugar en un sistema cerrado (volatilización tipo "batch"), todo el CO_2 formado permanece en contacto, y en equilibrio isotópico, con la roca carbonatada hasta completar la decarbonatización. En ese momento el CO_2 es liberado en un único paso. En un sistema abierto (volatilización tipo "Rayleigh"), el CO_2 es liberado tan pronto como es formado y el intercambio isotópico es mayor, por lo que las calcitas residuales alcanzarán composiciones más ligeras que las producidas en un sistema cerrado.

La volatilización de CO_2 en un sistema abierto puede llegar a producir valores de $\delta^{13}\text{C}$ de las calcitas residuales muy ligeros, próximos a los observados en las calcitas del

skarn de El Valle-Boinás. Sin embargo no es posible explicar los valores de $\delta^{18}\text{O}$ tan ligeros de estas calcitas unicamente por procesos de volatilización. Esto se debe a que una fracción importante del oxígeno del carbonato permanece en la roca residual formando parte de los minerales calcosilicatados originados durante las reacciones de decarbonatización, lo cual limita el empobrecimiento isotópico a valores menores en 2 y 4 unidades ‰ (Rumble, 1982, Valley, 1986).

Según esto, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ tan bajos que presentan las calcitas del skarn habrían sido originados por la interacción de un fluido, de composiciones isotópicas muy ligeras, con las rocas carbonatadas encajantes. Como ya fue mencionado, estas calcitas tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ muy homogéneos (entre 11,2 y 11,8 ‰ (SMOW)) y similares a los de las aguas magmáticas (Fig. 7.20), lo que indica que estas calcitas se formaron a partir de fluidos equilibrados isotópicamente con el stock, con alguna contribución de oxígeno por parte de los carbonatos encajantes. Sin embargo, los valores de $\delta^{13}\text{C}$ que presentan estos carbonatos son muy ligeros, teniendo en cuenta que el carbono magmático presenta normalmente unos valores entre -5 y -8 ‰ (PDB), y quedan proyectados muy por debajo del campo correspondiente a las calcitas ígneas típicas, llegando a alcanzar valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -13 ‰ (PDB). Estas composiciones isotópicas de las calcitas del skarn empobrecidas en ^{13}C se han observado también en calcitas de otros skarns como MacTung, en los Territorios del Norte en Canadá (Bowman, 1998) y en Osgood Mountains, en Nevada (EE.UU., Taylor y O'Neil, 1977), cuyos valores han sido proyectados también en el diagrama.

La presencia de valores de $\delta^{13}\text{C}$ por debajo de los característicos del carbono magmático sugiere la contribución de carbono enriquecido en el isótopo ligero procedente de grafito o de la materia orgánica presentes en las rocas sedimentarias. Este aporte o contribución pudo ocurrir, bien durante el estadio magmático por fusión parcial de metasedimentos con grafito, o bien después del emplazamiento del cuerpo ígneo, a través del intercambio entre el fluido magmático con las rocas encajantes ricas en grafito.

En el caso de El Valle-Boinás, tanto el bajo grado de oxidación que presentan las rocas ígneas, (Fig. 4.12), como la presencia de abundante materia orgánica en los sedimentos carbonatados de la Formación Láncara (Zamarreño, 1972) sirven para explicar las composiciones isotópicas de las calcitas del skarn. Hay que tener en cuenta, además, que se han encontrado inclusiones fluidas con metano (Tipos III y IV).

Por todo ello, se puede afirmar que la composición isotópica de las calcitas del skarn es el resultado de la interacción de un fluido de origen magmático con los carbonatos encajantes, sobre todo en función de los valores tan ligeros de $\delta^{18}\text{O}$ que presentan, más que por el empobrecimiento en ^{13}C , ya que el fluido magmático contiene proporcionalmente mucho menos C que O con respecto a las rocas carbonatadas sedimentarias.

La composición isotópica de las calcitas resultantes de este proceso de intercambio isotópico dependerá de: 1) la composición isotópica de la roca regional; 2) la composición isotópica del fluido metasomático; 3) la proporción de CO_2 presente en el fluido; 4) la relación agua/roca y, por último, 5) la temperatura. Para modelizar el intercambio isotópico se utilizaron las ecuaciones de Shelton (1983):

$$\frac{W}{R} = n_o * \left[\frac{\delta^{18}O_{Cal}^f - \delta^{18}O_{Cal}^i}{\left(\Delta^{18}O_{Cal-H_2O} + \delta^{18}O_{H_2O}^i \right) - \delta^{18}O_{Cal}^f} \right] \quad 7-6$$

$$\frac{W}{R} = \frac{n_o}{X_{CO_2}} * \left[\frac{\delta^{13}C_{Cal}^f - \delta^{13}C_{Cal}^i}{\left(\Delta^{13}C_{Cal-CO_2} + \delta^{13}C_{CO_2}^i \right) - \delta^{13}C_{Cal}^f} \right] \quad 7-7$$

donde W/R indica la relación agua/roca en términos de masa, $\delta^{13}C_{Cal}^i$ y $\delta^{18}O_{Cal}^i$ es la composición isotópica de la calcita inicial, $\delta^{13}C_{Cal}^f$ y $\delta^{18}O_{Cal}^f$ es la composición isotópica de la calcita resultante, $\delta^{13}C_{CO_2}^i$ y $\delta^{18}O_{H_2O}^i$ es la composición isotópica inicial del fluido, $\Delta^{13}C_{Cal-CO_2}$ y $\Delta^{18}O_{Cal-H_2O}$ son los fraccionamientos isotópicos calcita-CO₂ y calcita-agua, respectivamente, y n_o es el número de moles de C ó O presentes en la calcita. Estas ecuaciones se aplican a sistemas cerrados, donde todo el fluido equilibra de forma simultánea con la roca, al igual que ocurría en los procesos de volatilización de CO₂ tipo batch. La relación entre un sistema cerrado y uno abierto viene dada por la expresión (Taylor, 1974):

$$\frac{W}{R} = \text{Ln} \left[\frac{W}{R} + 1 \right] \quad 7-8$$

Debido a que únicamente se tiene un dato isotópico de la roca ígnea, el correspondiente a una muestra de biotita, y que, como ya fue mencionado, es probable que este mineral haya sufrido un reequilibrio isotópico en una etapa posterior a la de su formación, no es posible obtener la composición isotópica del fluido en equilibrio con el monzogranito por esta vía. Por otro lado, y dado que las calcitas del skarn analizadas se obtuvieron de muestras del skarn granatífero retrogradado, se tomaron como referencia las composiciones isotópicas del fluido obtenidas a partir de los minerales neoformados en dicho skarn, tanto del estadio de skarn progrado como de la primera etapa de retrogradación.

En la figura 7.25 se muestran las curvas de fraccionación isotópica mineral-H₂O obtenidas para varios de estos minerales, en función de la temperatura. En la figura se observa que, a las temperaturas de formación de estos minerales la variación en la composición isotópica del O del fluido es muy pequeña, entre 9,5 y 10,25‰ de $\delta^{18}O_{fluido}$, salvo para la muestra de anfíbol. Es probable que el anfíbol esté parcialmente alterado a clorita, y por este motivo de una composición isotópica de O más pesada. Por otro lado, las curvas de cuarzo y epidota procedentes de la misma muestra se cortan en un punto, lo que sugiere que ambos minerales precipitaron a partir del mismo fluido y que su temperatura de formación fue la del punto de corte, aproximadamente a 400 °C para un valor de $\delta^{18}O_{fluido}$ de 9,5‰.

Teniendo en cuenta esto, y utilizando las expresiones 7-6 y 7-7, se calcularon una serie de curvas de interacción entre un fluido inicial, con un valor de $\delta^{18}\text{O} = 9,5\text{‰}$ y de $\delta^{13}\text{C} = 13\text{‰}$, y los carbonatos encajantes, con un valor medio de $\delta^{18}\text{O} = 23\text{‰}$ y de $\delta^{13}\text{C} = 1\text{‰}$, en función de la temperatura y la proporción de CO_2 presente en el fluido (Fig. 7.26). Estas curvas marcarán las composiciones isotópicas de las calcitas resultantes de dicha interacción. La curvatura es función de la $X(\text{CO}_2)$ del fluido, de forma que cuanto mayor es este valor, más lineal es la tendencia. En esta figura se han proyectado también las composiciones isotópicas obtenidas para los mármoles y las venas tardías.

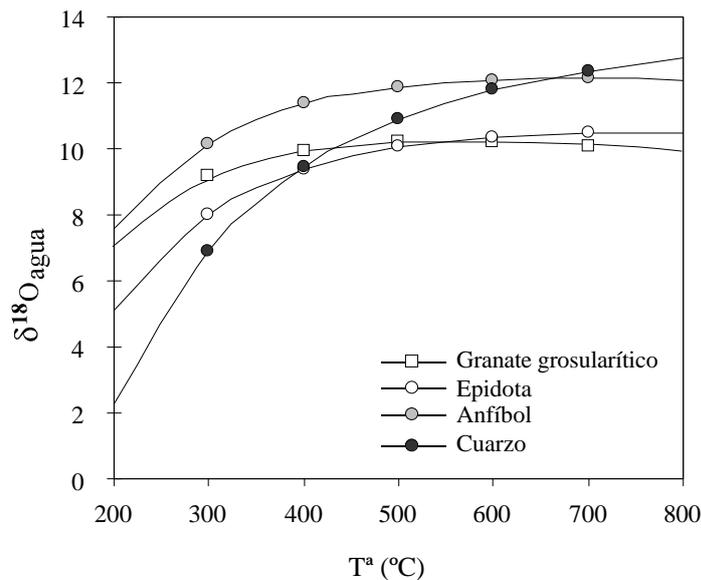


Fig. 7.25. Curvas de fraccionación mineral- H_2O , para diferentes minerales del skarn granatífero retrogradado, en función de la temperatura. Las curvas correspondientes a los análisis de cuarzo y epidota de la misma muestra dan una temperatura de equilibrio de aproximadamente 400 °C.

El valor de $\delta^{13}\text{C}$ elegido para el fluido inicial es más ligero que los establecidos teóricamente para los fluidos magmáticos (Hoefs, 1987), pero se eligió este valor tan bajo para permitir la construcción de las curvas de interacción para las calcitas del skarn de El Valle-Boinás. Aunque, como ya se expuso anteriormente, los procesos de asimilación magmática del encajante rico en materia orgánica podrían dar lugar a valores de $\delta^{13}\text{C}$ del carbono magmático anormalmente bajos, hasta el momento no se ha establecido claramente un límite inferior posible para la composición isotópica del carbono magmático, con lo cual este valor de $\delta^{13}\text{C} = -13\text{‰}$ (PDB) para el fluido magmático habría que considerarlo con cautela. La temperatura utilizada en el cálculo de las curvas fue de 450 °C, que se corresponde con el límite superior de temperatura establecido para el estadio de retrogradación en base a criterios paragenéticos e inclusiones fluidas, como se verá posteriormente. Dado que la calcita es un mineral del estadio de retrogradación se tomó este valor extremo para el cálculo.

En el diagrama se observa que las composiciones isotópicas de las calcitas del skarn epidotizado y anfibolitizado pueden explicarse por la interacción de cantidades volumétricas importantes de un fluido isotópicamente muy ligero y con una proporción de

CO₂ muy baja, de origen magmático, con los carbonatos encajantes de la Formación Láncara. Así mismo, las composiciones isotópicas algo más pesadas de las otras calcitas asociadas a la retrogradación del skarn pueden explicarse por un enriquecimiento isotópico debido al aumento en la proporción de CO₂ en el fluido, acompañado de un descenso de temperatura. Sin embargo, los carbonatos tardíos asociados a los sulfoantimoniuros no se acomodan a ninguna de las curvas creadas a partir del fluido inicial establecido. Para explicar estos carbonatos es necesario una mezcla con un fluido isotópicamente más pesado en oxígeno, en equilibrio con las rocas encajantes carbonatadas.

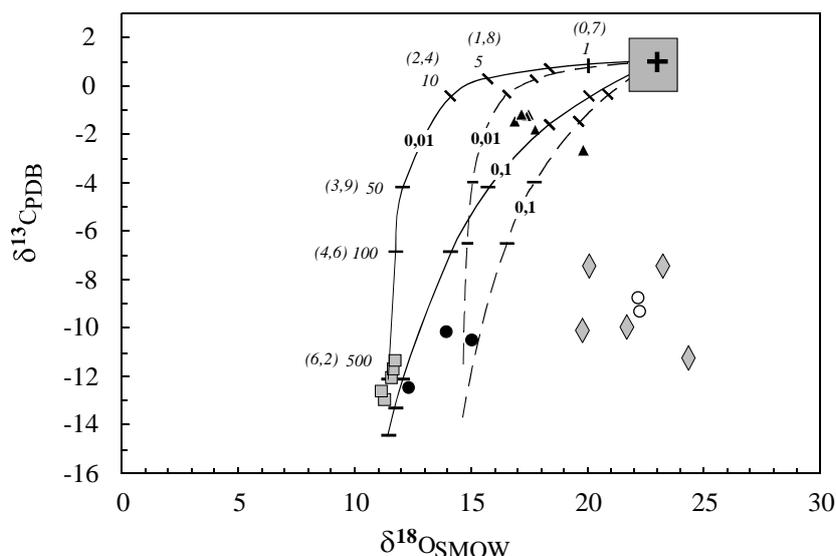


Fig. 7.26. Diagrama de $\delta^{18}\text{O}(\text{SMOW})$ frente a $\delta^{13}\text{C}(\text{PDB})$, en el que se han proyectado las líneas que marcan la interacción progresiva fluido-roca, a temperaturas de 450 °C (líneas continuas) y 300 °C (líneas discontinuas). Estas líneas fueron calculadas a partir de los valores extremos $\delta^{18}\text{O}= 23\text{‰}$ (SMOW) y $\delta^{13}\text{C}= 1 \text{‰}$ (PDB) para la calcita sedimentaria y de $\delta^{18}\text{O}= 9,5\text{‰}$ (SMOW) y $\delta^{13}\text{C}= -13\text{‰}$ (PDB) para el fluido magmático. La XCO₂ del fluido está indicada en negrita sobre cada curva. Las relaciones W/R están indicadas en cursiva, para un sistema cerrado, y en paréntesis para un sistema abierto. Símbolos igual que en la figura 7.25.

7.3.2.c. Isótopos de azufre.

Las composiciones isotópicas obtenidas en las muestras de sulfuros analizadas de los diferentes tipos de mineralizaciones (Tabla 7.7) son bastante homogéneas entre sí, con valores de $\delta^{34}\text{S}$ comprendidos entre $-1,97$ y $2,54 \text{‰}(\text{CDT})$, similares al S procedente del manto (Hoefs, 1987). La calcopirita analizada del skarn piroxénico retrogradado siempre muestra valores negativos, al igual que las arsenopiritas pertenecientes a venas que alteran al monzogranito. En general, los sulfuros relacionados con la sericitización, piritización y carbonatización del skarn granatífero tienen valores $>0\text{‰}(\text{CDT})$, a excepción de una muestra de esfalerita. Las piritas pertenecientes a esta mineralización son las que mayores valores de $\delta^{34}\text{S}$ presentan de todos los sulfuros analizados, junto con una piritita obtenida en una muestra de monzogranito totalmente sericitizado.

Para el cálculo de la composición isotópica de ^{34}S del $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq.})}$ del fluido a partir del cual precipitaron estos minerales se utilizaron las ecuaciones de fraccionación isotópica correspondientes (Tabla 7.5), para unas temperaturas de formación dadas en base a criterios paragenéticos y datos de inclusiones fluidas. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 7.7.

Localización/muestra	Mineral	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ (‰)	T ^a (°C)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$
Monzogranito sericitizado				
BW20 241	Arsenopirita	-0,74	400	-1,60
BW20 256	Arsenopirita	-0,6	400	-1,48
BW15 113	Pirita	2,8	350	1,80
Mineralización en el skarn granatífero retrogradado				
B37-277	Pirita	2,70	300	1,48
BWFS-3	Arsenopirita	0,64	300	-0,58
BWFS-2	Pirita	2,54	300	1,32
B1010-94	Pirita	1,14	300	-0,32
B1010-94	Esfalerita	0,03	300	-0,34
B37-136	Pirita	1,78	300	0,32
B37-136	Esfalerita	-1,46	300	-1,83
B37-136	Arsenopirita	2,03	300	0,81
Mineralización en el skarn piroxénico retrogradado				
B103 303	Calcopirita	-1,97	400	-2,85
B103 330	Calcopirita	-0,82	400	-1,7
B37 255	Calcopirita	-1,98	400	-2,86
B103 338	Arsenopirita	0,23	400	-0,65

Tabla 7.7. Valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ calculados a partir de las composiciones isotópicas de los sulfuros analizados, utilizando los factores de fraccionación indicados en la tabla 7.5.

Las variaciones observadas en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros, en general, pueden ser originadas por un aporte de S con una composición isotópica más pesada, procedente de las rocas encajantes, o por variación de las condiciones fisico-químicas del fluido mineralizante (es decir, variación en $f\text{O}_2$, $f\text{S}_2$, pH y temperatura) como resultado de la interacción del fluido mineralizante y la roca encajante. La composición isotópica media del azufre total en disolución, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$, puede ser obtenida a partir de la siguiente expresión (Ohmoto, 1972):

$$\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = \left(\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} * X_{\text{H}_2\text{S}}\right) + \left(\delta^{34}\text{S}_{\text{HS}^-} * X_{\text{HS}^-}\right) + \left(\delta^{34}\text{S}_{\text{S}^{2-}} * X_{\text{S}^{2-}}\right) + \left(\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} * X_{\text{SO}_4^{2-}}\right) + \left(\delta^{34}\text{S}_{\text{HSO}_4^-} * X_{\text{HSO}_4^-}\right) \quad 7-9$$

en la que $\delta^{34}\text{S}_i$ es la composición isotópica de la especie de azufre i y X_i es la fracción molar de dicha especie con respecto al contenido total de azufre. Si tomamos el

valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ como referencia, la ecuación 7-9 quedaría expresada en función de los factores de fraccionación de cada una de las especies de azufre restantes con el H_2S , de la forma (Ohmoto, 1972):

$$\delta^{34}\text{S}_i = (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_i) \quad 7-10$$

siendo Δ_i el factor de fraccionación correspondiente. La expresión resultante sería:

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = & (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} * X_{\text{H}_2\text{S}}) + (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{H}_2\text{S}-\text{HS}^-}) * (X_{\text{HS}^-}) \\ & + (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{H}_2\text{S}-\text{S}^{-2}}) * (X_{\text{S}^{-2}}) + (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{H}_2\text{S}-\text{SO}_4^{-2}}) * (X_{\text{SO}_4^{-2}}) \\ & + (\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta_{\text{H}_2\text{S}-\text{HSO}_4^-}) * (X_{\text{HSO}_4^-}) \end{aligned} \quad 7-11$$

Esto indica que la composición isotópica $\delta^{34}\text{S}$ de fluido va a depender de la proporción de las diferentes especies de azufre y de la magnitud de la fraccionación de dichas especies con el H_2S . En la figura 7.27 se presentan los factores de fraccionación isotópica entre las principales especies de azufre y el H_2S , en función de la temperatura.

La proporción de las diferentes especies de azufre varía en función de las condiciones de $f\text{O}_2$ y del pH del fluido. Esto se ve reflejado en el diagrama de la figura 7.28, en el que se han proyectado los campos de estabilidad para cada una de las especies de azufre. En este diagrama también están indicados los contornos de la composición isotópica del fluido mineralizante, en función de H_2S , para un valor de $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ igual al 2‰, como será explicado posteriormente. En la figura se observa que, únicamente a valores de pH y $f\text{O}_2$ bajos, donde H_2S es la especie dominante, el valor de $\delta^{34}\text{S}$ de un sulfuro es similar al valor de $\delta^{34}\text{S}$ del total de azufre (ΣS) disuelto en el fluido a partir del cual precipita. Un cambio en el estado de oxidación del fluido producirá cambios importantes en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ debido al gran fraccionamiento isotópico existente entre SO_4^{-2} y los sulfuros. En la zona de tránsito entre unas condiciones y otras, la proporción de especies oxidadas y reducidas varía rápidamente con ligeros cambios de $f\text{O}_2$, y los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de cualquier sulfuro que precipite a partir de un fluido en esta región podrían también mostrar cambios importantes. Las variaciones producidas en las composiciones isotópicas de los sulfuros por cambios de pH del fluido a partir del cual precipitan son menos importantes, pero aún así significativas.

En el diagrama de la figura 7.28 se indican, además, los campos de estabilidad de sulfuros y óxidos de hierro en función de las condiciones de pH y $f\text{O}_2$, para un contenido total de azufre del sistema de 0,01 mls S/Kg H_2O . No se conoce la cantidad real de azufre del sistema, directa o indirectamente, por lo que este valor se tomó de forma arbitraria, como intermedio en el rango de valores más común en fluidos mineralizadores a estas temperaturas (m ΣS entre 0,1 y 0,001; Ohmoto, 1972). Para valores de m ΣS mayores, 0,1 mls S/Kg H_2O , los campos de estabilidad sufren un desplazamiento hacia pH más altos (Fig. 7.28).

La mineralización de retrogradación del skarn cálcico, como se vio en el capítulo 5, consiste principalmente en piritita, arsenopiritita y esfalerita. Solo hay algo de pirrotina como

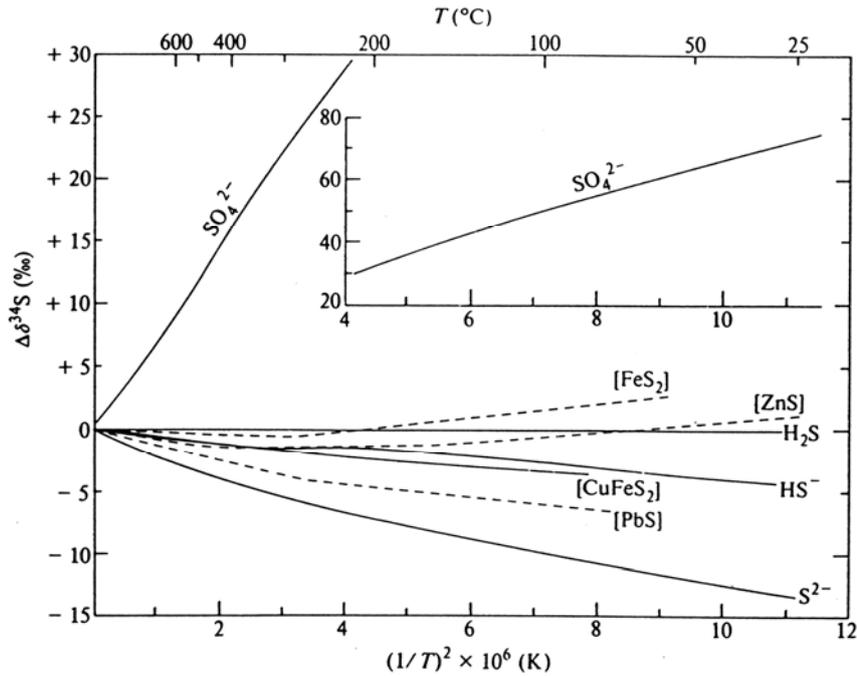


Fig. 7.27. Factores de fraccionamiento isotópica para varias especies de azufre con $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$. Tomado de Ohmoto, 1972.

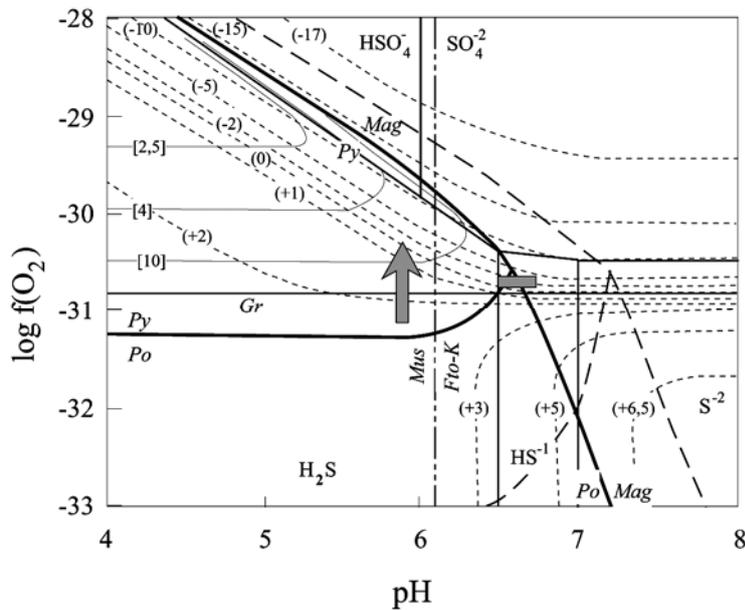
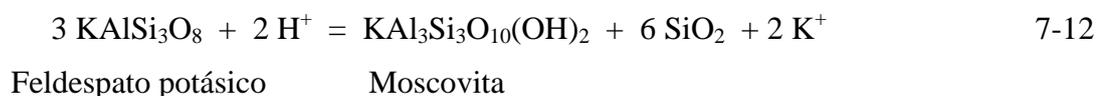


Fig. 7. 28. Diagrama de $\log f(\text{O}_2)$ frente a pH, a $T^a = 350$ $^{\circ}\text{C}$, $I = 1$, $\Sigma\text{S} = 0,01$ moles/Kg H_2O . Los campos de estabilidad de los sulfuros y óxidos de hierro (líneas gruesas. Py, pirita; Po, pirrotina; Mag, magnetita) fueron establecidos en función de las constantes de equilibrio de Helgeson (1969), y los coeficientes de actividad calculados según el método de Helgeson (1967, 1969). Las líneas gruesas discontinuas indican el desplazamiento de dichos campos hacia valores de pH mayores, para $\Sigma\text{S} = 0,1$ moles/Kg H_2O .

Las líneas de grosor medio delimitan los campos de estabilidad de las diferentes especies de azufre acuosas. Las líneas más finas son isopletas del contenido en FeS de esferita (valores entre corchetes, en % molar). La línea de puntos y guiones separa los campos de estabilidad del feldespato potásico y la moscovita, en función del pH, calculada a partir de la constante de equilibrio de Shade (1968). En el diagrama están proyectados, además, los contornos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$, para un valor de $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = +2$ ‰.

inclusiones dentro de los cristales de pirita y arsenopirita. Esto indica que en una etapa temprana de esta mineralización precipitó pirrotina, pero fue reemplazada por la pirita como fase estable. Como se observa en la figura 7.28, el campo de estabilidad de la pirita se encuentra casi totalmente incluido dentro del campo correspondiente a H₂S. Sólo a valores de pH mayores de 6,5, la especie dominante pasa a ser HS⁻, mientras que a mayores fugacidades de oxígeno, una pequeña parte del campo de estabilidad de la pirita está incluido en el campo de HSO₄⁻ como especie dominante.

Por otro lado, un mineral común de esta mineralización es la sericita-moscovita. Además, se ha observado pirita frecuentemente asociada a sericitizaciones importantes, tanto en el skarn como en el monzogranito. Según esto, es de suponer que el rango de pH del fluido hidrotermal que dio lugar a esta mineralización quede proyectado dentro del campo de estabilidad de la sericita. Este campo, el cual está indicado en el diagrama de la figura 7.28, y se estableció a partir de la reacción:



$$\log K = 2 \log a_{\text{K}^+} - 2 \log a_{\text{H}^+}$$

donde K es la constante de equilibrio de la reacción 7-12; a_{K^+} es la actividad del ión potasio y $-\log a_{\text{H}^+} = \text{pH}$.

El valor de la constante de equilibrio se tomó de Shade (1968), a la temperatura correspondiente de cada diagrama. Para el cálculo de la actividad de K⁺ se tomó el valor de la salinidad medida en las inclusiones fluidas con CO₂ (Tipo V) en cuarzos y calcitas de la ganga del retroskarn granatífero y de las venas con alteración sericítica del granito (Tabla 7.2). Como ya fue mencionado en el apartado correspondiente al comportamiento microtermométrico de estas inclusiones, la temperatura de punto eutéctico observada sugiere la presencia de Na⁺ como el principal catión en disolución. Para conocer la proporción real de potasio en el fluido habría que realizar un análisis directo del mismo, como se hizo en las inclusiones del tipo I por el método LA-ICP-MS.

Por ello, únicamente es posible estimar la concentración de potasio en dicho fluido. Esta estimación se hizo, considerando la concentración de Ca⁺² despreciable, en función de la correlación entre la concentración y la temperatura obtenida por Fournier y Truesdell (1973), a partir de datos experimentales y de medición directa en inclusiones fluidas y aguas geotermales de diferentes localidades. Así, para una temperatura de 350 °C y utilizando los coeficientes de actividad de Ohmoto (1972), se calculó un valor de pH de 6,1 a partir de la reacción (7-12).

Esto acota aún más las condiciones en las que precipitaron estos sulfuros hacia el campo de H₂S como especie dominante, lo que sugiere que el valor $\delta^{34}\text{S}$ del fluido a partir del cual se formaron estos sulfuros es prácticamente igual a la composición isotópica de la especie H₂S. El valor de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ más alto obtenido a partir del factor de fraccionación pirita-H₂S (Tabla 7.7) es de +1,58, por lo que podría establecerse un valor máximo para $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ de aproximadamente +2,0‰ (Arcos, 1996).

Algunos datos de los sulfuros asociados a esta mineralización son más ligeros que las piritas anteriormente mencionadas, o incluso exhiben valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ negativos, como es el caso de las esfaleritas analizadas. Estas esfaleritas son, desde un punto de vista paragenético, en parte simultáneas y en parte posteriores a la pirita, llegando a reemplazarla parcialmente. Estas composiciones isotópicas podrían indicar un aporte de azufre isotópicamente más ligero, procedente de las rocas sedimentarias encajantes, a través de la mezcla con un fluido externo. También podría deberse simplemente a un aumento en la $f\text{O}_2$ originado por una mezcla con un fluido más oxidante, sin necesidad de un aporte suplementario de S. El hecho de que el contenido en hierro de los cristales de esfalerita disminuya de núcleo a borde sugiere un aumento en la fugacidad de oxígeno (Fig 7.28), lo que explicaría los valores negativos que presentan las esfaleritas analizadas.

En lo que respecta a los sulfuros del skarn, la diferencia en los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ entre las muestras de arsenopirita (-0,65‰) y calcopirita (-1,7‰) de una vena de cuarzo y las muestras de calcopirita diseminada en el skarn (-2,85 y -2,86‰) puede explicarse por un aumento del pH del fluido (Fig. 7.28), por efecto de la interacción con el encajante, lo que sugiere que este mecanismo pudo ser efectivo a la hora de favorecer la precipitación de los sulfuros, como se verá posteriormente.

Capítulo 8

CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS DE FORMACIÓN DEL YACIMIENTO

8.1. Introducción.

8.2. Condiciones físico-químicas de formación del skarn cálcico.

8.3. Condiciones físico-químicas de formación del skarn magnésico.

8.4. Condiciones físico-químicas de formación de las diferentes asociaciones de minerales metálicos.

8.4.1. Condiciones de $T-fS_2$

8.4.2. Condiciones de fO_2-fS_2

8.4.3. Evaluación del transporte y la precipitación de las fases metálicas.

8.5. Comparación con otros yacimientos de tipo skarn.

8.1 INTRODUCCIÓN

Los skarns son el resultado de la alteración metasomática de una roca, normalmente carbonatada, por infiltración de fluidos hidrotermales, por difusión de componentes químicos desde un cuerpo rocoso composicionalmente distinto hacia la roca carbonatada, o por combinación de ambos procesos. Debido a que los skarns son sistemas químicamente abiertos hay numerosas variables físico-químicas potencialmente importantes en la petrogénesis del skarn, tales como la temperatura, la presión de fluidos, la presión total del sistema, o las actividades tanto de los componentes volátiles (H_2O , CO_2 , O_2 , S_2) como de los no volátiles (ej. a_{CaO} , a_{FeO} , etc...).

Además, la variabilidad termodinámica de las paragénesis minerales es normalmente alta, lo que hace que, en general, sea solamente posible definir los límites superior e inferior de las variables físico-químicas. De hecho, a menudo no es posible determinar específicamente qué variables son las responsables de la zonación observada.

Una herramienta habitual en el estudio de los skarn es el uso de diagramas de estabilidad mineral que muestran la disposición y la secuencia de las reacciones químicas responsables de los cambios mineralógicos en función de variables físico-químicas específicas. Ejemplos de estos diagramas son los que enfrentan P y T^a , T^a y $X(CO_2)$ ó $f(O_2)$ - $f(S_2)$.

En este capítulo se mostrarán una serie de diagramas de fase construidos a partir de los datos mineralógicos y de inclusiones fluidas presentados en capítulos anteriores. Para ello se tratarán ambos tipos de skarn cálcico y magnésico por separado. Estos diagramas fueron en parte construidos utilizando constantes de equilibrio calculadas por el programa informático TWQ 1.02 (Berman, 1991), a partir de los datos termodinámicos incluidos en él (Berman, 1988). Dicho programa utiliza las ecuaciones de estado de Kerrick y Jacobs (1981) para el cálculo de las propiedades termodinámicas del agua pura, el CO_2 puro y la mezcla de H_2O - CO_2 . Otra parte de los diagramas fueron elaborados a partir de diagramas tomados de la bibliografía, los cuales serán citados en cada caso. El resto de los diagramas se construyeron mediante una hoja de cálculo (Excel), utilizando los correspondientes datos termodinámicos cuya referencia será mencionada en cada caso. Las abreviaturas de los minerales incluidos en cada diagrama se recogen en la tabla 8.1.

Todos los diagramas que se presentan en el capítulo son isobáricos. Para su elaboración se consideró el valor de 1 Kbar, obtenido a partir del estudio de inclusiones fluidas desarrollado en el capítulo anterior. Se ha considerado que $P_t = P_f = 1$ Kbar durante la intrusión del monzogranito y la formación de la aureola de metamorfismo de contacto y de la mineralización de skarn progrado, al menos en las primeras etapas. Así mismo, se consideraron dos valores de X_{CO_2} , $\leq 0,01$ y $0,1$, observados en el estudio de inclusiones fluidas, para mostrar la posible influencia de la variación del contenido en CO_2 en el fluido formador del skarn. No se ha tenido en cuenta, en la construcción de estos diagramas, la presencia de otras fases volátiles como F y B, como tampoco se consideró la presencia de sales disueltas. Este último hecho es de especial importancia en el caso de los diagramas que relacionan la proporción de CO_2 en el fluido con la temperatura, ya que la presencia de sales disueltas en el fluido, tales como NaCl, influye en la posición de los equilibrios minerales, desplazándolos a valores de menor X_{CO_2} . Bowman y Essene (1984) estiman que salinidades en el rango de 10 a 15 % en peso de NaCl podrían elevar el equilibrio de algunas reacciones hacia valores de X_{CO_2} un 25 a un 40 % menores.

Como los minerales presentes en la naturaleza no son miembros finales puros, hay

que tener en cuenta, además, el efecto de las soluciones sólidas sobre los equilibrios minerales. Para ello se calcularon las actividades de los miembros finales, a partir de las composiciones obtenidas por microsonda electrónica, de algunos de los minerales más importantes del skarn de El Valle-Boinás, como son granate, piroxeno, anfíbol y epidota.

Adr	Andradita	Di	Diópsido	Mck	Mackinstriyita
Amp	Anfíbol	Dol	Dolomita	Mag	Magnetita
An	Anortita	Ep	Epidota	Mgs	Magnesita
Ant	Antimonio nativo	Fa	Fayalita	Per	Periclasa
Apy	Arsenopirita	Fact	Ferroactinolita	Phl	Flogopita
Bab	Babingtonita	Fo	Forsterita	Prh	Prehnita
Bi	Bismuto nativo	Grs	Grosularia	Po	Pirrotina
Bn	Bornita	Grt	Granate	Ps	Pistacita
Brc	Brucita	Gr	Grafito	Py	Pirita
Bth	Bismuthinita	Gud	Gudmundita	Qtz	Cuarzo
Cal	Calcita	Hd	Hedenbergita	Srp	Serpentina
Cc	Calcosina	Hm	Hematites	Stb	Estibina
Ccp	Calcopirita	Ilv	Ilvaita	Tlc	Talco
Chu	Clinohumita	iss	Solución sólida	Tr	Tremolita
Cpx	Clinopiroxeno	Kfs	Feldespato potásico	Wo	Wollastonita
Czo	Clinozoisita	Lo	Löllingita	Wt	Wittichenita

Tabla 8.1. Abreviaturas utilizadas en este capítulo. La mayor parte de las abreviaturas se tomaron de Kretz (1983). El resto se construyeron según sus indicaciones.

Debido a que la relación entre la composición y la actividad no están demasiado bien conocidas para los sistemas de Grs-Adr y Czo-Ps (Bowman, 1998), se utilizó un modelo de solución sólida ideal, según el cual el cálculo de las actividades de los minerales utilizados en este estudio se hizo en base a las siguientes expresiones:

$$a_{\text{Grs}}^{\text{Grt}} = (X_{\text{Ca}})^3 (X_{\text{Al}})^2 (X_{\text{Si}})^3 \quad (\text{Bowman et al., 1985}) \quad (8-1)$$

$$a_{\text{Di}}^{\text{Cpx}} = (X_{\text{Ca}}^{M_2}) (X_{\text{Mg}}^{M_1}) \quad (\text{Bowman et al., 1985}) \quad (8-2)$$

$$a_{\text{Czo}}^{\text{Ep}} = (X_{\text{Al}}^{M_3}) \quad (\text{Bowman et al., 1985}) \quad (8-3)$$

donde a_A^B es la actividad del componente A en el mineral B, y X_C^D es la fracción molar del elemento C en la posición estructural D del mineral. Esta aplicación es menos ajustada para el caso de epidota que para granates y piroxenos. Para obtener los valores de actividad en el anfíbol también se utilizó un modelo de solución iónica ideal, según la expresión:

$$a_{\text{Tr}}^{\text{Amp}} = (1 - X_{\text{Na,K}}) (X_{\text{Ca}})^2 (X_{\text{Mg}})^5 \quad (\text{Bowman y Essene, 1984}) \quad (8-4)$$

8.2. CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS DE FORMACIÓN DEL SKARN CÁLCICO.

Para determinar el ambiente de formación del skarn cálcico del yacimiento de El Valle-Boinás, se han utilizado una serie de diagramas isobáricos que relacionan la temperatura de formación de las diferentes fases minerales con la proporción de CO₂ en el fluido y con el grado de oxidación en el ambiente.

En el diagrama de la figura 8.1, correspondiente al sistema CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂, se han representado algunas de las reacciones de equilibrio mineral más apropiadas para las asociaciones minerales observadas en el skarn cálcico, tanto en el estadio de progradación como en el de retrogradación, las cuales se recogen en la tabla 8.2. Como ya fue mencionado, $P_t = P_f = 1$ Kbar. Un incremento de 0,5 Kbar en la presión total desplazaría las condiciones de equilibrio de estas reacciones hacia temperaturas aproximadamente 20 °C más altas.

En el diagrama se han representado una serie de reacciones de equilibrio que involucran al miembro final de granate rico en Al, grosularia (2, 3 y 4, Tabla 8.2), las cuales se han calculado para diferentes valores de la actividad de este término en el granate. Como se observa en el diagrama, un descenso en la a_{Grs}^{Grt} hace que aumente el valor máximo de XCO₂ para el cual el granate es estable, lo que indica que únicamente los granates con composiciones de Grs $>_{90}$ dan evidencias claras de baja proporción de CO₂ en el fluido. En el skarn cálcico de El Valle-Boinás, las primeras etapas de formación del skarn cálcico están marcadas por la presencia de granates ricos en grosularia, con valores comprendidos entre Grs₅₇₋₈₀. Esto por sí solo no permite delimitar condiciones de temperatura y fugacidad de CO₂. En este caso, las únicas evidencias de altas temperaturas de formación y condiciones de baja proporción de CO₂ en el fluido vienen dadas por el estudio de inclusiones fluidas primarias en granates y piroxenos del skarn proximal. Como ya fue mencionado, las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas estudiadas fueron superiores a 575 °C, el límite de la platina calentadora, y en ningún caso se detectó CO₂ por lo que se podría considerar un valor de XCO₂ $\leq 0,01$. Además, tal y como ya fue mencionado, el alto contenido en sales disueltas en el fluido modifica la posición de los límites de los campos de estabilidad hacia valores de XCO₂ menores.

Teniendo en cuenta que cualquier reacción que tenga lugar en rocas carbonatadas de la Fm. Láncara debería liberar un fluido dominado por CO₂, estos valores tan bajos implican que en la formación del skarn tomaron parte grandes cantidades de fluidos ricos en agua. Este punto es confirmado por los resultados del estudio de isótopos estables llevado a cabo en los minerales calcosilicatados del skarn, que indican que estos minerales se formaron a partir de un fluido con una alta proporción de agua de origen magmático.

Otra característica de este skarn es la abundancia de wollastonita, tanto en Boinás Este como en Boinás Oeste. Este mineral nunca ha sido observado en asociación con anortita, lo cual delimita su posición hacia la parte del diagrama correspondiente a fluidos ricos en agua. Además, en la paragénesis Wo-Cpx-Grt, el granate implicado tenía una composición Grs₆₃₋₅₇, mientras que los granates andradíticos no han sido vistos asociados a wollastonita. Como ya se indicó en el capítulo 5, estos granates estaban acompañados de cuarzo y calcita intersticiales, junto con minerales como datolita y fluorapofilita, es que podría indicar, además de la presencia de F y B, menores temperaturas de formación y/o un aumento de la proporción CO₂ en el medio.

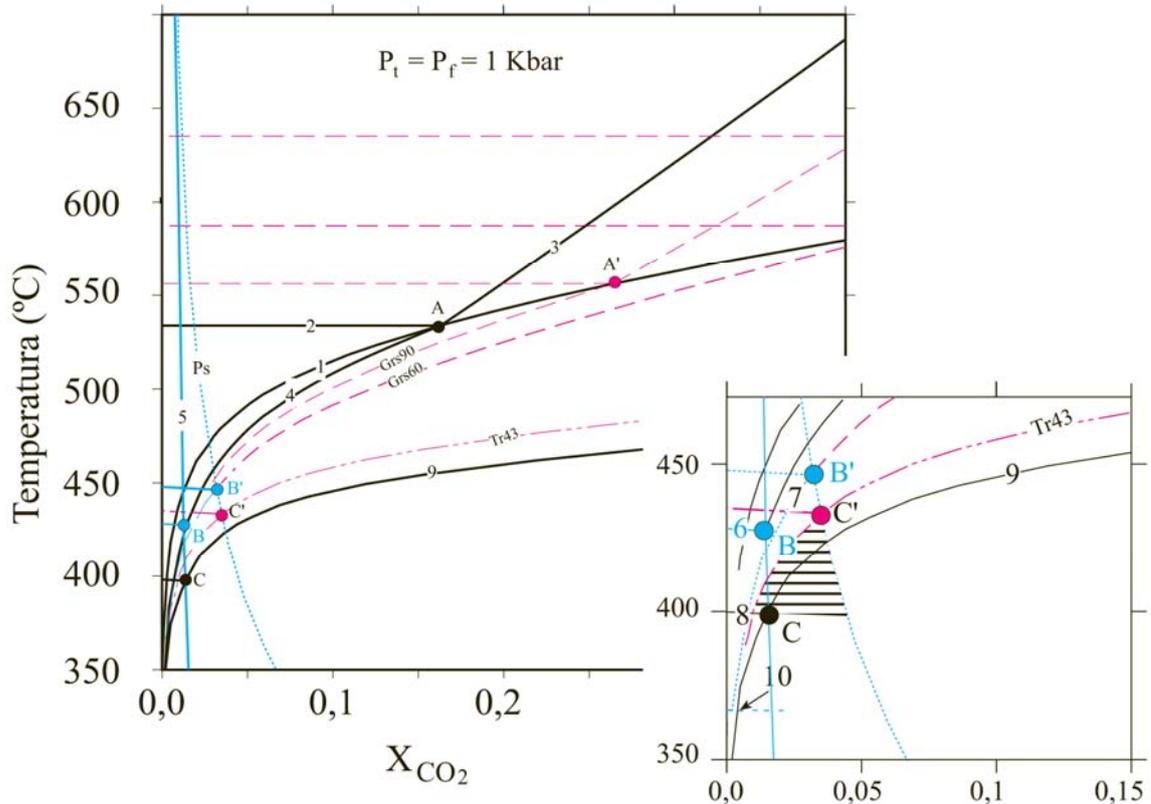


Fig. 8.1. Diagrama isobárico de T^a frente a X_{CO_2} , a una presión de 1 Kbar, para el sistema Ca-Fe-Mg-Al-Si-C-O-H, en el que se han proyectado algunos de los equilibrios de fase más relevantes en la formación del skarn cálcico. Las líneas discontinuas muestran el desplazamiento de las posiciones de equilibrio con la variación de las proporciones de los términos finales de grosularia (Grs) en el granate, pistacita (Ps) en epidota y tremolita (Tr) en el anfíbol. El área rayada muestra las condiciones de la 1ª etapa de retrogradación, en base a la asociación Ep + Amp + Cal + Qtz. Construido con el programa TWQ (Berman, 1991), en base a los datos termodinámicos de Berman (1988). En la figura de la derecha está ampliada la parte rica en agua del diagrama. Las ecuaciones se presentan en la tabla 8.2. Abreviaturas en la tabla 8.1.

Así mismo, hay que tener en cuenta la proporción de sales disueltas en el fluido. El diagrama de la figura 8.2, tomado de Heinrich (1993), ilustra cómo la salinidad del fluido influye en la posición de las reacciones de equilibrio, en este caso en la reacción 1 (Tabla 8.2). En el diagrama se muestran diferentes solvus para el sistema H_2O-CO_2-NaCl para distintas concentraciones de NaCl, y cómo la reacción 1 sufre un desplazamiento hacia valores de T^a mayores y menores proporciones de CO_2 .

La primera etapa del estadio de retrogradación se caracteriza por la presencia de anfíbol y epidota como productos de alteración fundamentalmente de piroxeno y granate. En la figura 8.1 se han incluido algunas de las reacciones de formación de la epidota (reacciones 5 y 6, Tabla 8.2), las cuales se han ajustado para una composición máxima de P_{27} . Así mismo, la reacción 9, de formación del anfíbol tremolítico se ajustó teniendo en cuenta unas composiciones de Hd_{40} y Tr_{43} . Los puntos invariantes B-B' y C-C' se obtuvieron por la intersección de las reacciones 6 y 4 y 8 y 9 respectivamente (Tabla 8.2), para los miembros finales y para las composiciones ya mencionadas. La reacción 5 (Tabla 8.2), para una composición de P_{27} , se construyó a partir de dichos puntos invariantes. La

asociación anfíbol, epidota, calcita y cuarzo observada en el skarn cálcico de Boinás Este permite establecer un límite superior de temperatura entre aproximadamente 400 y 440 °C. Este límite vendría marcado por la intersección, en la figura 8.1, de las reacciones 5 y 9, corregidas con las correspondientes actividades de pistacita y de actinolita respectivamente.

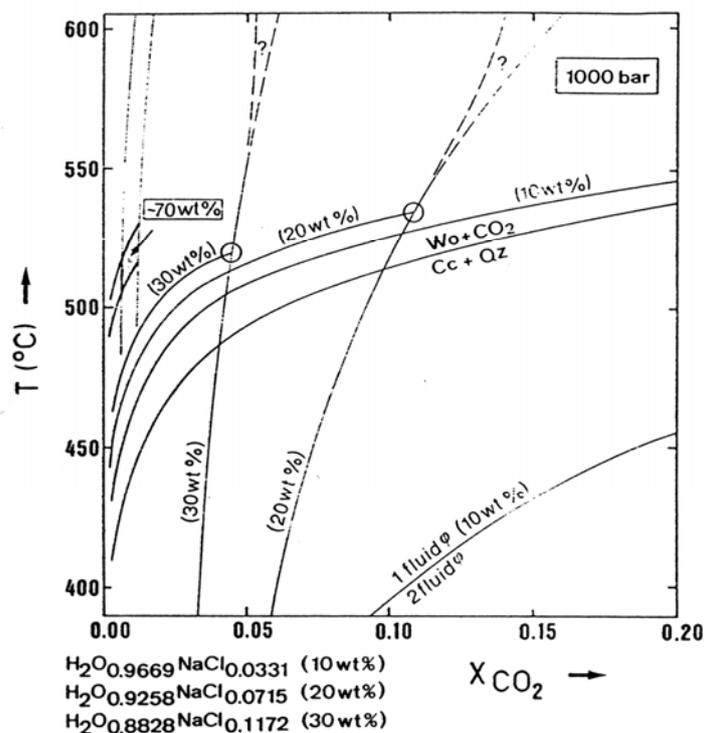


Fig. 8.2. Diagrama isobárico de T^a frente a X_{CO_2} , a 1 Kbar, en el que se muestra la posición de la reacción $\text{Cal}-\text{Qtz} = \text{Wo}-\text{CO}_2$ en función de los solvus del sistema $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}$ para varias concentraciones de NaCl. Tomado de Heinrich, 1993.

En cuanto a la segunda etapa de retrogradación, las temperaturas obtenidas a partir de las cloritas formadas durante esta etapa están comprendidas en el intervalo de 250 a 320 °C (Cathelineau, 1988 y Walshe, 1986). En el diagrama de la figura 8.1 no se ha incluido ninguna reacción de estabilidad de cloritas. Sí se ha proyectado la reacción de formación de prehnita, otro mineral característico de esta etapa, a partir de la alteración de epidota y granate (reacción 10, Tabla 8.2), ajustada para las correspondientes composiciones de granate y de epidota. El contenido en hierro de la prehnita no se ha tenido en cuenta debido a que este es muy bajo. En base a estas proporciones, la alteración prehnítica tendría lugar por debajo de aproximadamente 360 °C, y siempre a partir de fluidos muy ricos en agua, lo que explicaría su presencia predominante en el endoskarn alterado, en los diques aplíticos y en sus inmediaciones. La clorita puede formarse en lugar de prehnita.

En el diagrama isobárico de la figura 8.3 se muestran varias curvas de equilibrio entre los minerales presentes en el skarn cálcico, en función de la T^a y de la fugacidad de oxígeno, para unos valores extremos de concentración de CO_2 de 0,1 (líneas azules) y de 0,01 (líneas negras). Las reacciones correspondientes se recogen en la tabla 8.3.

-
- (1) $\text{Cal} + \text{Qtz} = \text{Wo} + \text{CO}_2$
 - (2) $\text{Grs} + \text{Qtz} = \text{An} + 2 \text{Wo}$
 - (3) $\text{Grs} + \text{CO}_2 = \text{An} + \text{Wo} + \text{Cal}$
 - (4) $\text{An} + 2 \text{Cal} + \text{Qtz} = \text{Grs} + 2 \text{CO}_2$
 - (5) $3 \text{Czo} + \text{CO}_2 = 3 \text{An} + \text{Cal} + \text{H}_2\text{O}$
 - (6) $4 \text{Czo} + \text{Qtz} = \text{Grs} + 5 \text{An} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - (7) $5 \text{Cal} + 3 \text{Qtz} + 2 \text{Czo} = 3 \text{Grs} + \text{H}_2\text{O} + 5 \text{CO}_2$
 - (8) $\text{Tr} + 6 \text{Czo} + 2 \text{Qtz} = 5 \text{Di} + 9 \text{An} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 - (9) $\text{Tr} + 3 \text{Cal} + 2 \text{Qtz} = 5 \text{Di} + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 - (10) $5 \text{Prh} = 2 \text{Czo} + 3 \text{Qtz} + 2 \text{Grs} + 4 \text{H}_2\text{O}$
 - (11) $3 \text{Prh} + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{Czo} + 3 \text{Qtz} + 2 \text{Cal} + 2 \text{H}_2\text{O}$
-

Tabla 8.2. Reacciones de equilibrio presentes en la figura 8.1. Abreviaturas en la tabla 8.1.

En el primer caso se indican las condiciones posibles de equilibrio de la asociación de granate y piroxeno, primero con wollastonita (área rayada) y luego con cuarzo y calcita (área gris). En la figura se observa que el piroxeno hedenbergítico es estable en condiciones de baja $f\text{O}_2$, salvo para temperaturas muy altas, aunque siempre por debajo del tampón Hem-Mag. Sin embargo, la andradita es estable en un rango de estados de oxidación mucho más amplio. Si tenemos en cuenta el efecto de la proporción de los miembros finales en el granate y en el piroxeno, la presencia de diópsido desplaza las reacciones de equilibrio a valores de $f\text{O}_2$ mayores, mientras que el aumento de la proporción en Grs del granate provoca el efecto contrario, lo que sugiere que la proporción relativa de Fe en granate y piroxenos que coexisten es función del estado de oxidación del sistema y/o de los fluidos relacionados con la formación del skarn (Bowman, 1998).

La presencia de granate y piroxeno de composiciones intermedias en el skarn cálcico tanto de Boinás Este como de Boinás Oeste, sugiere unas condiciones de formación para el estadio de skarn progrado correspondientes a las de la intersección de los campos de estabilidad de la hedenbergita y la andradita (Fig. 8.3). El desplazamiento del límite del campo de estabilidad del piroxeno producido por la proporción de diópsido en el piroxeno hacia condiciones de $f\text{O}_2$ mayores, es contrarrestado con el efecto contrario que produce el alto contenido en grosularia de los granates, por lo que las curvas de equilibrio resultantes difieren en menos de media unidad logarítmica de las representadas en la figura 8.3 para los miembros hedenbergita y andradita puros.

La reacción 1 (Tabla 8.3) divide este área en dos sectores: a temperaturas por debajo del punto invariante A, la wollastonita deja de ser estable. La posición de este punto es función de la $f\text{CO}_2$, de forma que un descenso de la proporción de CO_2 en el fluido desplaza dicho punto a temperaturas más bajas a lo largo de la curva correspondiente a la reacción 3 (Tabla 8.3). Este hecho implica que la asociación granate-piroxeno-wollastonita pueda ser estable a temperaturas más bajas.

El límite inferior de las condiciones de fugacidad de oxígeno lo constituye el tampón C- CO_2 , debido a la ausencia de grafito en el skarn cálcico.

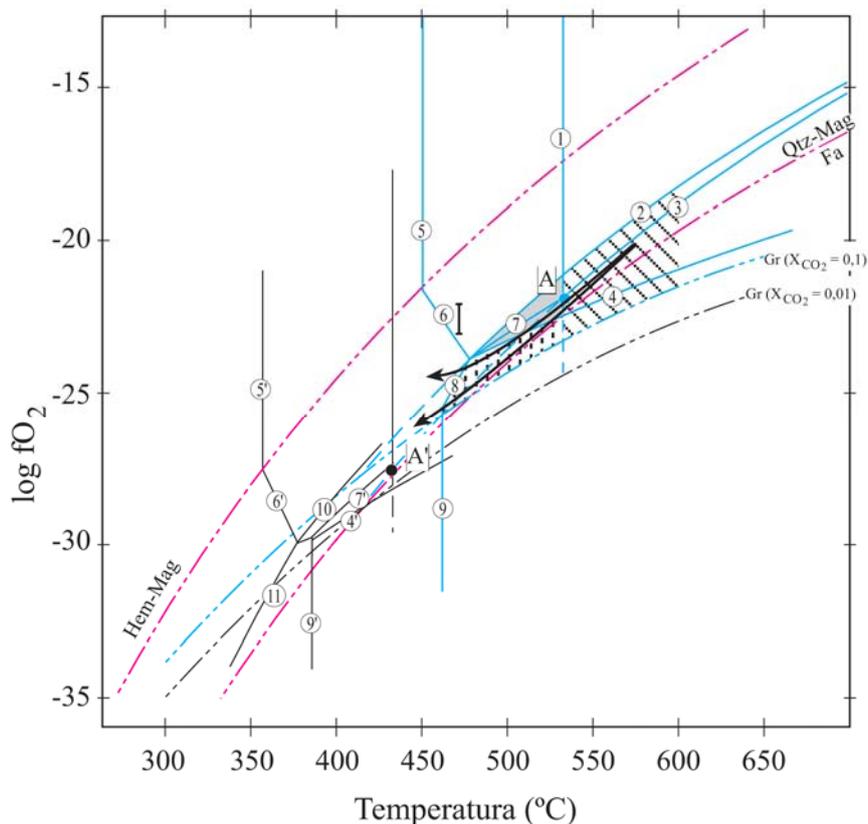


Fig. 8.3. Diagrama isobárico $\log fO_2$ frente a temperatura, a una presión de 1 Kbar, para unas composiciones de $X_{CO_2} = 0,1$ (líneas azules), y de $X_{CO_2} = 0,01$ (líneas negras). Las líneas de equilibrio fueron tomadas de Greenwood (1967a), Gustafson (1974) y Myers y Eugster (1983). El área rayada indica el campo de estabilidad de la asociación Grt-Cpx-Wo. El área gris indica el campo de estabilidad de la asociación Grt-Cpx-Cal-Qtz. La barra representa los valores de $\log fO_2$ más probables para el punto invariante B de la figura 8.4, para $P_t \approx P_{H_2O} \approx 2$ Kbar (Gustafson, 1974). Las ecuaciones se presentan en la tabla 8.3. Abreviaturas en la tabla 8.1.

-
- (1) $Cal + Qtz = Wo + CO_2$
 - (2) $9 Hd + 2 O_2 = 9 Qtz + Mag + 3 Adr$
 - (3) $2 Wo + 4 Hd + O_2 = 2 Adr + 4 Qtz$
 - (4) $2 Mag + 18 Hd + 18 Cal + 5 O_2 = 12 Adr + 18 CO_2$
 - (5) $Adr + 3 CO_2 = 3 Qtz + Hem + 3 Cal$
 - (6) $6 Adr + 18 CO_2 = 18 Qtz + 4 Mag + 18 Cal + O_2$
 - (7) $4 Hd + 2 Cal + O_2 = 2 Adr + 2 Qtz + 2 CO_2$
 - (8) $6 Hd + 6 CO_2 + O_2 = 6 Cal + 2 Mag + 12 Qtz$
 - (9) $5 Hd + 3 CO_2 + H_2O = Fact + 2 Qtz + 3 Cal$
 - (10) $18 Fact + 17 O_2 = 12 Adr + 22 Mag + 108 Qtz + 18 H_2O$
 - (11) $6 Fact + 5 O_2 + 12 CO_2 = 12 Cal + 10 Mag + 48 Qtz + 6 H_2O$
-

Tabla 8.3. Reacciones de equilibrio presentes en la figura 8.3. Abreviaturas en la tabla 8.1.

Se han observado dos tendencias evolutivas en términos de fugacidad de oxígeno con el descenso de la temperatura. Durante el estadio de transición tiene lugar la formación de un piroxeno hedenbergítico que reemplaza a los minerales previamente formados, lo que sugiere un descenso en las condiciones de fugacidad de oxígeno (Fig. 8.3). Este piroxeno presenta diferentes tipos de alteración, tal y como ya fue mencionado en el capítulo 5. Por un lado presenta una anfibolitización que evoluciona a una intensa silicificación y carbonatización, acompañada de una mineralización de metálicos (pirrotina, calcopirita y arsenopirita principalmente). Por otro lado, se ha observado también una alteración del piroxeno hedenbergítico a babingtonita, junto con epidota, cuarzo, calcita y minerales metálicos, principalmente bornita y calcosina.

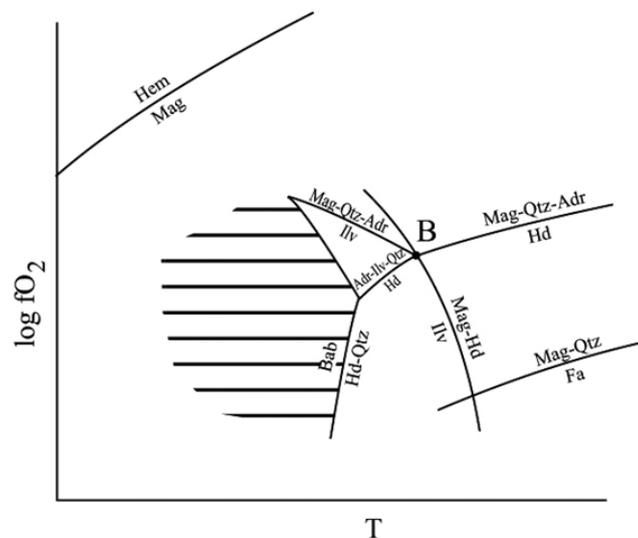
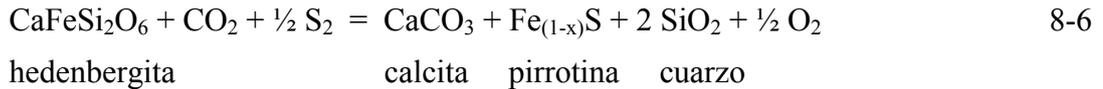


Fig. 8.4. Diagrama isobárico de fO_2 frente a temperatura esquematizado, para el sistema Ca-Fe-Si-C-O-H. El área rayada indica el campo de estabilidad de babingtonita con cuarzo y calcita. Modificado de Burt (1983). Abreviaturas en la tabla 8.1.

En la figura 8.4 se ha reproducido un diagrama isobárico de fO_2 frente a temperatura, tomado de Burt (1983), para el sistema Ca-Fe-Si-C-O-H. No se han incluido las reacciones con CO_2 , aunque la calcita puede ser considerada como fase estable dentro de las condiciones representadas en el diagrama. Las condiciones de presión y fCO_2 no son equivalentes a las de la figura 8.3, pero no se disponen de datos termodinámicos suficientes sobre la estabilidad de este mineral que permitan elaborar diagramas más apropiados. Este diagrama es, pues, orientativo, y únicamente permite una interpretación relativa de las condiciones de estabilidad de la babingtonita frente a otras asociaciones presentes en el skarn cálcico retrogradado. Para ello, en el diagrama se han incluido las curvas correspondientes a los tampones Hem-Mag y Qtz-Mag-Fa, así como el campo correspondiente a la reacción 2 de la figura 8.3 (Tabla 8.3).

El punto invariante B del diagrama de estabilidad de la babingtonita (Fig 8.4), tiene unos valores de $\log fO_2$ de ≈ -23 y de temperatura de 470 ± 25 °C, para unas condiciones de $P_t \approx P_{H_2O} \approx 2$ Kbar (Gustafson, 1974). Estos valores también se han proyectado en el diagrama de la figura 8.3 con el fin de situar más claramente la presencia de este mineral en el contexto paragenético del skarn cálcico.

La babingtonita permanece estable en condiciones de fugacidad de oxígeno alta,



En estas condiciones, el piroxeno hedenbergítico es estable sólo con pirrotina, no con pirita, lo cual es coherente con lo observado en el skarn cálcico de El Valle-Boinás. El rango de $f\text{O}_2$ queda establecido por la ausencia de grafito y la escasa magnetita. Según el diagrama, la silicificación y carbonatización del piroxeno hedenbergítico observada en el skarn pudo haberse producido por un aumento en la fugacidad de azufre en el sistema (reacción 8-6). Además, descensos de temperatura desplazan el campo de estabilidad del piroxeno hedenbergítico a valores más bajos de $f\text{O}_2$ y $f\text{S}_2$, es decir, que el piroxeno es más fácilmente alterable. Un efecto similar es producido por un aumento en la $X\text{CO}_2$.

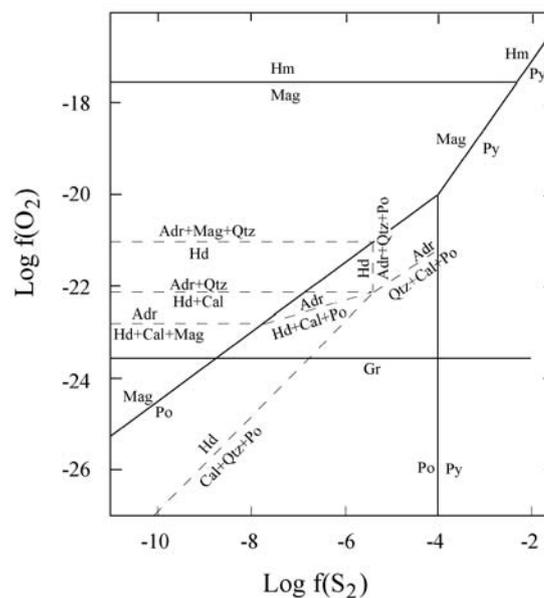


Fig. 8.5. Diagrama isobárico e isotérmico de $\log f\text{O}_2$ frente a $\log f\text{S}_2$ para el sistema Ca-Fe-Si-O-H, construido para $P_t = 1$ Kbar, $T^a = 525$ °C y $X\text{CO}_2 = 0,1$. Basado en parte de los equilibrios de fase de la figura 8.3. Las líneas de estabilidad de sulfuros y óxidos fueron calculadas a partir de datos termodinámicos de Robie et al. (1979). Abreviaturas en la tabla 8.1.

Según esto, los procesos de alteración del skarn de piroxeno hedenbergítico a ferroactinolita con cuarzo, calcita y sulfuros, o a cuarzo, calcita y sulfuros pueden ser la consecuencia bien de un descenso de la temperatura de los fluidos metasomáticos al alejarse de la roca ígnea, bien de un aumento de la $X\text{CO}_2$ por efecto de la decarbonatización del encajante, o bien de una reacción de sulfidación, o de una combinación de los mismos. Por otro lado, el skarn hedenbergítico silicificado y carbonatizado se localiza dentro del skarn cálcico preferentemente hacia las zonas más profundas. Esto podría indicar que la porosidad de la roca original por fracturación fue menor, lo que habría dificultado la eliminación del CO_2 liberado durante los procesos de decarbonatización del encajante. Esto daría lugar a un aumento de la concentración de CO_2 en el fluido que, como ya fue mencionado, favorecería la alteración del piroxeno. Es probable, incluso, que no se haya producido en todos los casos el paso intermedio a anfíbol ferroactinolítico, sino que el piroxeno hedenbergítico se haya transformado directamente

en cuarzo, calcita y sulfuros.

El efecto de la proporción de diópsido en el piroxeno también influye en la posición de las líneas, que se ven desplazadas hacia valores de fS_2 cada vez más altos, y la alteración por sulfidación de piroxenos ricos en Mg es menos probable. Como ya se vio en el capítulo 4 (Fig. 4.10) el monzogranito de Boinás es un intrusivo relativamente reductor, por lo que la proporción de azufre en el fluido magmático habrá sido relativamente baja, debido a que en condiciones reductoras el azufre se transporta preferentemente como H_2S , y la solubilidad de esta sustancia en el agua magmática es mucho menor que la de SO_2 .

8.3. CONDICIONES FÍSICO-QUÍMICAS DE FORMACIÓN DEL SKARN MAGNÉSICO.

Del mismo modo que se hizo con el skarn cálcico, se han utilizado una serie de diagramas de equilibrio de fases para tratar de modelizar las condiciones de formación a lo largo de las diferentes etapas del skarn y del retroskarn, en base a las asociaciones minerales observadas.

En la figura 8.6 se muestra un diagrama de T^a frente a XCO_2 , construido a una presión de 1 Kbar, en el que se han proyectado los equilibrios minerales aplicables a las asociaciones minerales presentes. El diagrama ha sido construido para miembros finales puros, debido a que las composiciones de los minerales presentes en el skarn magnésico tienen normalmente, composiciones próximas a los términos magnésicos.

Con respecto al zonado observado en el skarn magnésico, el mineral más abundante en el skarn proximal es el diópsido, mientras que, hacia los mármoles se observa la asociación diópsido-tremolita. La ausencia de wollastonita podría indicar que durante el desarrollo del skarn progrado no se alcanzaron las condiciones de formación del mineral (Fig. 5.1). Sin embargo, la presencia de periclasa sugiere que estas temperaturas de formación fueron, al menos al principio, relativamente altas. A 1 Kbar de presión, la periclasa es estable únicamente sobre unos 625 °C (Greenwood, 1967b). Así mismo, la intersección de la curva de la reacción 1 (Tabla 8.4) con el líquidus granítico limita la formación del skarn magnésico a condiciones de XCO_2 muy bajas (Fig. 8.6).

Estas evidencias de temperaturas altas y baja proporción de CO_2 en el fluido son también apoyadas por el estudio de inclusiones fluidas en piroxenos diopsídicos. La ausencia de wollastonita podría ser debida simplemente a la subsaturación de calcita en el skarn proximal (Lentz, 1998), es decir, que la calcita fue totalmente consumida durante las reacciones de metasomatismo que dieron lugar a la formación de los minerales del skarn magnésico progrado (Fig. 8.7). En el caso de los minerales del grupo de la humita, estos representan una etapa de metasomatismo rico en F que podría haber sido más tardía, como en el caso del skarn cálcico, donde minerales como fluorapofilita y datolita están reemplazando a granate, cuarzo y calcita formados en una etapa previa.

No se han establecido asociaciones que se correspondan con puntos invariantes en el diagrama T- XCO_2 (Fig. 8.6), lo que habría permitido fijar las proporciones de CO_2 presentes en el fluido. En la figura 8.6 se indica con una flecha una posible evolución de las condiciones de formación desde el skarn proximal hacia la zona de los mármoles, por descenso de la temperatura y aumento de la proporción del CO_2 por efecto de las reacciones de decarbonatización.

Por otro lado, las asociaciones minerales y las composiciones formadas durante el

skarn progrado reflejan la influencia de la composición de la roca encajante. Las reacciones metasomáticas que dieron lugar a estas asociaciones minerales se ilustran más claramente en diagramas de actividad química, como los presentados en la figura 8.7, construidos para unas condiciones de 600 °C y X_{CO_2} de 0,0 (Fig. 8.7.a) y de 450 °C y X_{CO_2} de 0,3 (Fig. 8.7.b). Estos diagramas muestran la interacción de las rocas dolomíticas encajantes con un fluido caracterizado por un contenido en Mg^{++} relativamente bajo y estar muy próximo a la saturación con cuarzo.

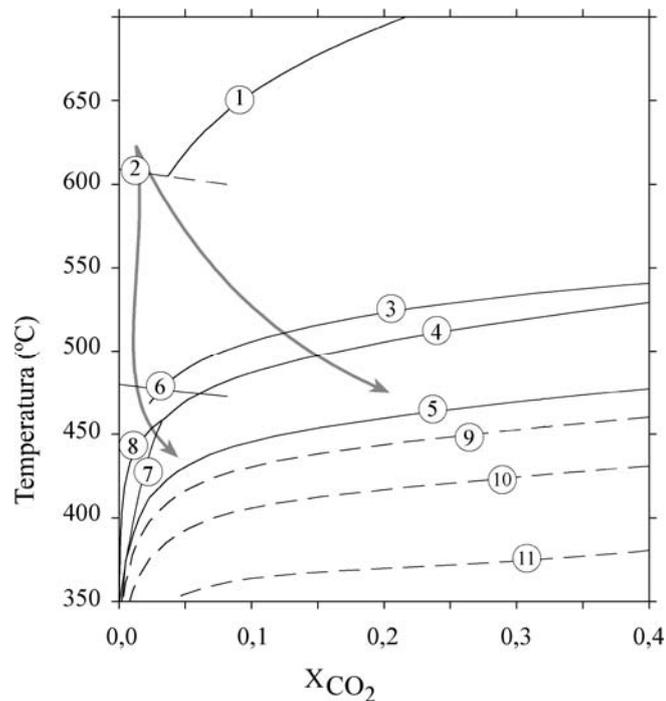


Fig. 8.6. Diagrama isobárico de T^3 frente a X_{CO_2} , a una presión de 1 Kbar, para el sistema Ca-Mg-Si-C-O-H (líneas continuas) y el sistema Ca-Mg-K-Si-C-O-H (líneas discontinuas), en el que se han proyectado algunos de los equilibrios de fase más relevantes en la formación del skarn magnésico. Las flechas indican la posible evolución de las condiciones de formación del skarn progrado a menores temperaturas, con o sin aumento de la proporción de CO_2 en el fluido. Construido con el programa TWQ (Berman, 1991), en base a los datos termodinámicos de Berman (1988). Las ecuaciones se presentan en la tabla 8.4. Abreviaturas en la tabla 8.1.

En los diagramas se muestra la posible zonación originada durante la formación del skarn progrado, según:



lo que indica que cuanto mayor es la disponibilidad de Mg^{+2} en el medio es más estable la forsterita. La precipitación continua de forsterita actuaría como tampón de la composición del fluido hasta consumir gran parte del magnesio de la roca encajante. Un mayor aporte de SiO_2 favorecería la formación de dióxido hacia las zonas más proximales del skarn, y tremolita hacia las zonas más externas, y si la X_{CO_2} fuera lo suficientemente baja se formaría serpentina (Fig. 8.6).

Sistema Mg-Ca-Si-C-H-O

- (1) Per + Cal + CO₂ = Dol
- (2) Per + H₂O = Brc
- (3) 11 Di + 2 Fo + 5 CO₂ + H₂O = 3 Tr + 5 Cal
- (4) 13 Cal + 8 Fo + 9 CO₂ + H₂O = Tr + 11 Dol
- (5) 5 Di + H₂O + 3 CO₂ = 3 Cal + 2 Qtz + Tr
- (6) 4 Tlc + 18 Fo + 27 H₂O = Srp
- (7) 4 Srp + 141 Cal + 73 CO₂ = 107 H₂O + 17 Tr + 107 Dol
- (8) 34 Fo + 20 Cal + 31 H₂O + 20 CO₂ = Srp + 20 Dol

Sistema Mg-K-Ca-Si-C-H-O

- (9) Kfs + 3 Di + H₂O + 3 CO₂ = 3 Cal + Phl + 6 Qtz
- (10) 3 Tr + 5 Kfs + 2 H₂O + 6 CO₂ = 6 Cal + 5 Phl + 24 Qtz
- (11) Phl + 3 Cal + 3 CO₂ = 3 Dol + Kfs + H₂O

Tabla 8.4. Reacciones de equilibrio presentes en la figura 8.6. Abreviaturas en la tabla 8.1.

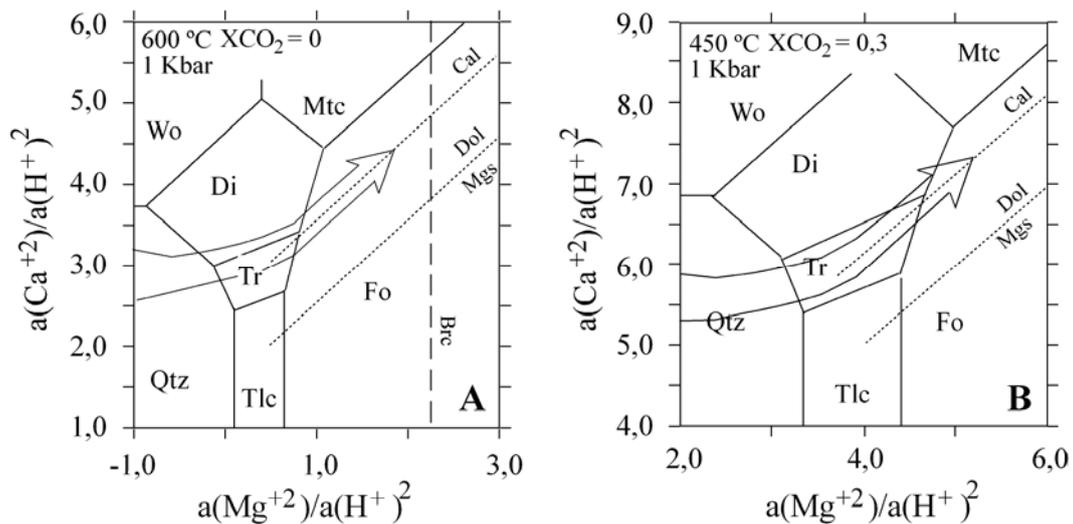


Fig. 8.7. Diagramas de $a(\text{Ca}^{+2})/a(\text{H}^{+})^2$ frente a $a(\text{Mg}^{+2})/a(\text{H}^{+})^2$ en los que se muestran los campos de estabilidad del cuarzo, minerales calcosilicados y carbonatos, para el sistema HCl-H₂O-CaO-CO₂-MgO-SiO, a unas condiciones de presión de 1 Kbar: A) T^a = 600 °C y XCO₂ = 0,0; B) T^a = 450 °C y XCO₂ = 0,3. Tomado de Bowers et al., 1984. Abreviaturas en la tabla 8.1.

Para explicar la presencia de feldespato potásico y de flogopita son necesarios K y Al como componentes adicionales. Como ya fue mencionado en la descripción del skarn magnésico, el feldespato potásico es más abundante en la proximidad del intrusivo, y está asociado a venas con cuarzo y piroxeno más rico en hierro. En el entorno de estas venas en ocasiones se ha observado biotita y, más hacia el encajante, flogopita. El incremento de la $a(\text{Mg}^{+2})$ relativo al de la $a(\text{Fe}^{+2})$ durante la formación de la mica, estabilizará el miembro final flogopítico.

La flogopita se encuentra reemplazando al piroxeno diopsídico y asociada a niveles con tremolita. Este mineral tiene contenidos significativos en F. Además, se observó una variación en la composición, y las flogopitas más próximas al intrusivo presentan un enriquecimiento en aluminio (Fig. 5.8), lo que podría indicar mayor temperatura de formación.

Estos componentes adicionales fueron aportados por el intrusivo, al principio durante el estadio de transición, debido a la presencia de venas de cuarzo con feldespato potásico y piroxeno más rico en hierro. Pero esta aportación continuó durante el estadio de retrogradación, ya que la presencia de flogopita está acompañada por la destrucción del skarn diopsídico y frecuentemente está asociada a tremolita y minerales metálicos, sobre todo sulfuros de cobre. En la figura 8.6 se han incluido algunas de las reacciones de equilibrio en el sistema Ca-Mg-K-Si-C-O-H (líneas discontinuas), las cuales están recogidas en la tabla 8.4.

8.4. CONDICIONES DE FORMACIÓN DE LAS DIFERENTES ASOCIACIONES DE MINERALES METÁLICOS.

Las asociaciones de los minerales metálicos observadas junto con las composiciones de algunas de las fases minerales obtenidas por microsonda electrónica fueron utilizadas para establecer la evolución físico-química de los fluidos responsables de las diferentes mineralizaciones a partir de los equilibrios termodinámicos correspondientes.

8.4.1. Condiciones de T-fS₂.

En el diagrama isobárico de la figura 8.8 que enfrenta la fS₂ y la temperatura, se muestran los campos de estabilidad de las diferentes fases del sistema S-Fe, tomados de Toulmin y Barton, 1964. Se han incluido, además, las isopletas para las diferentes composiciones de pirrotina en función del % atómico de Fe en el mineral. Según el diagrama, únicamente las composiciones más pobres en hierro indican temperaturas mayores de 400 °C. Las composiciones medidas en las pirrotinas de El Valle-Boinás están comprendidas entre 45,5 y 46,7 % at. de Fe para la Po I, y entre 46,3 y 47,4 % at. de Fe para la Po II, asociada a la alteración del piroxeno hedenbergítico. Sin embargo, y como ya fue mencionado, las pirrotinas del tipo Po I se caracterizan por estar alteradas, en mayor o menor grado, a pirita y magnetita y/o a pirita y marcasita, y es probable que estas pirrotinas hayan sufrido un reequilibrio químico por lo que quizás sus composiciones no sean las del momento de su cristalización.

En el caso de la pirrotina del tipo Po II, ésta no mostraba ningún tipo de alteración, por lo que podrían tomarse sus composiciones como las reales. En la figura 8.8 se han proyectado las isopletas correspondientes a las composiciones extremas medidas en la Po II. Esta pirrotina está acompañada por calcopirita, arsenopirita, con una composición entre el 32,1 y el 33,8 % at. de As (Tabla 5.4), y, en menor proporción, por esfalerita (Foto 5.67). A partir de las composiciones de la arsenopirita es posible ajustar las condiciones de formación para esta asociación mineral. Para ello se han incluido en el diagrama de la figura 8.8 las reacciones de sulfidación para las diferentes fases del sistema Fe-As-S en función del % at. de As, a partir de los datos de Kretshmar y Scott (1976) y Sharp et al. (1985). Las isopletas correspondientes a unas composiciones extremas del 32 y del 33,8 %

at. de As intersectan a las de la pirrotina y, junto con la línea py/po delimitan unas condiciones de formación más probables de fS_2 entre $10^{-9,5}$ y $10^{-3,5}$ atmósferas, para un intervalo de temperaturas de 380 a 540 °C.

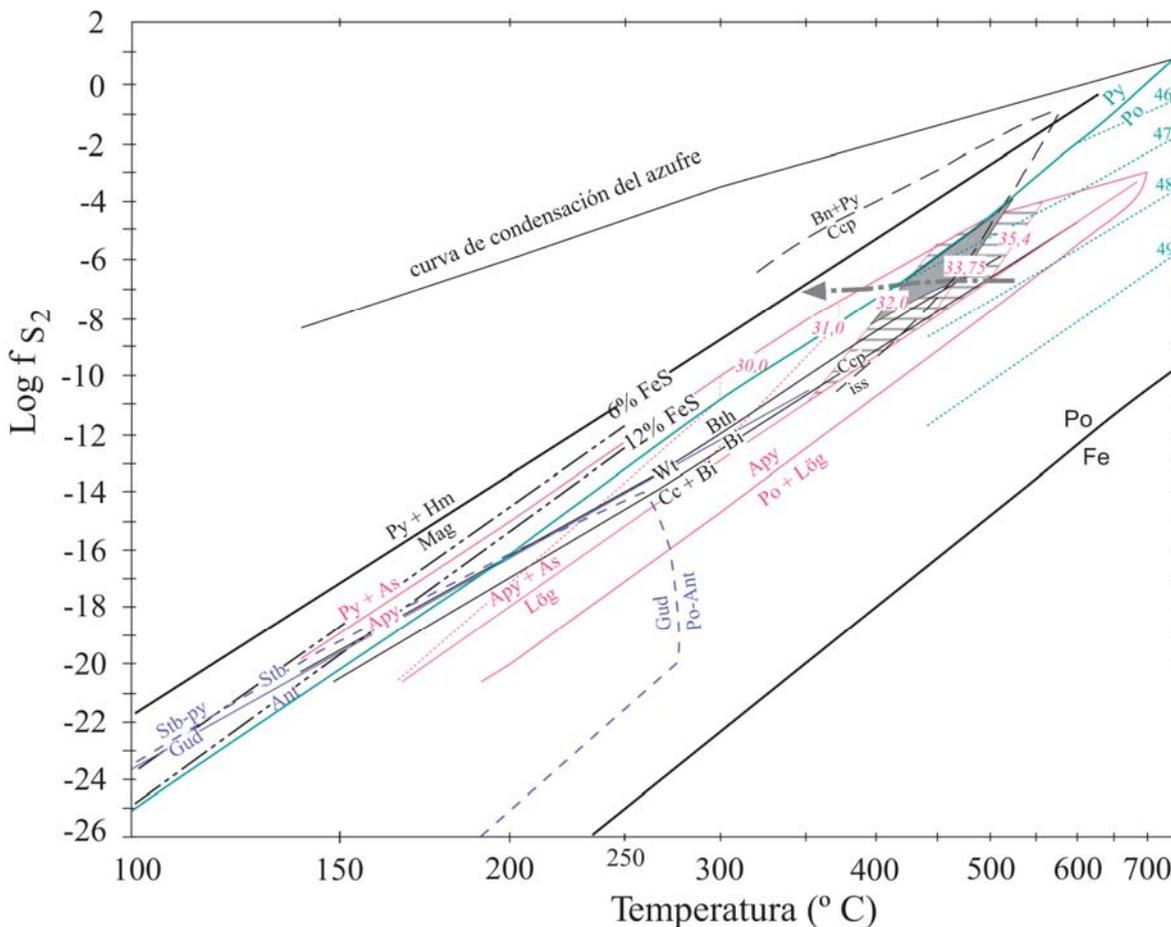


Fig. 8.8. Diagrama de $\log fS_2$ frente a T° , que muestra la evolución de las diferentes mineralizaciones presentes en el yacimiento de El Valle-Boinás con el descenso de la temperatura. El área gris representa las condiciones de formación de la mineralización de Po, Apy y Ccp presente en el skarn hedenbergítico retrogradado del skarn cálcico. El área rayada representa las composiciones extremas de las arsenopirritas de las venas en la roca ígnea y en el skarn magnésico. La flecha indica la posible evolución seguida por los fluidos mineralizantes. Los campos de estabilidad para el sistema Fe-O-S y las isoplethas de la pirrotina en función del % at. de Fe fueron tomadas de Barton y Skinner (1979). Las curvas de sulfidación para el sistema de Fe-As-S y las isoplethas de la arsenopirrita en función del % at. de As fueron tomadas de Kretschmar y Scott (1976) y Sharp et al. (1985). El resto de las curvas de sulfidación fueron tomadas de Cabri (1973), Barton y Toulmin (1966), Craig y Barton (1973), Barton y Skinner (1979) y Williams-Jones y Normand (1997). Abreviaturas en la tabla 8.1.

El límite inferior de este campo está ligeramente por encima de la línea Bi nativo-bismutina. Ambos minerales se han encontrado asociados en forma de inclusiones dentro de cristales de arsenopirrita localizados en venas dentro del skarn magnésico retrogradado de Boinás Este. Estos cristales de arsenopirrita dieron unas composiciones comprendidas entre el 33,3 y 33,9 % at. de As (Tabla 5.4). Por otro lado, las arsenopirritas localizadas en venas que alteran a la roca ígnea dieron unos contenidos en arsénico ligeramente mayores,

con valores comprendidos entre el 33,0 y el 35,4 % at. de As.

Como se observa en la figura 8.8, el valor medio composicional de estas arsenopiritas indica una temperatura de formación de unos 450 °C. Esta temperatura, aunque un poco superior, se asemeja a la temperatura límite superior dada para la primera etapa de retrogradación a partir del estudio de inclusiones fluidas (de 425 °C), y a partir de las asociaciones minerales (de 440 °C). Las mayores temperaturas de homogeneización de inclusiones estudiadas en venas con arsenopirita apenas superaron los 400 °C, aunque estas temperaturas de atrapamiento son mínimas, y podría pensarse en una corrección de hasta 450 °C.

Los criterios texturales indican que la primera etapa de mineralización de metálicos es posterior o parcialmente simultánea a la primera etapa de retrogradación, pero es anterior a la segunda etapa. Según esto, y en función de las temperaturas obtenidas con el geotermómetro de cloritas (entre 250 y 350 °C), y a partir de la estabilidad de la prehnita (360 °C, Fig. 8.1), la primera etapa de mineralización habría tenido lugar entre 360 y 450 °C.

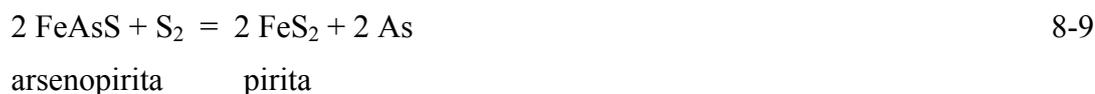
El límite inferior de dicho campo lo constituye la curva $Apy+As - Lo$, ya que únicamente se observó löllingita en una muestra aislada (Tabla 5.5), por lo que la presencia de este mineral se ha considerado como anecdótica. Sin embargo, el límite superior no es muy claro. Como ya fue mencionado en el capítulo 5, la pirrotina no es muy abundante dentro de las venas, y normalmente se encuentra alterada, salvo en el caso de pequeñas inclusiones dentro de los cristales de arsenopirita o del cuarzo de las venas. Es probable que cerca del intrusivo, a mayor temperatura, la cristalización de la arsenopirita se haya producido dentro del campo de la pirrotina, y que con el descenso de la temperatura las condiciones hayan evolucionado hacia el campo de estabilidad de la pirita.

En cuanto a la asociación $Po (I)-Ccp-Mag$ presente en el skarn magnésico, ya se ha mencionado que la pirrotina presenta alteraciones a pirita-marcasita, por lo que su composición original pudo verse alterada. No es posible acotar las condiciones de formación de esta asociación. La presencia de lamelas de exsolución de cubanita en calcopirita indican que ambos minerales precipitaron como una solución sólida a alta temperatura (iss). Sin embargo, estas texturas únicamente dan temperaturas mínimas de formación, entre 250 y 300 °C. En este caso sí podría pensarse en una precipitación de pirrotina durante la formación del skarn progrado, a temperaturas superiores a las dadas por la $Po (II)$ del skarn cálcico, ya que se han observado cristales de pirrotina idiomórfica en mármoles con olivino.

Las mineralizaciones tardías de sulfoantimoniuros se caracterizan por tener pirita como fase estable, en lugar de pirrotina. Por otro lado, también se observaron cristales de pirita con zonados composicionales y con contenidos significativos en As (Tabla 5.12). Las arsenopiritas de grano fino asociadas a estas mineralizaciones tienen unas composiciones comprendidas entre el 28,8 y el 31,0 % at. de As (Tabla 5.12), aunque los valores más frecuentes están comprendidos en el intervalo del 29,5 al 30,0 % at. de As. Estas composiciones sugieren una temperatura máxima para esta mineralización de aproximadamente 300 °C (Fig. 8.8). Sin embargo, las temperaturas obtenidas en las inclusiones acuosas de baja salinidad medidas en cuarzos pertenecientes a la ganga de estas mineralizaciones dieron unos valores comprendidos entre 150 y 250 °C. Así mismo, el intervalo de temperaturas obtenido a partir de las composiciones de las cloritas asociadas a estas mineralizaciones fue de entre 180 y 230 °C.

El hecho de que en la última etapa de precipitación de sulfuros siguió formándose arsenopirita sugiere que la formación de esta mineralización tuvo lugar en el entorno de la

reacción de sulfidación:



lo que implica descensos en la $f\text{S}_2$ al descender la temperatura.

Las composiciones obtenidas en la esfalerita tienen unos valores más frecuentes comprendidos en el intervalo entre el 5,0 y el 6,8 % molar de FeS, aunque, como ya fue mencionado, puede llegar a tener valores del 2,5 % molar de FeS. En el diagrama de la figura 8.8 se proyectó la isopleta correspondiente a una composición intermedia del 6 % molar de FeS en esfalerita, a partir de los datos termodinámicos de Toulmin y Barton (1964). Esta línea queda proyectada próxima a la de la curva correspondiente a la reacción 8-9, más próxima a menor temperatura. Para poder establecer las condiciones de formación más probables de la asociación de sulfoantimoniuros, se han incluido algunos campos de estabilidad en el diagrama de la figura 8.8, tomados de Williams-Jones y Normand (1997). El campo de estabilidad de la gudmundita marca un límite superior de T^a a aproximadamente 275 °C.

8.4.2. Condiciones de $f\text{O}_2$ - $f\text{S}_2$.

En base a la mineralogía, la temperatura y las condiciones de fugacidad de azufre ya establecidas, es posible hacer una aproximación a las condiciones de $f\text{O}_2$ bajo las cuales se formaron las mineralizaciones relacionadas con el skarn. Para ello se construyeron diagramas de $f\text{O}_2$ frente a $f\text{S}_2$ a una temperatura de 400 °C (Figs. 8.9 a y b), la cual se eligió con el fin de facilitar la observación de los cambios producidos durante las mineralizaciones. En los diagramas se han proyectado los campos de estabilidad de las fases minerales del sistema Fe-S-O a partir de los datos termodinámicos de Robie et al. (1979), así como la posición de algunos de los equilibrios mostrados en la figura 8.8 para esta temperatura.

El diagrama de la figura 8.9.a representa las condiciones de formación de la asociación Po-Apy-Ccp observada en el skarn cálcico hedenbergítico, indicadas por un área sombreada. En el diagrama se ha proyectado el valor de $f\text{S}_2$ correspondiente a una composición del 32 % at. de As en arsenopiritas para esta temperatura, que constituye el límite inferior del intervalo de composiciones de la arsenopirita en esta asociación. Este valor limita las condiciones de $f\text{S}_2$ a un valor máximo de aproximadamente $10^{-7,8}$ atm. También se ha proyectado el valor de $\log f\text{S}_2$ correspondiente a la isopleta de 47,4 % at. de Fe en pirrotina. Sin embargo, y debido a que los análisis de pirrotina con microsonda electrónica son muy sensibles al calibrado del aparato, podría tomarse como límite inferior para las condiciones de fugacidad de S el valor de la curva Lo-Apy+As a 400 °C, de aproximadamente $10^{-9,5}$ atm.

Como no se observó magnetita en esta asociación, el límite superior de las condiciones de oxidación lo constituye la intersección de las líneas anteriormente mencionadas con el límite Mag-Po (Fig. 8.9.a). El límite inferior en las condiciones de oxidación lo marca la línea CCO_2 debido a que no se detectó la presencia de grafito. Esta línea ha sido proyectada en el diagrama en función de los dos valores extremos de $X\text{CO}_2$

establecidos a partir del estudio de inclusiones fluidas, 0,01 y 0,1.

En el diagrama de la figura 8.9.b se muestran las posibles condiciones de formación de las dos asociaciones de minerales metálicos observadas en el skarn magnésico, Po-Ccp-Mag y Ccp-Bn-Mag. En el primer caso, como ya fue mencionado, nunca se observó bornita con esta asociación mineral. El valor máximo de $\log f_{O_2}$ para la asociación Po-Mag-Ccp es de $-26,5$ en función del límite Po-Py, para estas condiciones de presión y temperatura. El límite inferior no está bien definido, ya que en esta asociación no se han observado otros minerales metálicos accesorios. Podría tomarse el valor dado por el tampón del grafito para los valores extremos de X_{CO_2} , aunque, como ya fue mencionado, en alguna de las muestras estudiadas se observó la presencia de grafito. En el diagrama se observa que un aumento de la f_{S_2} y/o de la f_{O_2} produce la desestabilización de la Po en Py.

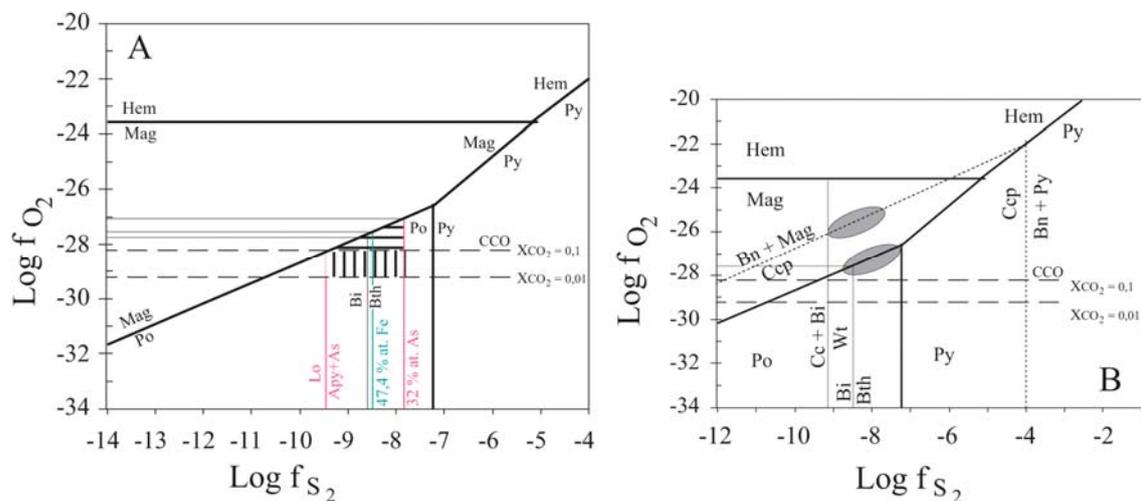


Fig. 8.9 Diagramas isobáricos e isotérmicos, a 1 Kbar y 400 °C, de $\log f_{S_2}$ frente a $\log f_{O_2}$. a) Diagrama en el que están indicadas las condiciones de estabilidad de la asociación mineral presente en el skarn hedenbergítico retrogradado del skarn cálcico de El Valle-Boinás (área rayada), para las dos concentraciones de CO_2 establecidas. b) Diagrama en el que se indica las condiciones de formación de las mineralizaciones del skarn magnésico. Los campos de estabilidad de las fases minerales del sistema Fe-S-O se construyeron a partir de los datos termodinámicos de Robie et al. (1979). Abreviaturas en la tabla 8.1.

Para la asociación Ccp-Bn-Mag, el valor mínimo de $\log f_{O_2}$ obtenido es de $-26,0$, a partir de la intersección entre los límites $Bn+Mag = Ccp$ y $Wt = Cc+Bi$, puesto que la wittichenita es un mineral accesorio muy frecuente en esta asociación. El valor máximo vendría dado por el límite Hem-Mag y sería de $-23,6$. Según esto, la mineralización de Ccp-Bn-Mag habría tenido lugar en condiciones más oxidantes que la de Po-Ccp-Mag, mientras que las condiciones de f_{S_2} habrían sido similares o incluso algo superiores. La ausencia de pirrotina en esta asociación, ni siquiera como inclusiones, y la presencia de cristales subidiomórficos de magnetita englobados por los cristales de bornita y calcopirita, indican que en el momento de precipitación de estos minerales la fugacidad de oxígeno era más alta.

8.4.3. Evaluación del transporte y la precipitación de las fases metálicas.

8.4.3.a. Mineralizaciones metálicas asociadas al skarn.

A partir del estudio de inclusiones fluidas, tanto por microtermometría como por ablación láser (Tablas 7.3 y 7.4), y del estudio de isótopos estables se estableció, por un lado, que el fluido formador del skarn progrado fue predominantemente magmático y, por otro lado, que se trataba de un fluido altamente salino y de composición compleja.

La presencia de algunos minerales que contienen F, como fluorapofilita o flogopita, y B como es el caso de datolita, indica la existencia de estos aniones en el fluido. Sin embargo, la salinidad de los fluidos hidrotermales procedentes del cuerpo intrusivo se correlaciona directamente con la presencia de Cl^- . La concentración molar de Cl^- en el fluido se calculó para las inclusiones de tipo II, con un valor máximo de aproximadamente 10 M de Cl^- . No se pudo calcular la molaridad en las inclusiones del tipo I debido a que no se conocía su densidad.

Los principales ligandos capaces de transportar cationes en solución son Cl^- , F^- , HS^- ó H_2S y OH^- , y en menor importancia son Br^- , I^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , etc... (Barnes, 1979). Algunas especies acuosas de Se, Te, As, Sb y Bi pueden tener una importancia local. Sin embargo, el Cl^- es el agente de transporte dominante para la mayoría de los cationes (incluyendo Fe y Cu).

Pese al carácter relativamente reductor de las diferentes facies analizadas (Fig. 4.10) este fluido magmático de alta temperatura e hipersalino puede transportar cantidades significativas de oro como complejo clorurado (Gammons y Williams-Jones, 1997). Además, la proporción de K/Na del fluido influye también de forma directa en la solubilidad del oro, debido a que un aumento en el valor de ΣK produce un descenso del pH del fluido aumentando su capacidad para disolver oro (Gammons y Williams-Jones, 1997).

En la figura 8.10.a se muestra la solubilidad del oro en un fluido salino que es enfriado isobáricamente de 500 a 300 °C, para una presión de 0,5 Kbars. Según la figura, y para estas condiciones, el oro es disuelto principalmente como AuCl_2^- a altas temperaturas, mientras que $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ predomina a bajas temperaturas. Los complejos neutros de AuOH^0 y AuHS^0 tienen una importancia menor a cualquier temperatura. Las dos curvas, A y B, muestran la solubilidad total del oro para dos situaciones geoquímicas diferentes: la curva A representa la suma de las contribuciones de las 4 especies acuosas de oro, mientras que la curva B representa la solubilidad total del oro para fluidos pobres en H_2S . En este último caso, el oro es transportado fundamentalmente como complejo clorurado y el enfriamiento es un mecanismo efectivo en la precipitación del oro (Gammons y William-Jones, 1997).

El diagrama no recoge exactamente las condiciones fisicoquímicas del fluido transportador de cationes en El Valle-Boinás. Por un lado, la salinidad de este fluido es mucho mayor (por encima de 10 M de Cl^-), con lo que la solubilidad del oro se vería aumentada. El estado de oxidación del diagrama se fijó teniendo en cuenta $f\text{SO}_2/f\text{H}_2\text{S} = 1$. Sin embargo, a partir del estudio de las paragénesis de minerales metálicos y no metálicos se vio que las condiciones de fugacidad de oxígeno de los fluidos formadores del skarn están por debajo del tampón Mag-Hem y muy próximas a las condiciones marcadas por el tampón Qtz-Mag-Fa (Fig. 8.3). Únicamente en las últimas etapas y debido a la mezcla con aguas meteóricas o vadosas, más oxidantes, llega a aparecer hematites en el sistema. Esto podría indicar una relación $f\text{SO}_2/f\text{H}_2\text{S}$ inicial en el fluido transportador de los metales

menor que la considerada para el diagrama de la figura 8.10.a. Sin embargo, tal y como se muestra en la figura 8.10.b, la diferencia de la solubilidad del Au a altas temperaturas para distintos estados de oxidación es de sólo 1,1 unidades logarítmicas (Gammons y Williams-Jones, 1997).

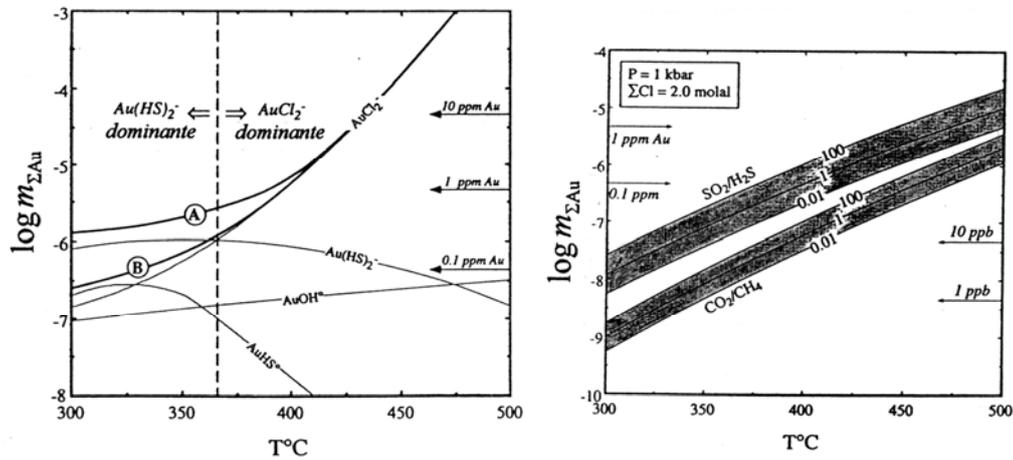


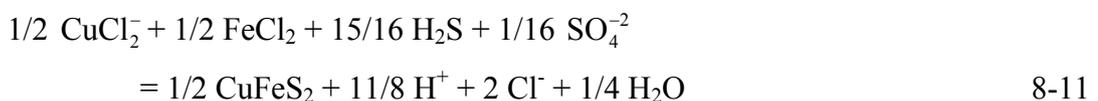
Fig. 8.10. a) Variación en la solubilidad del Au en un fluido salino ($\Sigma\text{Cl} = 5,0 \text{ m}$), durante un descenso de temperatura isobárico ($P = 0,5 \text{ Kbars}$) entre 500 y $300 \text{ }^\circ\text{C}$. El diagrama está construido para unas condiciones de $f\text{SO}_2/f\text{H}_2\text{S} = 1$, y un pH fijado por la existencia de Kfs-Mus-Qtz. b) Diagrama que muestra el efecto producido por el estado de oxidación en la solubilidad del Au transportado como complejo clorurado. Tomados de Gammons y Williams-Jones (1997).

La precipitación de los metales a partir de complejos clorurados puede ser modelizada según la expresión general:



donde Me es el metal en solución. El contenido total de azufre en el fluido está expresado únicamente en función de H_2S , que constituye la especie acuosa de azufre dominante bajo condiciones de pH de neutras a medianamente alcalinas, para temperaturas por encima de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (Barnes, 1979), las cuales son las condiciones más apropiadas para los fluidos responsables de las mineralizaciones del skarn, salvo cuando estas mineralizaciones van acompañadas de sericita, como se verá posteriormente. Bajo similares condiciones de pH, pero mayores fugacidades de oxígeno, la especie de azufre dominante es SO_4^{-2} .

En el caso de la calcopirita, uno de los sulfuros más abundantes en el yacimiento, la precipitación tendría lugar según la expresión:



En el caso del Au transportado como complejo clorurado, la precipitación de este metal vendría dada por la expresión:



En ambos casos es evidente que un descenso en la concentración de Cl^- y de protones del fluido producirán un desplazamiento de la reacción hacia la derecha. El mismo efecto será producido por un aumento en la proporción de H_2S . Así mismo, tal y como se vio en la figura 8.10, el descenso en la temperatura puede ser un mecanismo efectivo en la precipitación de metales, puesto que la solubilidad de los complejos clorurados desciende con el descenso de la temperatura. Pero el enfriamiento como único proceso no explica las importantes mineralizaciones de metálicos observadas, aunque los complejos clorurados de oro parecen ser más sensibles a la temperatura que los complejos de Cu, Fe ó Ag (Seward, 1983, Brimhall y Crerar, 1987). Según Cathles (1977), los gradientes de temperatura presentes a través de sistemas de tipo pórfido o similares son demasiado pequeños o tienen una vida relativamente corta para que signifiquen un verdadero mecanismo de precipitación.

Por otro lado, la dilución producida por la mezcla con aguas menos salinas (meteóricas) es la forma más efectiva de reducción de la concentración de Cl^- , lo que lleva probablemente también a un descenso de la temperatura del fluido.

En cuanto a la variación del pH, la interacción del fluido con las rocas encajantes puede dar lugar a un incremento del pH a través de reacciones de disolución de rocas carbonatadas o de hidrólisis de los minerales calcosilicatados. Estas reacciones a su vez provocarán la adición de cationes al fluido capaces de formar complejos clorurados reduciendo la proporción del Cl^- disponible para formar complejos metálicos y provocando la precipitación de los sulfuros y del Au.

Así mismo, el “boiling” o la desmezcla de un fluido es un proceso de gran importancia en los yacimientos hidrotermales debido a los importantes cambios físicoquímicos que produce en el sistema. Durante la desmezcla de un fluido original en dos fases, una acuosa enriquecida en sales y otra de menor densidad y enriquecida en volátiles, los componentes más ácidos (como HCl , SO_4 , H_2S , etc...) se fraccionarán preferentemente en la fase volátil, mientras que los componentes más básicos (como NaCl , KCl , HS^- , etc...) permanecerán en el líquido residual. Este proceso es también responsable de cambios en las condiciones redox, debido a que los componentes más reducidos son más volátiles que sus homólogos oxidantes. El efecto en la fugacidad de oxígeno puede ser evaluado a partir de expresiones como:



que son los principales controladores de las condiciones redox del fluido durante la desmezcla (Drummond y Ohmoto, 1985). En un sistema cerrado, la proporción de los gases permanece constante, por lo que no se producirán importantes variaciones en el

estado de oxidación. Sin embargo, y debido a que H₂S, CH₄ y H₂ son menos solubles que sus equivalentes oxidantes, si la desmezcla tiene lugar en un sistema abierto la fugacidad de oxígeno se verá incrementada.

En el skarn de El Valle-Boinás hay diferentes asociaciones de minerales metálicos y de ambientes de precipitación de los mismos. Para poder entender mejor los mecanismos implicados en la formación de estas mineralizaciones, se expondrán por separado cada una de las asociaciones encontradas.

En el caso del skarn magnésico, las mineralizaciones de elementos metálicos se localizan en el entorno de venas o fracturas, o diseminadas preferentemente en los parches relictos o niveles de skarn forsterítico. Estos niveles son especialmente apropiados para la formación de mineralizaciones diseminadas, tanto por la gran susceptibilidad de la forsterita a ser hidratada y transformada en serpentina y magnetita, como por el contenido en materia orgánica de la roca original, evidenciado por la presencia de grafito y de inclusiones ricas en metano, como ya fue indicado.

La expresión 8-10 indica que un aumento de la proporción de H₂S, por reducción del fluido transportador de los metales al interaccionar con estos niveles, pudo ser un importante mecanismo de precipitación, al menos en un primer momento, favoreciendo la formación de pirrotina. Por otro lado, es probable que en estos niveles con olivino no se hubiese consumido todo el carbonato durante la formación de forsterita en la primera etapa del skarn progrado (Fig. 8.6). Este carbonato residual reaccionaría con el fluido de la siguiente etapa de progradación para dar nuevos minerales calcosilicatados como diópsido y tremolita, causando un aumento del pH. La variación en las composiciones isotópicas de S observada para los sulfuros del skarn magnésico, como ya fue mencionado, sugiere un fluido más alcalino para las mineralizaciones diseminadas en el encajante.

Por otro lado, a partir del estudio de inclusiones fluidas se vio que tuvo lugar un proceso de desmezcla, causado probablemente por el aumento en la proporción del contenido en CH₄ en el fluido original (Fig. 7.19), sin necesidad de que existiese descompresión por fracturación del sistema. El metano se formaría por la interacción del fluido formador del skarn con el Fe ferroso de los silicatos y con la materia orgánica presente en el encajante, según las expresiones:



El CO₂ pasaría a formar CH₄ en un medio lo suficientemente reductor, como indica su probable ausencia en las inclusiones observadas de metano. Este proceso de desmezcla, junto con la hidratación del skarn, aumentaría el pH y la fugacidad de oxígeno del fluido residual. Teniendo en cuenta que el H₂S es un componente muy volátil, su concentración disminuirá durante el proceso de desmezcla, lo cual es contrarrestado por los efectos de la pérdida de protones (expresión 8-10), al menos durante los primeros estadios de la desmezcla.

La pérdida de protones alcaliniza el medio y produce la precipitación de carbonato en forma de calcita. Como ya fue indicado en el capítulo 5, la calcita normalmente es posterior a la primera precipitación de sulfuros, lo que indica que en un primer momento este mineral no era estable. Los fenómenos de corrosión observados en el cuarzo sugieren también un aumento de la alcalinidad.

La precipitación de oro y sulfuros se produjo a lo largo de dos etapas. En primer lugar precipitaría pirrotina±magnetita e iss , que al descender la temperatura se descompondría en calcopirita y cubanita. En áreas donde hubiera condiciones de mayor $f\text{O}_2$ (Fig. 8.9.b) precipitó calcopirita, y calcopirita±bornita. En aquellas zonas donde se formó pirrotina en primer lugar, este mineral pudo actuar como tampón para la $f\text{O}_2$ impidiendo la formación de bornita. Este proceso pudo también causar parte de la precipitación de Ag y Au como traza dentro de los sulfuros, principalmente la bornita y la calcopirita, aunque el fluido original no estuviese saturado para estos metales. Esto explicaría la correlación observada en algunos casos entre Cu, Au y Ag. Este Au atrapado en la red de los sulfuros, precipitó a alta temperatura, y pudo ser expulsado de las estructuras de estos minerales al descender ésta, dando lugar a pequeñas inclusiones. Gammons y Williams-Jones (1997) indican que es difícil obtener una evidencia directa de una solución sólida de Au-Cu en calcopiritas naturales debido a que el oro al exsolver migra por difusión hasta formar granos aislados.

La segunda etapa de retrogradación es la más importante desde el punto de vista económico (capítulo 5), ya que la mayor parte de la precipitación del oro está asociada a ella. Este oro, más tardío, aparece rellenando huecos y poros, así como bordeando a los cristales de los sulfuros precipitados en la etapa anterior, y es probable que este oro haya sido transportado como complejo sulfurado al descender la temperatura (Fig. 8.10.a). Meinert (1998) sugiere un transporte mixto para el caso de los skarns de Au asociados a intrusivos relativamente reductores. A altas temperaturas, el oro se transporta como complejo clorurado, mientras que los complejos sulfurados comienzan a ser más importantes al descender la temperatura por debajo de unos 350 °C. En este caso, los mecanismos de precipitación serían: 1) oxidación del fluido que provoca un descenso de la actividad del azufre en solución, y, por tanto la desestabilización de los complejos sulfurados; 2) descenso en la fugacidad de oxígeno; 3) descenso del pH, o una combinación de los mecanismos 2 y 3. De todos ellos el mecanismo más eficaz es el 1.

Se han definido varios complejos sulfurados de oro, de los cuales los más importantes son $\text{Au}(\text{HS})^0$, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, $\text{HAu}(\text{HS})_2^0$ y $\text{Au}_2\text{S}_2^{-2}$ (Seward, 1973, Weissberg, 1970). La importancia relativa de cada una de estas especies como agente transportador del Au en un fluido depende de las condiciones fisicoquímicas de dicho fluido, sobre todo del pH y de la temperatura.

Para poder conocer en que condiciones pudo transportarse el Au en el fluido en el yacimiento de El Valle-Boinás a bajas temperaturas (< 350 °C) hay que establecer el pH de dicho fluido. En el punto 8.2 de este capítulo se puso de manifiesto que la alteración prehnítica en el skarn cálcico y en el endoskarn se produjo a temperaturas inferiores a 360 °C. Así mismo, la geotermometría llevada a cabo en cloritas asociadas con esta etapa dio un rango de temperaturas más probables de entre 250 y 320 °C (Cathelineau, 1988 y Walshe, 1986). Para poder conocer la evolución del fluido durante la segunda etapa de retrogradación se construyó un diagrama de pH frente a $\log f\text{O}_2$ (Fig. 8.11), a una temperatura de 300 °C, en el que se indica la solubilidad de los complejos clorurados y sulfurados de Au para esta temperatura, en función del pH y de la $f\text{O}_2$ del fluido. Se ha elegido esta temperatura en base a los criterios anteriormente expuestos, aunque es probable que la precipitación del oro se haya producido a menores temperaturas. Sin embargo, la disposición de las líneas de solubilidad de los complejos del Au no varía sustancialmente a una temperatura de 250 °C.

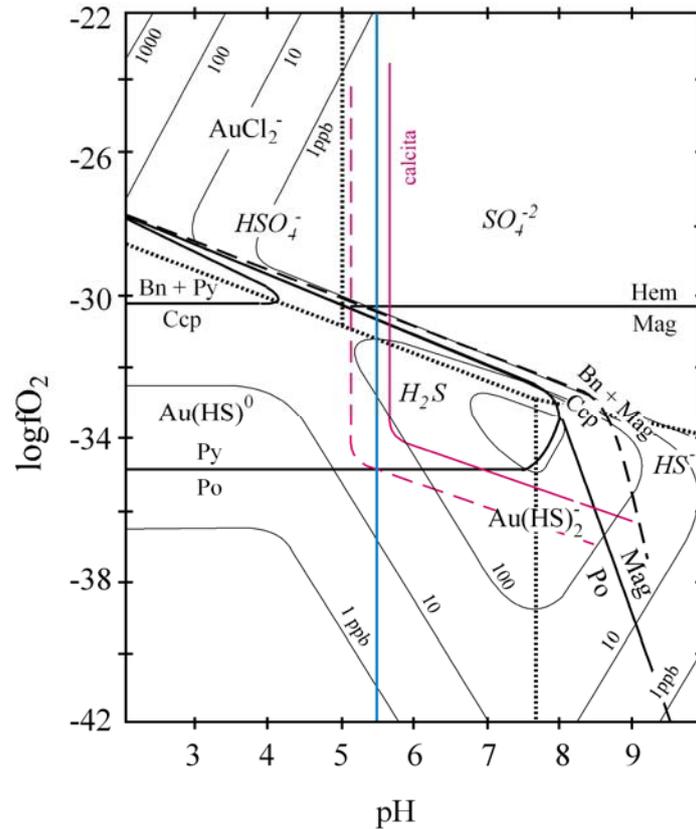
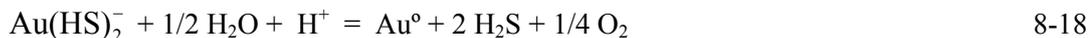


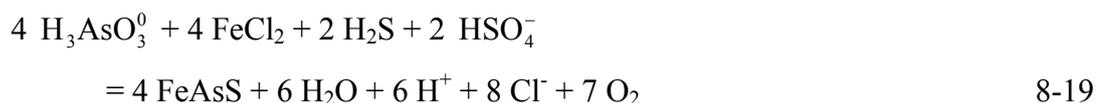
Fig. 8.11. Diagrama de pH frente a $\log fO_2$, para unas condiciones de $T^a = 300\text{ °C}$ y unas concentraciones de $\Sigma S = 0,01\text{ m}$, $\Sigma Cl = 1\text{ m}$, $\Sigma mK^+ = 0,12$, y $I = 1$. Los campos de estabilidad de los sulfuros y óxidos de hierro (líneas gruesas) fueron establecidos en función de las constantes de equilibrio de Helgeson (1969), y los coeficientes de actividad calculados según el método de Helgeson (1967, 1969). La línea que separa los campos de Ccp y Bn + Mag está adaptada de Barton y Skinner (1979). Las líneas de puntos delimitan los campos de estabilidad de las diferentes especies de azufre acuoso. Las líneas más finas marcan la solubilidad del Au para las diferentes especies acuoso (Hayashi y Ohmoto, 1991). Las líneas en rojo marcan el límite del campo de estabilidad de la calcita, para $\Sigma C = 0,1\text{ m}$ (línea continua) y $\Sigma C = 1\text{ m}$ (línea discontinua), según Ohmoto (1972). La línea azul separa los campos de estabilidad del feldespato potásico y la moscovita, obtenida a partir de la constante de equilibrio de Shade (1968).

A una temperatura de 300 °C el Au se transporta como complejo clorurado únicamente en el caso de fluidos oxidantes ($\log fO_2 \leq -30$) y a pH ácido ($pH \leq 5$). En condiciones más reductoras, el oro es transportado como $Au(HS)^0$ ó $Au(HS)_2^-$ en función del pH, mientras que en condiciones de pH alcalino y fluidos oxidantes el Au es prácticamente insoluble. Teniendo en cuenta que la adularia es un mineral frecuente en esta etapa de retrogradación del skarn, este hecho sugiere unas condiciones de neutras a alcalinas. El campo de estabilidad de la adularia está indicado en el diagrama de la figura 8.11. Este campo fue delimitado utilizando la expresión 7-12 del capítulo anterior, tomando un valor de $\Sigma Cl = 1\text{ m}$ para la salinidad del fluido, el cual es aproximadamente equivalente al valor de 6,2 % en peso de $NaCl_{eq}$ correspondiente al valor máximo obtenido para las inclusiones fluidas de tipo VI.

Teniendo en cuenta estos datos, y considerando que durante esta etapa el sulfuro de hierro predominante es la pirita, es posible acotar las condiciones físico-químicas del fluido a pH de neutros a alcalinos, y valores de $\log fO_2 > -35$ (Fig. 8.11). En estas condiciones el Au es altamente soluble como $Au(HS)_2^-$, alcanzando la máxima solubilidad para valores de pH próximos al equilibrio entre H_2S y HS^- . La precipitación del Au a partir del complejo bisulfurado puede ser modelizada por la expresión:



según la cual, el descenso en la concentración de H_2S producido por la formación de sulfuros al comienzo de esta etapa favorecería la precipitación del metal. En el diagrama se observa, además, que el aumento en la fO_2 es un mecanismo muy efectivo en la precipitación del Au partir de complejos sulfurados (Fig. 8.11). En cuanto a las venas de cuarzo, con arsenopirita y calcita que fueron observadas cortando a la roca ígnea y con sericitización asociada, su origen sería similar al descrito por Arcos (1996) en el yacimiento de Carlés. Estas venas presentan inclusiones acuoso-carbónicas, lo que indica que se formaron a partir de un fluido rico en volátiles originado por una desmezcla. Sin embargo, y dado que las inclusiones no mostraron cantidades apreciables de metano, este fluido tiene un carácter más oxidante que el anteriormente descrito. El arsénico en forma de $H_3AsO_3^0$ se particiona preferentemente en la fase vapor (Arcos, 1996), de forma que las mineralizaciones más importantes de arsenopirita se producirán a partir de dicha fase. Sin embargo, la precipitación de arsenopirita a partir del fluido residual se verá inhibida de forma gradual (Arcos, 1996), lo que explicaría la presencia de arsenopirita preferentemente en las proximidades de la fuente de los fluidos. La precipitación de arsenopirita a partir del complejo tioarseniuro vendría representada por la expresión:



donde se observa que un aumento en la proporción de $H_3AsO_3^0$ y H_2S en la fase rica en volátiles provocan un desplazamiento de la reacción hacia la derecha. Así mismo, la interacción de esta fase de carácter más ácido que el fluido acuoso salino residual, como ya fue comentado, con la roca encajante, en este caso el monzogranito, produce sericitización de las plagioclasas. Esta reacción consume protones del medio, lo que favorecerá la precipitación de la arsenopirita según la expresión 8-19.

Dentro del skarn cálcico, las mineralizaciones observadas están asociadas principalmente a la anfibolitización y posterior silicificación y carbonatización del skarn hedenbergítico, y al reemplazamiento del skarn wollastonítico distal por granate y piroxeno diopsídico rico en hierro, y por hedenbergita. En ambos casos se observó un aumento en el contenido en Fe^{+2} y en Mn^{+2} en los minerales formados, lo que indica que, al menos hasta la primera etapa de precipitación de sulfuros, el fluido formador del skarn fue haciéndose cada vez más reductor. Como consecuencia de ello, la interacción fluido-roca tendrá una gran importancia como mecanismo de precipitación de sulfuros por el aumento en la proporción de H_2S en el fluido. Así, en el skarn hedenbergítico retrogradado precipitará

pirrotina en lugar de magnetita. Si parte del hierro es consumido por minerales calcosilicatados hidratados de la ganga, la relación Cu/Fe aumentará pudiendo precipitar calcopirita.

En estas mineralizaciones no se tiene constancia de que se haya producido un fenómeno de desmezcla, ya que no se encontraron muestras adecuadas para llevar a cabo un estudio de inclusiones fluidas. Sin embargo, durante la discusión sobre las condiciones físico-químicas de formación de la ganga calcosilicatada en el skarn cálcico se puso de manifiesto que la destrucción del skarn hedenbergítico y su total reemplazamiento por cuarzo, calcita y pirrotina pudo ser el resultado de un aumento en la XCO_2 . En una paragénesis similar, pero en condiciones más oxidantes, se observó la presencia de CO_2 en inclusiones medidas en un cristal de cuarzo asociado al reemplazamiento del skarn de andradita por cuarzo, carbonato y pirita.

En el caso de las mineralizaciones diseminadas de sulfuros de cobre observadas en el skarn cálcico retrogradado, la ausencia de anfíbol de tipo ferroactinolítico, y la presencia de babingtonita y epidota rica en hierro indican un aumento en las condiciones de oxidación de los fluidos causada probablemente por la mezcla con fluidos más oxidantes y de menor temperatura. Como consecuencia, se produciría una dilución del fluido transportador de los metales así como un descenso de la temperatura. Estos cambios en el fluido, unidos a un aumento del pH por reacción con las rocas encajantes carbonatadas podrían haber sido los mecanismos fundamentales de precipitación de los metales por desestabilización de los complejos clorurados.

Por otro lado, el oro se encuentra asociado a una serie de minerales accesorios, como es el caso de wittichenita, bismutinita, bismuto nativo, tetrahedrita-tennantita, además de telururos de oro y plata. En este último caso, tanto el Au como la Ag podrían haber sido también transportados como complejos telurados, pero no se tienen datos del comportamiento de estos compuestos para estas condiciones. En cuanto a la variación del contenido en Ag, como ya fue indicado, es necesario realizar un mayor número de análisis químicos para poder relacionar la mayor o menor pureza del oro con las diferentes paragénesis en las que fue encontrado. Únicamente destacar que el mayor grado de pureza lo presenta el oro asociado a los telururos. Según Morrison et al. (1991), en aquellos yacimientos donde el oro y la plata están asociados con otras fases de oro y plata, como por ejemplo telururos, o sulfosales como tetrahedrita-tennantita, la partición de la plata entre el oro nativo y las otras fases debería ser un factor importante en el control de la pureza del oro.

8.4.3.b. Mineralizaciones tardías con sulfoantimoniuros.

En este apartado se mostrarán las condiciones bajo las cuales tuvo lugar la precipitación de las principales fases minerales del sistema Sb-Pb-Fe-S asociadas al hidrotermalismo tardío observado en el yacimiento de El Valle-Boinás. Para poder conocer el comportamiento del Sb en el fluido hidrotermal se han incluido unos diagramas en los que se presentan los campos de estabilidad de las diferentes fases de antimonio encontradas en el yacimiento de El Valle-Boinás, en función de la temperatura y de la fO_2 (Fig. 8.12.a), y de la fO_2 y el pH (Fig. 8.12.b). En estos diagramas se muestran los contornos de solubilidad de estos minerales, en ppm.

El Sb presente en esta etapa puede ser transportado tanto como especies hidróxidas, principalmente $Sb(OH)_3^0$ (Wood et al., 1987; Shikina y Zotov, 1991), como especie sulfurada (Krupp, 1988; Spycher y Reed, 1989) principalmente como $HSb_2S_4^-$, el cual

predomina a pH intermedio, y como hidrosulfurada, fundamentalmente $\text{Sb}_2\text{S}(\text{OH})_2^0$, el cual es importante a pH bajos (Krupp, 1988). Los complejos clorurados de Sb son poco importantes excepto para soluciones ricas en Cl^- y extremadamente ácidas (Ovchinnikov et al., 1983).

En relación con la solubilidad de la estibina, para fluidos con $\Sigma\text{S} = 0,01$ m y contenidos normales de Sb (< 10 ppm), la temperatura debería estar por debajo de 250°C para que el fluido se saturase con respecto a este mineral (Fig. 8.12.a). Estas bajas temperaturas de formación son coherentes con los valores de temperatura obtenidos a partir del estudio de inclusiones fluidas en muestras de El Valle-Boinás. En el diagrama también se observa que la solubilidad de la estibina es independiente de la $f\text{O}_2$ para una temperatura dada, excepto en el área donde SO_4^{2-} predomina sobre H_2S ó HS^- , en la cual las líneas de solubilidad del mineral se presentan muy próximas unas a otras. El antimonio nativo es esencialmente insoluble a temperaturas inferiores a 200°C , y únicamente se hace muy soluble a temperaturas por encima de 300°C . La solubilidad de este mineral es, sin embargo, muy sensible a los cambios de $f\text{O}_2$. La gudmundita es esencialmente insoluble a cualquier temperatura, para las condiciones del diagrama.

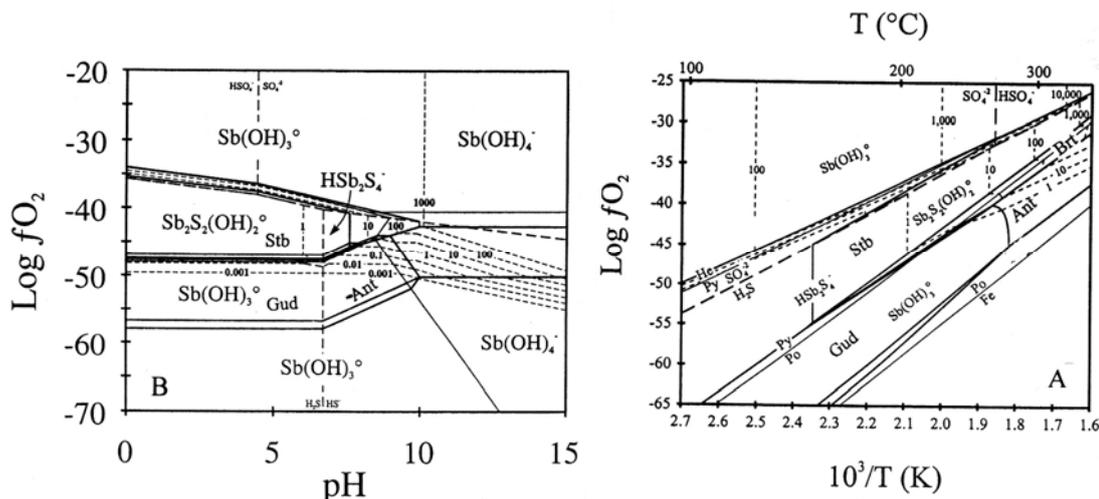
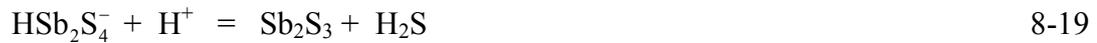


Fig. 8.12. Diagramas de solubilidad de minerales de Sb. a) Diagrama de $\log f\text{O}_2$ frente a temperatura a pH neutro y $\Sigma\text{S} = 0,01$ m, en el que se indican los campos de estabilidad de las fases minerales del sistema Fe-Sb-S-O. b) Diagrama de $\log f\text{O}_2$ frente a pH, para una temperatura de 200°C y $\Sigma\text{S} = 0,01$ m, en el que indica la distribución de las principales especies de Sb. Tomado de Williams-Jones y Normand (1997). Abreviaturas en la tabla 8.1.

Con respecto al pH, la solubilidad de la estibina es muy baja para pH inferior al neutro, mientras que a mayores pH su solubilidad aumenta (Fig. 8.12.b). En el diagrama se observa que tanto la estibina como la gudmundita son estables en un amplio rango de pH. La primera es estable a mayor $f\text{O}_2$, dentro del campo de la pirita, mientras que la segunda lo es a menores $f\text{O}_2$, dentro del campo de la pirrotina. Entre ambos minerales se sitúa el campo de estabilidad de la bertierita (FeSb_2S_4). Este mineral no ha sido encontrado en el yacimiento, probablemente debido a su limitado campo de estabilidad. En condiciones de pH alcalino coexisten gudmundita y antimonio nativo. En condiciones ligeramente alcalinas y relativamente reductoras, como las sugeridas por la coexistencia de gudmundita y antimonio nativo, el Sb es transportado fundamentalmente como HSb_2S_4^- (Williams-

Jones y Normand, 1997), de forma que la precipitación de estibina podría ilustrarse por la reacción:



según la cual, un aumento de la concentración de protones y una reducción de la actividad de H_2S producirían la precipitación de estibina. La interacción del fluido hidrotermal con los sulfuros del encajante pudo producir la acidificación del mismo, como sugiere la presencia de silicificación y sericitización asociadas a estas mineralizaciones. Así mismo, tal y como se observó en el diagrama de $f\text{S}_2$ frente a la temperatura de la figura 8.8, la coprecipitación de arsenopirita de grano fino y pirita arsenical indican descensos de la actividad de azufre en el medio con el descenso de la temperatura.

Por otro lado, las mineralizaciones de sulfoantimoniuros llevan Au asociado, aunque este nunca fue observado como Au libre, pero sí en forma de traza en varios de los minerales analizados. Además, la geoquímica de metálicos descrita en el capítulo 6 mostró una cierta correlación entre el Sb y el Au. Como ya fue indicado, a bajas temperaturas y pH de neutros a relativamente alcalinos, el Au es transportado como complejo sulfurado en forma de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, y las solubilidades más altas se solapan con las del HSb_2S_4^- (Williams-Jones y Normand, 1997), por lo que ambos metales pueden ser transportados de forma conjunta. Según estos autores, la coprecipitación tendría lugar únicamente como resultado de la acidificación del fluido, con o sin reducción, además de por el descenso del contenido en azufre.

8.5. COMPARACIÓN CON OTROS YACIMIENTOS.

Dentro del Cinturón de Oro del Río Narcea existen varias zonas con mineralización de tipo skarn asociadas a cuerpos intrusivos, aunque la mayoría de ellas está aún sin estudiar, salvo el caso de los skarns asociados a los stocks de Carlés (García de Figerola y de la Peña, 1964; García Iglesias y Loredó, 1990; Boixet, 1993; Martín-Izard et al., 1993, 1998c, 2000; Arcos, 1996) y de Ortosa (Fuertes-Fuente et al., 1998, 2000), además del presentado en esta tesis. En este apartado se hará una breve comparación del skarn de El Valle-Boinás con estos otros skarns del cinturón, así como con otros skarns similares de otras partes del mundo. Para ello, en este apartado se ha incluido un cuadro resumen de las características de los dos tipos de skarn definidos en El Valle-Boinás (Tabla 8.5). Así mismo, también se han incluido las características tipo que presentan los skarns de Cu y los de Au (Tablas 8.6 y 8.7), así como las características de alguno de los ejemplos de skarn presentes en la literatura. Con ello se pretende poder catalogar mejor el skarn del yacimiento de El Valle-Boinás.

El skarn magnésico presente en el Valle-Boinás es, hasta el momento, el único ejemplo dentro del cinturón de este tipo de skarn, y que aquí está tan intensamente desarrollado. En el skarn de Carlés fue definido un skarn magnésico, pero de importancia local (Martín-Izard et al., 2000). Por otro lado, los skarns magnésicos no son muy abundantes en el mundo, y en el caso de los skarns de Cu, los magnésicos tienen en general una importancia económica menor que los skarns cálcicos (Ray y Webster, 1995). Uno de los de mayor tamaño y más importantes económicamente es el skarn de Gunnung Bijih

Timur, en Irian Jaya (Indonesia) cuyas características se han resumido en la tabla (8.6). Este skarn está asociado a un intrusivo y a un encajante más oxidantes lo que se refleja, sobre todo, en la mineralogía de metálicos, en la que predomina la magnetita, y la pirrotina es un mineral casi ausente. Las características similares entre ambos son la abundancia de piroxeno diopsídico y forsterita, y la presencia de mineralizaciones masivas en el skarn forsterítico.

El skarn de Ortosa del Cinturón del Río Narcea tiene las características principales de un skarn de Au de tipo reducido (Tabla 8.7), tanto en el tipo de intrusivo y en el encajante como en la mineralogía asociada al skarn (Fuertes-Fuente et al., 1998, 2000). Sin embargo, esta autora indica que el contenido en Fe^{+2} de los granates del skarn de Ortosa es mayor que el de los skarns de Au reducidos, y sugiere la influencia de un encajante más reductor.

Skarn de El Valle-Boinás

SKARN CÁLCICO

Rocas plutónicas	Monzogranito $FeO/(FeO+Fe_2O_3)$ entre 0,18 y 0,25
Roca encajante	Preferentemente en el miembro superior calcáreo de la Fm. Láncara y rocas siliciclásticas de la Fm. Oville.
Minerales del skarn	Piroxeno (Hd_{3-97}), granate (Adr_{18-100}), y wollastonita principalmente. Otros minerales: feldespato potásico, actinolita-ferroactinolita, epidota (Ps_{22-42}), vesuviana, cuarzo, calcita, clorita, dolomita, apatito, prehnita, titanita, babingtonita, fluorapofilita, datolita. Corneanas biotíticas y piroxénicas en la Fm. Oville.
Metálicos	Calcopirita, bornita, pirrotina, pirita, marcasita, magnetita, arsenopirita. En menor proporción: calcosina, esfalerita, wittichenita, telururos de Au y Ag, tenantita, electrum. Au asociado a sulfuros de Cu (Ccp, Bn, Cc) y minerales de Bi y telururos
Zonación mineral	En general, el skarn granatífero predomina en las zonas proximales, con composiciones intermedias. Andradita en zonas distales. Enriquecimiento en piroxeno hacia zonas más externas. Wollastonita y vesuviana cerca de los mármoles. Enriquecimiento en Fe^{+2} y en Mn^{+2} : - piroxeno diopsídico temprano y proximal. - piroxeno hedenbergítico tardío y distal.

SKARN MAGNÉSICO

Rocas plutónicas	Cuarzomonzonita a monzogranito $FeO/(FeO+Fe_2O_3)$ casi 0,0
Roca encajante	Miembro inferior dolomítico de la Fm. Láncara. Rocas siliciclásticas de la Fm. Oville.
Minerales del skarn	Piroxeno (Hd_{4-28}), forsterita (Fo_{73-91}), tremolita, serpentina, flogopita. Otros minerales: clorita, talco, cuarzo, calcita, feldespato potásico, minerales del grupo de la humita, apatito.
Metálicos	Calcopirita, pirrotina, pirita, magnetita, bornita, marcasita. En menor proporción: arsenopirita, bismutinita, wittichenita, electrum, Bi nativo, löllingita, cobaltina, gersdorffita. Au asociado a sulfuros de Cu (Ccp y Bn) y a minerales de Bi.
Zonación mineral	Zonas proximales ricas en piroxeno y forsterita. Zonas externas ricas en tremolita y forsterita. Piroxeno más abundante cerca del intrusivo. Pirrotina más abundante en las zonas más alejadas de la roca ígnea.

CARACTERÍSTICAS DE LOS FLUIDOS

Fluido relativamente reductor, condiciones redox controladas por el tampón QFM.
Tª de 450 a >600 °C; Sali. >60 % wt. NaCleq.

Tabla 8.5. Cuadro resumen de las características de los dos tipos de skarn definidos en el yacimiento de El Valle-Boinás.

Características de los skarns de Cu

SKARNS CÁLCICOS

Rocas plutónicas	Cuarzo diorita, granodiorita, monzogranito, tonalita
Roca encajante	Rocas carbonatadas. Rocas volcánicas o volcanoclásticas.
Minerales del skarn	Principalmente granate y piroxeno, con una relación Grt/Cpx alta. Granates: Ad ₃₅₋₁₀₀ ; Piroxeno Hd ₂₋₅₀ , en algunos casos Hd _{>50} . Otros minerales: feldespato potásico, biotita, anfíbol, clinzoisita, epidota, wollastonita, escapolita, clorita.
Metálicos	Calcopirita, pirita, magnetita, bornita. Según el estado de oxidación y sulfidación puede haber hematites, pirita, pirrotina o magnetita. Otros minerales: esfalerita, molibdenita, bismutinita, calcosina, arsenopirita, löllingita, cobaltina, eléctrum, Au nativo, etc..
Zonación mineral	Granate masivo en la zona proximal. La proporción de piroxeno aumenta hacia la zona externa. Wollastonita y/o vesuvianita en el contacto con los mármoles. Calcopirita±pirita±magnetita zona proximal Bornita±calcopirita±esfalerita±tenantita zona externa rica en wollastonita.
Características de los fluidos	Ejemplos: - Mines Gaspé: T ^a de 330 a >500 °C; Sal. hasta 56 % wt NaCleq. (Shelton, 1983)

SKARN MAGNÉSICO (Gunung Bijih Timur)

Rocas plutónicas	Monzonita a cuarzomonzonita y cuarzo monzodiorita. $FeO/(FeO+Fe_2O_3) > 0,5$
Roca encajante	Calizas y dolomías con algún nivel siliciclástico intercalado.
Minerales del skarn	Forsterita (Fo ₈₉₋₁₀₀), piroxeno (Hd ₀₋₂₄), monticellita, tremolita-actinolita, anhidrita, flogopita, serpentina, talco, clorita. Granate (Adr ₄₋₉₈) muy escaso, presente sobre todo en el endoskarn. Otros minerales: espinela, clintonita, wollastonita, vesuviana, yeso.
Metálicos	Principalmente magnetita, calcopirita y bornita. Otros minerales: calcosina, digenita, idaita, eléctrum, Bi, bismutinita, tetradimita, galena, esfalerita, molibdenita, pirrotina. Au asociado a Bi.
Zonación mineral	Diópsido > forsterita en la parte superior (protolito más calcáreo). Forsterita > diópsido en la parte inferior (dolomítica) Piroxeno cerca del intrusivo ± monticellita ± forsterita. Forsterita hacia los mármoles.
Características de los fluidos	T ^a de 388 a 531 °C; Sal. de 36 a 42 % wt NaCleq. fO ₂ comprendida entre NNO y Hem-Mag y cerca del equilibrio SO ₂ /H ₂ S

Tabla 8.6. Cuadro resumen de las características generales de los skarns de Cu (Meinert, 1992), y de las características del skarn magnésico de Gunung Bijih Timur, en Indonesia (Rubin y Kyle, 1998).

A diferencia del skarn de Ortosa, el intrusivo que desarrolló el skarn cálcico de El Valle-Boinás no presenta las características de un skarn de Au. Este intrusivo, pese a su carácter reductor, se corresponde con un término más diferenciado que aquellos asociados a skarns de Au. Además, aquí el encajante es fundamentalmente carbonatado y no una alternancia carbonatada-siliciclástica como es el caso de Ortosa o Hedley. En cuanto a la mineralogía del skarn y a su zonación, estos son bastante similares, teniendo en cuenta la abundancia de piroxeno hedenbergítico (hasta Hd₉₇). Sin embargo la mineralogía del Au y otros metálicos es muy diferente, ya que en ningún caso se encontraron hedleyita ni maldonita, dos de los minerales característicos de los skarns de Au (Tabla 8.7).

El término "skarn de Au" fue establecido desde un punto de vista económico, para aquellos yacimientos explotados sólo por oro o principalmente por oro, y que no presentan mineralizaciones de otros elementos metálicos económicamente importantes (Einaudi et al., 1981, Theodore, 1991). El skarn de El Valle-Boinás, tiene leyes altas tanto de Cu como de Ag, por lo que debería considerarse un skarn de Cu desde este punto de vista. Así

mismo, las características mineralógicas y fisicoquímicas de formación del skarn coinciden con las establecidas para los skarn de Cu más reductores (Meinert, 1992). Sin embargo, tanto por las características reductoras del stock de Boinás como por las anormalmente bajas proporciones de Cu/Au observadas, sobre todo en el skarn magnésico de Boinás Este, tal y como se vio en la caracterización geoquímica del yacimiento, habría que considerarlo como un skarn de Cu-Au.

Características de los skarns de Au

SKARNS CÁLCICOS	
Rocas plutónicas	De dioritas a pórfidos riolíticos, aunque la mayoría están asociados a rocas relativamente maficas: desde dioritas a granodioritas con $FeO/(FeO+Fe_2O_3) < 0,75$
Roca encajante	Es común la presencia de rocas siliciclásticas y volcanoclásticas.
Minerales del skarn	Granate, de composición intermedia y piroxeno. Piroxeno dominante en los de mayor T ^a . En estos también domina el piroxeno rico en hierro (>Hd50). Andradita muy rara. Otros minerales: Feldespato potásico, escapolita, vesuviana, apatito, anfíbol, clorita Es común la presencia de corneanas con biotita±feldespato potásico.
Metálicos	Principalmente arsenopirita, löllingita y pirrotina. En menor proporción: calcopirita, pirita, esfalerita, marcasita, galena. Son frecuentes los minerales de Bi: hedleyita, maldonita, Bi nativo, witichenita, joseita, etc.). El Au asociado a los minerales de Bi.
Zonación mineral	Granate intermedio en las zonas proximales. Granate más rico en hierro en las distales. Piroxeno más abundante y más rico en hierro en las zonas más externas. También aumenta el contenido en Johansenita (hasta un 8% Jo). Las zonas proximales son más ricas en Cu. Las zonas más distales son más ricas en Au, As, Bi y Te.
Características de los fluidos	Fluidos relativamente reductores. Ejemplos: -Hedley: T ^a de 460 a ≈ 600 °C; Sal. hasta 38 % wt. NaCleq. (Ettlinger, 1990) -Fortitude: T ^a de 300 a > 550 °C; Sal. hasta 44 % wt NaCleq. (Myers, 1994)
SKARN MAGNÉSICO (Butte Highlands)	
Rocas plutónicas	Diorita
Roca encajante	Areniscas, pizarras y rocas carbonatadas dolomíticas.
Minerales del skarn	Forsterita, serpentina, principalmente. Menor proporción de piroxeno (<Hd50) y flogopita. Granate rico en grosularia muy escaso sobre todo en el endoskarn. Otros minerales: talco, anfíbol, vesuviana, clorita.
Metálicos	Principalmente pirrotina. Au y minerales de Bi Au asociado a Bi.
Zonación mineral	No hay datos.
Características de los fluidos	No hay datos

Tabla 8.7. Cuadro resumen de las características generales de los skarns de Au (Meinert, 1992), y de las características del skarn magnésico de Butte Highlands, en Montana (EE.UU.) (Ettlinger et al., 1996).

Capítulo 9

CONCLUSIONES

9.1. Evolución del yacimiento en el marco geotectónico del noroeste de la Península Ibérica.

9.1.1. Tectónica varisca y tardi-varisca

9.1.2. Distensión pre-alpina y Orogenia Alpina.

9.2. Futuras investigaciones.

En este capítulo se resumen los diferentes datos geológicos, geoquímicos y mineralógicos expuestos a lo largo de la tesis, y se discutirán las conclusiones a las que se ha llegado. Todo ello se hará tomando como base la historia geológica del área en la que está emplazado el yacimiento, buscando las posibles relaciones con el marco geotectónico.

Así mismo, se comentarán las futuras investigaciones posibles en el yacimiento de El Valle-Boinás y también en su entorno geológico inmediato, el Cinturón de Oro del Río Narcea, dado su enorme interés desde el punto de vista tanto científico como económico.

9.1. EVOLUCIÓN DEL YACIMIENTO EN EL MARCO GEOTECTÓNICO DEL NOROESTE DE LA PENÍNSULA IBÉRICA.

Las características geológicas del cinturón de Oro del Río Narcea, en el que está situado el yacimiento de El Valle-Boinás, son consecuencia de las deformaciones producidas durante la Orogenia Varisca y durante las etapas post-variscas.

9.1.1. Tectónica varisca y tardi-varisca.

La deformación asociada al desarrollo de la Orogenia Varisca en la Región de Pliegues y Mantos de la Zona Cantábrica, donde se sitúa el yacimiento, afectó a una plataforma constituida por una serie paleozoica bien desarrollada, desde el Cámbrico hasta el Carbonífero Inferior. Concretamente, los materiales presentes en el Cinturón del Río Narcea abarcan desde la Formación Herrería (Cámbrico inferior) a la Formación Candás del Devónico Superior. Desde el punto de vista de las mineralizaciones de tipo skarn, son de especial importancia la serie carbonatada de la Formación Láncara (Cámbrico inferior a medio), los carbonatos del techo de la Formación Furada (Silúrico superior-Devónico inferior) y las calizas de Nieva (Devónico inferior). Esta deformación consistió fundamentalmente en el desarrollo de cabalgamientos paralelos a la estratificación, sobre todo afectando a la Formación Láncara (cabalgamientos de 1ª generación) y cabalgamientos que cortan a los anteriores (de 2ª generación o fuera de secuencia). Asociados a estas estructuras se generaron una serie de pliegues longitudinales con un eje axial de dirección muy constante, y pliegues radiales de menor continuidad. Además, de forma local, se desarrollaron estructuras imbricadas dentro de la Formación Láncara que dieron lugar a espesores anormales de dicha formación.

El efecto de la progresión de la deformación varisca y la rotación de la dirección de emplazamiento de los sucesivos mantos hacia el sur provocó la aparición de nuevas estructuras y la reactivación de las ya existentes. Concretamente, en el manto de Somiedo, donde está emplazado el yacimiento, el efecto principal producido fue la amplificación de los sinclinales longitudinales y apretamiento de los anticlinales, así como la rotación de las estructuras longitudinales hacia una dirección NE-SO.

La etapa que siguió a los plegamientos principales de la orogenia Varisca se caracterizó por una tectónica de desgarre como consecuencia del mantenimiento de los esfuerzos compresivos, y que se prolongó hasta el Pérmico. Esta etapa dio lugar a una extensa red de fracturas, ya sea por reactivación de estructuras previas o por neoformación, con direcciones preferentes de NE-SO a NNE-SSO y de NO-SE, además de otras direcciones subordinadas N-S y E-O. Esta red de fracturas está ampliamente desarrollada

en determinadas áreas de la Zona Cantábrica, como es el caso del Cinturón del Río Narcea, donde algunas de estas fracturas tuvieron gran desarrollo en profundidad y tienen asociados numerosos cuerpos ígneos de reducidas dimensiones.

Estos cuerpos ígneos están formados por rocas que varían de cuarzomonzodioritas a monzogranitos, pasando por cuarzomonzonitas y granodioritas, con edades absolutas comprendidas entre los 293 ± 3 y 305 ± 6 Ma. Geoquímicamente, estas rocas son de subalcalinas a calcoalcalinas y en general hiperpotásicas, así como metaluminosas en el límite con el campo de las peraluminosas, y muestran una afiliación a magmatismo de tipo I asociado a arcos volcánicos, lo cual no se ajusta al marco geodinámico en el que están enclavadas.

La formación del skarn de El Valle-Boinás está en relación con el stock de Boinás, el cual está constituido por dos cuerpos intrusivos: uno con textura porfídica caracterizada por presentar megacrystales de feldespato potásico y que, geoquímicamente, equivale a un monzogranito; y otro con una textura de equigranular a porfídica seriada (fundamentalmente en las apófisis y diques) sin megacrystales de feldespato potásico y se clasifica como una cuarzomonzonita a monzogranito. La edad media obtenida para la intrusión del stock de Boinás fue de 300 ± 5 Ma, y el contacto intrusivo entre la roca con megacrystales de feldespato potásico y la roca sin megacrystales indica que esta última es anterior.

Dentro del contexto de los granitoides del cinturón, estas rocas forman parte de los términos más diferenciados, sobre todo la facies porfídica, que es la que presenta un mayor contenido en sílice (hasta el 68,13%). El contenido en álcalis es similar para las tres facies, y, en general, tienen mayor contenido en potasio que el resto de los intrusivos del cinturón. Al igual que los otros granitoides, tienen un carácter relativamente reductor, sobre todo la facies porfídica seriada, la cual contiene xenocrystales de granate. Así mismo, las rocas ígneas del stock de Boinás tienen mayor contenido en Rb que el resto de los granitoides del Cinturón, lo que sugiere importante contaminación cortical.

La intrusión del stock fue condicionada por factores estructurales y estratigráficos, los cuales dieron como resultado un cuerpo elongado según una dirección NE-SO. El principal control estructural lo ejercieron los sistemas de fracturas de direcciones NE-SO, NO-SE y E-O a ONO-ESE, cuya intersección creó una zona de debilidad que favoreció el ascenso y posterior emplazamiento de los magmas que dieron lugar a los dos cuerpos intrusivos. El control estratigráfico lo ejercieron los planos de estratificación que actuaron como zonas de debilidad permitiendo la formación de interdigitaciones.

La intrusión del stock de Boinás originó una aureola de metamorfismo de contacto de bajo a medio grado, indicado por la presencia de cordierita en las rocas siliciclásticas de la Formación Oville y mármoles con periclasa en las rocas carbonatadas de la Formación Láncara. Esta aureola de metamorfismo de contacto fue obliterada, en parte, por la alteración metasomática que, en el contacto entre la roca ígnea y el encajante, siliciclástico dio lugar a corneanas con abundante biotita y feldespato potásico y/o piroxeno, mientras que en el contacto con el encajante carbonatado de la Formación Láncara dio lugar a una alteración de tipo skarn principalmente en el encajante (exoskarn) y, con menor intensidad, en la roca granítica (endoskarn). Las características litológicas de esta formación provocaron que se generaran dos tipos de skarn: un skarn magnésico y un skarn cálcico. Este último se localiza en el área mineralizada de Boinás Oeste y también en el área de Boinás Este en el contacto con la facies porfídica y en la parte superior del yacimiento. El skarn magnésico se formó preferentemente en el miembro inferior dolomítico, y se

localiza en la parte inferior y central del área de Boinás Este, asociado a la facies porfídica seriada.

La primera etapa de metasomatismo en el skarn cálcico dio lugar a la formación de granate (Adr_{20-38}) cerca del intrusivo, piroxeno diopsídico (Hd_{3-28}) y wollastonita hacia el contacto con los mármoles. En una etapa posterior, se formó un skarn piroxénico (Hd_{30-60}) y granatífero (Adr_{37-43}), con o sin wollastonita. La proporción de piroxeno aumenta hacia los mármoles, así como la proporción de andradita en el granate, alcanzando composiciones comprendidas entre Adr_{70-100} . De forma simultánea tuvo lugar la skarnificación de la roca ígnea, mucho más intensa hacia el contacto con el encajante, donde se formó plagioclasa cálcica, granate isótropo (Adr_{18-37}), que reemplaza a la plagioclasa, y piroxeno (Hd_{24-60}). Otros minerales del endoskarn son vesuviana, que reemplaza al granate, y apatito. En zonas más alejadas del contacto con el encajante no se formó granate, aumentando la proporción de piroxeno.

Durante el estadio de transición previo a la destrucción del skarn anhidro tuvo lugar la formación de piroxeno hedenbergítico, con composiciones comprendidas entre Hd_{70-97} y que presenta a su vez los mayores contenidos en Mn (Jo_{0-6}). En el endoskarn se desarrollaron venas de cuarzo, feldespatos potásicos y piroxeno hedenbergítico que cortan a los minerales anteriores.

Esta zonación está mejor reconocida en el área de Boinás Este, donde existe un skarn granatífero proximal bien desarrollado en el contacto con la facies porfídica. En el área de Boinás Oeste hay, en general, una menor proporción granate/piroxeno, y el skarn granatífero se localiza siempre próximo a la fuente del fluido, en el entorno de diques ígneos y a favor de fracturas o planos de estratificación. Esta disposición sugiere que la permeabilidad de la roca encajante en Boinás Oeste se vio reducida por la formación del skarn diopsídico-wollastonítico en las primeras etapas de progradación, por lo que el skarn granatífero se desarrolló únicamente a favor de aquellas zonas que permitieron la circulación de los fluidos magmáticos con Si y Al. En el caso del área de Boinás Este podría pensarse en una porosidad mayor en la roca encajante, debido probablemente a la presencia de brechas previas a la mineralización, bien de origen tectónico u originadas durante la intrusión del cuerpo ígneo. El contacto entre la facies porfídica y el skarn en el área de Boinás Este es muy verticalizado y parece estar condicionado por una fractura de dirección NE-SO. Además, la presencia de un skarn masivo con grandes cristales de wollastonita y vesuvianita en menor proporción en la parte superior del área de Boinás Este sugiere que, la permeabilidad de la roca permitió el escape del CO_2 originado durante las reacciones de decarbonatización y favoreció la formación de wollastonita a menores temperaturas y a partir de fluidos ricos en agua.

El estudio de inclusiones fluidas y de isótopos estables ha puesto de manifiesto que el fluido responsable de la formación del skarn progrado fue predominantemente magmático, de alta salinidad ($> 60\%$ de NaCl_{eq}) y de composición compleja con abundantes iones en disolución (principalmente Na, K, Ca, Mg y Fe y en menor proporción Cu, Zn, Li, B, y Pb. Análisis por LA-ICP-MS). No se detectó la presencia de ninguna fase volátil por lo que se consideró un valor de $\text{XCO}_2 \leq 0,01$. Las máximas temperaturas de formación así como las condiciones de presión únicamente pudieron ser estimadas a partir de las temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas en granates y la curva de solvus del granito, ya que no se obtuvieron datos a este respecto a partir de las condiciones de metamorfismo de contacto. Así, se establecieron unas temperaturas máximas de entre 600 y 700 °C, y una presión de confinamiento en torno a 1 Kbar, equivalente a una profundidad de entre 3 y 5 Km. La temperatura mínima para este

estadio de skarn progrado se consideró la de comienzo de la retrogradación del skarn, aproximadamente 450 °C.

El desarrollo del skarn cálcico de Boinás sigue una zonación típica en la que hay fases estables para condiciones de fluidos ricos en agua en las zonas próximas a la fuente del fluido, y fases estables en condiciones de mayor X_{CO_2} en zonas más alejadas. El hecho de que el granate andradítico nunca fue observado asociado a wollastonita y sí con calcita y cuarzo indica un aumento en la proporción de CO_2 en el fluido hacia las zonas externas. Las condiciones redox de formación del skarn cálcico fueron controladas por el tampón QFM, provocando un descenso de la fO_2 con la temperatura. Esto es evidenciado por el aumento progresivo en el contenido en Fe, con la aparición de fases ricas en Fe^{+2} y Mn^{+2} .

La formación del piroxeno hedenbergítico está precedida por la aparición de venas de cuarzo y la fracturación del skarn previo, lo que indica que hubo un aumento de la presión de fluidos lo suficientemente importante como para sobrepasar la presión litostática dando lugar a brechificación hidráulica. Este proceso pudo ir acompañado de un fenómeno de desmezcla. Aunque en el skarn cálcico no se observó la coexistencia de inclusiones acuosas salinas y carbónicas, sí se encontraron inclusiones de CO_2 en venas que cortan al intrusivo y que están asociadas a alteraciones sericíticas y a mineralización de minerales metálicos, principalmente arsenopirita. Esta fracturación del sistema permitió la circulación de los fluidos y su interacción con fluidos externos como aguas meteóricas o aguas vadasas, lo que favoreció la alteración de los minerales calcosilicatados anhidros y la disminución de la temperatura del sistema.

La primera etapa de retrogradación produjo en el skarn granatífero proximal una alteración constituida por epidota (Ps_{24}), anfíbol (Tr_{43}), cuarzo, feldespato potásico, calcita, apatito y titanita. La segunda etapa de alteración se caracteriza por la presencia de clorita, con cuarzo, calcita y adularia rellenando huecos. Los granates andradíticos distales fueron reemplazados principalmente por cuarzo, calcita y clorita, aunque también se encuentran otros minerales como fluorapofilita y datolita.

El skarn piroxénico también presenta dos tipos de alteraciones. Por un lado, el piroxeno se encuentra reemplazado por babingtonita en presencia de cuarzo, epidota rica en hierro (Ps_{33-42}), calcita y opacos, principalmente sulfuros de cobre. Tanto la babingtonita como la epidota con un alto contenido en Ps son dos fases ricas en Fe^{+3} , lo que indica condiciones oxidantes. La presencia de bornita y calcosina y la ausencia de magnetita indican que todo el Fe^{+3} entró a formar parte de los minerales calcosilicatados de la ganga, aumentando la relación Cu/Fe del fluido.

El otro tipo de alteración del skarn piroxénico es una anfibolitización en mayor o menor grado, asociada a cuarzo, feldespato potásico, calcita y titanita junto con pirrotina y calcopirita principalmente y, en menor proporción, arsenopirita y esfalerita. El anfíbol tiene proporciones variables de Mg, llegando a alcanzar los mayores valores en Fe cuando altera al skarn hedenbergítico (Tr_{20-26}). Hacia las zonas más profundas del yacimiento tuvo lugar un reemplazamiento total de los minerales calcosilicatados por cuarzo y carbonato, probablemente por un aumento en la X_{CO_2} del fluido, manteniéndose las condiciones de fO_2 bajas y permaneciendo la pirrotina como fase estable. Las condiciones de fS_2 y de fO_2 para estas mineralizaciones, obtenidas a partir de las composiciones de pirrotina y arsenopirita, están comprendidas entre $10^{-9,5}$ y $10^{-7,8}$ atm y entre 10^{-29} y 10^{-27} atm respectivamente.

La segunda etapa de retrogradación en el skarn piroxénico se caracterizó también por la presencia de clorita, adularia y prehnita, esta última preferentemente en el

endoskarn, así como por la desestabilización de la pirrotina a Py+Mag y por un aumento en las condiciones de oxidación.

Las temperaturas máximas de formación para la 1ª etapa del estadio de retrogradación se establecieron entre 400 y 440 °C, a partir de la coexistencia de epidota y anfíbol en el skarn granatífero proximal, y de unos 450 °C a partir de las composiciones de la pirrotina y la arsenopirita presentes en el skarn piroxénico retrogradado. En el endoskarn, las inclusiones fluidas estudiadas en las venas de cuarzo y arsenopirita relacionadas con la sericitización de la roca ígnea dieron temperaturas de homogenización comprendidas entre 385 y 405 °C, para un fluido acuoso-carbónico, mientras que la temperatura obtenida a partir de la composición media de las arsenopiritas fue, así mismo, de unos 450 °C. Las temperaturas mínimas vendrían dadas por la geotermometría en cloritas que están comprendidas entre 250 y 320 °C, y la aparición de prehnita como producto de alteración que marca un límite superior de 360 °C. La alteración sericitica en una muestra de la facies porfídica dio una edad absoluta de 302 ± 9 Ma., lo que concuerda con la edad media obtenida para el stock de Boínás.

Las inclusiones fluidas acuosas estudiadas en cuarzo y calcita de muestras del retroskarn cálcico dieron unas temperaturas de homogenización comprendidas entre 300 y 390 °C y unas presiones de atrapamiento entre 0,1 y 0,4 Kbars. Estas inclusiones muestran una reducción en la temperatura y en la salinidad con respecto al fluido formador del skarn, lo que sería explicado por una mezcla con aguas meteóricas y/o vadasas de menor salinidad, o simplemente por pérdida de cationes utilizados en las reacciones de formación de las diferentes fases minerales. Sin embargo, durante la primera etapa de formación del skarn retrógrado los fluidos siguieron siendo predominantemente magmáticos, como evidencian los isótopos estables medidos en minerales pertenecientes a esta etapa. Es probable que en esta etapa los fluidos tuvieran aún una importante salinidad. Este punto no pudo ser confirmado a partir del estudio de inclusiones fluidas en el skarn cálcico, aunque sí se encontraron este tipo de inclusiones en el skarn magnésico. Así mismo, las bajas presiones de atrapamiento evidencian la descompresión producida en el sistema durante la brechificación hidráulica y el paso a condiciones hidrostáticas.

En cuanto a las condiciones de oxidación, ya fue comentado que existen dos tipos de evolución en este sentido, un primer descenso en la fO_2 al descender la temperatura debido al efecto tampón del encajante rico en silicatos ferrosos; y un posterior aumento en la fO_2 causado por la mezcla de fluidos más oxidantes, probablemente de origen meteórico, alcanzando incluso el tampón Hem-Mag y precipitando hematites.

El skarn magnésico tiene un aspecto mucho más heterogéneo que el skarn cálcico debido al fuerte control litológico del encajante, que dio lugar a una alternancia de facies diferentes en función de la mineralogía. Durante la primera etapa de progradación se formó piroxeno (Hd_{4-28}), y olivino (FO_{73-91}), este último en los niveles dolomíticos más puros. Hacia las zonas más externas se formó preferentemente tremolita ($>Tr_{93}$), lo que sugiere un descenso en la temperatura del fluido y un aumento en la proporción del CO_2 . La presencia de niveles siliciclásticos, más abundantes hacia la parte inferior del yacimiento, favoreció la aparición de niveles ricos en flogopita.

En las siguientes etapas siguió formándose piroxeno que reemplaza parcialmente al skarn forsterítico, lo que dio lugar a un skarn diopsídico masivo proximal, con parches relictos de skarn olivínico totalmente alterados a serpentina, tremolita y flogopita. Hacia las zonas más externas del skarn, el reemplazamiento fue menor, por lo que la proporción de niveles de skarn forsterítico aumenta. En el skarn no se formó wollastonita, y únicamente se observó granate en el endoskarn desarrollado en la roca ígnea. Esto pudo

deberse a que la calcita fue totalmente consumida durante las reacciones de formación de los minerales del skarn magnésico progrado.

Durante el estadio de transición tiene lugar la formación de venas de cuarzo y piroxeno más rico en hierro, junto con feldespato potásico en las proximidades de la roca ígnea, así como biotita y flogopita. Este último mineral llega a formar niveles masivos constituidos por grandes cristales de mica con relictos de piroxeno diopsídico en su interior. La datación realizada en esta mica dio una edad absoluta de 305 ± 6 Ma, lo que concuerda con el resto de edades obtenidas en los intrusivos y rocas alteradas del granito.

El fluido formador del skarn magnésico fue predominantemente magmático y de alta salinidad. Las condiciones de temperatura y de presión de formación del skarn magnésico progrado serían similares a las establecidas para el skarn cálcico, tal y como indican las inclusiones fluidas medidas en piroxenos diopsídicos y las condiciones de estabilidad de la periclasa frente a la brucita. Este fluido circularía de forma generalizada en aquellas capas más reactivas, y a favor de fracturas y planos de estratificación. Dado que el skarn se encuentra confinado hacia las zonas más profundas del yacimiento y se formó en un encajante litológicamente más heterogéneo, con niveles lutíticos intercalados que actuaron como niveles impermeables, es lógico pensar que la presión parcial de CO_2 en el sistema aumentó a medida que se producían las reacciones de decarbonatización, debido a que este se eliminaría con más dificultad.

La interacción del fluido con la materia orgánica presente en el encajante dio lugar a la formación de metano, tanto por transformación del grafito como por reducción del CO_2 producido durante las reacciones de decarbonatización. Esto aumentó la proporción de volátiles en el fluido hasta alcanzar las condiciones de saturación para ese sistema, produciéndose una desmezcla de dos fluidos, uno acuoso salino y otro rico en volátiles, sin necesidad de un cambio de presión. Ambos fluidos coexistirían en el espacio, pero se comportarían de manera diferente. El fluido acuoso formaría una película rodeando a los granos minerales y separando al fluido rico en volátiles del contacto con las fases sólidas. La presión de fluidos hizo que se produjera la fracturación del conjunto, por lo que los fluidos circularían a través de la roca hacia las fracturas, siendo la fase con volátiles removida con más facilidad, pudiendo permanecer parte del fluido adherido a la superficie de los granos minerales.

El estudio de las inclusiones fluidas de metano y acuoso salinas que coexisten en una vena de cuarzo asociada al skarn magnésico retrogradado, muestra unas condiciones de temperaturas de atrapamiento de las inclusiones ricas en metano de entre 350 y 425 °C, y unas presiones comprendidas entre 1,2 y 0,75 Kbar. Las inclusiones acuoso salinas mostraron temperaturas de atrapamiento similares, pero una presión menor, en torno a 0,2 Kbar. Así mismo, se observa una reducción de la salinidad con el descenso de la temperatura para este último fluido, principalmente en la proporción de K, lo cual es coherente con la formación de flogopita durante la retrogradación. Estas condiciones de presión y temperatura marcarían el inicio del estadio de retrogradación y el cambio de presiones litostáticas a hidrostáticas.

Durante este estadio tuvo lugar la anfibolitización y flogopitización del skarn piroxénico, preferentemente a favor de venas de cuarzo con arsenopirita, en las proximidades de la roca ígnea, y calcopirita y en menor proporción pirrotina y pirita hacia las zonas más alejadas. En los lugares donde la flogopita y la tremolita se disponen formando un entramado dejando abundantes huecos ocupados por cuarzo, calcita y los minerales metálicos, esta alteración pudo llegar a ser más penetrativa y afectar a un volumen mayor de roca. Sin embargo, el mayor grado de alteración lo presentan los

niveles o parches relictos de skarn olivínico, los cuales se encuentra por lo general intensamente serpentinizados, tremolitizados, flogopitizados y con abundantes sulfuros diseminados, lo que le da a la roca un color negruzco en muestra de mano (skarn negro).

Hacia las zonas más alejadas del intrusivo, la mineralización del skarn negro consistió en pirrotina, *iss*, que al descender la temperatura se transformó en calcopirita y cubanita, y magnetita. Esta asociación mineral indica unas condiciones máximas de fO_2 de $10^{-26.5}$ atm y de fS_2 de $10^{-7.2}$ atm. Posteriormente a la pirrotina seguirían formándose la calcopirita y la magnetita, reemplazando en parte a la pirrotina, la cual aparece alterada a pirita y magnetita, y a pirita, marcasita y magnetita. Hacia las zonas internas, la mineralización del skarn consistió fundamentalmente en calcopirita±bornita y magnetita. La proporción bornita/calcopirita varía, siendo mayor hacia las zonas intermedias del skarn. Esta asociación mineral pudo formarse a unas condiciones de fS_2 similares a las de la otra asociación, sin embargo, las condiciones de fO_2 tuvieron que ser superiores, entre 10^{-26} y $10^{-23.6}$ atm. Así mismo, la alteración de la pirrotina a pirita y magnetita en presencia de calcopirita indica que este mineral siguió precipitando durante el aumento de las condiciones de fugacidad de oxígeno, mientras que la presencia de pirrotina previa actuaría como tampón e impediría la formación de bornita.

La formación de serpentina fue en parte simultánea a la formación del anfíbol, aunque en su mayor parte fue posterior, ya que ocasionalmente lo está alterando. La serpentización normalmente va asociada a la formación de magnetita, lo que indica un aumento en las condiciones de fO_2 . Esta segunda etapa de retrogradación fue acompañada de cuarzo, calcita, eléctrum y minerales de Bi.

En ambos skarns, el oro se encuentra en forma de eléctrum y asociado a los sulfuros de cobre, calcopirita, bornita y calcosina. Nunca aparece en asociación con la pirrotina y, en ocasiones, rellena fracturas en cristales de arsenopirita junto con calcopirita, aunque no se observó ninguna correlación entre Au y As. El oro normalmente está asociado a otros minerales accesorios como telururos de oro y plata, bismutinita, bismuto nativo y wittichenita fundamentalmente, y relacionado con la segunda etapa de retrogradación en la que rellenan fracturas o se sitúan entre los contactos de grano. Este oro habría sido transportado como complejo clorurado a altas temperaturas, junto con otros metales como Fe y Cu, y coprecipitó en parte con los sulfuros de Cu. Al descender la temperatura pasaría a transportarse como complejo tiosulfurado, y su precipitación debió producirse por un descenso en la fS_2 por precipitación de sulfuros, y por el aumento en el estado de oxidación del fluido. Esto explicaría el hecho de que no existe oro nativo en asociación con pirrotina, y que este mineral habría actuado como tampón para la fO_2 . Los diferentes mecanismos y asociaciones que presenta el oro explicarían la correlación variable que presenta el Au con el Cu y la Ag.

9.1.2. Distensión pre-alpina y orogenia alpina.

En El Valle-Boinás hay numerosos ejemplos de reactivación de fallas cuyo resultado fue que el yacimiento presenta una geometría de bloques desplazados o rotados entre sí, tanto en el área de Boinás Este como en la de Boinás Oeste. Hay, además, importantes silicificaciones a favor de zonas de fracturas NE-SO que dieron lugar al desarrollo de rocas jasperoideas en superficie, mientras que en profundidad llevan asociadas mineralizaciones de minerales metálicos: pirita arsenical, arsenopirita, esfalerita y sulfoantimoniuros principalmente. Estas mineralizaciones se superponen tanto al

skarn cálcico y magnésico como a la roca ígnea, y frecuentemente están asociados a fenómenos de reapertura y fracturación de venas. Producen en el encajante una importante alteración, el cual aparece cloritizado y, sobre todo, sericitizado, silicificado y carbonatizado. Hacia la superficie, la mineralización fue más oxidante, y precipitó hematites, dando lugar a importantes cuerpos de jaspes hematizados que frecuentemente muestran parches de cobre nativo y/o calcosina, así como oro nativo, en respuesta a la alteración de las mineralizaciones del skarn.

La geoquímica de elementos metálicos muestra en estas zonas silicificadas un marcado enriquecimiento en Hg, Pb, Sb, As, y un aumento de Au y Ag, mientras que la distribución del resto de los elementos como Cu, Bi, Te, y Zn se mantiene de forma similar a como se presentaba en el skarn no silicificado. La presencia de una cierta correlación positiva entre el Sb y el Pb con el Au sugiere que esta nueva etapa de mineralización y alteración aportó también oro, además de contribuir a una concentración y aumento de las leyes medias en las zonas oxidadas.

Las temperaturas obtenidas a partir del geotermómetro en cloritas y de las inclusiones fluidas están comprendidas entre 150 y 250 °C, y unas presiones de < 0,2 Kbars, correspondientes a profundidades de aproximadamente 1 Km. Los isótopos estables en cuarzo y carbonato indican fluidos con una importante componente meteórica, aunque los isótopos de azufre sugieren un origen magmático, probablemente debido a que el azufre fue removilizado de los sulfuros del skarn.

Por otro lado, en el área de Boinás Oeste hay una serie de diques subvolcánicos, emplazados según direcciones preferentes entre N50 y N70°E y que son claramente posteriores a la intrusión del granitoide y a la formación del skarn. Desde el punto de vista petrográfico, estos diques subvolcánicos son de dos tipologías diferentes. Unos tienen un carácter más ácido y están constituidos por cuarzos globulosos, feldespatos y biotita totalmente sericitizados, en una matriz de grano fino formada por sericita y cuarzo. Las dataciones realizadas en estas rocas dieron edades absolutas comprendidas entre 284±8 Ma y 272±5 Ma. (Pérmico inferior). El otro tipo de diques tienen un carácter de básico a intermedio y presenta fenocristales de plagioclasas y minerales ferromagnesianos en tamaño y proporción variables, y una matriz de textura intragranular formada por microlitos de plagioclasa, entre cuyos huecos se localizaría una matriz afanítica y/o minerales máficos. Las edades obtenidas a partir de estas rocas estarían comprendidas entre 255±5 Ma y 233±10 Ma. (finales del Pérmico-principios del Triásico). Esto sugiere que existieron al menos dos procesos magmáticos posteriores a la formación del skarn, siendo el primero de ellos unos 15 Ma posterior a la intrusión del granitoide.

La intrusión de estas rocas estaría asociada con los procesos extensionales que tuvieron lugar a lo largo del Pérmico en relación con la apertura del Atlántico Norte, y que culminaron con la generación de las cuencas mesozoicas que se extienden por el norte de la Península. Estos procesos provocaron la aparición de fracturas de tipo dip-slip según direcciones preferentes NE-SO y NO-SE y reactivación de estructuras previas. Sin embargo, no está clara la relación entre estos dos procesos magmáticos, posteriores a la formación del skarn, y la silicificación y el hidrotermalismo tardío asociado a la mineralización con sulfoantimoniuros.

Los diques subvolcánicos están alterados hidrotermalmente y suelen estar asociados a silicificación del encajante, aunque la silicificación asociada a los diques de pórfidos es mucho más intensa que la asociada a los diques de diabasas, los cuales producen principalmente carbonatización del encajante. Por otro lado, se observó además en un dique de pórfido una vena mineralizada con calcopirita, pirita y sulfosales como

bournonita y cobres grises. Sin embargo, serían necesarios más datos que permitieran correlacionar mejor estos eventos.

Durante el Mesozoico, la Zona Cantábrica fue afectada por la etapa extensional relacionada con la apertura del Océano Atlántico y del Golfo de Vizcaya, la cual provocó la reactivación de los sistemas de fallas de direcciones NO-SE y ONO-ESE, que jugaron como fallas normales controlando la sedimentación mesozoica. Durante este periodo, la alteración supergénica se sobreimpuso a la oxidación hipogénica. Finalmente, los procesos compresivos de la Orogenia Alpina provocaron la reactivación de los planos de cabalgamiento variscos y la formación de nuevas superficies de cabalgamiento que situaron los materiales paleozoicos cabalgantes sobre los sedimentos terciarios, encontrándose los depósitos terciarios en contacto directo con el yacimiento.

9.2. FUTURAS INVESTIGACIONES.

En este estudio se ha mostrado que la mineralización de skarn desarrollada en torno al stock de Boinás está influenciada tanto por las características geoquímicas del intrusivo como por las características del encajante. En lo que respecta al Cinturón del Río Narcea, a lo largo del Anticlinal del Courío, en cuyo núcleo se encuentra la Formación Láncara, hay varios cuerpos intrusivos que afloran (Villaverde o La Brueva), además de varios indicios auríferos que podrían estar relacionados con cuerpos graníticos en profundidad. Una línea de investigación a seguir, en colaboración con la empresa RNGM, sería estudiar las mineralizaciones de skarn asociadas a estos intrusivos y que tuviesen como encajante la Formación Láncara. Los intrusivos de Villaverde y La Brueva son geoquímicamente diferentes a los intrusivos de Boinás (ambos intrusivos son cuarzomonzodioritas, similares al stock de Ortosa) y son potencialmente formadores de skarns de Au reductores (Martin-Izard et al., 2000). Esto permitiría comparar los tipos de mineralizaciones producidas en ambos casos.

Por otro lado, dentro del Cinturón del Río Narcea existen numerosas zonas silicificadas, algunas de ellas asociadas espacialmente a los intrusivos, como es el caso de Ortosa, La Brueva y del propio Boinás, y otras asociadas a zonas de fracturas y desarrolladas en encajantes no skarnificados. Esta podría ser otra de las líneas de investigación a seguir, relacionando y caracterizando petrográficamente y geoquímicamente las diferentes mineralizaciones asociadas al desarrollo de los jaspes. Además, convendría ampliar el número de dataciones para poder afinar más a la hora de situar los diferentes procesos que tuvieron lugar en el cinturón y relacionarlos con otras mineralizaciones pérmicas presentes en otras áreas de la Zona Cantábrica.

Dada la complejidad de los fluidos implicados en la formación del yacimiento, también sería conveniente conocer con mayor exactitud la composición de dichos fluidos. Desde los años 90 se han llevado a cabo numerosas mejoras en el análisis de las inclusiones fluidas, desarrollándose diferentes técnicas de análisis de inclusiones fluidas individuales, que permiten obtener datos cuantitativos de iones mayoritarios, metales, REE, compuestos moleculares, etc... Actualmente mediante la espectroscopía RAMAN pueden identificarse tanto compuestos moleculares como CO₂, CH₄, N₂, H₂S, SO₂, etc., como los iones mayoritarios presentes en inclusiones fluidas aisladas. También es posible identificar iones poliatómicos, como sulfatos, fosfatos, óxidos de hierro, silicatos, etc.. Otra técnica analítica es la LA-ICP-MS, que permite conocer la composición en elementos traza y mayores del fluido atrapado, y que ya fue utilizada con algunas inclusiones con

buenos resultados, por lo que sería interesante ampliar a otros tipos de inclusiones. Estos análisis permitirían conocer la composición real de los fluidos responsables de las mineralizaciones, y también completar la identificación de los diferentes sólidos hijos y atrapados observados en las inclusiones estudiadas en El Valle-Boinás.

Así mismo, y dada la dificultad de obtener concentrados puros y de cantidad suficiente de los sulfuros, ya que normalmente se encuentran diseminados y en asociaciones de grano fino, no se ha podido hacer un estudio muy extenso de la composición isotópica de estos minerales. Actualmente podría hacerse mediante la nueva técnica de volatilización con láser, incorporada en el laboratorio de geoquímica isotópica de la Universidad de Salamanca, con el cual ya se colaboró durante la elaboración de este trabajo. Esta técnica permitiría obtener la composición isotópica de minerales a partir de preparaciones normales de roca, como probetas.



BIBLIOGRAFÍA

- Adaro, L. D. y Junquera, G., 1916: Hierros de Asturias. En: Criaderos de Hierro de España, 2, vol. texto:1-60, vol. láms: 10 láms.
- Afifi, M. A. y Essene, E. J., 1985: MINFILE: a microcomputer program for storage and manipulation of chemical data on minerals. *Am. Mineral.*, 73, 446-448.
- Aller, J., 1986: La estructura del sector meridional de las unidades del Aramo y Cuenca Carbonífera Central. Principado de Asturias, Consejería de Industria y Comercio. 180 pp.
- Alonso, J. L., 1987: Sequences of thrust and displacement transfer in the superposed duplexes of the Esla Nappe region (Cantabrian Zone, NW Spain). *J. Strat. Geol.*, 9 (8), 969-983.
- Alonso, J. L., Pulgar, J. A., García-Ramos, J. C. y Barba, P., 1996: Tertiary basins and Alpine tectonics in the Cantabrian Mountains (NW Spain). En: Tertiary Basins of Spain (Eds: Friend, P. F. y Dabrio, C.). Cambridge University Press, Cambridge, 214-227.
- Alonso, J. L. y Rodríguez Fernández, L. R., 1985: Las discordancias carboníferas de la Región del Pisuerga-Carrión (Cordillera Cantábrica, NO de España): significado orogénico. En: X Congr. Intern. Geol. Estrat. Carbonífero. Inst. Geol. Min. Esp., Madrid, 533-540.
- Alvarez Marrón, J. y Pérez Estaún, A., 1988: Thin-skinned tectonics in the Ponga Region (Cantabrian Zone, NW Spain). *Geol. Rundschau*, 77 (2), 539-550.
- Ambrose, T., 1974: The Lower Paleozoic rocks of northern Palencia. *Breviora Geol. Astúrica*, 18 (4), 49-53.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladth, K. W. y Nichols, M. C., 1990: Elements, Sulfides, Sulfosalts. En: Handbook of mineralogy, 1. Mineral Data Publishing, 588 pp.
- Aramburu, C., 1989: El Cambro-Ordovícico de la Zona Cantábrica (NO de España). T. Doc. Univ. Oviedo, 531 pp. (inérita).
- Aramburu, C. y García Ramos, J. C., 1988: Presencia de la discontinuidad sárdica en la Zona Cantábrica. *Geogaceta*, 5, 11-13.
- Aramburu, C., Truyols, J., Arbizu, M., Méndez-Bedia, I., Zamarreño, I., García-Ramos, J. C., Suárez de Centi, C. y Valenzuela, C., 1992: El Paleozoico inferior de la Zona Cantábrica. En: Paleozoico Inferior de Ibero-América (Eds: Gutiérrez, J. C. et al.). Univ. Extremadura, Badajoz, 397-421.
- Arbizu, M, García-Alcalde, J. L., García Lopez, S., Méndez Bedia, I., Sánchez Posada, L. C., Soto, F., Truyols, J., Alvarez, F., Méndez, C. y Menéndez, J. R., 1979: Bioestratigraphical study of the Moniello Formation (Cantabrian Mountains, Asturias, NW Spain). *Geol. Paleontol*, 13, 103-124.
- Arboleya, M^a. L., 1981: La estructura del manto del Esla (Cordillera Cantábrica, León). *Bol. Geol. Min.*, 92 (1), 19-40.

- Arcos, D., 1996: Las mineralizaciones asociadas a la granodiorita en el depósito de Cu-Au de Carlés (Asturias). T. Doc. Univ. Barcelona, 360 pp. (inérita)
- Arcos, D. y Sóler, A., 1997: Fluid origin for the copper-gold mineralization of Carlés, NW Spain. En: Mineral Deposits, Papunen (Ed.), Balkema, Rotterdam, 137-140.
- Arias, D., Corretgé, L. G., Suárez, O., Villa, L., Cuesta, A. y Fernández-Suárez, J., 1993: Gold and base-metal vein mineralization and associated bodies in the Ibias area (Asturias NW Spain). Chron. Rech. Min., 513, 25-36.
- Arthaud, F. y Matte, Ph., 1975: Les décrochements tardihercyniens du sud-ouest de l'Europe. Géometrie et essai de reconstruction des conditions de déformation. Tectonophysics, 25, 131-171.
- Bakker, R. J., 1995: The application of a computerised and optimised clathrate stability model to fluid inclusion studies. ECROFI. Bol. Soc. Esp. Min., 18 (1), 15-17.
- Bakker, R. J., 1997: Clathrates: computer programs to calculate fluid inclusions V-X properties using clathrate melting temperature. Computer y Geosci., 23, 1-8.
- Baldwin, C. T., 1978: A comparison of the stratigraphy and depositional processes in the Cambro-Ordovician rocks of the Cantabrian and West-Asturian-Leonese zones, NW Spain. En: Geología de la parte N del Macizo Ibérico (Tom. Homenaje a I. Parga-Pondal) (Eds: Julivert, M. et al.). Ediciones del Castro, La Coruña. 43-70.
- Barba, F. J. y Sánchez de la Torre, L., 1985: La sedimentación carbonífera en el Area del Cellón (Puerto de Pajares, Asturias-León). C. R. X Congr. Int. Estrat. Geol. Carbonífero, Madrid, 3, 311-322.
- Barnes, H. L., 1979: Solubilities of ore minerals. En: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. (Ed: Barnes H. L). 2ª edición, New York, Wiley Intersci., 404-460.
- Barrois, Ch., 1882: Recherches sur les terrains anciens des Asturies et de la Galice. Mem. Soc. Géol. Nord, 2 (1), 1-60.
- Barton, P. B. Jr. y Skinner, B. J., 1979: Sulfide mineral stability. En: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. (Ed: Barnes H. L.) 2ª edición, New York, Wiley Intersci. 278-403.
- Barton, P. B. Jr. y Toulmin, P., 1966: Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. Econ. Geol. 61, 815-849.
- Bastida, F., Marcos, A., Pérez-Estaún, A. y Pulgar, J. A., 1984: Geometría y evolución estructural del Manto de Somiedo. Bol. Inst. Geol. Min. Esp., XCV (VI), 517-539.
- Bayliss, P., 1975: Nomenclature of the trioctahedral chlorites. Can. Mineral., 13, 178-180.
- Beddoe-Stephens, B., Shepherd, T. J., Bowles, J. F. W. y Brook, M., 1987: Gold mineralization and skarn development near Muara Sipongi, West Sumatra, Indonesia. Econ. Geol., 82, 1732-1749.

- Berman, R. G., 1988: Internally-consistent thermodynamic data for stoichiometric minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. *J. Petrol.*, 29, 445-522.
- Berman, R. G., 1991: Thermobarometry using multiequilibrium calculations: a new technique with petrologic applications. *Can. Mineral.*, 29, 833-855.
- Bernárdez, E., 1995: Datación de los materiales terciarios de Boinás. Documento interno de la empresa RNGM (inédito).
- Bodnar, R., 1983: A method of calculating fluid-inclusion volumes based on vapour bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids. *Econ. Geol.*, 78, 535-542.
- Bodnar, R., 1994: Synthetic fluid inclusions: XII. The system $\text{H}_2\text{O-NaCl}$. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40wt% NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 1053-1063.
- Bodnar, R., J. y Vityk M. O., 1994: Interpretation of microthermometric data for $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ fluid inclusions. En: *Fluid inclusions in minerals: methods and applications* (Eds: Vivo, B. D. Y Frezzotti, M. L.). Short course of the working group (IMA) "Inclusions in minerals". Pontignano-Siena, 117-130.
- Boixet, L., 1993: Morfología y mineralogía del skarn de Carlés, Asturias. Mem. Tesis de Licenciatura del Dept. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona (inédito).
- Borthwick, J. y Harmon, R. S., 1982: A note regarding ClF_3 as an alternative to BF_5 for oxygen isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 46, 1665-8.
- Bosch, W. J. Van der, 1969: Geology of the Luna-Sil-Region, Cantabrian Mts., NW Spain. *Leidse Geol. Meded.*, 43, 217-220.
- Bottinga, Y., 1968: Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.*, 72, 800-808.
- Bowers, P., 1991: The deposition of gold and other metals: Pressure-induced fluid immiscibility and associated isotope signatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2417-2434.
- Bowers, T. S. y Helgeson, H. C., 1983: Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of non ideal mixing in the system $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ on phase relations in geological systems: Equation of state for $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1247-1275.
- Bowers, T. S., Jackson, K., J. y Helgeson, H. C., 1984: *Equilibrium activity diagrams*. Springer-Verlag, New York, 397 pp.
- Bowman, J. R., 1998: Stable-isotope systematics of skarns. *Mineral. Ass. Canada, Short course series*, 26, 99-145.

- Bowman, J. R. y Essene, E. J., 1984: Contact skarn formation at Elkhorn, Montana. I: P-T component activity conditions of early skarn formation. *Am. J. Sci.*, 284, 597-650.
- Bowman, J. R., O'Neil, J. R. y Essene, E. J., 1985: Contact skarn formation at Elkhorn, Montana. II: Origin and evolution of C-O-H skarn fluids. *Am. J. Sci.*, 285, 621-660.
- Brannock, W. y Berthold, S., 1949: The determination of sodium and potassium in silicate rocks by a flame photometer. *Bulletin U. S. Geological Survey*. 992, 1-14.
- Brimhall, G. H. y Crerar, D. A., 1987: Ore fluids: magmatic to supergene. En: *Thermodynamic modeling of geologic materials: minerals, fluids and melts* (Eds: Carmichael, I., S., E. y Eugster, H., P.). *Rev. Mineral.*, 17, 235-321.
- Brown, E. O., 1985: Petrologic and Stable Isotope constraints on the Source and Evolution of Skarn-Forming Fluids at Pine Greek, California. *Econ. Geol.*, 80, 72-95.
- Brown, P. E. y Hagemenn, S. G., 1995: Fluid inclusion data reduction and interpretation using McFlinCor on the Macintosh. *ECROFI. Bol. Soc Esp. Min.* 18 (1), 32-33.
- Burnham, C. W., 1959: Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California. *Geol. Soc. America Bull.*, 70, 879-920.
- Burruss, R., C., 1981: Analysis of fluid inclusions: Phase equilibria at constant volume. *Am. J. Sci.*, 281, 1104-1126.
- Burt, D. M., 1971: On the paragenesis of babingtonite. *Soc. Mining. Geol. Japan. Spec. Issue*, 3, 375-80.
- Burt, D. M., 1983: Multisystem analysis of the relative stabilities of babingtonite and ilvaite. *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 70 (1970-1971), 189-197.
- Cabri, L. J., 1973: New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. *Econ. Geol.* 68, 443-454.
- Capote, R., 1983: La fracturación subsecuente a la orogenia varisca. En: *Libro Jubilar J. M. Rios, Geología de España. Ins. Geol. Min. Esp.*, 2, 17-24.
- Carpenter, A. B., 1967: Mineralogy and petrology of the system CaO-MgO-CO₂-H₂O at Crestmore, California. *Am. Mineral.*, 52, 1341-1363.
- Cathelineau, M., 1988: Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, 471-485.
- Cathelineau, M. y Nieva, D., 1985: A chlorites solid solution geothermometer. The Los Azufres (México) geothermal system. *Contribution Mineral Petrol.*, 91, 235-244.
- Cathles, L. M., 1977: An analysis of the cooling of intrusives by ground-water convection which includes boiling. *Econ. Geol.*, 72, 804-826.
- Cepedal, A., Martín-Izard, A., Fuertes-Fuente, M., Pevida, L. R. 1997: Fluid inclusions on quartz, garnet and pyroxene from the El Valle copper-gold deposit (Asturias, Spain). *XIV ECROFI, Nancy, France*, 64.

- Cepedal, A., Martín-Izard, A., Fuertes-Fuente, M., Pevida, L. R., Maldonado, C., Spiering, E., González, S. y Varela, A., 1998a: Fluid inclusions and hydrothermal evolution of the El Valle-Boinás copper-gold deposit. En: Gold exploration and mining in NW Spain. (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, Oviedo, 50-57.
- Cepedal, A., Martín-Izard, A., Reguilón, R., Fuertes-Fuente, M., Rodríguez-Pevida, L., Maldonado, C., Spiering, E., González, S. y Varela, A., 1998b: Stable isotopic study of the "El Valle-Boinás" copper-gold deposits. Genetic implications and hydrothermal evolution. En: Gold exploration and mining in NW Spain. (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, Oviedo, 59-64.
- Cepedal, A., Martín-Izard, A., Reguilón, R., Rodríguez-Pevida, L., Spiering, E. y González-Nistal, S. 2000: Origin and evolution of the calcic and magnesian skarns hosting the El Valle-Boinás copper-gold deposit, Asturias (Spain). *J. Geochim. Explor.*, 71, 119-151.
- Chacón, J. y Pascual, E., 1979: El anticlinorio Portalegre-Badajoz-Córdoba divisoria entre las zonas Centro-Ibérica y Ossa Morena. (Sector SW del Macizo Ibérico). *Cuad. Geol., Univ. Granada*, 8-9, 18-31
- Chou, I. M., 1982: Phase relations in the system NaCl-KCl-H₂O. Part I: Differential thermal analysis of the NaCl-KCl liquidus at 1 atmosphere and 500, 1000, 1500, and 2000 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1957-1962.
- Clayton, R. N., y Mayeda, T. K., 1963: The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 27, 43-52.
- Collins, P. L. F., 1979: Gas-hydrates in CO₂ bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.*, 74, 1435-1444.
- Comte, P., 1936: La série dévonienne du León (Espagne). *C. R. Ac. Sc. Paris*, 202, 237-239.
- Comte, P., 1937: La série cambrienne et silurienne du León (Espagne). *C. R. Ac. Sc. Paris*, 204, 604-606.
- Comte, P., 1959: Recherches sur les terrains anciens de la Cordillere Cantabrique. *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.*, 60, 1-440.
- Coo, J. C. M., Deelman, J. C. y Baan, D. Van der, 1971: Carbonate facies of the Santa Lucía Formation (Emsian-Couvinian) in León and Asturias, Spain. *Geol. En Mijbouw*, 50, 359-366.
- Cornec, E. y Krombach, H., 1932: Équilibres entre le chlorure de potassium, le chlorure de sodium et l'eau depuis -23° jusqu'à + 190°. *Ann. Chimie.*, 18, 5-31.
- Corretgé, L. G., Cienfuegos, I., Cuesta, A., Galán, G., Montero, P., Rodríguez-Pevida, L., Suárez, O., y Villa, L., 1987: Granitoides de la Región Palentina (Cordillera Cantábrica, España), XI Reun. Geol. Oeste Penins., Porto 1985, Mem. 1, 469-501.

- Corretgé, G. y Suárez, O., 1990: Igneous rock. En: Pre-Mesozoic geology of Iberia (Eds: Dallmeyer y Martínez García). Springer-Verlag, Berlín, 72-80.
- Cox, A. y Dalrymple, G. B., 1967: Statistical analysis of geomagnetic reversal data and the precision of potassium-argon dating. *J. Geophys. Res.* 72 (10), 2603-2614.
- Craig, H., 1957: Isotopic standards for carbon and oxygen and correlation factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12, 133-149.
- Craig, H., 1961: Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters: *Science*, 133, 1833-1834.
- Craig, J. R. y Barton, P. B. Jr., 1973: Thermochemical approximations for sulfosalts. *Econ. Geol.*, 68, 493-506.
- Crawford, M. L., 1981: Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. En: *Fluid inclusions: Applications to petrology* (Eds: Hollister, L. S. y Crawford, M. L.). Mineral. Ass. Canada, Short course series, 6, 39-74.
- Crawford, M. L., Kraus, D. W. y Hollister, L. S., 1979: Petrologic and fluid inclusion study of calc-silicates rocks, Prince Rupert, British Columbia. *Am. J. Sci.*, 279, 1135-1159.
- Crimes, T. P., Legg, L., Marcos, A. y Arboleya, M^a L., 1977: Late Precambrian-low Lower Cambrian trace fossils from Spain. En: *Trace fossils 2* (Eds: Crimes, T. P. y Harper, J. C.). *Geol. J. Special Issue*, 9, 91-138.
- Dalrymple, G. y Lamphere, M. A., 1969: *Potassium-Argon Dating*. Freeman, San Francisco, CA.
- Debrenne, F. y Zamarreño, I., 1970: Sur la découverte d'Archéocyathes dans le Cambrien du NW de l'Espagne. *Breviora Geol. Asturica*, 14 (1), 1-11.
- Deer, W. A., Howie, R. A. y Zussman, J., 1992: *An introduction to the rock forming minerals*. Longmans, Group Ltd, Londres, Inglaterra. 696 pp.
- Dennis, J. G., Price, R. A., Sales, K. K., Hatcher, R., Bally, A. W., Perry, H. P., Laubscher, R. E., Williams, R. E., Elliott, D., Norris, D. K., Hutton, D. W. y Emmet, T., 1981: Wath is a Thrust?. En: *Thrust and Nappe Tectonics* (Eds: McClay, K. y Price, R. H.). *Spec. Publ. Geol. Soc. London*, 9, 7-9.
- Droop, G. T. R., 1987: A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.*, 51, 431-435.
- Drummond, S. E., Ohmoto, H., 1985: Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Econ. Geol.* 80, 126-147.
- Dubessy, J., Poty, B. y Ramboz, C., 1989: Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral.*, 1, 517-534.

- Dubessy, J., Thiery, R., y Canals, M., 1992: Modelling of phase equilibria involving mixed gas clathrates. Application to the determination of molar volume of the vapor phase and of the salinity of the aqueous solution in fluid inclusions. *Eur. J. Mineral*, 4, 873-884.
- Dugan, J. P. Jr., Borthwick, J., Harmon, R. S., Gagnier, M. A., Glahn, J. E., Kinsel, E. P., MacLeod, S., Viglino, J. A., y Hess, J. W., 1985: Guanidine hydrochloride method for determination of water oxygen isotope ratios and the oxygen-18 fractionation between carbon dioxide and water at 25 °C. *Anal. Chem.*, 57, 1734-1736.
- Duggan, M. B., 1986: Babingtonite and Fe-rich Ca-Al silicates from western Southland, New Zealand. *Mineral. Mag.*, 50, 657-665.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D. y Newberry, R. J., 1981: Skarn Deposits. En: *Economic Geology 75th Anniversary Volume* (Ed: Skinner, B. J.). *Soc. Econ. Geol.*, 317-391.
- Espina, R. G., Alonso, J. L. y Pulgar, J. A., 1995: Growth and propagation of buckle folds determined from syntectonic sediments (the Ubierna Fold Belt, Cantabrian Mountains, N Spain). *J. Struc. Geol.*, 18 (4), 431-441.
- Ettlinger, A. D., 1990: A geological analysis of gold skarns and precious metal enriched iron and copper skarns in British Columbia, Canada. T. Doc., Universidad estatal de Washington, 246 pp (inérita).
- Ettlinger, A. D., Albers, D., Fredericks, R. y Urbisnov, S., 1996: The Butte Highlands project, Silver Bow Country, Montana: An olivine-rich magnesian gold skarn. En: *Geology and Ore Deposits of the American Cordillera* (Eds: Coyner, A. R. y Fahey, P. L.). *Geol. So. Nevada, Reno/Sparks* 2, 1019-1033.
- Ettlinger, A. D. y Ray, G. E., 1989: Precious metal enriched skarn deposits in British Columbia: An overview and geological study. *British Columbia Ministry of Energy Mines and Petroleum Resources, Report No. 1989-3*.
- Evers, H. J., 1967: Geology of the Leonides between the Bernesga and Porma rivers, Cantabrian Mountains, NW Spain, *Leidse Geol. Meded.*, 41, 83-151.
- Farias, P., Gallastegui, G., González-Lodeiro, F., Marquínez, J., Martín-Parra, L. M., Martínez-Catalán, J. R., Pablo-Maciá, J. G. y Rodríguez-Fernández, L. R., 1987: Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estructura de Galicia Central. *Ann. Fac. Cienc. Univ. Porto*, 1, 411-431.
- Fernández, L. P., 1990: Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía de la región de Riosa, Quirós y Teverga-San Emiliano. T. Doc. Univ. Oviedo, 322 pp (inérita).
- Fernández-Catuxo, J., 1998: The Salave gold prospect revisited: new ideas for an old deposit. En: *Gold exploration and mining in NW Spain* (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). *Facultad de Geología, Univ. de Oviedo*, 82-85.
- Fombella, M. A., 1978: Acritarcos de la Formación Oville, edad Cámbrico medio-Tremadoc, provincia de León, España. *Palinología*, nº extra, 245-261.

- Fournier, R. O. y Truesdell, A. H., 1973: An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1255-1275.
- Friedman, I. y Gleason, J. D., 1973: Notes on the bromine pentafluoride technique of oxygen extraction. *J. Res. US Geol. Surv.* 1 (86), 679- 80.
- Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., Cepedal, M. A., Maldonado, C., Pevida, L., Spiering, E., Varela, A., y González, S., 1998: Geology, mineralogy and later hydrothermal alterations of the Ortosa gold skarn and the Godán Mo-rich calcic skarn zones. En: *Gold exploration and mining in NW Spain* (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A., y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, 75-79.
- Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., García-Nieto, J., Maldonado, C., Varela, A., 2000: Preliminary mineralogical and petrological study of the Ortosa Au-Bi-Te ore deposit: a reduced gold skarn in the northern part of the Río Narcea Gold Belt, Asturias, Spain. *J. Geochim. Explor.*, 71, 177-190.
- Gallastegui, G., Aramburu, C., Barba, P., Fernández, L. P. y Cuesta, A., 1992: Vulcanismo del Paleozoico inferior en la Zona Cantábrica (NO de España). En: *Paleozoico inferior de Iberoamérica* (Eds: Saavedra, J. y Rábano, I.). Univ. Extremadura, 425-452.
- Gallastegui, G. Heredia, N., Rodríguez-Fernández, L. R., y Cuesta, A., 1990: El stock de Peña Prieta en el contexto del magmatismo de la Unidad del Pisuerga-Carrión (Zona Cantábrica, N. de España). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 15, 203-217.
- Gammons, C. H., Williams-Jones, A. E., 1997: Chemical mobility of gold in the porphyry-epithermal environment. *Econ. Geol.* 92, 45-59.
- García Alcalde, J. L., Arbizu, M. A., García-Lopez, S. y Méndez-Bedia, I., 1979: Meeting of the International Subcommittee on Devonian Stratigraphy. *Guide Book of the field trip*. S. Publ. Univ. Oviedo, 41 pp.
- García Alcalde, J. L. y Menéndez Alvarez, J. R., 1988: The Devonian-Carboniferous boundary in the Asturo-Leonese Domain (Cantabrian Mountains, NW Spain). *Cour Forschungs Inst. Senckenb*, 100, 21-37.
- García de Figuerola, L. C. y De la Peña, F., 1964: El afloramiento cuarzo-diorítico de Carlés (Asturias) y la prospección geoquímica de cobre en el mismo. *Bol. Real. Soc. Española de Historia Natural*, 62, 91-106.
- García de Figuerola, L., C. y Parga Pondal, I., 1964: Las rocas del Cámbrico. IV. Una traquita alcalina estratificada en el Cámbrico del Farandón. *Not. Com. Inst. Geol. Min. España*, 76, 79-93.
- García Iglesias, J., Gutiérrez-Claverol, M., Orueta, I. y Suárez, O., 1979: Mineralizaciones asociadas al metamorfismo de contacto del Complejo ígneo de Infiesto (Zona oriental de Asturias, España) En: *IV Reun. Geol. Oeste Peninsular*, Porto, 1977. *Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Fac. Ciencias*, 111, 155-181.

- García Iglesias, J. y Loredó, J., 1990: Geological, mineralogical and geochemical characteristics of the Carlés gold mineralization, Asturias, Spain. *Miner. Depos.*, 25, 53-68.
- García López, S., 1986: Los conodontos y su aplicación al estudio de las divisiones cronostratigráficas mayores del Devónico Astur-leonés (España). *Publ. Espec. Geol. Min.*, 97 (3-5), 1-112.
- García Ramos, J. C., 1977: Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía de las series detríticas del Devónico Medio en la Cordillera Cantábrica (Asturias y León). T. Doc. Univ. Oviedo (inédita).
- García Ramos, J. C., Suárez de Centi, C., Paniagua, A. y Valenzuela, M., 1987: Los depósitos de hierro oolítico del Paleozoico de Asturias y N de León: ambiente de depósito y relación con el vulcanismo. *Geogaceta*, 2, 38-40.
- Ginkel, A. C. Van, 1965: Carboniferous fusulinids from the Cantabrian Mountains (Spain). *Leidse Geol. Meded.*, 34, 1-225.
- Godfrey, J. D., 1962: The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 26, 1215-45.
- Gole, M. J., 1981: Ca-Fe-Si skarns containing babingtonite: first known occurrence in Australia. *Can. Mineral.*, 19, 269-277.
- Greenwood, H. J., 1967a: Wollastonite: stability in H₂O-CO₂ mixtures and occurrence in a contact metamorphic aureole near Salmo, British Columbia, Canada. *Am. Mineral.*, 52, 1669-1680.
- Greenwood, H. J., 1967b: Mineral equilibria in the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. En: *Researches in geochemistry* (Ed: Abelson, P. H.). New York, Wiley, 2, 542-567.
- Gustafson, W. I., 1974: The stability of andradite, hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H. *J. Petrol.*, 15, 455-496.
- Gutiérrez Alonso, G., 1987: La estructura de la parte norte de la Ventana Tectónica del Narcea. Mem. Tesis de licenciatura, Univ. Oviedo.
- Gutiérrez Alonso, G., 1992: El Antiforme del Narcea y su relación con los mantos occidentales de la Zona Cantábrica. T. Doc. Univ. Oviedo.
- Gutiérrez Claverol, M., Luque, C., Martínez García, E., Ruíz, F. y Suárez, V., 1988: los lineamientos deducidos de imágenes de satélite de las zonas Cantábrica y Asturoccidental-Leonesa (NO de España). *Estud. Geol.*, 44, 263-270.
- Gutiérrez Claverol, M., Luque, C., Martínez García, E., Luque, C., Suárez, V. y Ruíz, F., 1991: Gold deposits, late hercynian tectonics and magmatism in the northeastern Iberian Massif (NW Spain). *Chron. Rech. Min.*, 503, 3-13.
- Gutiérrez Marco, J. C., 1986: Graptolitos del Ordovícico español. T. Doc. Univ. Compl. Madrid, 701 pp. (inédita).

- Harris, M., 1979: Alteration and mineralisation at the Salave gold prospect, NW Spain. T. Doc. Imperial College of Science and Technology, Londres, 286 pp. (inérita).
- Harris, N. B. W., Pearce, J. A. y Tindle, A. G., 1986: Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. En: Collision tectonics (Eds: Coward, M. P. Y Reis, A. C.). Spec. Publ. Geol. Soc., 19, 67-81.
- Hayashi, K. y Ohmoto, H., 1991: Solubility of gold in NaCl and H₂S bearing aqueous solutions at 250 °C to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2111-2126.
- Heinrich, W., 1993: Fluid infiltration through metachert layers at the contact aureole of the Bufa del Diente intrusion, northeast Mexico: Implications for wollastonite formation and fluid immiscibility. *Am. Mineral.*, 78, 804-818.
- Heinz, W., Loeschke, J. y Vavra, J., 1985: Preatomagmatic volcanism during the ordovician of the Cantabrian Mountains (NW Spain). *Geol. Rundsc.*, 74 (3), 623-639.
- Helgeson, H. C., 1967: Solution chemistry and metamorphism. En: Resarches in geochemistry (Ed: Abelson, P. H.). John Wiley and Sons Inc. Nueva York, 11, 362-404.
- Helgeson, H. C., 1969: Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, 729-804.
- Hoefs, J., 1987: Stable isotope geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, 241 pp.
- Hollister, L. S. y Burrus, R. C., 1976: Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 40, 163-175.
- Holloway, J. R., 1984: Graphite-CH₄-H₂O-CO₂ equilibria at low grade metamorphic conditions. *Geology*, 12, 455-458.
- Janeczek, J. y Sachanbinski, M., 1992: Babingtonite, Y-Al-rich titanite, and zoned epidote from the Strzegom pegmatites, Poland. *Eur. J. Mineral.*, 4, 307-319.
- Jenkin, G. R. T., 1988: Stable isotope studies in the Caledonides of S. W. Connemara, Ireland. T. Doc. University of Glasgow, Glasgow. (inérita).
- Jonson, J. W. y Norton, D., 1985: Theroretical prediction of hydrothermal conditions and chemical equilibria during skarn formation in porphyry copper systems. *Econ. Geol.*, 80, 1797-1823.
- Julivert, M., 1971: Decollement tectonics in the Hercynian Cordillera of Northwest Spain. *Am. J. Sci.*, 270, 1-29.
- Julivert, M., 1983: La estructura de la Zona Cantábrica. En: Libro Jubilar J. M. Ríos, Geología de España. Inst. Geol. Min. Esp., 1, 339-381.
- Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A. y Conde, L. N., 1972: Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Inst. Geol. Min. Esp.

- Julivert, M. y Marcos, A., 1973: Superimposing folding under flexural conditions in the Cantabrian Zone (Hercynian Cordillera, NW Spain). *Amer. J. Sci.*, 273, 353-375.
- Julivert, M., Marcos, A., Philippot, A. y Henry, J. L., 1968: Nota sobre la extensión de las pizarras ordovícicas al E de la Cuenca carbonífera central de Asturias. *Breviora Geol. Astúrica*, 14 (4), 1-4.
- Julivert, M., Marcos, A. y Pulgar, J. A., 1977: Mapa geológico de España E1:50.000, 2ª serie, Hoja nº 51 (Belmonte de Miranda). *Ins. Geol. Min. Esp.*
- Julivert, M. y Martínez, F. J., 1983: Estructura de conjunto y visión global de la Cordillera Herciniana. En: Libro Jubilar J. M. Rios, *Geología de España*. *Ins. Geol. Min. Esp.*, 1, 613-630.
- Kavalieris, J., Walshe, J. L., Halley, S. y Harrold, B. P., 1990: Dome-related gold mineralization in the Pani Volcanic Complex, North Sulawesi, Indonesia: a study of geologic relations, fluid inclusions, and chlorite compositions. *Econ. Geol.*, 85, 1208-1225.
- Kerkhof, A. M. Van der, 1990: Isochoric phase diagrams in the systems CO₂-CH₄ and CO₂-N₂: Application to fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 621-629.
- Kerrick, D. M. y Jacobs, G. K., 1981: A remodified Redlich-Kwong equation for H₂O-CO₂ and H₂O-CO₂-NaCl mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. J. Sci.*, 281, 735-767.
- Kertz, R., 1983: Symbols for rock-forming minerals. *Am. Mineral.*, 68, 277-279.
- Krader, T., 1985: Phasengleichgewichte und kritisch Kurven des terären System H₂O-CH₄-NaCl bis 250 MPa und 800 K. T. Doc. Univ. Fridericiana, Karlsruhe, FRG, 109 pp.
- Kretschmar, U. y Scott, D. S., 1976: Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their applications. *Can. Mineral.*, 14, 364-386.
- Kreulen, R., 1987: Thermodynamic calculations of the C-O-H system applied to fluid inclusions: are fluid inclusions unbiased samples of ancient fluids?. *Chem. Geol.*, 61, 59-64.
- Krupp, R. E., 1988: Solubility of stibnite in hydrogen sulfide solutions, speciation, and equilibrium constants, from 25 to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 3005-3015.
- Kwak, T. A. P. y White, A., 1982: Contrasting W-Mo-Cu and W-Sn-F skarn types and related granitoids. *Mining Geol.*, 32, 339-351.
- Leake, B. E., Woolley, A. R., Arps, C. E., Birch, W. D., Grice, J. D., Hawthorne, F. C., Kato, A., Krivovichev, V., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J. A., Maresch, W. V., Nickel, E. H., Rock, N. M., Schumacher, J. C., Smith, D. C., Stephenson, N. C., Ungaretti, L., Whittaker, E. J. y Youzhi, G., 1997: Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the international mineralogical

- association, commission on new minerals and mineral names. *Can. Miner.*, 35, 219-246.
- Leiveille, R. A., Newberry, R. J. y Bull, K. F., 1988: An oxidation state-alkalinity diagram for discriminating some gold-favorable plutons: An empirical and phenomenological approach [abs.]. *Geol. Soc. Canada Abstract with Programs*, 12, A67.
- Lentz, D. R., 1998: Late-tectonic U-Th-Mo-REE skarn and carbonatitic vein-dyke systems in the southwestern greenville province: A pegmatite-related pneumatolytic model linked to marble melting (limestone syntexis). En: *Mineralized intrusion-related skarn systems* (Ed: Lentz, D. R.). Mineral. Ass. Canada, Short course series, 26, 519-657.
- Lepvrier, C. y Martínez García, E., 1990: Fault development and stress evolution of the post-Hercynian Asturian Basin (Asturias and Cantabria, northwestern Spain). *Tectonophysics*, 184, 345-356.
- Linares, E., 1993: Método potasio-argón. Técnicas experimentales de calibración del sistema de extracción y del espectrómetro de masas. Informe interno INGEIS (inédito). Argentina.
- Linares, E., Kawashita, K. y Kleiner, L., 1973: Constantes de calibración y factores de corrección para la aplicación del método potasio-argón en el laboratorio de INGEIS. *Revista de la asociación geológica Argentina*. XXVIII (2), 133-146.
- Liou, J. G., 1973: Synthesis and stability relations of epidote $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$. *J. Petrol.*, 14, 3, 381-413.
- Loeschke, J. y Zeidler, N., 1982: Early Paleozoic sills in the Cantabrian Mountains (Spain) and their geotectonic environment. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 7, 419-439.
- López-Vera, F., 1991: Isótopos estables ligeros en el estudio e investigación de los yacimientos minerales. En: *Yacimientos minerales* (Eds: Lunar, R. Y Oyarzun, R.). Editorial Centro de Estudios Ramón Areces, S. A., Madrid, 147-180.
- Lotze, F., 1945: Zur gliederung der Varisziden der Iberischen meseta. *Geoteckt. Forsch.*, 6, 1-12.
- Lotze, F., 1956: Das Praekambriums Spaniens. *N. Jb. Geol. Paläont.*, 8, 373-380.
- Lotze, F., 1961: Das Kambrium Spaniens. Teil I: Stratigraphie. *Akad. Wiss. Lit., Abh. Math. Naturw. Kl.*, 6-8, 411 pp.
- Luque, C., 1975: Los depósitos terciarios próximos a Belmonte. *Boletín del Instituto de Estudios Asturianos*. (Suplemento de Ciencias). 125-133.
- Luque, C. y Martínez García, E., 1985: Análisis tectometalogenético de las mineralizaciones en el Carbonífero de la Zona Cantábrica (NW de España). En: *C. R. X. Intern. Congr. Strat. Geol. Carbonif. Madrid*. Inst. Geol. Min España. 1983, 3, 95-104.

- Luque, C., Martínez-García, E. y Ruíz, F., 1990: Metalogenesis. En: Pre-Mesozoic Geology of Iberia (Eds: Dallmeyer, R. y Martínez-García, E.). Springer Verlag, Berlín-Heidelberg, 80-87.
- Marcos, A., Martínez, F. J., Julivert, M., y Pulgar, J. A., 1980: Explicación de la Hoja nº 50 (Cangas de Narcea) del Mapa Geológico Nacional (MAGNA) a escala 1:50.000. Inst. Geol. Min. Esp., 1-31.
- Marcos, A., y Pulgar, J. A., 1982: An approach to the tectonostratigraphic evolution of the Cantabrian Foreland thrust and fold belt Hercynian Cordillera of the NW Spain. Neues Jb. Geol. Paläont Abh., 163, 256-260.
- Marquínez, J. y Marcos, A., 1984: La estructura de la Unidad del Gildar-Montó (Cordillera Cantábrica). Trab. Geol. Univ. Oviedo, 16, 61-76.
- Marquínez, J., 1978: Estudio geológico del sector SE de los Picos de Europa (Cordillera Cantábrica, NW de España). Trab. Geol. Univ. Oviedo, 10, 295-315.
- Marquínez, J., 1990: Mapa Geológico de la Región del Cuera y los Picos de Europa. Trab. Geol. Univ. Oviedo, 14, 53-64.
- Martín-Izard, A., Palero, F., Reguilón, R. y Vindel, E., 1986: El skarn de Carracedo (San Salvador de Cantamuda). Un ejemplo de mineralización pirometasomática en el N. de la provincia de Palencia. Stvd. Geol. Samant. Univ. Salamanca, 23, 171-192.
- Martín-Izard, A., Boixet, LL., y Maldonado, C. 1993: The Carlés copper-gold-bearing skarn, Cantabrian Cordillera, Spain. Current Research in Geology Applied to Ore Deposit. Proceedings of Second Biennial SGA Meeting, 499-502.
- Martín-Izard, A., Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Reguilón, R., Rodríguez-Pevida, L., Spiering, E., González, S., Varela, A., Maldonado, C. y Boixet, LL., 1998a: Los yacimientos de oro-cobre del Cinturón del Río Narcea, Asturias, España. Bol. Geol. Min., 109-5 y 6, 59-75.
- Martín-Izard, A., Cepedal, A., Rodríguez-Pevida, L., Spiering, E., González, S., Varela, A. y Maldonado, C., 1997: The El Valle deposit: an example of porphyry-related copper-gold skarn mineralization overprinted by late epithermal events, Cantabrian Mountains, Spain. En: Mineral Deposits, Papunen (Ed.). Balkema, Rotterdam, 659-662.
- Martín-Izard, A., Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., Maldonado, C., Pevida, L. R., Spiering, E., González, S. y Varela, A., 1998b: Geochemical characteristics of the Río Narcea Gold Belt intrusives and timing of development of the different magmatic-hydrothermal processes based on K/Ar dating. En: Gold exploration and mining in NW Spain (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, 35-42.
- Martín-Izard, A., Fuertes-Fuente, M., Boixet, Ll, Maldonado, C., Cepedal, A., Pevida, L. R., Spiering, E., y Varela, A. González, S., 1998c: The Carlés intrusive and its relationship to skarn formation and gold-copper-molybdenum ore deposition. En: Gold exploration and mining in NW Spain (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, 65-74.

- Martín-Izard, A., Paniagua, A., García-Iglesias, J., Fuertes, M., Boixet, Ll., Maldonado, C., y Varela, A., 2000: The Carlés copper-gold-molybdenum skarn (Asturias, Spain): geometry, mineral associations and metasomatic evolution. *J. Geochim. Exp.*, 71, 153-175.
- Martín-Izard, A., Combrink, S. y Rodríguez-Terente, L., 2001: Geology and mineralogy of the Linares area, a new gold mineralization in the Navelgas Gold Belt, western Asturias, Spain. En: *Mineral Deposits at the beginning of the 21st Century* (Eds: Piestrzynski et al.). Balkema, Rotterdam, 759-762.
- McCrea, J. M., 1950: On the isotopic chemistry of carbonates and a palaeotemperature scale. *J. Chem. Phys.* 18, 849-857.
- Meinert, L. D., 1983: Variability of skarn deposits: Guides to exploration. En: *Revolution in the Earth Sciences* (Ed: Boardman, S. J.). Kendall-Hunt Publishing Co. Iowa, 301-316.
- Meinert, L. D., 1992: Skarn and Skarn deposits. *Geoscience Canada*, 19, 145-162.
- Meinert, L. D., 1995: Compositional variation of igneous rocks associated with skarn deposits-chemical evidence for a genetic connection between petrogenesis and mineralization. En: *Magmas, fluids, and ore deposits* (Ed: Thompson, J. F. H.). Mineral. Ass. Canada, Short course series, 23, Victoria, British Columbia, 401-418.
- Meinert, L. D., 1997: Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. *Explor. Min. Geology*, 6 (2), 185-208.
- Meinert, L. D., 1998: A review of skarns that contain gold. En: *Mineralized intrusion-related skarn systems* (Ed: Lentz, D. R.). Mineral. Ass. Canada, Short course series, 26, 359-414.
- Méndez Bedía, I., 1976: Biofacies y litofacies de la Formación Moniello-Santa Lucía (Devónico de la Cordillera Cantábrica, NW de España). *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 9, 1-93.
- Mohamed-Fadel, M., 2000: Mineralogía, caracteres texturales y evolución paragenética del skarn cálcico de Cu-Au de Boinás Oeste. *Mem. Tesis de licenciatura, Univ. Oviedo*, 31 pp.
- Moenke-Blankenburg, L., 1989: *Laser Micro Analysis*. Wiley Intersci.
- Möller, P. y Kerstner, G., 1994: Electrochemical accumulation of visible gold on pyrite and arsenopyrite surfaces. *Mineral. Deposita*, 29, 404-413.
- Morrison, G. W., Rose, W. J. y Jaireth, S., 1991: Geological and geochemical controls on the silver content (fineness) of gold in gold-silver deposits. *Ore Geol. Rev.*, 6, 333-364.
- Munoz, J., L., 1984: F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. En: *Micas* (Ed: Baileys, S. W.). *Rev. Mineral.*, 13, 469-493.

- Myers, G. L., 1994: Geology of the Copper Canyon-Fortitude skarn system, Battle Mountain, Nevada. T. Doc., Universidad Estatal de Washington, Pullman, Washington, 356 pp (inédita).
- Myers, J. y Eugster, H. P., 1983: The system Fe-Si-O: oxygen buffer calibrations to 1500 K. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 82, 75-90.
- Newberry, R. J., 1987: Use of intrusive and calcosilicate compositional data to distinguish contrasting skarn types in the Darwin polymetallic skarn district, California, USA. *Mineral. Deposita*, 22, 207-215.
- Newberry, R. J., 1991: Scheelite-bearing skarns in the Sierra Nevada region, California: contrast in zoning and mineral compositions and tests of infiltration metasomatism theory. En: *Skarns-Their genesis and metallogeny* (Ed: Barto-Kyriakidis). Tyheophrastus Publications, Athens, Greece, 343-384.
- Nutsch, F. M., 1974: Zur Paläogeographie des Ordovizians der Iberischen Halbinsel. T. Doc, Freien Univ., Berlin, 1-58 (inédito).
- Ohmoto, H., 1972: Systematics of sulphur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67, 551-578.
- Ohmoto, H., 1986: Stable isotope geochemistry of ore deposits. En: *Stable isotopes in high temperature geologic processes* (Eds: Valley, J. W., Taylor, H. P. Jr. y O'Neil, J. R.). *Rev. Mineral.*, 14, 491-560.
- Ohmoto, H. y Rye, R. O., 1979: Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes, H. L. (Eds), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 509-567.
- Ovchinnikov, L. N., Kozlov, Y. D. y Rafal'skiy, R. P., 1983: The solubility of stibnite in chloride solutions at elevated temperatures. *Geochemistry Internat.*, 20, 56-63.
- Paniagua, A., Rodríguez, L. T. y Gutiérrez, J., 1988: Mineralizaciones de As-Sb-Au asociadas a rocas ígneas filonianas del NE de León: Las minas de Burón. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 11 (1), 35-46.
- Parga, J. R., 1969: Spät variszische Bruchsystem im Hesperischen Massiv. *Geol. Rdsch.*, 59 (1), 323-336.
- Pearce, J., Harris, B. y Tindle, A., 1984: Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of the granitic rocks. *J. Petrol.*, 25, 956-983.
- Perejón, A., 1984: Bioestratigrafía de los arqueociatos en España. *Cuad. Geol. Ibérica*, 9, 213-265.
- Pérez Estaún, A. y Bastida, F., 1990: Cantabrian and Palentian Zones: Structure of the Cantabrian Zone. En: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (Eds: Dallmeyer, R. D. y Martínez-Gracia, E.). 55-69.
- Pérez Estaún, A., Bastida, F., Alonso, J. L., Marquínez, J., Aller, J., Alvarez-Marrón, J., Marcos, A. y Pulgar, J. A., 1988: A thin-skinned tectonics model for an arcuate

- ford and thrust belt: The Cantabrian Zone (Variscan Ibero-Armorican Arc.) *Tectonics*, 7, 517-537.
- Perking, W. T., Fuge, R. y Pearce, N. J. G., 1991: Quantitative analysis of trace elements in carbonates using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 6, 445-448.
- Pevida, L. R., Maldonado, C., Spiering, E., González, S., García, J., Varela, A., Martín-Izard, A., Cepedal, A. y Fuertes, M., 1998: Geology and exploration guides along the Río Narcea gold belt. En: *Gold exploration and mining in NW Spain* (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, 27-36.
- Potter, R. W. y Brown, D. L., 1977: The volumetric properties of aqueous sodium chloride solution from 0° C to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1421-C, C1-C36.
- Poty, B., Leroy, J. y Jachimowicz, L., 1976: Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope, l'installation de microtermométric Chaixmeca. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 182-186.
- Price, L. C., 1979: Aqueous solubility of methane at elevated pressures and temperatures. *Am. Ass. Pet. Geol. Bull.*, 63, 1527-1533.
- Radig, F., 1962: Zur Stratigraphie des Devons in Asturien (Nordspanien). *Geol. Rundschau*, 51 (1), 167-249 (Traduc. Notas Com. Inst. Geol. Min. España, 72, 105-127).
- Rankin, A. H., Ramsey, M. H., Coles, B., Van Langevelde y Thomas, C. R., 1992: The composition of hypersaline, iron-rich granitic fluids based on laser-ICP and synchrotron-XRF microprobe analysis of individual fluid inclusions in topaz, Mole granite, eastern Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 67-79.
- Ramboz, C., Pichavant, M. y Weisbrod, A., 1982: Fluid immiscibility in natural processes. Use and misuse of fluid inclusion data. II interpretation of fluid inclusion data in terms of immiscibility. *Chem.* 37, 29-48.
- Ramsay, J. G., Casey, M. y Kligfield, R., 1983: Role of shear in development of the Helvetic fold-thrust belt of Switzerland. *Geology*, 11, 419-422.
- Ravich, M. y Borovaya, F., 1950: Crystallization of melts of chlorides of K and Na in presence of water vapor. *Izvest. Sektora. Fiz.-Khim. Anal. Inst. Obshch. i Neorg. Khim.*, Akad. Nauk SSSR, 20, 165-183.
- Ray, G. E. y Webster, I. C. L. 1995: The Distribution of Skarns in British Columbia and The Chemistry and Ages of Their Related Plutonic Rocks. *Econ. Geol.*, 90, 920-937.
- Recio, C., Fallick, A. E., y Ugidos, J. M., 1991: Sulphur isotope systematics of granitoids and associated rocks from the Avila - La Albarca area (Western Sistema Central, Spain). *Rev. Soc. Geol. España*. 4 (3-4), 371-381.

- Richard, R., L., 1988: Mineralogical and petrological data processing system, Minpet version 2.0. 146 Du Chateau, Masson-Angers, Quebec, Canadá, J8M 1J3.
- Robardet, M., 1976: L'originalité du segment hercynien sud-ibérique au Paléozoïque inférieur: Ordovicien, Silurien et Dévonien dans le nord de la province de Séville (Espagne). C. R. Ac. Sc. Paris, (ser. D), 283, 999-1002.
- Robie, R. A. Hemingway, B. S. Y Fisher, J. R., 1979: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 °K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. U. S. Geol. Surv. Bull., 1452, 456 pp.
- Rodríguez-Fernández, L., R., Heredia, N., Lobato, L. y Velando, F., 1985: Memoria explicativa de la Hoja núm. 106 (Camporredondo de Alba) del Mapa Geológico Nacional E. 1:50.000. Segunda Serie (MAGNA)-Primera edición. IGME, 98 pp.
- Rodríguez, R. M., 1979: Palinoestratigrafía por medio de miosporas acritarcos de las formaciones San Pedro, Furada y Carazo (Silúrico Superior-Devónico Inferior, Cordillera Cantábrica) en las provincias de León, Oviedo y Palencia. T. Doct. Univ. Oviedo, 476 pp. (inérita).
- Rodríguez-Terente, L. M., Paniagua, A., y Moreiras, D., 1998: Ore mineralogy and evolution of the "Salave" gold deposit. En: Gold exploration and mining in NW Spain (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. de Oviedo, 165-169.
- Roedder, E., 1971: Fluid inclusions studies on the porphyry-type ore deposits at Bingham, Utah, Butte, Montana, and Climax, Colorado. Econ. Geol., 66, 98-120.
- Roedder, E., 1984: Fluid inclusions. Mineral. Soc. Amer. Rev. Mineral., 12, 644 pp.
- Rua-Figueroa, A., Llavona, M., Loredó, J. y García-Iglesias, J., 1987: Fluid inclusions in quartz from a gold-mineralized granodioritic intrusion at Carlés, Asturias, Spain. Chem. Geol. 61, 217-224.
- Rubin, J. N. y Kyle, J. R., 1998: The Gunung Bijih Timur (Ertsberg East) skarn complex, Irian Jaya, Indonesia: geology and genesis of a large, magnesian, Cu-Au skarn. Mineral. Ass. Canada, Short course series, 26, 245-288.
- Rumble, D., III, 1982: Stable isotope fractionation during metamorphic devolatilization reactions. En: Characterization of metamorphism through mineral equilibria (Ed: Ferry, J. M.). Rev. Mineral., 10, 327-354.
- Salvador, C. I., 1978: Datos geológicos sobre el borde NW de la Cuenca Carbonífera Central. Bol. Inst. Est. Ast. (IDEA), 23, 183-193.
- Sánchez de Posada, L. C., Martínez Chacón, M. L., Méndez Fernández, C., Menéndez Álvarez, J. R., Truyols, J. y Villa, E., 1991: Carboniferous pre-Stephanian Rocks of the Asturian-Leonese Domain (Cantabrian Zone). En: Pre-Mesozoic Geology of Iberia (Eds: Dallmeyer, R. D. y Martínez-Gracia, E.). 24-33.
- Sdzuy, K., 1961: Das kambrium Spaniens. Teil II: Trilobiten. Akad. Wiss. Lit. Abh. Math.-Naturwiss. Kl., 7-8, 218-408.

- Sdzuy, K., 1971: La subdivisión bioestratigráfica y la correlación del Cámbrico Medio de España. Act. I. Congr. Hispano-Luso-Americano Geol. Econ., 1 (2), 769-782.
- Seward, T. M., 1973: Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 370-399.
- Seward, T. M., 1983: The transport and deposition of gold in hydrothermal systems. En: *Gold'82* (Ed: Foster, R. P.). Rotterdam, A. A. Balkema, 165-181.
- Seward, T. M., 1991: The hydrothermal geochemistry of gold. En: *Gold Metallogeny and Exploration* (Ed: Foster, R. P.). Blackie and Son, Glasgow. 37-62.
- Seward, T. M., Barnes, H. L., 1997: Metal transport by hydrothermal ore fluids. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (Ed: Barnes, H. L.). Wiley Intersci., New York. 435-486.
- Shade, J., 1968: Hydrolisis equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. T. Doc. Universidad estatal de Pensilvania. Inédita.
- Sharp, D. Z., Essene, J. E. y Kelly, C. W., 1985: A re-examination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Mineral.*, 23, 517-534.
- Shelton, K. L., 1983: Composition and origin of ore-forming fluids in a carbonate-hosted porphyry copper and skarn deposits: a fluid inclusion and stable isotope study of Mines Gaspé, Quebec. *Econ. Geol.*, 78, 387-421.
- Shepherd, T. J., Ayora, C., Cendón, D. I., Chenery, S. R. y Moissette, A., 1997: Quantitative solute analysis of single fluid inclusions in halite by LA-ICP-MS and cryo-SEM-EDS: complementary microbeam techniques. *Eur. J. Mineral.*, 10, 1097-1108.
- Shepherd, T. J. y Chenery, S. R., 1995: Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (19), 3997-4007.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H. y Alderton, D. H. M., 1985: A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, London, 240 pp.
- Sheppard, S. M. F. y Schwarcz, H. P., 1970: Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral Petrol.*, 26, 161-198.
- Shikina, N. D. y Zotov, A. V., 1991: Thermodynamic parameters of $Sb(OH)_3^{(sol)}$ up to 723,15 K and 1000 bar. *Geochemistry Int.*, 28, 97-103.
- Shimazaki, H., 1980: Characteristics of skarn deposits and related acid magmatism in Japan. *Econ. Geol.*, 75, 173-183.
- Shvedenkov, G., Yu, y Mazurov, M. P., 1977: Ustoychivost' babingtonita v sisteme Ca-Fe-Si-O-H. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 232, 4, 920-23 (en ruso).

- Sloan, E. D. Jr., 1990: Clathrate hydrates of natural gases. *Chemical Industries*, Marcel Struc. Geol. 7, 503-511.
- Solé, J., Arcos, D., Soler, A. y Delgado Martín, J, 1995: Datación K-Ar de las distintas mineralizaciones relacionadas con el stock granodiorítico de Carlés (Asturias). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 18-2, 31-32.
- Sourirajan, S. y Kennedy, G. C., 1962: The system H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 260, 115-141.
- Spencer, E., 1937: The potash-soda-feldespars. I thermal stability. *Mineral. Mag.*, 24,453-494.
- Spiering, E. D., Pevida, L. R., Maldonado, C., González, S., Varela, A., Martín-Izard, A., Cepedal, A, Fuertes, M., 1998: The gold belts of Asturias and Galicia, NW Spain: a regional overview. En: *Gold exploration and mining in NW Spain*. (Eds: Arias, D., Martín-Izard, A. y Paniagua, A.). Facultad de Geología, Univ. Oviedo, Oviedo, 20-26.
- Spiering, E. D., Pevida, L. R., Maldonado, C., González, S., García, J., Varela, A., Arias, D. y Martín-Izard, A., 2000: The gold belts of western Asturias and Galicia (NW Spain). *J. Geochem. Explor.*, 71, 89-101.
- Spycher, N. F. y Reed, M. H., 1989: Evolution of a Broadlands-type epithermal fluid along alternative P-T paths: Implications for the transport and deposition of base, precious and volatile metals. *Econ. Geol.*, 84, 328-359.
- Streckeisen, A., y Le Maitre, R. W. L., 1979: A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. *Neues Jahrb. Mineralogie Abh.*, 136, 169-206.
- Suárez de Centi, C., 1988: Estratigrafía y sedimentología de la Unidad Formación Furada/San Pedro (Silúrico Sup., Devónico Inf.), Zona Cantábrica, cuenca Astur-Leonesa. En: *Estudio de los sedimentos precarboníferos, la estructura y evolución tectonoestratigráfica del Carbonífero de la Cordillera Cantábrica*. Informe nº 7, estratigrafía y sedimentología. Fondo Documental ITGE., 273 pp. (inédito).
- Suárez, O., 1971: Petrología de los afloramientos graníticos de Linares (Pola de Allande, Asturias). *Studia Geologica*, II, 27-43.
- Suárez, O., 1995: Las rocas ígneas y el metamorfismo. En: *Geología de Asturias* (Eds: Aramburu, C. Y Bastida, F.). Ediciones Trea, S. L., Gijón, 123-138.
- Suárez, O., y Corretgé, G., 1988: Plutonismo y metamorfismo en las zonas Cantábricas y Astur-Occidental-Leonesa. En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico* (Ed: Rueda). 13-25.
- Suárez, O., Gallastegui, G., Cuesta, A. y Corretgé, L. G., 1999: Filiación geoquímica y mantélica de las rocas ígneas de Salas-Belmonte: Implicaciones petrogenéticas (Zona Cantábrica, Macizo, Ibérico). *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 21, 363-376.

- Suárez, O. y García, A., 1974: Petrología de la granodiorita de Peñaprieta, (León, Santander, Palencia). *Acta Geol. Hispánica*, IX, 154-158.
- Suárez, O. y Marcos, A., 1967: Sobre las rocas ígneas de la región de Infiesto (Zona Oriental de Asturias), Cordillera Cantábrica. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 1, 27-38.
- Takenouchi, S. y Kennedy, G. C., 1964: The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 262, 1055-1074.
- Taylor, H. P., 1974: The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, 69, 843-883.
- Taylor, B. E. y O'Neil, J. R., 1977: Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contrib. Mineral. Petrology*, 63, 1-49.
- Theodore, T. G., Orris, G. J., Hammarstrom, J. M., y Bliss, J. D., 1991: Gold Bearing Skarns. *U. S. Geol. Sur. Bull.*, 1930, 61.
- Thiéry, R., Vidal, J. y Dubbesy, J., 1994: Phase equilibria modelling applied to fluid inclusions: Liquid-vapor equilibria and calculations of the molar volume in the CO₂-CH₄-N₂ system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 1073-1082.
- Tosal, J. M., 1968: Relaciones zócalo-cobertera en el límite de las provincias de Oviedo y Santander. *Brev. Geol. Astúrica*, A 12, 9-14.
- Toulmin, P. y Barton, P. B. Jr., 1964: A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 641-671.
- Truyols, J., Arbizu, M. A., Gracia Alcalde, J. L., García López, I., Soto, F. y Truyols Massoni, M., 1990: Cantabrian and Palentian Zones. The Asturian-Leonese Domain (Cantabrian Zone). En: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia* (Eds: Dallmeyer, R. D. y Martínez-Gracia, E.). 55-69.
- Truyols, J. y Julivert, M., 1983: El Silúrico en el Macizo Ibérico. En: *Libro Jubilar J. M. Ríos, Geología de España*. *Ins. Geol. Min. Esp.*, 1, 246-285.
- Vaguestaine, M Van y Aramburu, C, 1988: Cambrian and Ordovician acritarchs and chitinozoa from the Cantabrian Mountains, NW Spain. Preliminary results. *Resúmenes Intern. Symp. Circum-Mediterranean Palynology*, abril, 1988, Zeist, Holanda.
- Valverde-Vaquero, P., Cuesta Fernández, A., Gallastegui, G., Suárez, O., Corretgé, L. G. y Dunning, G. R., 1999: U-Pb dating of Late Variscan magmatism in the Cantabrian Zone (Northern Spain). *EUG 10, Strasbourg, France. Abstract, vol 4, n 1, Symposium A04*.
- Valley, J. W., 1986: Stable isotope geochemistry in metamorphic rocks. En: *Stable isotopes in high temperature geologic processes* (Eds: Valley, J. W., Taylor, H. P. Jr. y O'Neil, J. R.). *Rev. Mineral.*, 14, 445-490.

- Veen, J. Van, 1966: The tectonic and stratigraphic history of the Cardaño area, Cantabrian Mountains, Northwest Spain. *Leidse Geol. Meded.*, 35, 43-103.
- Veizer, J. y Hoefs, J., 1976: The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1387-1395.
- Vera de la Puente, C., 1988: Estratigrafía y sedimentología de los grupos Rañeces y la Vid en la Cordillera Cantábrica (Asturias y León). T. Doct. Univ. Oviedo (inédita).
- Verkaeren, J. y Bartolomé, P., 1979: Petrology of the San Leone magnetite skarn deposit (Sw Sardinia). *Econ. Geol.*, 74, 53-66.
- Vilas, L., 1971: El paleozoico inferior y medio de la Cordillera Cantábrica entre los ríos Porma y Bernesga (León). *Mem. Inst. Geol. Min. España*, 80, 1-169.
- Vinogradova, R. A., Sychkova, V., A., y Kavalov, Y., K., 1966: Manganbabingtonite from the Rudnyy Kaskad deposit (Eastern Sayan). *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Earth Science Sections)*, 169, 2, 128-131.
- Wagner, R. H., Winkler Prins, C. J. y Riding, R. E., 1971: Lithostratigraphic units of the lower part of the Carboniferous in northern León, Spain. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 4, 603-663.
- Walshe, J. L., 1986: A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.*, 81, 681-703.
- Walshe, J. L. y Solomon, M., 1981: An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mt. Lyell copper deposits, using geology, mineralogy, stable isotopes, and a six-component chlorite solid solution model. *Econ. Geol.*, 76, 246-284.
- Weisbrod, A., 1984: Utilisation des inclusions fluides en géothermobarométrie. En: *Thermométrie et Barométrie Géologiques* (Ed: Lagache, M.). Soc. Fr. Min. Crist., 415-459.
- Weissberg, B. G., 1970: Solubility of gold in hydrothermal alkaline sulfide solutions. *Econ. Geol.*, 65, 551-556.
- Williams-Jones, A. y Normand, C., 1997: Controls of mineral parageneses in the system Fe-Sb-S-O. *Econ. Geol.*, 92, 308-324.
- Wise, W. S. y Moller, W. P., 1990: Occurrence of Ca-Fe silicate minerals with zeolites in basalt cavities at Bombay, India. *Eur. J. Mineral.*, 2, 875-883.
- Wood, S. A., Crerar, D. A. y Borcsik, M. P., 1987: Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in $\text{H}_2\text{O-NaCl-CO}_2$ solutions from 200° to 350°C. *Econ. Geol.*, 82, 1864-1887.
- Yoder, H. S. Jr y Tilley, C. E., 1962: Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems. *J. Petrol.* 3, 392-532.

- Zamarreño, I., 1972: Las litofacies carbonatadas del Cámbrico de la Zona Cantábrica (NW de España) y su distribución geográfica. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 5, 3-118.
- Zamarreño, I., 1976: Depósitos carbonatados de tipo "tidal flat" en el Devónico inferior del NW de España: las Dolomías de Bañuges. *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 8, 59-85.
- Zhang, Y. G. y Frantz, J. D., 1987: Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 64, 335-350.
- Zheng, Y. F., 1993a: Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 57, 1079-1091.
- Zheng, Y. F., 1993b: Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 120, 247-263.
- Zheng, Y. F., 1994: Oxygen isotope fractionation in metal monoxides. *Mineral. Mag.*, 58 A, 1000-1001.

