



Universidad de Oviedo



Facultad de Geología

TRABAJO FIN DE MÁSTER

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE YACIMIENTOS. APLICACIÓN AL YACIMIENTO AURÍFERO DE PORTAS, LUGO

ALBERTO EXPÓSITO NOGUERA

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA
GEOLÓGICA

FEBRERO - 2020



Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

Universidad de Oviedo



D. Alberto Expósito Noguera, autor del Trabajo Fin de Máster titulado “Técnicas de caracterización de yacimientos. Aplicación al yacimiento aurífero de Portas, Lugo”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 4 de Febrero de 2020

Fdo. Alberto Expósito Noguera

El Dr. Mercedes Fuertes Fuente, Profesora Titular del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirma que ha tutelado el trabajo “Técnicas de caracterización de yacimientos. Aplicación al yacimiento aurífero de Portas, Lugo”, realizado por D. Alberto Expósito Noguera, y autoriza su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 4 de Febrero de 2020

Fdo. Mercedes Fuertes Fuente

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a Mercedes Fuertes Fuente toda su ayuda, dedicación, apoyo y todo el aprendizaje que me ha transmitido para realizar este trabajo.

A mi familia, que no la cambio por nada. A mi madre, incondicional apoyo y mi mejor amiga. A mi padre, que siempre está ahí, aunque esté a 800km de casa. A Raúl, porque no lo es todo para mí.

A todos los compañeros de piso que he tenido en esta etapa. Convivir con vosotros ha sido un tesoro.

ÍNDICE

RESUMEN.....	4
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN.....	8
SITUACIÓN GEOGRÁFICA.....	8
CONTEXTO GEOLÓGICO	10
ANTECEDENTES	13
OBJETIVOS	14
MATERIALES	14
TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	15
MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN.....	15
MICROSONDA ELECTRÓNICA	16
MICROANÁLISIS IN SITU DE LA COMPOSICIÓN DE ELEMENTOS TRAZA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN Y ABLACIÓN CON LÁSER (LA-ICP-MS)	17
RESULTADOS	18
DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA.....	18
DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA	22
Muestra P3 139 B.....	24
Muestra P3 149 A.....	25
Muestra P3 154 A.....	26
Muestra P3 154 B.....	27
Muestra P15 89.2	28
GEOQUIMICA MINERAL	29
Resultados de microsonda electrónica.....	29
Análisis de trazas en cuarzo mediante espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción y ablación con láser (LA-ICP-MS).....	41
GEOTERMOMETRÍA Y GEOBAROMETRÍA EN CLORITA Y CUARZO	46
GEOTERMÓMETRO DE LA CLORITA.....	46
GEOTERMOBARÓMETRO DEL TI EN CUARZO	48
CONCLUSIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	53

RESUMEN

En este trabajo Fin de Máster se aborda un ejemplo de aplicación de diferentes técnicas de caracterización en el estudio de un yacimiento hidrotermal de oro situado en Portas, concejo de Ribas de Sil, Lugo. El yacimiento se ubica geológicamente en el Dominio del Caurel-Truchas, perteneciente al orógeno Varisco y contiene pizarras, meta-arenitas y cuarcitas del Cámbrico Medio al Ordovícico Superior que han sufrido tres fases de deformación características de la Zona Asturooccidental Leonesa.

La mineralización de oro en este yacimiento está asociada a venas de cuarzo, y por ello, este trabajo se basa en investigar dichas venas. Primero, se hizo una descripción macroscópica de las venas. Se pudieron apreciar dos familias de venas de cuarzo, unas paralelas a la foliación principal de la roca encajante y otras oblicuas a la foliación principal. Tras clasificarlas, se procedió al estudio petrográfico y mineralógico de las venas de cuarzo, utilizando para ello el microscopio óptico de polarización, con luz transmitida y reflejada. Esto nos permitió clasificar las venas con deformación intracristalina y sin deformación intracristalina, además de detectar la mineralización de las rocas encajantes.

A continuación, con la microsonda electrónica se analizaron los diversos minerales que se detectan en las venas de cuarzo para clasificarlos. El apatito se clasificó como fluorapatito, los carbonatos como siderita, y la mica blanca se presenta como moscovita. Se hizo especial hincapié con la clorita para su utilización como geotermómetro. La gran mayoría de las muestras de clorita se clasificaron como ripidolita y en menor medida, pseudoturingita.

La realización del estudio de microanálisis in situ de la composición de elementos traza en las venas de cuarzo mediante espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción y ablación láser (LA-ICP-MS) permitió detectar 16 elementos traza en las venas de cuarzo: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Ge, K, Li, Na, Ni, P, Rb, Si, Sr y Ti. Los elementos más abundantes en los cristales de cuarzo son: aluminio, calcio, sodio y potasio. Los elementos más escasos en las venas de cuarzo son: litio, titanio, cromo, hierro, rubidio, estroncio y bario.

A partir de la composición de la clorita se ha obtenido la temperatura de formación de dicho mineral utilizando los geotermómetros de 5 autores diferentes. Se toman como valores de temperatura de formación en este trabajo los geotermómetros de Kranidiotis y MacLean (1987) y Cathelineau (1988), obteniendo una temperatura entre 380 y 400°C en las venas de cuarzo deformadas y entre 397 y 410°C para las venas de cuarzo no deformadas.

Finalmente, se calcula el geotermómetro Ti-en-cuarzo con los datos obtenidos en cada vena de cuarzo de Ti en los análisis mediante LA-ICP-MS. Este geotermómetro se combina con el de la clorita para obtener datos de presión y profundidad a la que se formaron estas venas. Se calculan los resultados de presión litostática y

profundidad para las venas de cuarzo no deformadas (16-19 Kbares y 60-72 km) y para las venas de cuarzo deformadas (12-18 Kbares y 45-68 km). Dichos resultados no concuerdan con la geología regional del yacimiento de Portas y se plantean dos alternativas: una de ellas sería que la concentración de Ti en los cristales de las venas de cuarzo es muy baja, siendo incompatible con el geotermobarómetro de Thomas et al. (2010), con concentraciones superiores en titanio y mayor temperatura de formación. Otra causa podría ser la no utilización del rango de temperatura dado por el geotermómetro de la clorita de Xie et al. (1997), donde se obtendría una presión litostática coherente, y por tanto, también obtendríamos una profundidad coherente. Pero Xie et al. (1997) realiza su geotermómetro en basaltos y dacitas, muy diferentes a las litologías del yacimiento de Portas (metapelitas y meta-arenitas).

ABSTRACT

This Master's thesis shows an example of application of different characterization techniques in the study of a hydrothermal gold deposit located in Portas, council of Ribas de Sil, Lugo. The site is geologically located in the Caurel-Truchas Domain, belonging to the Variscan orogen and contains slates, meta-arenites and quartzites from the Middle Cambrian to the Upper Ordovician which have undergone three deformation phases characteristic of the Asturoccidental Leonesa Zone.

The gold mineralization in this deposit is associated with quartz veins, and therefore, this work focuses on investigating these veins. First, a macroscopic description of the veins was made. Two families of quartz veins could be seen, some parallel to the main foliation of the host rock and others oblique to the main foliation. After classifying them, the petrographic and mineralogical study of the quartz veins was carried out, using the polarization optical microscope, with transmitted and reflected light. This allowed us to classify the veins with intracrystalline deformation and without intracrystalline deformation, in addition to detecting the mineralization of the host rocks.

Subsequently, with the electronic microprobe, various minerals were analyzed to classify them. Apatite was classified as fluorapatite, carbonates as siderite, and white-mica is presented as muscovite. Special emphasis was placed on chlorite for use as a geothermometer. The majority of chlorite samples were classified as ripidolite and in less measure, pseudoturingite.

The realization of in situ microanalysis study of the composition of trace elements of quartz was carried out by means of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) allowed to detect 16 trace elements in the quartz veins: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Ge, K, Li, Na, Ni, P, Rb, Si, Sr and Ti. The most abundant elements in quartz crystals are: aluminum, calcium, sodium and potassium. The lower elements in quartz veins are: lithium, titanium, chromium, iron, rubidium, strontium and barium.

From the composition of the chlorite, the formation temperature of this mineral has been obtained using the geothermometers of 5 different authors. Kranidiotis and MacLean (1987) and Cathelineau (1988) geothermometers are taken as formation temperature values, obtaining a temperature between 380 and 400°C in quartz veins with intracrystalline deformation and between 397 and 410°C for without intracrystalline deformation quartz veins.

Finally, the Ti-en-quartz geothermometer is calculated with the Ti data obtained in each quartz vein in the analyzes by LA-ICP-MS. This geothermometer is combined with the chlorite geothermometer to obtain pressure and depth data about the formation of these veins. The results of lithostatic pressure and depth for non-intracrystalline deformation quartz veins (16-19 Kbares and 60-72 km) and for intracrystalline deformation quartz veins (12-18 Kbares and 45-68 km) are calculated. These results don't accord with the regional geology of the Portas deposit and two

alternatives are proposed: one of them would be that the concentration of Ti in the crystals of the quartz veins is very low, being unconciliable with the geothermobarometer of Thomas et al. (2010), that obtains higher concentrations in titanium and higher formation temperature. Another cause could be the non-use of the temperature range get in by the chlorite geothermometer of Xie et al. (1997), where a coherent lithostatic pressure would be obtained, and therefore, we would also obtain a coherent depth. But Xie et al. (1997) performs its geothermometer in basalts and dacites, very different from the lithologies of the Portas deposit (metapelites and meta-arenites).

INTRODUCCIÓN

SITUACIÓN GEOGRÁFICA

El concejo de Ribas del Sil se sitúa al sur de la provincia de Lugo, a 82 km de distancia de la capital lucense (Fig. 1). Limita al sur con la provincia de Ourense, con los municipios de Castro Caldelas, San Xoán de Río y Pobra de Trives; el resto del municipio está delimitado por el río Sil, con el municipio de Monforte de Lemos al oeste, el municipio de Pobra do Brollón al norte, y el de Quiroga al norte y al este.

La capitalidad de Ribas del Sil se asienta en las riberas del Sil y en ella habitan aproximadamente el 60% de la población del municipio. El municipio de Ribas del Sil representa dos unidades diferenciadas desde el punto de vista del relieve. La mitad Sur del termino, donde se ubica el área de estudio de este trabajo, presenta unas zonas montañosas con cotas por encima de los 1.000 metros con dos altos, muy próximos uno del otro (Alto de Moá con 1.125 metros de altitud y el alto del Cerengo con 1.286 metros). La otra mitad del municipio es menos accidentada, descendiendo la altitud de forma considerable a medida que nos acercamos al valle de San Clodio, bañado por el río Sil, que discurre por las tierras bajas de la mitad septentrional encajando sus aguas más abajo y dando lugar al “cañón del Sil”.

El territorio en el que se asienta el concello de Ribas del Sil está formado por una estrecha lengua de tierra orientada de Este a Oeste entre el río Sil y las cumbres de la cordillera de Moá, que marcan el límite entre las provincias de Lugo y Ourense. El valle del Sil se construye a la altura de la confluencia con Quiroga y la llanura formada por los aluviales que se asientan sobre la capital del municipio, la ciudad de San Clodio.

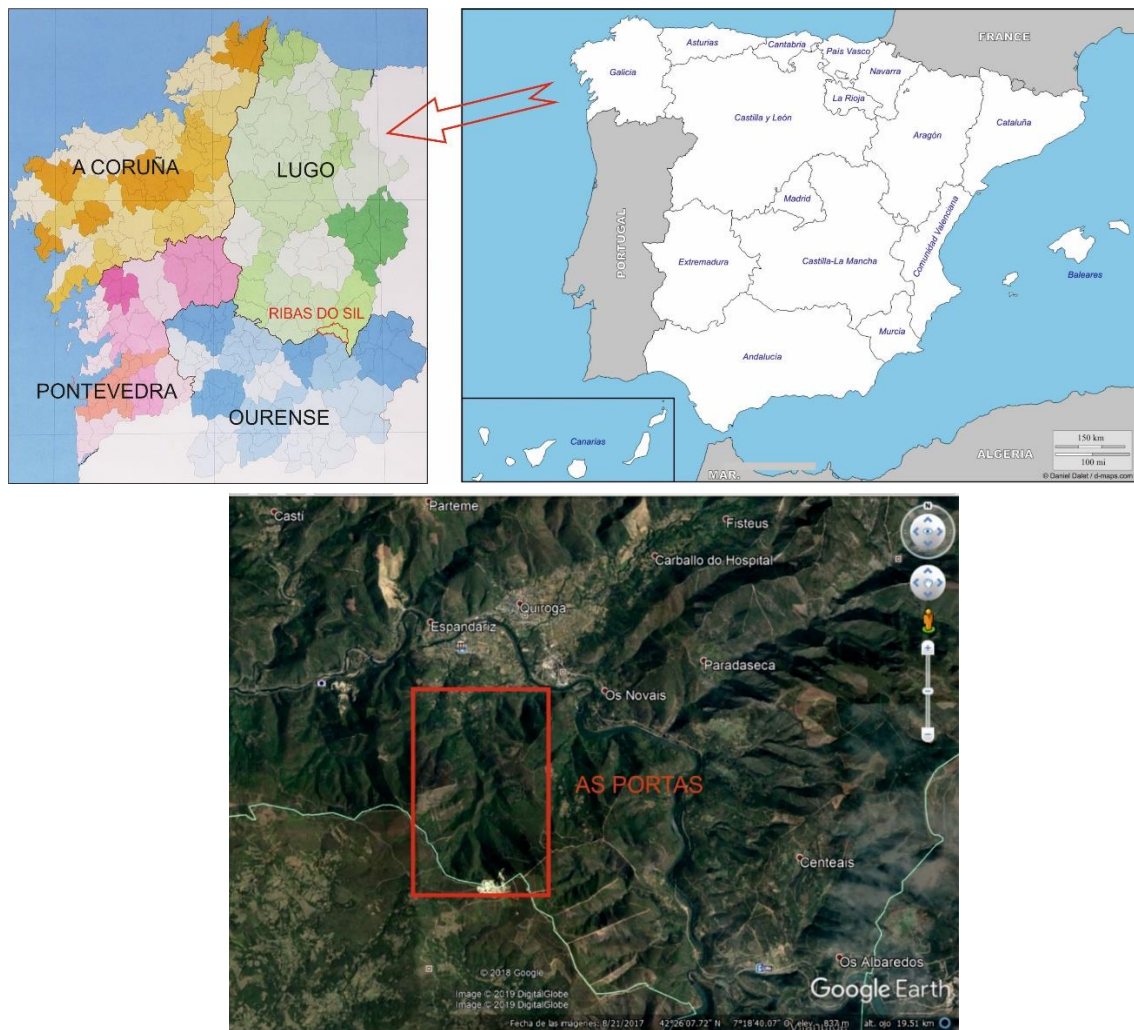


Figura 1. Situación geológica de la zona estudiada.

La historia de Ribas del Sil está marcada por la actividad minera de la época romana, con abundantes huellas en arqueología y toponimia. La historia de la actividad minera que se produjo en la época romana fue concretamente en explotaciones dedicadas a la búsqueda de oro. Esto se puede apreciar a ambos márgenes del río Sil y a diferentes niveles de las terrazas fluviales (Fig.2).

Se pueden distinguir dos excavaciones principales, además de otras de menor entidad (Aragón Díaz, 2014):

- Covallón Grande: Explotación minera con 224 metros de largo, 40 metros de ancho y 20 metros de profundidad.
- Covallón Chico: Explotación minera con 37 metros de largo, 16 metros de ancho y 11 metros de profundidad.
- Explotaciones de menor entidad: En la zona estudiada se detectan numerosos pozos romanos que se localizan en el “horizonte favorable”.

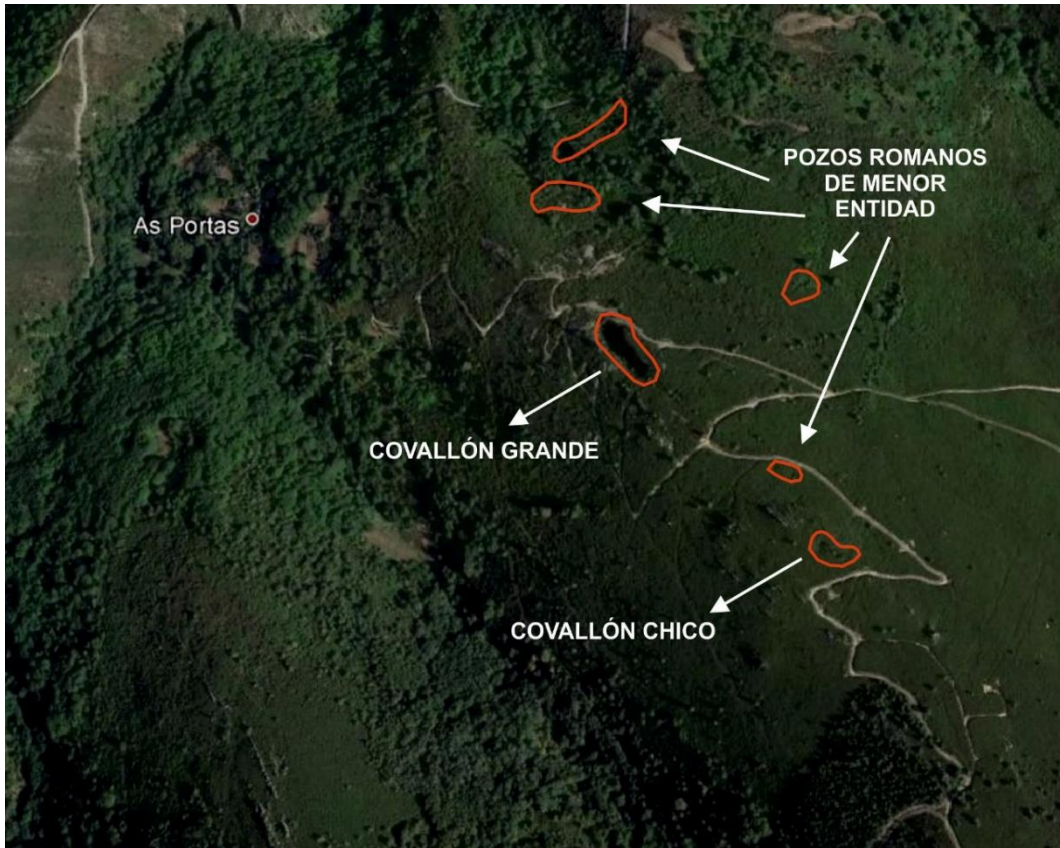


Figura 2. Localización de diferentes explotaciones mineras antiguas, concretamente realizadas en la época romana.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El yacimiento aurífero de Portas se ubica geológicamente en la Zona Asturoccidental-Leonesa (ZAOL), en el sector noroeste del Macizo Varisco Ibérico. El término Varisco comúnmente incluye los procesos orogénicos que tuvieron lugar entre los periodos Devónico Inferior y el Carbonífero Superior, provocados por la colisión de los supercontinentes Laurasia y Gondwana (Lotze, 1945).

La estratigrafía de la Zona Asturoccidental-Leonesa es caracterizada según Marcos (1973), como una serie de rocas siliciclásticas de edad cambro-ordovícica. De este a oeste, los autores dividieron la ZAOL en tres Dominios: Dominio del Navia y Alto Sil, Dominio del Manto de Mondoñedo y Dominio del Caurel-Truchas. Dichos Dominios se apoyan de manera discordante sobre rocas precámbricas, que afloran hacia el este (Antiforme del Narcea) y oeste (núcleo del Pliegue acostado de Mondoñedo) de la Figura 3.

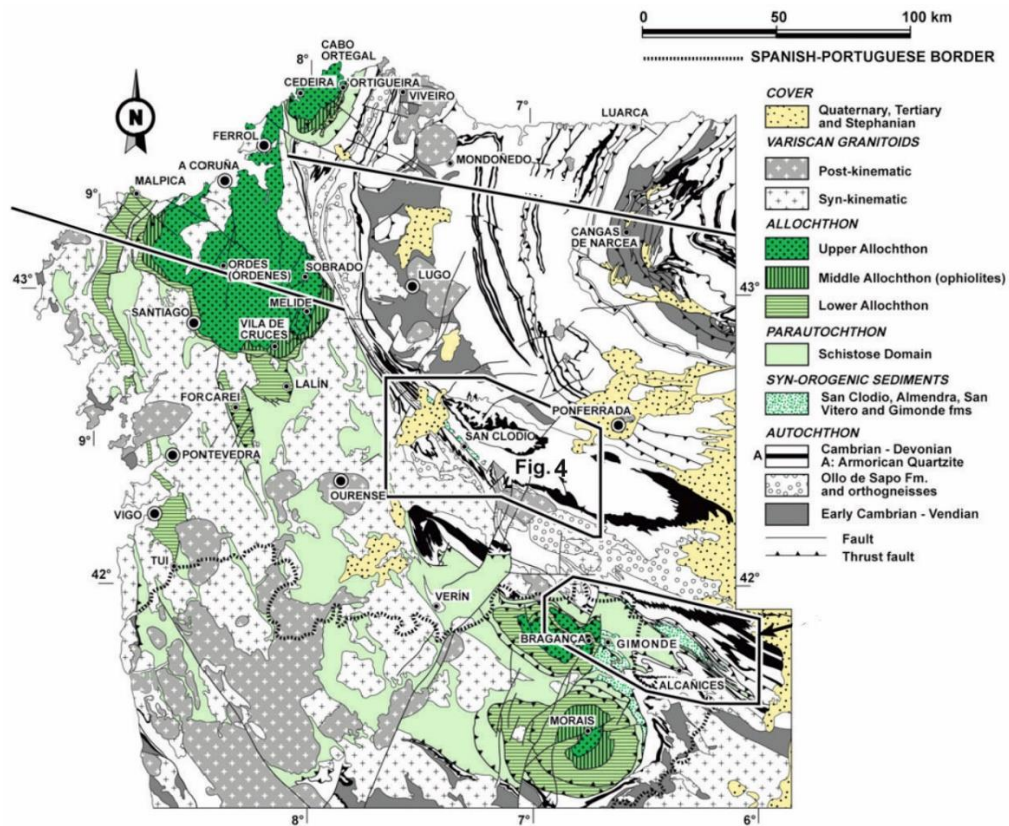


Figura 3. Esquema geológico de la Zona Asturoccidental-leonesa (ZAOL) en el cinturón Varisco, identificando sus estructuras principales y los diferentes dominios. Fuente: Martínez Catalán et al. (2016).

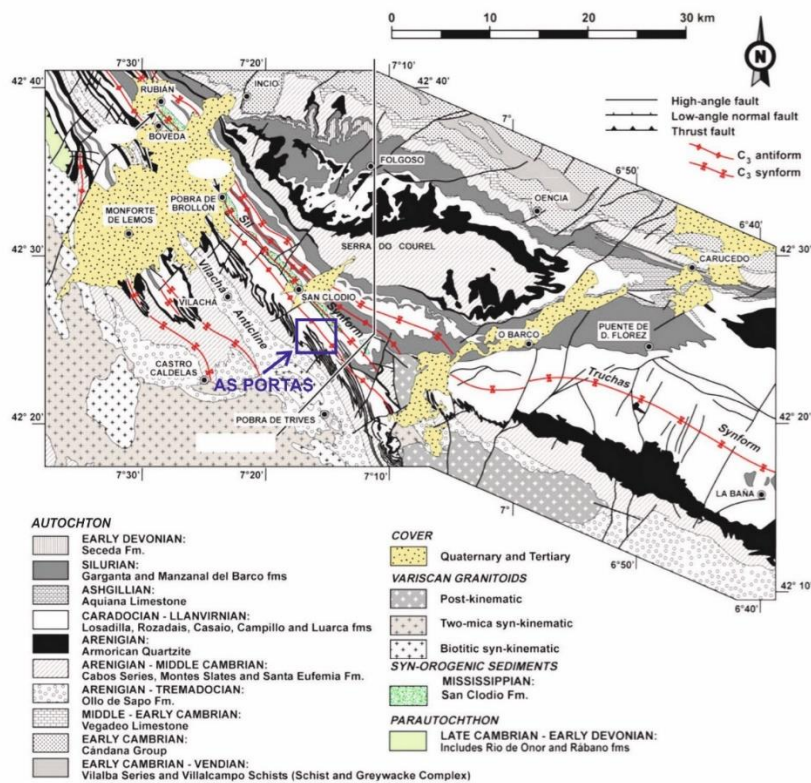


Figura 4. Mapa geológico del NW Macizo Ibérico donde se ubica la zona estudiada. También se pueden apreciar los depósitos sinorogénicos y diferentes dominios (Martínez Catalán et al., 2016).

El yacimiento de Portas se ubica geológicamente en el Dominio del Caurel-Truchas, siendo materiales del Paleozoico Inferior, pertenecientes al Cámbrico y Ordovícico. También aparecen materiales del Devónico Inferior y afloran en el centro del pliegue recumbente del Sinclinal del Caurel.

Los materiales de edad Paleozoica Inferior son de muro a techo:

Serie de los Cabos, depositada sobre calizas del Cámbrico Inferior (Caliza de Vegadeo), es una serie detrítica de gran potencia con una edad comprendida entre el Cámbrico Medio y el Ordovícico Inferior. En esta serie está constituida por pizarras y areniscas a muro y cuarcitas blancas a techo, mostrando un ambiente sedimentario poco profundo, pero donde se localizan hasta cuatro diferentes variedades de facies (Marcos y Pérez-Estaun, 1981).

Pizarras de Luarca, de edad Ordovícica Inferior-Superior. Formación constituida por pizarras negras, masivas y con un alto contenido en pirita que le dan un aspecto brillante (lustroso). En la parte oriental del Dominio de Navia se incluye en esta formación un potente paquete de 50 metros aproximadamente de cuarcitas. Las facies de las pizarras de Luarca contienen materia orgánica, sulfuro de hierro y ausencia de carbonatos. De estas características se puede intuir un medio con una gran columna de agua estancada, desoxigenada y en condiciones reductoras (medio euxínico) (Marcos, 1973; Martínez Catalán, 1985).

Formación Agüeira, perteneciente al Ordovícico Superior, está constituida por una alternancia de areniscas, silitas y pizarras negras, con algunos niveles cuarcíticos (Pérez-Estaun y Marcos, 1981). Las facies de esta formación concretan varias secuencias turbidíticas (Mutti y Ricci Lucchi, 1975).

Estructuralmente, la ZAOL contiene tres tipos principales de estructuras superponiéndose de tal manera que primero, aparecen pliegues recumbentes vergentes al este. A continuación, hay una serie de cabalgamientos y finalmente, se originaron grandes pliegues abiertos de plano axial subvertical. Dicho conjunto, junto a fallas normales, configuran la estructura de la zona (Marcos, 1973).

Estas tres estructuras se superponen en tres eventos diferentes:

La primera fase de deformación (D1) originó en la ZAOL pliegues recumbentes con vergencia hacia las zonas externas del orógeno (hacia el este). Estos pliegues están asociados a un clivaje primario (S1). Decrece el ángulo entre flancos de pliegues y aumenta el aplastamiento en pliegues paralelos de este a oeste, por tanto, el gradiente de deformación aumenta en dicha dirección.

La segunda fase de deformación (D2) es la causante de la secuencia de cabalgamientos de trazado N-S, que dieron lugar al desarrollo de zonas de cizalla subhorizontales, rocas de falla y demás estructuras asociadas a pliegues en vaina, clivajes de crenulación o esquistosidades (S2) y rocas miloníticas o filoníticas.

La tercera fase de deformación (D3) genera grandes pliegues abiertos con plano axial subvertical, con pliegues menores y desarrollo local de un clivaje de crenulación (S3). Esta fase destaca en el Sinclinal del Sil y representa el límite de la ZAOL con la Zona Centroibérica. Localmente, los pliegues cabecean hacia el norte debido a deformación en fases posteriores (Marcos, 1973).

Otras estructuras importantes son las fallas normales. Un ejemplo de ello es la falla de Vivero, donde en varios tramos se desarrollan kink-bands subhorizontales y crenulaciones.

Tras estas deformaciones Variscas, se han podido detectar reactivaciones de las estructuras generadas anteriormente, siendo la deformación Alpina la más significativa, donde hubo una compresión norte-sur y una posterior extensión. Todo este cúmulo de deformaciones ha dado lugar a la morfología estructural actual.

Con la excepción de la parte más occidental, la actividad magmática en la ZAOL es muy escasa, solo evidenciada por pequeños stocks y prácticamente restringida al cinturón metamórfico de Tapia-Boal-Los Ancares (Suarez, 1970). En el área de estudio no hay afloramientos de rocas ígneas destacables. Por otro lado, el área estudiada fue afectada por un metamorfismo regional en facies de esquistos verdes dentro de la zona de la clorita.

ANTECEDENTES

El trabajo previo más completo de esta mineralización es de Aragón Díaz (2014), y está centrado en la modelización y cubicación de reservas de oro del cuerpo mineralizado. Los datos usados en dicho trabajo fueron recopilados a lo largo de un proyecto de exploración minera (con varias campañas de sondeos) que llevó a cabo la empresa Sondes y Estudios Mineros S.L. En este mismo trabajo se recopila toda la información previa de esta mineralización, la cual está recogida en informes geológicos de Proyectos de Investigación y Planes de Labores desarrollados por diversas empresas en la misma zona (Aragón Díaz, 2014). Aragón Díaz (2014) clasifica preliminarmente el yacimiento como venas de cuarzo en zonas de cizalla encajadas en cuarcitas y areniscas de la Serie de los Cabos. Las venas tienen una dirección N 35-40° y son subverticales.

Los trabajos más recientes de Cepedal et al. (2018) y Fuertes-Fuente et al. (2019) se centran en la paragénesis metálica y aspectos metalogenéticos. Estos autores definen este yacimiento como un sistema de venas de cuarzo que corta metasedimentos ordovícicos, con algunos niveles especialmente enriquecidos en hierro. Estas venas de cuarzo presentan diferentes grados de deformación.

Así, venas de cuarzo altamente deformadas están cortadas por otras menos deformadas, o no deformadas, con diferentes orientaciones. De acuerdo a Cepedal et

al. (2018) la paragénesis metálica se caracteriza por arsenopirita y pirita. En menor proporción hay marcasita, galena, calcopirita, esfalerita pirrotita y oro. El oro se encuentra, principalmente, sellando microfracturas en la arsenopirita junto con pirita, galena y esfalerita (Cepedal et al. 2018).

OBJETIVOS

El objetivo principal, y en el que se centra este Trabajo Fin de Máster, es obtener datos sobre la génesis del yacimiento aurífero de Portas a partir del estudio de las venas de cuarzo de este yacimiento, aplicando algunas de las técnicas de caracterización de yacimientos. Este objetivo principal se puede desglosar en una serie de objetivos específicos que se enumeran a continuación:

- Descripción macroscópica de muestras procedentes de tres sondeos del yacimiento, poniendo hincapié en la morfología de estas venas y su relación con la roca encajante.
- Caracterización petrológica y mineralógica de las venas, y obtención de la composición química de sus minerales.
- Utilizar la composición química de los minerales formadores de las venas para aplicar dos geotermómetros/geobarómetros: el geotermómetro de la clorita y el de "Ti-en-cuarzo".
- Combinar los datos para obtener rangos de presión y temperatura de formación de estas venas. Así como evaluar la validez de estos dos geotermómetros/geobarómetros, y de su combinación, en este tipo de yacimientos.

Los pasos que se han seguido en esta memoria son presentar las diferentes técnicas de caracterización de yacimientos que se han empleado, haciendo una descripción de los equipos y metodologías. Posteriormente, presentación de los datos obtenidos e interpretación de los mismos.

MATERIALES

Se estudiaron muestras de tres testigos de sondeos (P3, P9 y P15) proporcionados por la empresa Sondeos y Perforaciones Industriales del Bierzo, S.A. Estos tres sondeos cortan la estructura mineralizada y presentan una elevada densidad de venas de cuarzo. Con estas muestras se preparó una colección de 40 láminas delgadas pulidas sin cubreobjetos, para la posterior realización tanto del estudio al microscopio óptico como de microanálisis mediante microsonda electrónica.

Tras la observación de todas las láminas delgadas se eligieron las más representativas de los tipos de venas de cuarzo encontradas. A partir de los tacos

sobrantes de la realización de dichas láminas delgadas se elaboraron láminas pulidas de mayor grosor (500 micras). Estas se usaron para el microanálisis de elementos traza en cuarzo mediante espectrómetro de masas con fuente de plasma acoplado por inducción y ablación láser (LA-ICP-MS).



Figura 5. Algunas de las muestras extraídas de los tres sondeos estudiados.

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Las muestras han sido estudiadas mediante las siguientes técnicas: microscopía óptica de polarización con luz transmitida y luz reflejada, microsonda electrónica, y espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción y ablación laser. Las técnicas que se han empleado para este trabajo se han ejecutado en la sala de microscopía de reflexión del departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, y en el Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica (Sglker) de la Universidad del País Vasco.

MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN

Para el estudio petrográfico y mineralógico de las venas de cuarzo y de sus respectivas rocas encajantes se utilizó un microscopio Leica modelo DM2500P (Fig. 6), con sistemas de iluminación para luz reflejada y transmitida, además de objetivos

con aumentos x4, x20, x20, y x50. A dicho microscopio se adaptó una cámara digital (AmScope MU1000) con para la obtención de todas las microfotografías necesarias para una caracterización petrográfica y mineralógica correcta.



Figura 6. Microscopio que se utilizó para el estudio mineralógico y petrográfico.

MICROSONDA ELECTRÓNICA

La microsonda electrónica fue diseñada para desarrollar con mayor precisión y exactitud, análisis cuantitativos y cualitativos que se pueden utilizar en varios ámbitos, aunque en este trabajo se utiliza para la geoquímica mineral y geotermometría. La microsonda electrónica se enfoca en el análisis de la radiación de rayos X que emite la muestra al excitar su superficie con un cañón de electrones. La detección la realiza un espectrómetro WDS, que se basa en la dispersión de las longitudes de onda y están equipados de cristales de diferente espaciado d , dependiendo de los elementos que se desean analizar. Para los análisis cuantitativos se emplean patrones de composiciones conocidas para comparar las intensidades de las líneas de emisión de rayos X de cada elemento con las de cada elemento que se desea estudiar en la muestra. La lámina delgada debe ser pulida y recubierta de un conductor, en este caso, se metalizaron con carbono mediante un equipo evaporador BIO-RAD.

El modelo que se empleó para realizar dicha prueba fue CAMECA SX-100 (Fig. 7), dotado con cinco espectrómetros WDS, un espectrómetro de energía dispersiva (EDS), y detector de electrones retrodispersados (BSE).



Figura 7. Equipo de Microsonda Electrónica de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

MICROANÁLISIS IN SITU DE LA COMPOSICIÓN DE ELEMENTOS TRAZA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN Y ABLACIÓN CON LÁSER (LA-ICP-MS)

El microanálisis in situ mediante espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción y ablación con láser (LA-ICP-MS) permite obtener la composición cualitativa y, en la mayoría de los casos cuantitativa, a nivel de traza de los minerales. En el presente trabajo esta técnica se ha utilizado para cuantificar los contenidos en trazas, principalmente titanio, en el cuarzo de las venas estudiadas.

Los análisis se han realizado con un espectrómetro de masas cuadrupolar con fuente de plasma (Q-ICP-MS) marca Thermo (Fig. 8), modelo iCAP Qc. Para mejorar la sensibilidad del equipo se ha utilizado una segunda bomba de vacío en la interfase del sistema. El equipo empleado para la introducción de la muestra es un sistema de ablación láser de Nd:Yag y 213 nm de longitud de onda, marca New Wave, modelo UP213. Se han realizado muestreos lineales con un diámetro nominal de 100 μm , una velocidad de desplazamiento de 2 $\mu\text{m/s}$, una fluencia de 8.5 J/cm^2 y una frecuencia de 10 Hz.

Las medidas realizadas han sido tratadas con el software lolite 3.32 (Paton et al. 2011; Paul et al. 2012) para la obtención de las concentraciones de trazas en el cuarzo de las venas, se ha utilizado como estándar interno ^{29}Si , empleando como concentraciones reales de Si en cuarzo el valor de 46.7 wt %.



Figura 8. Equipo de LA-ICP-MS del Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

RESULTADOS

DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA

En esta sección se van a describir las venas de cuarzo relacionadas con el yacimiento aurífero de Portas. En su descripción se ha utilizado la terminología de Bons (2000). De acuerdo con este autor, los términos para la descripción de las venas se pueden agrupar en tres categorías, las dos primeras en relación a la estructura de las venas, y son:

- morfología macroscópica (por ejemplo, vena sigmoidal)
- morfología microscópica (por ejemplo, textura fibrosa)
- morfología del crecimiento, esta se relaciona con la simetría de las texturas de los cristales dentro de la vena (por ejemplo, antitaxial). Esta categoría no ha sido utilizada en el presente estudio.

Los términos relacionados con la morfología macroscópica, es decir, la forma de las venas, son los menos desarrollados según Bons (2000). A grandes rasgos, este autor divide las venas en dos categorías:

- Venas que están directamente asociadas con áreas de presión en materiales resistentes. Se originan en las zonas de menor presión (Fig. 9), sus bordes generalmente son afilados y su estructura interna es fibrosa (descripción microscópica). Hay que asumir que la recristalización puede destruir esta estructura interna fibrosa. Si esto sucediera, los límites de la vena serían difusos y la estructura pasan a denominarse sombras de presión (Bons, 2000). Dichas venas también se

pueden formar junto a cristales de pirita u óxidos de hierro, o en fósiles, como crinoides o belemnites (Bons et al., 2012).

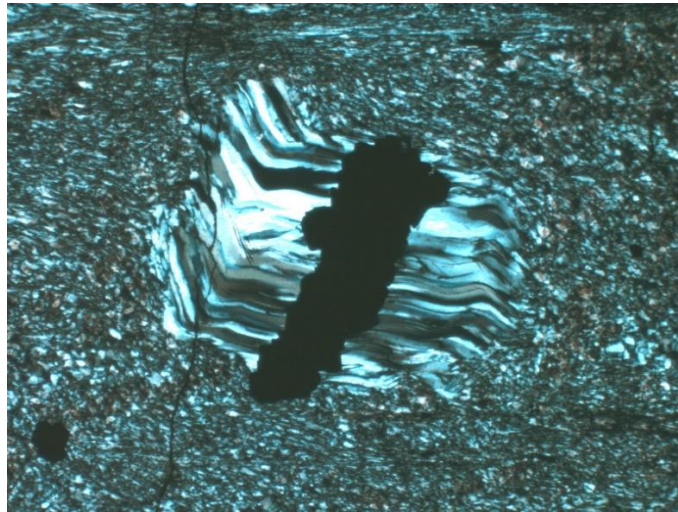


Figura 9. Ejemplo de franja de presión de cuarzo fibroso alrededor de un opacoal microscopio (Bons, 2000).

- Venas con formas que están definidas principalmente por fracturas u otros factores.

La mayoría de las venas tienen forma lenticular o son cuerpos tabulares. Bons (2000) clasifica las venas en tres categorías: venas de tensión, venas de cizalla y venas de brecha. Las venas tensionales (Fig. 10) se encuentran a menudo agrupadas en *échelon* teniendo a menudo, una forma sigmoidal (S o Z) (Durney y Ramsay, 1973). La interpretación clásica de tales venas es una falla de salto en dirección.



*Figura 10. Conjunto de venas sigmoidales en *échelon* que se han amalgamado en una única vena con cizalla dextral. Fuente: Bons, 2000.*

Mientras que las venas de tensión tienden a tener su dirección de desplazamiento inicial perpendicular a la dirección que se genera la fractura, las venas relacionadas con cizallas muestran evidencia de un desplazamiento dominante paralelo a la dirección de desplazamiento inicial. Por tanto, las venas tienden a formarse a lo largo de los planos de fallas o cabalgamientos (Fig. 11), y en particular en estructuras como pliegues y en la generación de foliaciones, además de las venas creadas por boudinage.



Figura 11. Milonita generada en un plano de falla sobre cuarcitas. Fuente: Bons, 2000.

Por último, están las redes de venas que forman una matriz junto fragmentos de roca en una brecha. Estas brechas ocurren típicamente en depósitos hidrotermales. Su formación se debe a diferentes situaciones (cambios de presión y/o temperatura, reacciones en roca encajante, mezcla de fluidos hidrotermales etc.) y el depósito de las mismas no tienen una orientación preferente significativa.



Figura 12. Brecha hidrotermal (hematizada y silicificada) en una matriz de cuarzo. Fuente: Bons, 2000.

Tras observar las muestras de mano, se ha podido describir macroscópicamente las venas de cuarzo del yacimiento. Se pueden apreciar las venas de cuarzo con bordes afilados, aunque no se aprecia en todas ellas una textura primaria fibrosa, característica en zonas de fractura tensionales (Fig. 13A). Esto puede ser debido a posibles deformaciones posteriores en el yacimiento. Hay tramos en los sondeos P9 y P15 donde aparecen gran cantidad de venas, de menor tamaño, sin orientación que pueden parecer que son texturas brechificadas (Fig. 13B). En cambio, lo que se aprecia son venas que se han generado en zonas tensionales y de cizalla frágil, lo que ha provocado diversas venas sin un patrón direccional, habiendo evidencias de una continuación de la deformación tras el relleno de estas. También se han descrito venas de cuarzo que se han rellenado de manera incompleta, habiendo huecos sin rellenar e interpretando que el crecimiento de la fractura fue superior al relleno mineral.

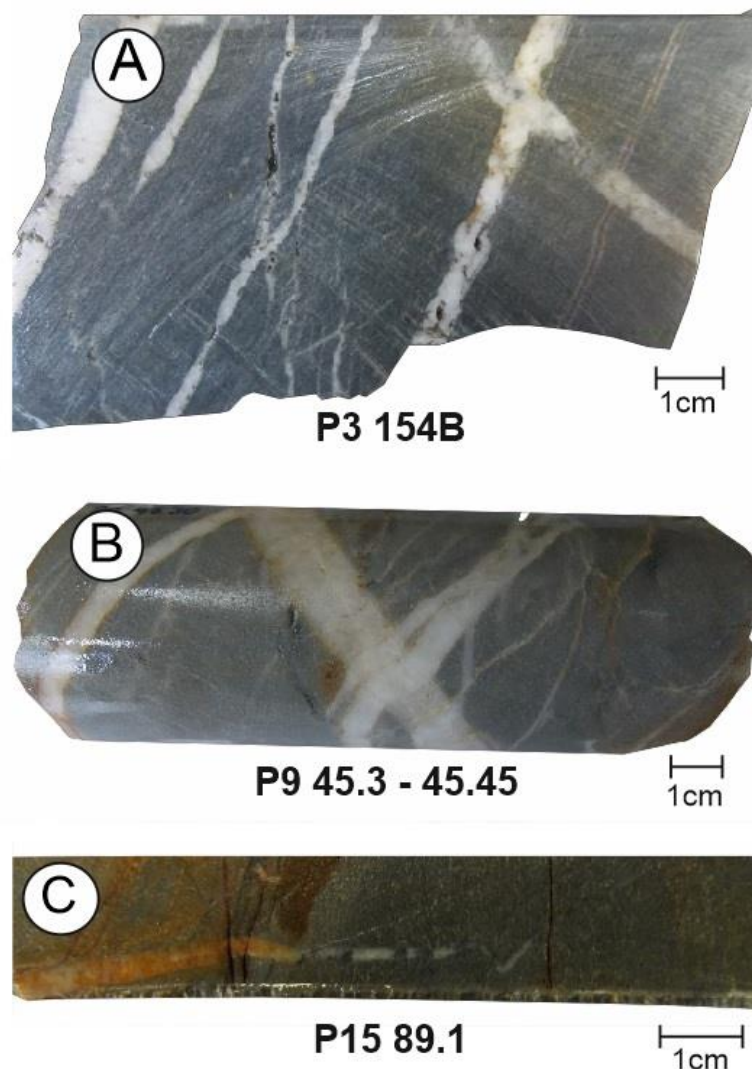


Figura 13. Testigos de los tres sondeos analizados del proyecto PORTAS, siendo los ejemplos que se han empleado para la descripción macroscópica.

DESCRIPCIÓN MICROSCÓPICA

Para la descripción microscópica de las venas de cuarzo del yacimiento aurífero de Portas se ha empleado, como se comentó previamente, la terminología de Bons (2000). Este autor indica que la morfología microscópica se relaciona con la textura y disposición de los cristales dentro de una vena, distinguiendo cuatro categorías principales que se describen a continuación:

- Textura “*blocky*”

Una textura “*blocky*” se denomina a la textura en la que los granos son aproximadamente equidimensionales y no tienen una orientación concreta. Las texturas “*blocky*” pueden ser primarias si, durante el crecimiento de la vena, continúa la nucleación de nuevos granos. Aunque esta textura suele ser primaria, existen casos donde puede ser secundaria debido a la recristalización de una textura primaria.

- Textura de “*elongated blocky*”

Esta textura, definida por Fisher y Brantley (1992), son cristales moderadamente alargados, y los ejes largos de los cristales están alineados (Fig. 14). La textura “*elongated blocky*” se forma cuando no se produce la nucleación de nuevos granos durante el crecimiento de la vena, y todo el crecimiento es crecimiento cristalográfico continuo de los granos existentes. Dicho crecimiento se produce sobre los extremos de los cristales existentes.



Figura 14. Ejemplo de textura “elongated blocky” en una vena de cuarzo. Todos los cristales tienen la misma dirección, partiendo desde la roca encajante (arenisca), hacia el centro de la vena (parte superior de la foto). Fuente: Bons, 2000.

- Textura “*fibrous*”

En una textura fibrosa (“*fibrous*”), los granos con morfología prismática pueden lograr una relación longitud/anchura mucho mayor que en la textura “*elongated blocky*”. La característica distintiva es que las venas con textura “*fibrous*” casi no muestran ningún síntoma de crecimiento en anchura, pero todos los granos tienen aproximadamente la misma forma en cuanto a longitud, prologándose desde el borde hasta el centro de la vena. Al igual que con la textura “*elongated blocky*”, una textura “*fibrous*”, solo pueden desarrollarse si no se produce una nueva nucleación después de que comience el crecimiento.

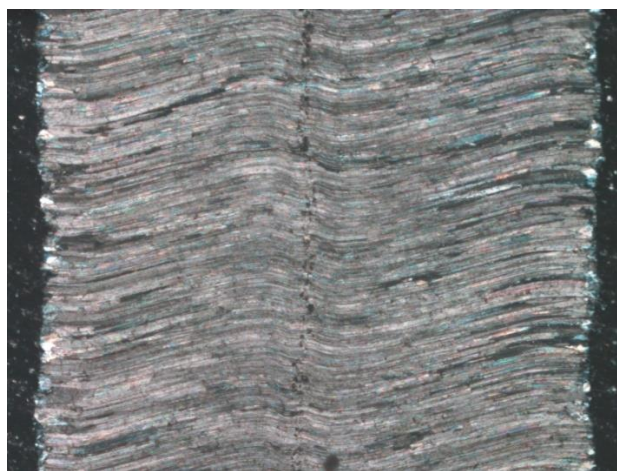


Figura 15. Ejemplo de una vena de calcita “*fibrous*” (fibrosa). El crecimiento de la vena se produjo desde el centro de la vena hacia afuera. El centro de la vena está compuesto de pequeños granos de la roca encajante (esquistos). Fuente: Bons, 2000.

- Venas tipo “*stretched*”

En las texturas anteriores, los minerales que rellenan la vena crecen en la superficie de los granos existentes. La distinción principal entre las texturas anteriores y las tipo “*stretched*” es que en estas se produce un crecimiento adicional dentro de los granos, y el espacio suficiente para el nuevo crecimiento, lo proporcionan microfracturas dentro de los cristales debido al estiramiento de los mismos. Este modo de crecimiento se puede detectar por la presencia de planos de inclusiones fluidas o en imágenes de catodoluminiscencia. En las texturas tipo “*stretched*” los cristales a menudo tienen bordes irregulares y, a veces, se distinguen pequeños cristales bordeando al cristal “*stretched*”, que son los cristales originales, previos a este proceso.

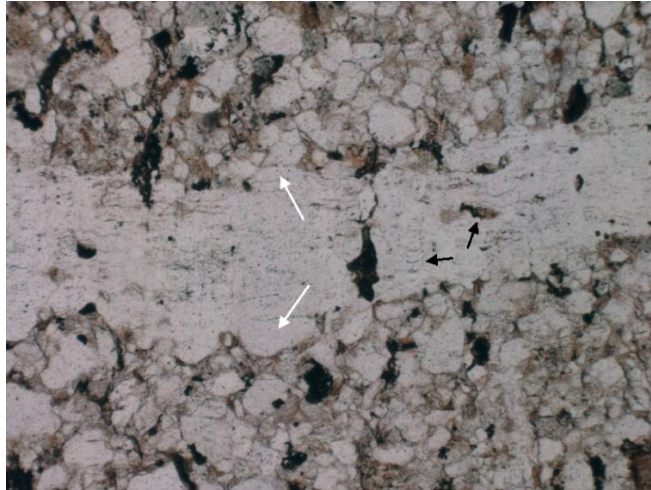


Figura 16. Ejemplo de una vena compuesta por cristales de cuarzo tipo “stretched” que corta una arenisca. Las flechas blancas indican las dos mitades de un mismo cristal, . Las flechas negras indican impurezas y planos de inclusiones que se sitúan paralelos a la pared de la vena de cuarzo, indicando que esta vena se formó por un sellado repetido de microfracturas. Fuente: Bons, 2000.

No todas las venas muestran una sola textura, y presentan una textura combinada, por ejemplo, es habitual venas que sean parcialmente de tipo “fibrous” y parcialmente tipo “elongated blocky”. Por otro lado, las venas también pueden contener espacios vacíos o cavidades. Tales cavidades pueden ser el resultado de un relleno incompleto de la vena. Un ejemplo de cavidad en una vena se puede dar cuando una secuencia continua de cristales recubre la roca de la pared y las caras euhédricas de los minerales de la vena tienden a orientarse hacia el hueco. Otra forma se puede generar cuando los cristales individuales abarcan todo el ancho de la vena, pero dejan un espacio abierto entre ellos (Henderson et al., 1990). Estas cavidades pueden rellenarse posteriormente por un crecimiento lateral de los primeros cristales. Si la vena está completamente rellena, la existencia original de dichos huecos a veces solo es visible con catodoluminiscencia.

Teniendo en cuenta estas definiciones, se han tomado fotografías de venas representativas en diferentes muestras de los tres sondeos analizados, para caracterizar las tipologías de venas de cuarzo que presenta el yacimiento aurífero de Portas y se describen a continuación.

Muestra P3 139 B

Las venas de esta muestra son oblicuas a la foliación principal de la roca encajante (meta-arenita). El cuarzo es el mineral principal de la vena, teniendo minerales accesorios como clorita, carbonatos y arsenopirita. La clorita y la arsenopirita se localizan dispersas en toda la vena, en cambio, los carbonatos aparecen en los bordes de la vena. La textura de la vena es de tipo “blocky”, pudiendo apreciar una mayor deformación intracristalina de los cristales de cuarzo en la zona A que en la zona B

(Fig. 17). Esto último ocurre en la gran mayoría de las venas de esta muestra. Por último, hay presencia de arsenopirita en la roca encajante alrededor de esta vena de cuarzo.

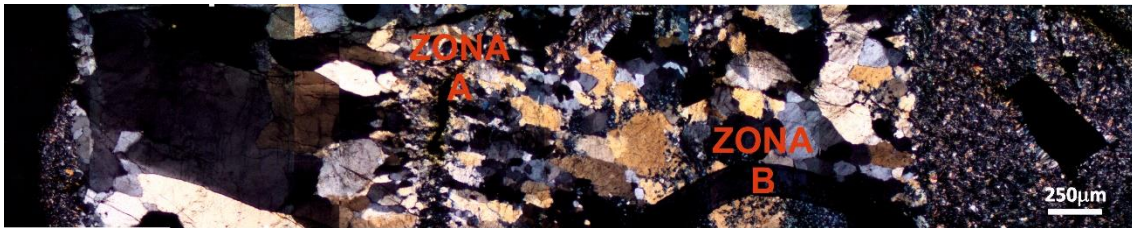


Figura 17. Vena perteneciente a la muestra P3 139B. En ella se distinguen dos zonas: La zona A con cristales de cuarzo con textura elongated blocky, además de cierta deformación intracristalina, y la Zona B, con cristales de mayor tamaño, de textura blocky, y no se aprecia ninguna deformación intracristalina en esta zona.

Muestra P3 149 A

Las venas principales de esta muestra son paralelas a la foliación de la roca encajante (meta-arenita). A su vez, se hallan unas venas oblicuas a la foliación principal que, cuando cruzan con las venas paralelas a la foliación, han generado cierta deformación, y se aprecia un ligero desplazamiento (Fig. 18). En estas venas paralelas a la foliación principal (Fig. 19), como minerales accesorios hay clorita y carbonatos, y en menor proporción se han detectado minerales como rutilo, zircón y turmalina marcando el contacto entre la vena y la roca encajante. Los minerales mencionados anteriormente se han encontrado dispersos en todas las venas, sin seguir ningún patrón en concreto. La textura de las venas paralelas a la foliación es "blocky", al igual que las venas de cuarzo que aparecen oblicuas a la foliación. En cambio, se ha podido apreciar que las venas oblicuas sufrieron una fuerte deformación intracristalina en sus cristales de cuarzo. En cambio, las venas paralelas a la foliación prácticamente no tienen indicios de deformación, pero se observa que los cristales de cuarzo tienen una orientación oblicua a la dirección de la foliación y de la vena. En cambio, en los bordes afilados de la vena se ha podido apreciar una fuerte deformación intracristalina en la vena (Fig. 19).

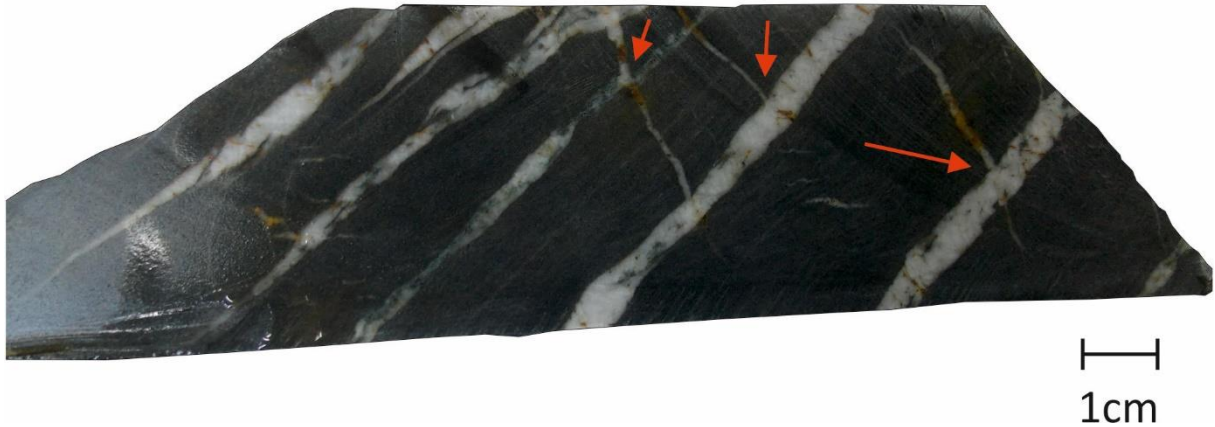


Figura 18. Muestra P3 149.8 extraída por sondeo. La muestra refleja como venas oblicuas a la foliación principal cruzan a las venas paralelas de la misma, y se genera una cierta deformación y posterior desplazamiento en las venas oblicuas (flechas rojas).

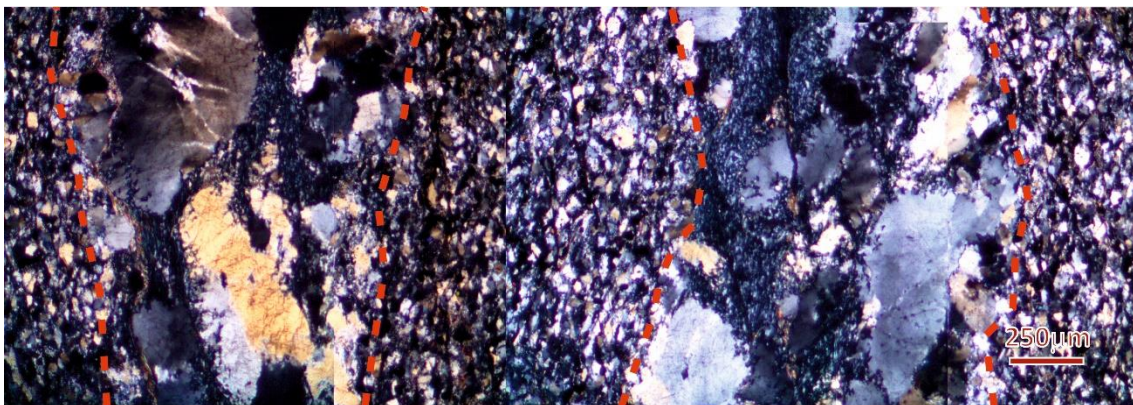


Figura 19. Ejemplo de la muestra 149.8A. Dos venas de cuarzo paralelas a la foliación principal de la roca encajante, meta-arenita. Las líneas discontinuas de color rojo marcan la diferencia entre las venas y la roca encajante.

Muestra P3 154 A

Esta vena es oblicua a la foliación de la roca encajante, metapelita (Fig. 20). La vena de cuarzo analizada contiene varios minerales accesorios como clorita, carbonato, pirita, arsenopirita y galena. En esta muestra (Fig. 21) se aprecia como los bordes de las venas están más exentos de inclusiones minerales o minerales accesorios, aun así, destaca en estos bordes y en menor medida en el centro de la vena, la presencia de clorita sobre los otros minerales accesorios. La textura de estas venas es de tipo “blocky”, estando bien definida, ya que se aprecian los cristales de cuarzo equidimensionales y sin ninguna orientación preferente. Los cristales de cuarzo que se aprecian en la Figura 21 apenas tienen deformación, pero si es cierto que en ciertas zonas se detecta un grado bajo de deformación intracristalina. También cabe mencionar que en los bordes de la vena los cristales de cuarzo son de menor tamaño, reflejando que hubo una mayor nucleación de los granos de cuarzo. En la

roca encajante se puede apreciar un bandeado originado por la acumulación de materia orgánica metamorfozada y venillas de mica blanca.



Figura 20. Muestra de mano de donde se obtuvieron las muestras P3 154A (derecha) y P3 154B (izquierda).

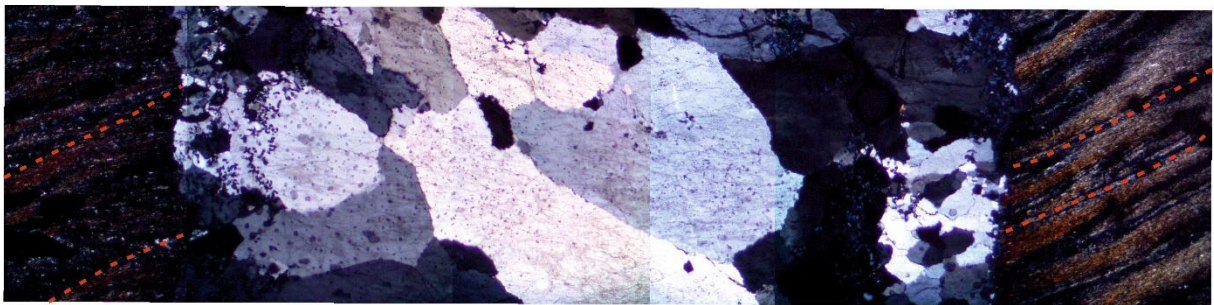


Figura 21. Ejemplo de una vena de cuarzo oblicua a la foliación principal de la roca encajante de la muestra P3 154 A. Mediante las líneas discontinuas rojas se marca dicha foliación.

Muestra P3 154 B

En esta muestra hay una familia de venas de cuarzo que tienen la misma dirección y son paralelas a la foliación principal de la roca encajante (meta-arenita), pero se observa una vena de considerable tamaño que corta a dicha familia de venas (Fig. 23). Esta vena que se ve oblicua a la foliación de la roca encajante destaca por el alto grado de deformación intracristalina de los granos de cuarzo, aun así, se distingue con claridad una textura “*blocky*” de la vena. Además, se puede ver como la dirección de los granos de cuarzo no es paralela a la dirección de la vena, sino oblicua. Las venas de cuarzo paralelas a la foliación de la roca encajante poseen una textura tipo “*blocky*” y tienen cavidades en su interior, constatando un relleno incompleto como se observa en la Figura 23. Además de cristales de cuarzo, las venas paralelas a la foliación principal contienen los mismos minerales accesorios que en la muestra P3 154 A (clorita y carbonato). La roca encajante en el entorno de esta vena (Fig. 22) se caracteriza por una mayor abundancia de filosilicatos, junto con sulfuros como piritita, arsenopiritita y galena.

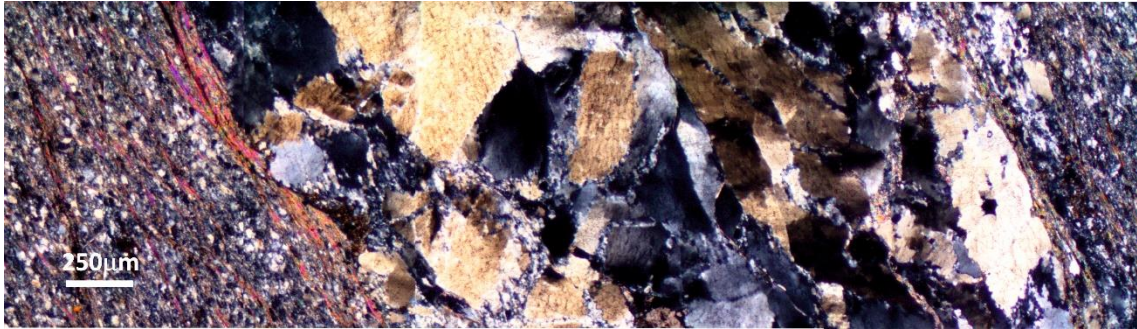


Figura 22. Ejemplo de una vena de cuarzo oblicua a la foliación principal de la roca encajante de la muestra P3 154 B.



Figura 23. Muestra macroscópica P3 154 B en la que se aprecia a una familia de venas paralelas a la foliación principal de la roca encajante (meta-arenita), además de una vena oblicua a la foliación principal que se deforma ligeramente cuando cruza a otras venas. Las flechas rojas indican cavidades, certificando un relleno incompleto de algunas venas paralelas a la foliación principal.

Muestra P15 89.2

Principalmente, en esta muestra (Fig. 24) se observa una vena oblicua a la foliación principal de la roca encajante (meta-arenita) que cruza toda la lámina delgada. Dicha vena tiene una estructura “*elongated blocky*” (Fig. 25A) no tiene una dirección uniforme y es cortada por venillas de mica blanca paralelas a la foliación principal (Fig. 25B). En estos casos, la vena de cuarzo no modifica su mineralogía, pero si varía ligeramente su potencia en varios tramos. Como minerales accesorios, se observan clorita y carbonato, además de cristales de arsenopirita con pequeñas inclusiones de galena.

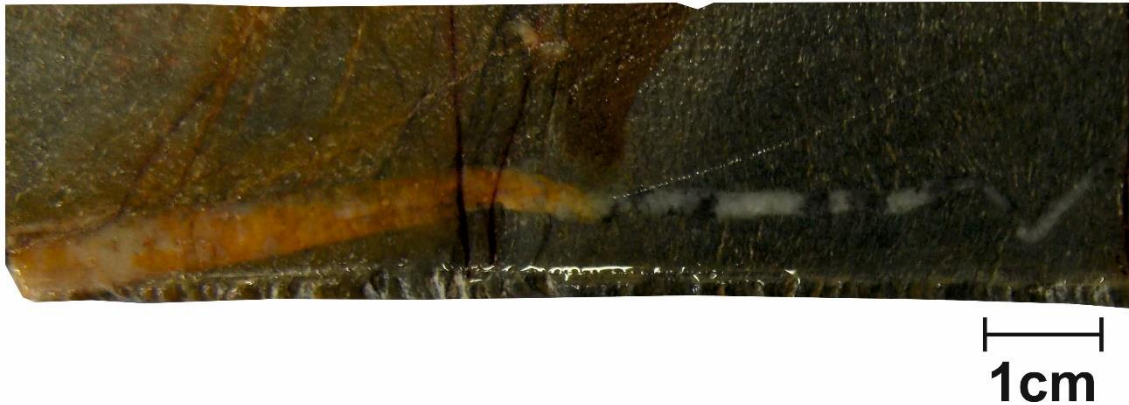


Figura 24. Muestra macroscópica P15 89.2. En ella se aprecia una vena de cuarzo oblicua a la foliación principal que varía de espesor y que es cortada por pequeñas venas de mica blanca que no afectan ni a la textura ni a la mineralogía de la vena de cuarzo.

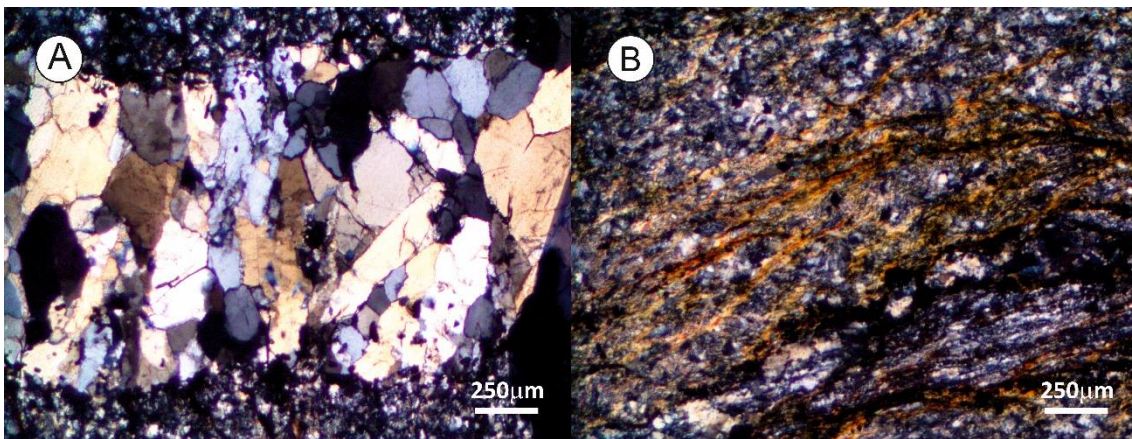


Figura 25. A) Ejemplo de una vena de cuarzo oblicua a la foliación principal de la roca encajante de la muestra P15 89.2. B) Pequeñas venas de mica blanca paralelas a la foliación principal de la roca encajante (meta-arenita).

GEOQUIMICA MINERAL

En esta sección del trabajo se presentan los datos de composición química de los principales minerales formadores de las venas de cuarzo asociadas a la mineralización aurífera de Portas.

Resultados de microsonda electrónica

En este apartado se tratan los datos de composición química obtenidos en las sesiones de análisis con la microsonda electrónica. Se llevaron a cabo varias sesiones analíticas para estudiar los minerales accesorios que se detectaron en la descripción

microscópica, es decir, silicatos (clorita y mica blanca), carbonatos y fosfatos (apatito). En este apartado se dedica especial atención a la clorita y al cuarzo, ya que la composición de ambos minerales se va a usar como geotermómetros/geobarómetros. Al ser un tratamiento estadístico, se realizaron más análisis de clorita para obtener una correcta clasificación, dentro del grupo mineral de esta, para apreciar si hay uno o varios miembros de este grupo. Además, hacía falta un volumen de datos composicionales que estadísticamente fuera representativo para su uso en cálculos de diferentes geotermómetros de la clorita. Los datos obtenidos se han agrupado de acuerdo con la principal diferencia que microscópicamente se observó en las venas de cuarzo: venas en las que el cuarzo presenta deformación intracristalina (venas deformadas) y venas en las que el cuarzo apenas presenta deformación intracristalina (venas no deformadas). En los siguientes apartados se detallan los resultados obtenidos para cada grupo mineral.

Apatito

Se realizaron 11 análisis en apatitos que se hallaban dentro de las venas de cuarzo, obteniendo dichos análisis de las diferentes venas de la muestra P3 149.8 A. Elementos como Neodimio (Nd), Samario (Sm) e Ytrio (Y) aparecen en todos los análisis sobrepasando los límites de detección (Tabla 1). Se determina que únicamente hay una especie de apatito, siendo fluorapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (Tabla 2). Destaca la presencia de tierras raras en los análisis geoquímicos de este mineral.

Límite de detección (ppm)	P	Si	Fe	Mn	Sm	Ca	Na	Nd	Sr	Y	F	Cl
	728	348	641	651	276	544	655	328	516	372	5355	307

Tabla 1. Límites de detección en partes por millón (ppm) de los apatitos analizados mediante microsonda electrónica.

% en peso	P3 149.8 A A3 108	P3 149.8 A A3 110	P3 149.8 A A3 112	P3 149.8 A A3 114
P ₂ O ₅	40,579	40,608	40,374	40,402
SiO ₂	-	-	-	0,024
FeO	0,162	0,048	-	0,048
MnO	0,002	-	-	0,008
CaO	55,473	55,269	55,542	55,926
Na ₂ O	0,069	0,014	0,071	0,014
Nd ₂ O ₃	0,232	0,088	0,154	0,111
SrO	1,256	1,674	1,467	1,200
Y ₂ O ₃	0,033	0,027	0,019	0,045
SmO	0,257	0,152	0,196	0,130
F	1,785	2,538	2,572	2,328
Cl	0,009	0,021	0,015	0,013
TOTAL	99,104	99,365	99,323	99,266
Cationes en base a 25 O,OH,Cl,F				
P	5,858	5,872	5,847	5,839
Si	-	-	-	0,004
Fe	0,023	0,007	-	0,007
Mn	-	-	-	0,001
Sm	0,032	0,019	0,025	0,016
Ca	10,134	10,114	10,180	10,230
Na	0,023	0,005	0,023	0,005
Nd	0,050	0,019	0,034	0,024
Sr	0,124	0,166	0,146	0,119
Y	0,003	0,002	0,002	0,004
F	0,963	1,371	1,391	1,257
Cl	0,003	0,006	0,004	0,004
TOTAL	18,248	18,203	18,257	18,249

Tabla 1. Selección de análisis geoquímicos realizados por microsonda electrónica para la caracterización mineralógica de los fosfatos. Las fórmulas estructurales se calcularon en base a 25 oxígenos. El resultado “-“ es que no ha sido detectado el elemento en el análisis.

Carbonato

Se han analizado 54 puntos de análisis en carbonatos, teniendo que descartar 8 debido a que los resultados que se obtuvieron en dichos análisis reflejaban que no se estaba analizando carbonatos, sino otro tipo mineral como, por ejemplo, cuarzo.

De los análisis óptimos se ha podido determinar la fórmula mineral de los carbonatos, donde solo se ha detectado un tipo de carbonato, siderita (FeCO₃). Para complementar los resultados geoquímicos obtenidos por la microsonda electrónica (Tablas 3, 4, 5 y 6), se presenta un diagrama ternario Fe-Mg-Mn (Fig. 26) donde todos los puntos analizados se posicionan en el vértice del FeCO₃ (siderita), destacando la alta presencia de hierro en estas muestras. Aun así, se ha podido apreciar una ligera

tendencia hacia la serie Fe-Mn en el diagrama ternario presentado debido a que ciertos puntos contienen un ligero porcentaje de Mn superior a los demás puntos.

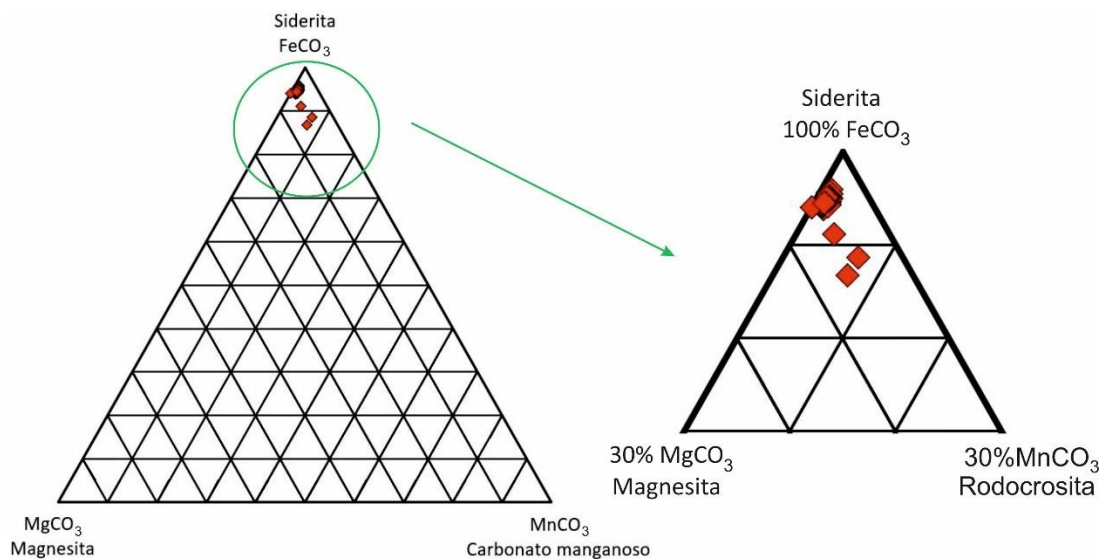


Figura 26. Diagrama ternario Fe-Mg-Mn de todas las muestras analizadas por microsonda electrónica, ampliando la zona de mayor interés (derecha), donde se acumulan todos los puntos en el área de la siderita (FeCO_3), y se aprecian unas pocas separadas de la nube de puntos que reflejan una ligera tendencia en la serie Fe-Mn.

Límite de detección (ppm)	Ca	Mg	Mn	Fe	Sr	Ba	C
	198	630	312	457	557	1419	417

Tabla 3. Límites de detección en partes por millón (ppm) de los carbonatos analizados mediante microsonda electrónica.

% en peso	P3 154B A1 1	P3 154B A1 5	P3 154B A3 17	P3 154B A4 26
CaO	1,920	0,934	1,287	1,020
MgO	0,756	0,645	0,943	0,753
P ₂ O ₅	0,049	0,195	0,176	0,164
MnO	2,959	2,186	2,256	2,110
FeO	56,625	58,434	57,317	57,854
SrO	-	0,022	0,048	0,070
BaO	0,035	0,007	-	0,006
CO ₂	38,894	38,719	38,678	38,503
Total	101,238	101,143	100,704	100,480

Tabla 4. Selección de análisis de carbonatos analizados mediante microsonda electrónica. El resultado “-“ significa no detección del elemento en el análisis.

Cationes en base a 3 O	P3 154B A1 1	P3 154B A1 5	P3 154B A3 17	P3 154B A4 26
Ca	0,039	0,019	0,026	0,021
Mg	0,021	0,018	0,027	0,021
Mn	0,047	0,035	0,036	0,034
Fe	0,892	0,927	0,910	0,923
Sr	-	-	0,001	0,001
Ba	-	-	-	-
C	1	1	1	1
O	3	3	3	3

Tabla 5. Fórmulas estructurales de los carbonatos que se calcularon en base a 3 oxígenos. El resultado “-“ significa no detección del elemento en el análisis.

% Molecular	P3 154B A1 1	P3 154B A1 5	P3 154B A3 17	P3 154B A4 26
CaCO ₃	3,878	1,898	2,618	2,085
MgCO ₃	2,124	1,826	2,670	2,140
MnCO ₃	4,723	3,513	3,629	3,408
FeCO ₃	89,249	92,733	91,030	92,284
SrCO ₃	-	0,024	0,053	0,077
BaCO ₃	0,026	0,005	-	0,004
TOTAL	100	100	100	100

Tabla 6. Porcentaje molecular de los carbonatos analizados mediante microsonda de la Tabla 4.

Mica blanca

Se realizaron 11 análisis en la microsonda electrónica de mica blanca en venas de diferentes muestras para su clasificación. Tras el tratamiento de dichos análisis (Tablas 7 y 8) se proyecta el diagrama de clasificación propuesto por Tischerndorf et al. (2004) (Fig. 27), basado en la ocupación de las posiciones octaédricas y que representa al parámetro, $mgli$ enfrentándose al parámetro $feal$. Ambos parámetros utilizan pares de elementos de comportamiento antitético, y son la diferencia de sus contenidos en la fórmula estructural:

$$mgli = Mg - Li$$

$$feal = (Fe_{TOTAL} + Mn + Ti) - VIAl$$

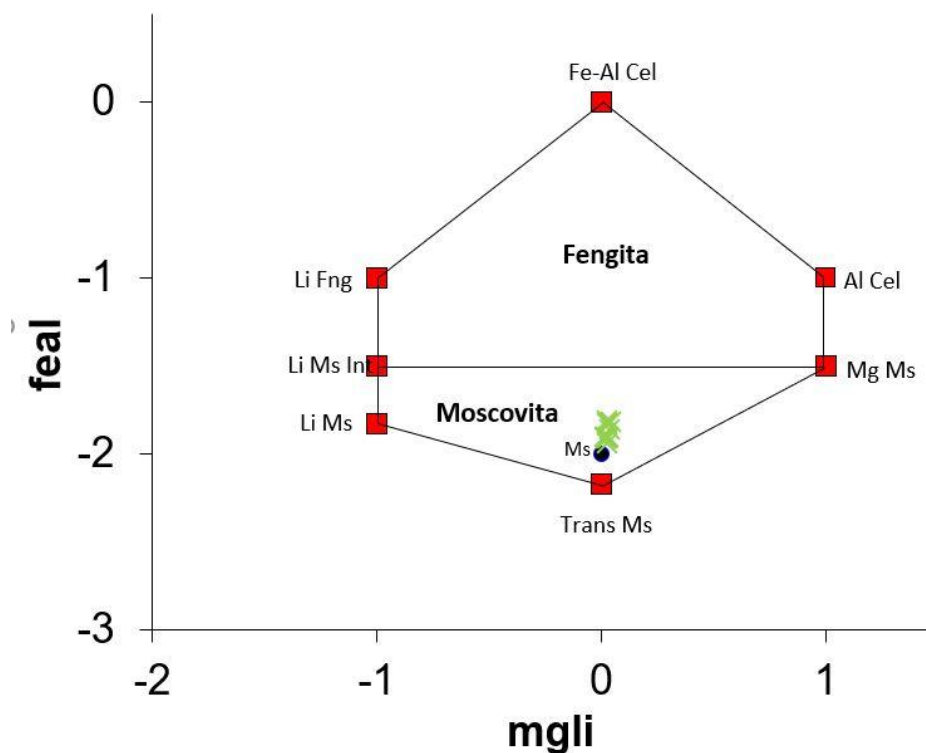


Figura 27. Diagrama de clasificación de micas potásicas propuesto por Tischendorf et al. (2004). Se puede apreciar con claridad una nube de puntos sobre el área de la moscovita.

Analizando los resultados proyectados en el diagrama, se confirma que las micas blancas del yacimiento son moscovitas (Fig. 27), ya que todas las muestras menos una se representan muy próximas al extremo composicional de la moscovita. Hay una muestra próxima a la fengita, pero este dato no es muy significativo, ya que esa muestra podría estar alterada.

Límite de detección (ppm)	Si	Al	Ti	Cr	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	F	Cl
	431	455	312	658	601	561	644	279	500	320	4578	297

Tabla 7. Límites de detección en partes por millón (ppm) de las micas analizadas mediante microsonda electrónica.

% en peso	P3 154B A3 46	P3 149.8 A A7 92	P3 149.8 A A7 93	P3 149.8 A A7 95	P3 149.8 A A8
SiO ₂	46,797	46,572	41,747	46,338	45,233
TiO ₂	0,498	0,093	0,046	0,083	0,092
Al ₂ O ₃	36,348	38,335	36,206	38,276	38,507
FeO	1,129	1,033	8,06	0,948	2,191
MnO	-	-	-	0,023	0,002
MgO	0,405	0,223	0,772	0,211	0,262
CaO	0,025	0,033	0,001	0,029	0,019
Na ₂ O	0,578	0,641	0,577	0,764	0,641
K ₂ O	9,761	9,786	8,199	9,760	9,42
F	0,222	0,060	-	-	0,099
Cl	0,009	-	0,006	0,001	0,003
Cr ₂ O ₃	0,028	0,019	-	-	0,015
NiO	0,023	-	-	0,000	-
H ₂ O*	4,445	4,583	4,39	4,595	4,52
Subtotal	100,266	101,377	100,01	101,026	101
O=F,Cl	0,096	0,025	-	-	0,04
Total	100,171	101,352	100	101,025	100,96
Cationes en base a 24 O					
Si	6,164	6,056	5,696	6,047	5,938
^{IV} Al	1,836	1,944	2,304	1,953	2,062
^{VI} Al	3,808	3,932	3,518	3,934	3,897
Ti	0,049	0,009	0,005	0,008	0,009
Cr	0,003	0,002	-	-	0,002
Fe	0,124	0,112	0,920	0,103	0,241
Mn	-	-	-	0,003	-
Mg	0,079	0,043	0,157	0,041	0,051
Ca	0,003	0,005	-	0,004	0,003
Na	0,148	0,162	0,153	0,193	0,163
K	1,640	1,623	1,427	1,624	1,577
OH*	3,905	3,975	3,999	4	3,958
F	0,093	0,025	-	-	0,041
Cl	0,002	-	0,001	-	0,001
Total	17,857	17,888	18,178	17,911	17,943
Y total	4,066	4,099	4,599	4,089	4,2
X total	1,791	1,789	1,579	1,822	1,743
Al total	5,643	5,876	5,822	5,887	5,959
Fe/Fe+Mg	0,610	0,722	0,854	0,716	0,824
mgli	0,04	0,02	0,03	0,02	0,03
feal	-1,82	-1,91	-1,93	-1,91	-1,82

Tabla 8. Selección de diferentes análisis de microsonda analizados en mica blanca. Se aprecia la fórmula mineral en base a 24 oxígenos y parámetros que se han utilizado para la clasificación de estos minerales. H₂O y OH han sido recalculados mediante Tindle and Webb (1990). El resultado “-“ indica que el elemento no ha sido detectado en el análisis

Clorita

Se llevaron a cabo 122 análisis en cristales de clorita de las diferentes venas de cuarzo. Mediante el estudio petrográfico de las venas de cuarzo, como ya se mencionó anteriormente, se definieron dos tipos diferentes de venas, deformadas y no deformadas, de manera que en este apartado se clasifican los datos obtenidos en dos grupos: cloritas en venas deformadas y cloritas en venas no deformadas (Tablas 9, 10 y 11), todas presentaban el mismo hábito.

La mayoría de la clorita analizada se clasifica como ripidolita de acuerdo con las clasificaciones de Hey (1954) y de Wiewióra y Weiss (1990) como se aprecia en las Figuras 28 y 29, pero también hay presencia de pseudoturingita, aunque en mucha menor medida.

% peso	P3 154B A3 45	P15 89.1B A1 54	P15 89.1B A1 65	P15 89.1B A2 75	P3 139.8B A1 84
SiO ₂	22,117	21,022	23,040	23,108	23,196
TiO ₂	0,039	0,043	0,056	0,042	0,041
Al ₂ O ₃	22,963	20,441	20,527	22,099	22,302
FeO	36,134	38,047	36,520	36,390	33,896
MnO	0,079	0,108	0,117	0,148	0,314
MgO	5,568	4,764	5,629	6,166	7,184
CaO	0,040	0,056	0,032	0,026	0,029
Na ₂ O	0,024	0,031	0,039	-	0,013
K ₂ O	-	-	0,002	-	0,011
F	0,113	-	-	-	0,014
Cl	-	0,003	0,002	0,019	-
Cr ₂ O ₃	-	0,047	0,038	0,018	-
NiO	0,015	-	-	0,026	-
SiO ₂	22,117	21,022	23,040	23,108	23,196
TiO ₂	0,039	0,043	0,056	0,042	0,041
Al ₂ O ₃	22,963	20,441	20,527	22,099	22,302
Cr ₂ O ₃	-	0,047	0,038	0,018	-
Fe ₂ O ₃	0,640	-	0,549	0,556	0,769
FeO	35,558	38,047	36,026	35,889	33,204
MnO	0,079	0,108	0,117	0,148	0,314
MgO	5,568	4,764	5,629	6,166	7,184
NiO	0,015	-	-	0,026	-
CaO	0,040	0,056	0,032	0,026	0,029
Na ₂ O	0,024	0,031	0,039	-	0,013
K ₂ O	-	0,049	0,002	-	0,011
BaO	-	-	-	-	-
F	0,113	-	-	-	0,014
Cl	-	0,003	0,002	0,019	-
H ₂ O*	10,478	10,058	10,416	10,713	10,716
Total	97,632	94,667	96,472	98,811	97,793
O=F,Cl	0,047	0,001	0,001	0,004	0,006
TOTAL	97,584	94,666	96,472	98,807	97,787

Tabla 9. Selección de varios datos composicionales de los tipos de cloritas que se hallan en el yacimiento. De color naranja se representan análisis geoquímicos de pseudoturingita, y en color amarillo, las composiciones asociadas a ripidolita. H₂O ha sido calculado asumiendo ocupación completa de las posiciones El símbolo "-" indica que el elemento no se ha detectado en los análisis.

Límite de detección (ppm)	K	Ca	Ti	Mn	Na	Si	Al	Cr	Ni	Mg	P	Cl	F
	270	275	315	551	693	388	452	663	884	854	459	333	4099

Tabla 10. Límites de detección en partes por millón (ppm) de las cloritas analizadas mediante microsonda electrónica.

Cationes en base a 28O			P15 89.1B A1	P15 89.1B A2	P3 139.8B A1
	P3 154B A3 45	P15 89.1B A1 54	65	75	84
Si	4,987	4,988	5,294	5,159	5,171
^{IV} Al	3,013	3,012	2,706	2,841	2,829
^{VI} Al	3,112	2,733	2,865	2,985	3,046
Ti	0,007	0,008	0,010	0,007	0,007
Cr	-	0,009	0,007	0,003	-
Fe ³⁺	0,109	-	0,095	0,093	0,129
Fe ²⁺	6,705	7,668	6,923	6,701	6,190
Mn	0,015	0,022	0,023	0,028	0,059
Mg	1,872	1,685	1,928	2,052	2,387
Ni	0,003	-	-	0,005	-
Ca	0,010	0,014	0,008	0,006	0,007
Na	0,021	0,028	0,034	-	0,011
K	-	0,030	0,001	-	0,006
F	0,161	-	-	-	0,020
Cl	-	0,003	0,002	0,014	-
OH*	15,839	15,997	15,998	15,986	15,980
V octaédricas	0,188	-0,107	0,166	0,140	0,189
Total	35,853	36,196	35,894	35,881	35,843
Na+K+2Ca	0,041	0,086	0,051	0,013	0,032
Fe/Fe+Mg	0,785	0,820	0,784	0,768	0,726
Variedad	<i>Pseudothuringita</i>	<i>Pseudothuringita</i>	<i>Ripidolita</i>	<i>Ripidolita</i>	<i>Ripidolita</i>
Muestras	P3 154B A3 45	P15 89.1B A1 54	P15 89.1B A1 65	P15 89.1B A2 75	P3 139.8B A1 84
Al total	6,125	5,744	5,571	5,826	5,875
^{IV} Al (1)	3,013	3,012	2,706	2,841	2,829
^{IV} Al (2)	3,013	3,012	2,706	2,841	2,829
^{VI} Al	3,112	2,733	2,865	2,985	3,046
Si	4,987	4,988	5,294	5,159	5,171
Fe/Fe+Mg	0,785	0,820	0,784	0,768	0,726

Tabla 11. Las fórmulas estructurales se calcularon en base a 28 oxígenos. H₂O, OH, Fe²⁺/Fe³⁺ son calculados asumiendo ocupación completa de las posiciones. De color naranja se representan análisis geoquímicos de pseudothuringita, y en color amarillo, las composiciones correspondientes a ripidolita. El símbolo “-“ indica que el elemento no se ha detectado en los análisis.

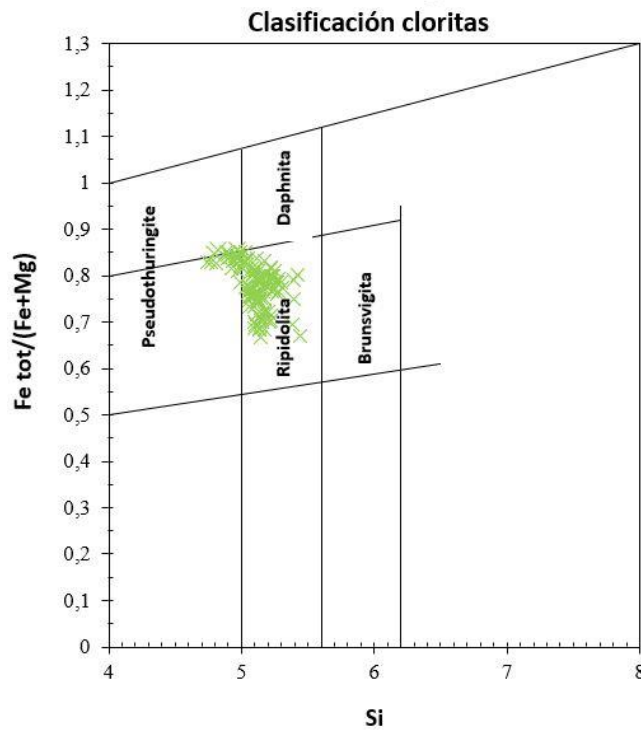


Figura 28. Proyección de las cloritas analizadas en el diagrama de Hey (1954) de clasificación de cloritas.

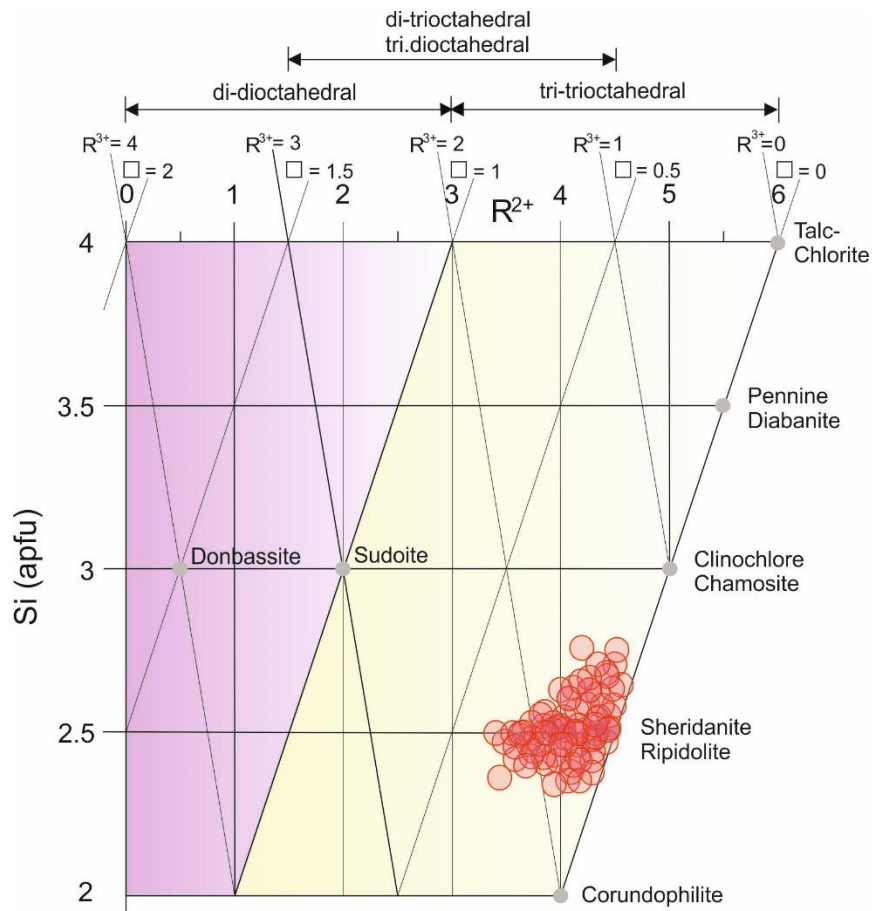


Figura 29. Proyección de las cloritas analizadas en el diagrama de Wiewióra y Weiss (1990) para la clasificación de clorita.

Tras determinar la clasificación de las cloritas, hay que tener en cuenta el trabajo realizado por Jiang et al. (1994) donde estudia la posible existencia de interestratificados en cloritas (Fig. 30). La presencia de interestratificados en la clorita quita validez al uso de la composición de clorita como geotermómetro, de ahí que evidenciar si estos interestratificados existen es importante para los objetivos de este trabajo. La presencia de interestratificados se manifiesta composicionalmente cuando $\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca}$ (apfu) es mayor de 0,05. También se detecta la presencia de interestratificados por una correlación negativa entre $\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca}$ y Al en posiciones tetraédricas, y correlación positiva entre $\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca}$ y vacancias octaédricas (Figs. 30 y 31; Tabla 8).

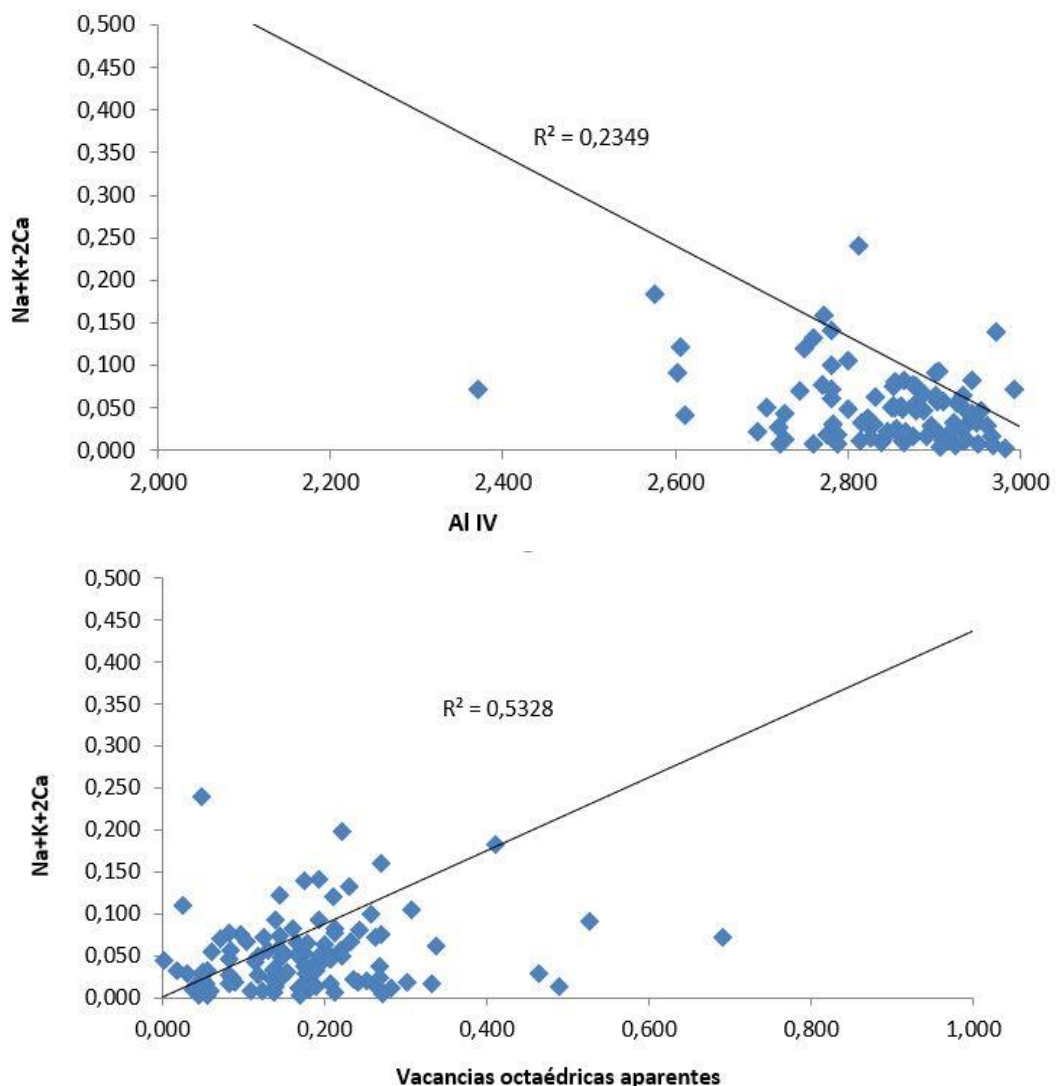


Figura 30. Proyección de las cloritas analizadas en los diagramas discriminatorio de presencia de interestratificados en clorita en base al número de vacancias octaédricas y Al IV frente a $\text{Na}+\text{K}+2\text{Ca}$ (apfu), según Jiang et al. (1994).

Los gráficos dicriminatorios de la presencia de interestratificados no muestran valores altos de coeficientes de correlación. De cualquier manera, y para minimizar errores en los resultados de la geotermometría en clorita, se han seleccionado los análisis de cloritas con valores de Na+K+2Ca (apfu) inferiores a 0,05, que suponen el 41% de los análisis realizados. Proyectando estos análisis en los gráficos dicriminatorios de la presencia de interestratificados se observa que las correlaciones antes mencionadas disminuyen significativamente (Fig. 31). En este trabajo, se han usado todos los análisis para los cálculos de geotermometría porque no se observaban grandes variaciones de temperatura entre los resultados procedentes de cloritas con Na+K+2Ca superiores a 0,05 e inferiores a dicho valor, no obstante, los primeros deben tomarse con cautela.

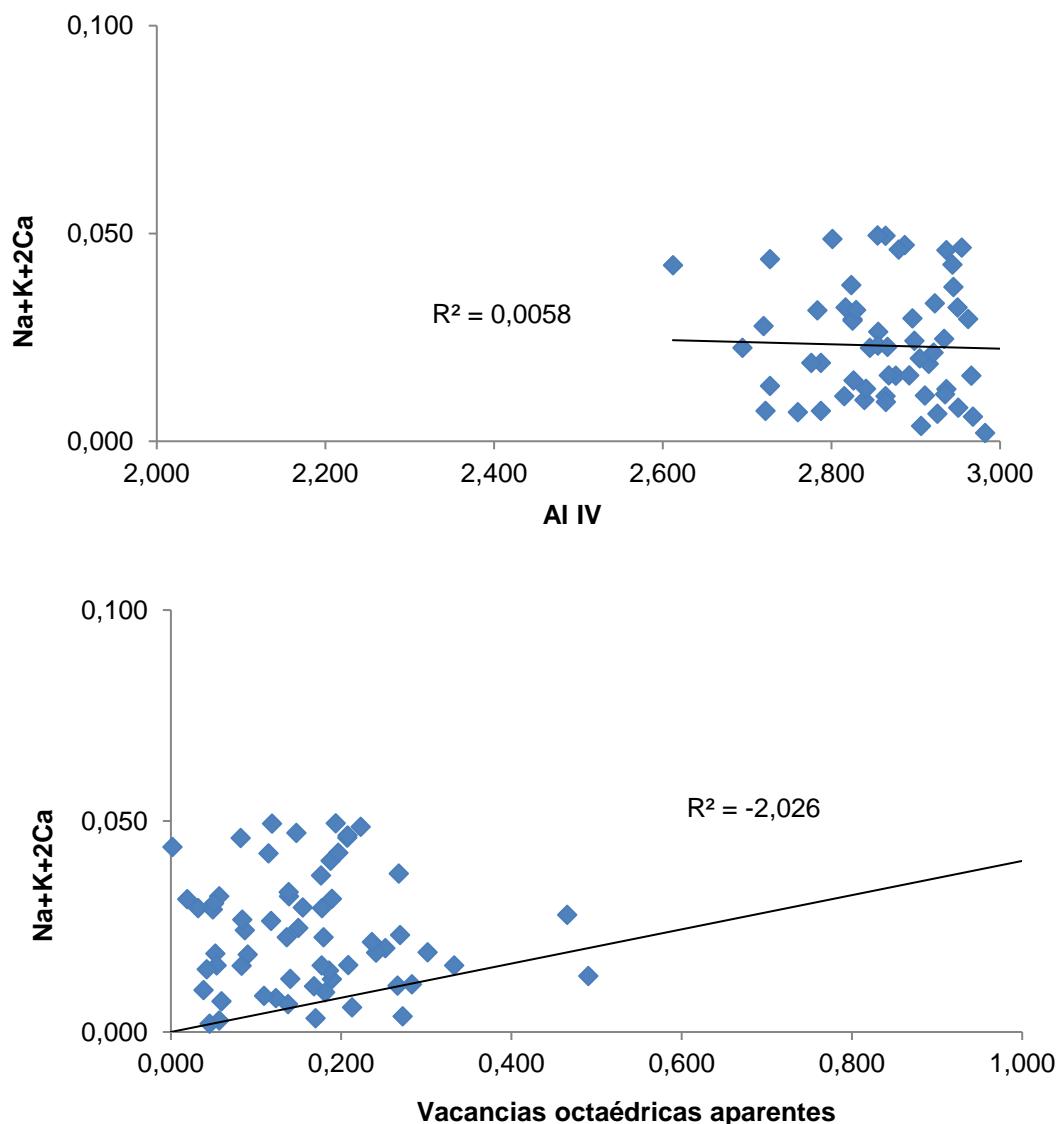


Figura 31. Proyección de las cloritas analizadas con Na+K+2Ca (apfu) < 0,05 en los diagramas discriminatorio de la presencia de interestratificados en clorita en base al número de vacancias octaédricas y AI IV frente a Na+K+2Ca (apfu), según Jiang et al. (1994). Concorde a esto, se puede decir que estás cloritas no son susceptibles de tener interestratificados.

Análisis de trazas en cuarzo mediante espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción y ablación con láser (LA-ICP-MS)

En este apartado se presentan los datos de composición química de elementos trazas en el cuarzo que rellena las venas estudiadas, que se ha realizado mediante LA-ICP-MS. Este es un método adecuado para el análisis in situ de elementos enlazados en la red mineral a nivel de traza. Se analizaron un total de 81 puntos en 7 láminas delgadas representativas de las venas de cuarzo del yacimiento. En dicho análisis se detectaron y cuantificaron 16 elementos diferentes en el cuarzo: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Ge, K, Li, Na, Ni, P, Rb, Si, Sr y Ti. A este último (titanio), se le prestó especial atención debido a que este elemento se utilizará como geotermobarómetro en el siguiente apartado. Los datos obtenidos, al igual que se hizo en el caso de la clorita, se han agrupado de acuerdo con la principal diferencia que microscópicamente se observó en las venas de cuarzo: venas en las que el cuarzo presenta deformación intracristalina (venas deformadas) y venas en las que el cuarzo apenas presenta deformación intracristalina (venas no deformadas).

Los resultados obtenidos han sido tratados con el software Iolite 3.32 (Paton et al. 2011; Paul et al. 2012) para la cuantificación, se ha utilizado como estándar externo el patrón de vidrio silíceo NIST-612 con las composiciones publicadas en Jochum et al. (2011). Como estándar interno se ha usado para la cuantificación el ^{29}Si , empleando como concentraciones reales el valor estequiométrico de sílice en cuarzo, $4,67 \times 10^5$ ppm, tal y como proponen varios autores (ej.: Müller et al. 2003)

Las condiciones de medida (Tabla 12) aparecen recogidas en la siguiente tabla:

ICPMS	iCAP Qc
Potencia	1550 W
Flujos de gas	
Refrigerante (plasma)	Ar: 14 l/min
Auxiliar	Ar: 0.8 l/min
Gas portador	He: 0.6 l/min
Gas de composición	Ar: 0.7 l/min
Protocolo analítico	
Modo "Scanning"	"Peak hopping", 1 punto por pico
Modo de adquisición	TRA (Tiempo Resolución Analítico)
Duración del análisis	95s (45s background, 50s señal)
Ablación Láser	
Láser	New Wave Research UP213
Longitud de onda	213nm
Densidad energética	65% (ca.8.5 J/cm ²)
Tasa de repetición	10Hz
Tamaño de punto nominal	100µ µm lineal
Velocidad	2µ µm/s

Tabla 22. Condiciones de medida del equipo de LA-ICP-MS usadas en los análisis de cuarzo de este estudio.

Los datos de cada análisis han sido examinados con el fin de seleccionar el segmento de tiempo correspondiente a la señal y al fondo (background). En la Figura 32 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en un análisis, con la señal y el fondo (background) que han sido utilizados para la cuantificación.

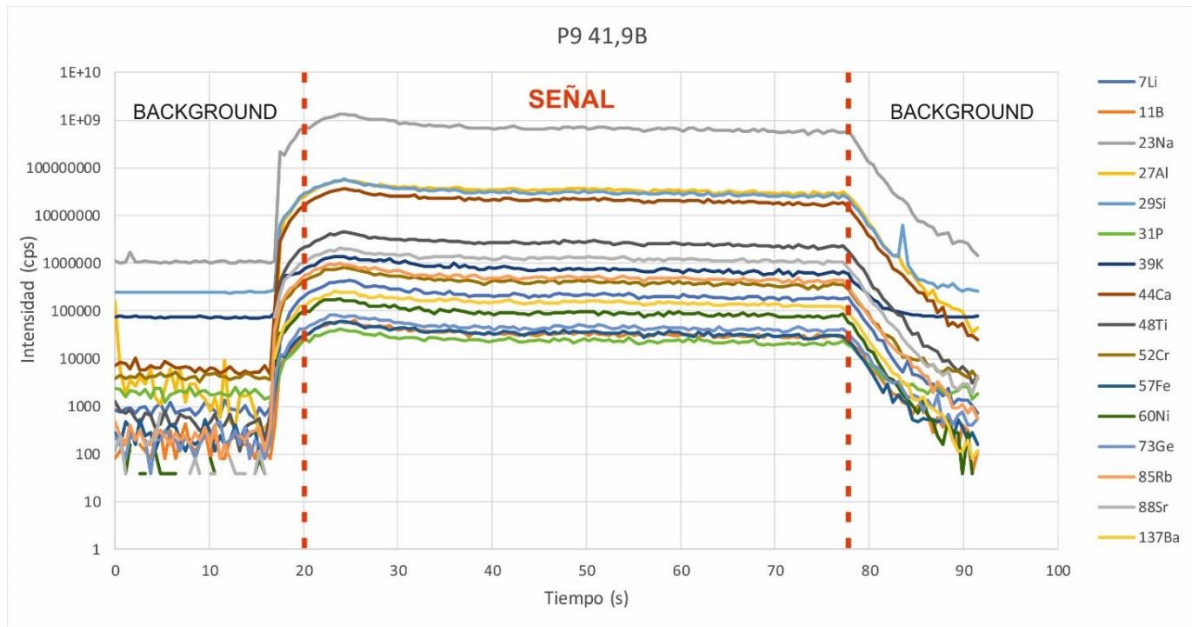


Figura 18. Ejemplo de los datos obtenidos en el análisis por LA-ICP-MS del cuarzo en venas de la muestra P9 41,9B. Las dos líneas verticales rojas separan lo que se consideró señal de lo que se consideró fondo (background) para la cuantificación.

Para los análisis LA-ICP-MS se hizo un trabajo previo de detectar las venas que se van a analizar (Fig. 33), separándolas entre venas deformadas y venas no deformadas. Además, con microscopía óptica se señalaron en las láminas delgadas los puntos que se querían analizar en cada vena.

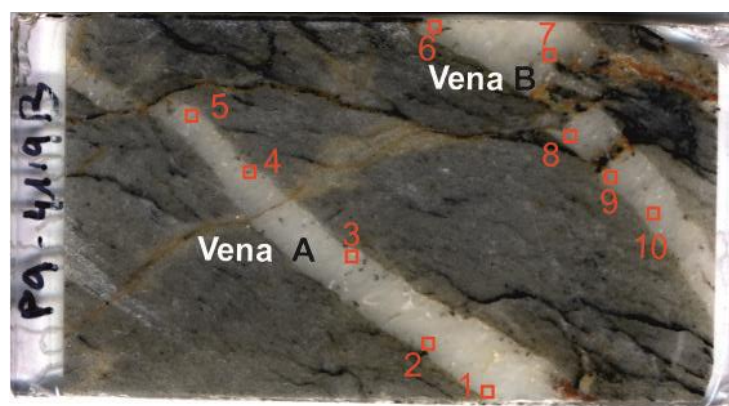


Figura 33. Lámina delgada P9 41,9B donde se indican las diferentes venas analizadas, además de los puntos analizados, reunidos en la Tabla 13 como la población (n) analizada en cada vena.

La Tabla 13 muestra la media de las concentraciones, en ppm, de elementos traza detectados en cuarzo para cada vena muestreada. En la Figura 34 se muestran dos diagramas de caja con los datos obtenidos en los 81 puntos analizados, separando los datos tomados en venas deformadas y venas no deformadas.

	Muestra P3 149.8 A						Muestra P3 154 B				Muestra P9 41.9 B			
	Vena A (n=5)		Vena B (n=4)		Vena C (n=4)		Vena A (n=5)		Vena B (n=5)		Vena A (n=5)		Vena B (n=5)	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Li	0,39	0,03	1	0,02	0,2	0,03	0,3	0,6	9,02	0,04	0,52	0,05	0,31	0,04
B	1,65	0,02	0,8	0,01	1,52	0,01	2,58	0,01	1,85	0,01	2,38	0,01	2,13	0,02
Na	17,53	0,14	17,75	0,04	25,7	0,19	24,85	0,14	18,83	0,05	13,8	0,03	13,37	0,02
Al	92,55	0,03	187,05	0,01	81,36	0,01	41,19	0,01	75,79	0,01	70,24	0,02	52,53	0,05
P	4,34	0,03	4,7	0,01	3,93	0,02	3,74	0,03	3,67	0,02	3,92	0,03	3,39	0,01
K	36,63	0,03	72,65	0,02	34,18	0,02	5,45	0,02	5,62	0,01	30,73	0,02	32,05	0,01
Ca	946,33	0,01	989,5	-	906,4	-	844,4	0,01	839,8	0,01	964,4	0,01	970,4	0,04
Ti	0,09	0,05	0,11	0,01	0,08	0,07	0,07	0,02	0,21	0,04	0,07	0,01	0,06	0,03
Cr	0,29	0,01	0,24	0,01	0,29	-	0,32	0,05	0,28	0,01	0,26	0,01	0,27	0,01
Fe	3,45	0,04	5,83	0,06	1,61	0,07	1,13	0,05	1,45	0,01	1,4	0,07	-	-
Ni	1,49	0,02	1,97	-	1,71	0,1	1,42	0,01	1,6	0,02	1,44	0,01	1,3	0,01
Ge	1,64	0,01	1,55	-	1,56	-	1,72	0,01	2,01	-	1,31	0,05	1,19	0,05
Rb	0,14	0,04	0,19	0,08	0,1	0,04	-	-	-	-	0,12	0,03	0,13	-
Sr	0,79	0,07	1,07	0,01	0,55	0,01	1,5	0,02	1,7	0,07	0,48	0,04	0,35	0,03
Ba	0,61	0,05	0,45	0,04	0,32	0,02	0,42	0,01	0,36	0,06	0,36	0,02	0,45	0,02

	Muestra P9 45.2				Muestra P9 50.55						Muestra P15 89.1			
	Vena A (n=5)		Vena B (n=4)		Vena A (n=5)		Vena B (n=4)		Vena C (n=5)		Vena D (n=5)		Vena A (n=8)	
	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ	\bar{X}	σ
Li	1,06	0,04	0,54	0,04	2,28	0,01	0,13	0,03	0,23	0,04	2,7	0,03	3,54	0,03
B	3,19	-	3,14	-	1,69	0,01	1,75	0,01	1,81	0,01	1,54	0,01	2,85	0,01
Na	10,2	0,13	14,86	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	18	0,06
Al	17,39	0,01	25,98	0,02	53,43	0,01	63,03	0,03	52,17	0,03	42,48	0,02	111,34	0,03
P	3,55	0,03	3,9	0,02	5,17	0,02	6,56	0,03	6,2	0,04	5,38	0,05	5,35	0,03
K	2,15	0,09	4,47	0,03	3,11	0,06	18,35	0,05	16,55	0,02	8,61	0,04	17,36	0,04
Ca	999,29	0,01	1096,67	0,01	843,6	0,01	908,75	-	918,75	-	868,5	0,01	949,33	0,01
Ti	0,1	0,01	0,08	0,05	0,16	0,01	0,1	0,05	0,06	0,07	0,06	0,02	0,28	0,03
Cr	0,27	0,02	0,32	0,01	0,31	0,01	0,28	0,02	0,28	0,05	0,31	0,02	0,25	0,02
Fe	-	-	0,67	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	13,27	0,05
Ni	1,85	-	1,71	0,01	1,58	0,02	1,45	0,01	1,45	0,01	1,23	0,01	1,69	0,01
Ge	1,45	0,01	1,06	0,01	1,54	0,01	1,31	0,01	1,24	0,01	1,12	-	1,73	0,01
Rb	-	-	0,05	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	0,04
Sr	0,08	0,01	0,36	0,02	0,12	0,01	0,48	0,01	0,45	0,01	0,36	0,02	0,41	0,02
Ba	-	-	0,24	0,03	0,09	0,03	0,37	0,02	0,37	0,02	0,22	0,04	0,26	0,05

Tabla 13. Concentraciones obtenidas de las trazas presentes en los cuarzos de las venas estudiadas. Se presenta la media y desviación típica (σ) de los resultados obtenidos en diferentes poblaciones (n) de puntos de análisis, dentro de cada una de las venas. De color rojo se representan a las venas deformadas y de verde a las venas no deformadas. Las concentraciones son en ppm. El símbolo "-" indica que el elemento no se ha detectado en los análisis.

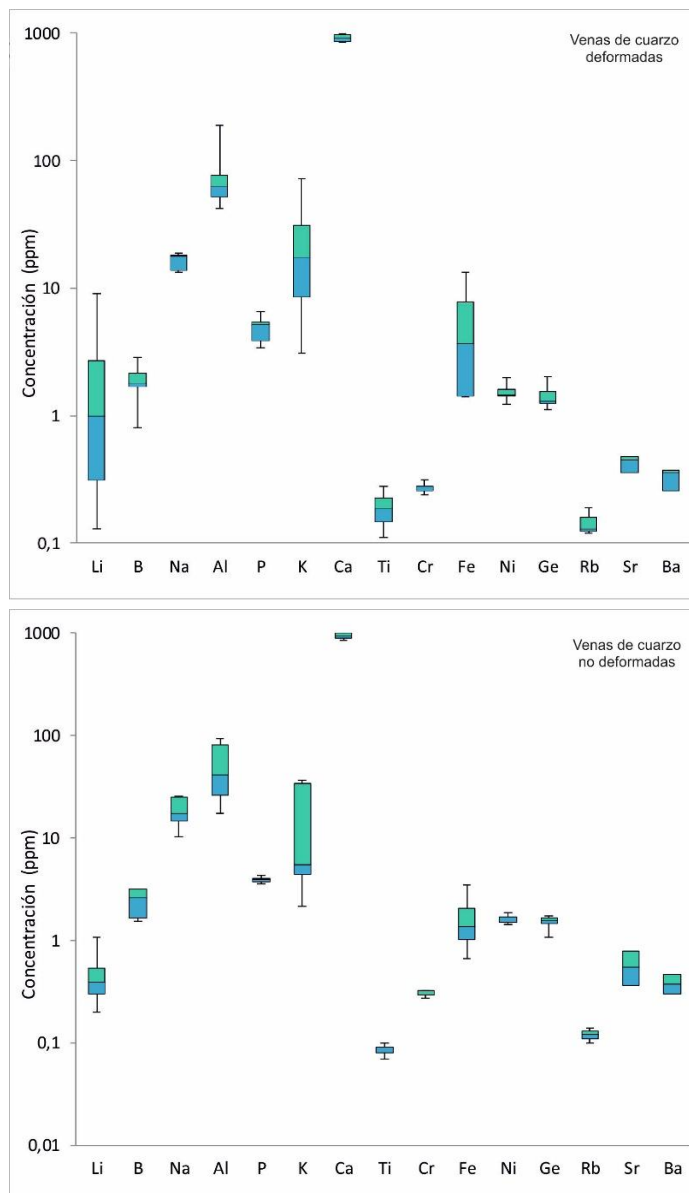


Figura 34. Diagramas de caja con las concentraciones de trazas en el cuarzo de las venas deformadas (arriba) y las venas no deformadas (abajo).

En los diagramas de caja de la Figura 35, se observa que el cuarzo presenta los contenidos más elevados en aluminio, calcio, sodio y potasio, y contenidos moderados de boro, fósforo, níquel y germanio. Litio, titanio, cromo, hierro, rubidio, estroncio y bario tienen concentraciones más bajas (valores promedios inferiores a 5ppm).

En general, se aprecia una mayor dispersión de los datos en ciertos elementos en el cuarzo de las venas deformadas respecto al cuarzo de las venas no deformadas (Figura 15). Este es el caso del litio, donde las concentraciones mínimas se asemejan (0,1 ppm y 0,2 ppm), pero las concentraciones máximas difieren mucho (9 ppm de máximo en las venas deformadas frente a 1,1 ppm en las venas no deformadas). Lo mismo sucede con el hierro, con concentraciones máximas en las venas deformadas

de 13,3 ppm y en las venas no deformadas su valor es aproximadamente cuatro veces menor (3,5 ppm). En el caso del potasio, en las venas no deformadas se puede ver como la mayoría de los valores están entorno a los 7 ppm, con un valor mínimo de 2,2 ppm y un valor máximo de 36,6 ppm. En las venas deformadas se aprecia una mayor dispersión (3,1 ppm mínimo y 72,7 ppm máximo) y un valor medio superior (11,1 ppm).

Los contenidos de titanio (Figura 15 y Tabla 2), que serán utilizados para la geotermobarometría en la siguiente sección, son bajos, pero nunca inferiores al límite de detección (0,002 ppm). Sin embargo, son homogéneos entre los diferentes cuarzos de las venas, tanto deformadas como no deformadas, variando entre dicho límite de detección y 0,3 ppm, con una media de 0,2 ppm.

GEOTERMOMETRÍA Y GEOBAROMETRÍA EN CLORITA Y CUARZO

GEOTERMÓMETRO DE LA CLORITA

A partir de la composición de la clorita se ha obtenido la temperatura de formación de dicho mineral utilizando los geotermómetros de 5 autores diferentes. Se realiza este paso con el objetivo de comparar diferentes resultados, valorar la fiabilidad de cada uno y escoger el más idóneo para el yacimiento estudiado.

Los geotermómetros de clorita que se utilizan son los descritos por Cathelineau y Nieva (1985), Kranidiotis y MacLean (1987), Cathelineau (1988), Xie et al., (1997) y Jowett (1991). Este último es el primero que se descarta debido a que tiene el condicionante de que los contenidos en $X_{Fe} = Fe / (Fe + Mg) < 0,6$ y esta condición no se cumple en ninguna de las muestras analizadas. Xie et al., (1997) también pone otro condicionante $X_{Fe} > 0,31$, que sí se cumple en todas las cloritas analizadas.

Tras descartar a Jowett (1991) como geotermómetro, se calcularon los geotermómetros de clorita de Cathelineau y Nieva (1985), Kranidiotis y MacLean (1987) y Cathelineau (1988). Las temperaturas obtenidas de acuerdo con los diferentes autores se presentan en los histogramas de la Figura 35. Estos indican los rangos de temperatura obtenidos para cada uno de los geotermómetros utilizados. Como se puede apreciar (Tabla 14), la mayor diferencia en temperaturas corresponde a las obtenidas con el geotermómetro de Xie et al. (1997) que da valores inferiores en aproximadamente 100°C al resto de geotermómetros (Fig. 35). Xie et al. (1997) desarrolló este geotermómetro a partir de la composición de cloritas del Cinturón de Rocas Verdes de Barberton en metavolcanitas, principalmente basaltos y dacitas. Estos mismos autores señalan que la composición de la clorita está correlacionada principalmente con el contenido en MgO de la roca caja. De Caritat et al. (1993) indica que la composición de las cloritas no sólo depende de la temperatura de formación

sino también de otros factores como la composición de la roca en la que aparecen. De acuerdo con esto, consideramos que la composición de las rocas donde están las cloritas estudiadas, pizarras y meta-arenitas, pobres en magnesio, es muy diferente a la de las rocas donde Xie et al. (1997) desarrollaron su geotermómetro (basaltos) especialmente ricas en magnesio. Esto nos lleva a descartar el geotermómetro de Xie et al., (1997), y considerar más adecuado los intervalos de temperatura obtenidos a partir de los geotermómetros de los otros autores. Los geotermómetros de Cathelineau y Nieva (1985), Kranidiotis y MacLean (1987) y Cathelineau (1988), se establecieron a partir de cloritas de origen hidrotermal asociadas a otros minerales aluminicos, más similar a las litologías (metapelitas) encajantes de las venas estudiadas.

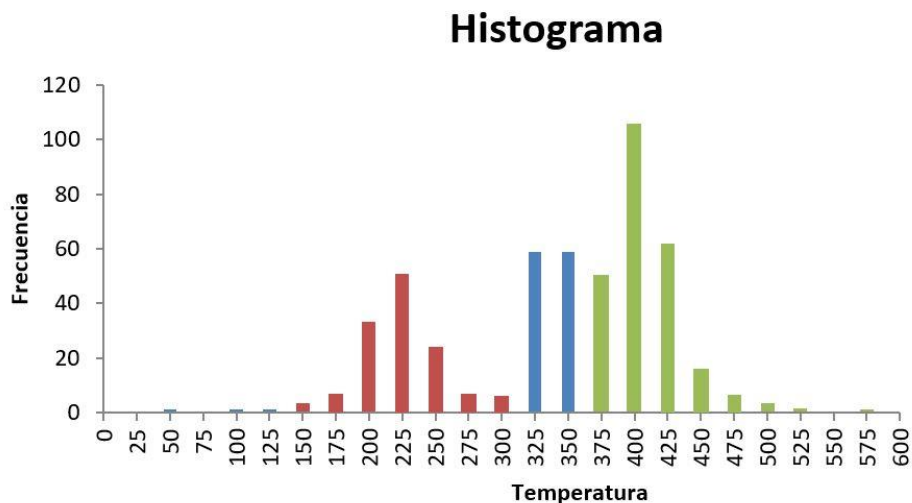


Figura 35. Histograma de las temperaturas obtenidas en las cloritas estudiadas usando los geotermómetros propuestos por los diferentes autores. En color rojo Xie et al. (1997) y en color azul Cathelineau y Nieva (1985). En verde se representan las temperaturas obtenidas usando Kranidiotis y MacLean (1987) y Cathelineau (1988), que son similares.

El intervalo de temperaturas obtenido con los geotermómetros de Kranidiotis y MacLean (1987) y Cathelineau (1988) es similar (Tabla 14). Sistemáticamente, se obtiene una temperatura de formación ligeramente mayor en la clorita de las venas de cuarzo no deformadas (397-418°C) que en las venas de cuarzo deformadas (380-400°C).

	Cathelineau & Nieva (1985)		Kranidiotis & MacLean (1987)		Cathelineau (1988)		Xie et al. (1997) X _{Fe} >0.31	
	T ^a MEDIA	DESV TIP	T ^a MEDIA	DESV TIP	T ^a MEDIA	DESV TIP	T ^a MEDIA	DESV TIP
Venas Q deformadas	323,72	17,68	379,74	19,17	400,17	26,69	200,84	26,21
Venas Q no deformadas	335,84	43,15	396,66	42,88	417,64	65,13	184,32	65,46

Tabla 14. Temperaturas de formación de la clorita en base a los geotermómetros de los diferentes autores utilizados.

GEOTERMOBARÓMETRO DEL TI EN CUARZO

El titanio es uno de los muchos elementos traza que puede sustituir al silicio en la estructura del cuarzo. Thomas et al. (2010) estableció experimentalmente que la solubilidad del titanio en cuarzo era dependiente de la presión y la temperatura, reduciendo sus resultados experimentales a esta expresión:

$$RT \ln X_{TiO_2}^{cuarzo} = 60952 + 1520 \times T(K) - 1741 \times P(kbar) + RT \ln \alpha_{TiO_2}$$

Donde R es la constante de los gases ideales (8,3145 J/K), T es la temperatura en grados Kelvin, $X_{TiO_2}^{cuarzo}$ es la fracción molar de titanio contenido en el cuarzo y α_{TiO_2} es la actividad del TiO₂ en el sistema.

Considerando lo anterior, en este trabajo se han usado las concentraciones de titanio en el cuarzo de las venas, obtenidas mediante LA-ICP-MS, para construir las isopletras de titanio en diagramas P-T. La presencia de rutilo acompañando al cuarzo en las venas hace que α_{TiO_2} en este caso sea igual a la unidad. Las Figuras 36 y 37 muestran dichos diagramas para el cuarzo de las venas deformadas y el de las venas no deformadas, respectivamente.

La temperatura de formación obtenida para la clorita que acompaña a este cuarzo en las venas (Tabla 14), se ha utilizado para acotar el rango de presiones a partir de su corte con las isopletras del titanio presente en el cuarzo (Figuras 36 y 37). Como resultado se obtiene un rango de presiones de entre los 12 y 18 Kbares para las venas deformadas, y entre 16 y 19 Kbares para las venas no deformadas.

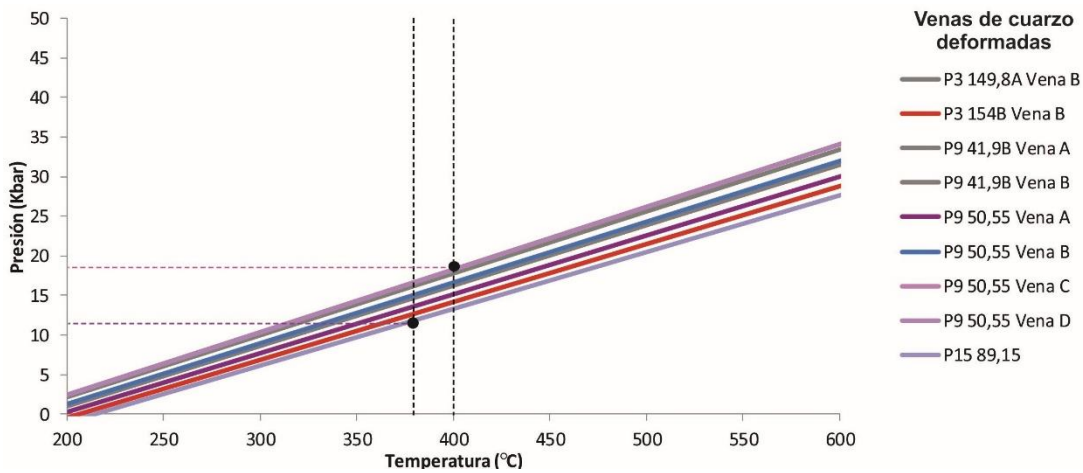


Figura 19. Isopletas de Ti-en cuarzo en un diagrama P-T para las venas cuarzo deformadas. El intervalo de presión se establece mediante la temperatura de formación de la clorita obtenida previamente en las venas de cuarzo deformadas.

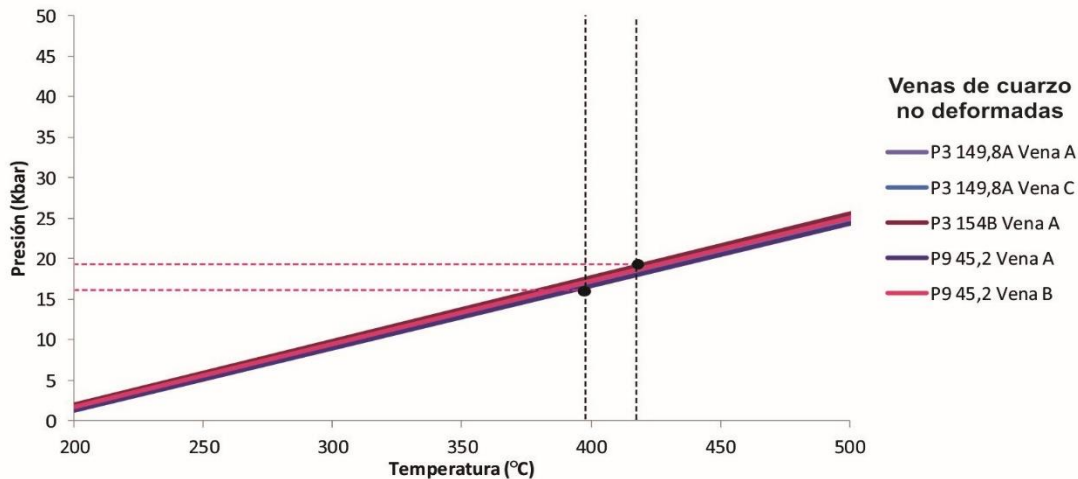


Figura 20.

Figura 37. Isopletas de Ti-en cuarzo en un diagrama P-T para las venas cuarzo no deformadas. El intervalo de presión se establece mediante la temperatura de formación de la clorita obtenida previamente en las venas de cuarzo no deformadas.

Si consideramos los rangos de presión obtenidos como presión litostática, las profundidades de formación de estas venas, usando como densidad media de la corteza 2,7 gr/cm³:

$$Ph \times \rho \times g$$

(donde P es presión, h es profundidad, ρ es la densidad media de la corteza y g la gravedad)

Los resultados obtenidos indicarían que las venas de cuarzo deformadas se formaron entre 45 y 68 km de profundidad, y las venas de cuarzo no deformadas se originaron entre los 60 y 72 km de profundidad. Por tanto, las presiones obtenidas (y

profundidades de formación) son demasiado altas e incompatibles con el contexto geológico en el que se desarrollaron estas venas.

Dicha incompatibilidad puede tener dos interpretaciones. Una de ellas estaría en relación a las condiciones bajo las cuales Thomas et al. (2010) desarrollaron su experimento para establecer el geotermobarómetro Ti-en-cuarzo empleado en este trabajo. Estos autores usaron un rango de presión entre 5 y 20 Kbares y de temperatura entre 700 hasta 940°C. Mediante el geotermómetro de la clorita, el rango de temperatura que se ha establecido en este trabajo es de aproximadamente entre 380-420°C mientras que el experimento de Thomas et al. (2010) se desarrolló entre 700-940°C. La comparación entre ambos rangos certifica que los resultados obtenidos en este trabajo no alcanzaron las condiciones de temperatura del experimento de Thomas et al. (2010). También se han apreciado valores muy bajos de Ti en el cuarzo de las venas del yacimiento de Portas (0,2ppm) comparándolos con las concentraciones mínimas de Ti que alcanzan estos autores en sus experimentos (16 ppm). Por tanto, tanto las concentraciones de Ti que se han obtenido en cuarzo en este trabajo excesivamente bajas, como que los rangos de temperatura de formación de este cuarzo estén muy por debajo de los usados por estos autores podría explicar los resultados no aceptables del geotermobarómetro del Ti-en-cuarzo como en este caso.

Otro motivo por el que podría haber incompatibilidad son una elección errónea de entre los diferentes geotermómetros de clorita. El rango de temperaturas obtenido en este trabajo genera que cuando se combinan con los resultados del geotermobarómetro de Ti-en-cuarzo se obtengan valores muy altos en la presión litostática, y por tanto, el valor de profundidad sea muy alto. En cambio, si se hubieran considerado como los valores de temperatura los obtenidos con el geotermómetro de Xie et al. (1997), que varían entre 184-200°C aproximadamente, podríamos obtener unos valores de presión litostática entre 2-3 Kbares y una profundidad entre 7,5-11,33 km. Estos resultados serían más acordes con el contexto geológico (y condiciones de metamorfismo regional) en el que se formaron estas venas. Sin embargo, como ya se explicó en el apartado correspondiente, Xie et al. (1997) desarrolló su geotermómetro en clorita asociada a basaltos y dacitas. Estas litologías no son nada comparables con las metapelitas y meta-arenitas de este yacimiento y por ello en este trabajo no hemos elegido este geotermómetro como se explicó en el apartado correspondiente.

CONCLUSIONES

Una vez se han concluido todos los estudios planificados y tras interpretar los resultados obtenidos, en relación a los objetivos propuestos en este trabajo se han podido extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha realizado una descripción macroscópica de testigos de sondeos característicos del yacimiento para describir las venas de cuarzo del mismo, catalogándolas como venas tensionales debido a la observación de bordes afilados en los extremos de las venas, además de apreciar una textura primaria fibrosa en gran cantidad de ellas. Esto provoca que haya venas de cuarzo que no tienen un patrón direccional, dejando evidencias de una continuación de la deformación tras el relleno de las venas.

- Mediante la utilización de la microscopía óptica de polarización se ha podido completar la caracterización petrológica y mineralógica de las venas de cuarzo detectadas, además de la roca encajante. Con este estudio se pudo clasificar a las venas de cuarzo en dos familias, una familia paralela a la foliación principal de la roca encajante donde en su mayoría no se aprecian una deformación intracrystalina de los cristales de cuarzo en las venas; y una familia de venas de cuarzo oblicua a la foliación principal de la roca encajante, donde es apreciable una destacada deformación intracrystalina en los cristales de cuarzo. En su mayoría, los cristales de cuarzo observados son de tipo “*blocky*” según la clasificación de Bons (2000). Destacan en estas venas minerales como apatito, mica blanca, carbonatos y cloritas. En las rocas encajantes (meta-arenita y metapelita) también se han detectado minerales accesorios como rutilo, zircón, pirita, arsenopirita o galena acumulados principalmente entre los contactos de las venas de cuarzo con dichas rocas encajantes.

- Gracias a la mineralogía detectada mediante microscopía óptica, se han podido clasificar los minerales característicos del yacimiento. El apatito se clasificó como fluorapatito, los carbonatos en su totalidad son cristales de siderita, y la mica blanca se presenta como moscovita. Luego se le prestó especial importancia a los análisis geoquímicos de la clorita, clasificándola como ripidolita (aunque en mucha menor medida, también hay presencia de pseudoturingita) y mediante diferentes autores se aplicaron diferentes geotermómetros para establecer una temperatura de formación de la clorita, considerando como más adecuados los geotermómetros de Kranidiotis y MacLean (1987) y Cathelineau (1988) porque dichos geotermómetros se establecieron a partir de cloritas de origen hidrotermal asociadas a otros minerales aluminicos, asimilándose a las litologías que componen este yacimiento (metapelitas y meta-arenitas). Las temperaturas obtenidas oscilan entre los 380 y 400 °C para las venas de cuarzo deformadas, y entre 397 y 418 °C para las venas de cuarzo no deformadas. Por tanto, las cloritas en venas no deformadas se han formado en temperaturas ligeramente superiores a las venas deformadas.

- Se consideró de especial interés analizar los elementos trazas en los cristales de cuarzo de las venas estudiadas, por tanto, se analizaron mediante espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción y ablación con láser (LA-ICP-MS). De los 16 elementos analizados (Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Ge, K, Li, Na, Ni, P, Rb, Si, Sr y Ti) se hizo una media de las concentraciones en cada vena de cuarzo analizada, clasificando a cada una por su deformación y especificando la población se ha tomado en cada vena. Para proporcionar más datos, también se han adjuntado diagramas de cajas según venas deformadas y no deformadas para comparar los elementos trazas que hay en ambos casos.

- Por último, se calculó el geotermómetro Ti-en-cuarzo con los datos obtenidos en cada vena de Ti en los análisis mediante LA-ICP-MS, pudiendo combinar este geotermómetro con el de la clorita para obtener datos de presión y profundidad a la que se formaron estas venas y se obtienen unos resultados de presión y profundidad superiores en las venas de cuarzo no deformadas (16-19 Kbares y 60-72 km) que en las venas deformadas (12-18 Kbares y 45-68 km). Estos resultados de presión/profundidad no son aceptables de acuerdo a la geología regional del área donde se ubica el yacimiento de Porta. Se plantean dos opciones por las que la combinación de los geotermómetros empleados no ha sido coherente. Primeramente, se aprecian valores bajos de Ti y temperatura (0,02ppm y 380-420°C, respectivamente) en este yacimiento comparado con los resultados de Thomas et al. (2010) (16 ppm y 700-940°C, respectivamente), por tanto, la concentración de Ti en cuarzo que hay en Portas podría ser la causa de que este geotermobarómetro no de resultados aceptables. Utilizando el rango de temperatura dado por el geotermómetro de la clorita de Xie et al. (1997) podríamos obtener una presión litostática, y por tanto, también obtendríamos una profundidad coherente. No obstante, Xie et al. (1997) realiza su geotermómetro en basaltos y dacitas, que no concuerdan con las litologías del yacimiento de Portas (metapelitas y meta-arenitas).

BIBLIOGRAFÍA

- Aragón Díaz, D. (2014) Investigación y modelización del yacimiento aurífero de "Portas", Ribas del Sil (Lugo).
- Bons, P. D. (2000) The formation of veins and their microstructures. In: Stress, Strain and Structure, A volume in honour of W D Means. Eds: M.W. Jessell and J.L.Urai. Volume 2, Journal of the Virtual Explorer.
- Bons, P. D., Elburg, M. A., y Gomez-Rivas, E. (2012) A review of the formation of tectonic veins and their microstructures. Journal of Structural Geology, 43, 33-62.
- Catalán, J. R., Clavijo, E. G., Meireles, C., Fernández, R. D., y Bevis, J. (2016) Relationships between syn-orogenic sedimentation and nappe emplacement in the hinterland of the Variscan belt in NW Iberia deduced from detrital zircons. Geological Magazine, 153(1), 38-60.
- Cathelineau, P. (1988) Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. Clay Miner. 23: 471-485.
- Cathelineau, P. y Nieva, D. (1985). A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. Contrib. Mineral. Petrol. 91: 235-244.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martín-Izard, A., Arias, D. y Aragón, D. (2018) The Portas Deposit (Lugo, NW of Spain): An orogenic gold deposit related to paleozoic ironstones. 15th Quadrennial International Association on the Genesis of Ore Deposits Symposium, 148-149.
- De Caritat, P., Hutcheon, I. y Walshe, J.L. (1993) Chlorite geothermometry: a review. Clays and Clay Minerals 41 n°2: 219-239.
- Durney, D.W. y Ramsay, J.G. (1973) Incremental strains measured by syntectonic crystal growths. In: De Jong, K.A., Scholten, K. (Eds.), Gravity and Tectonics Wiley, New York, pp. 67-96.
- Fuertes-Fuente, M., Cepedal, A., y Martín-Izard, A. (2019) Mineralogical study of the wallrock metasomatism in barren and Li-Sn-Ta mineralized pegmatites from NW Spain (Central Galicia). The Canadian Mineralogist, 57(5), 741-743.

- Fisher, D.M. y Brantley, S.L. (1992) Models of quartz overgrowth and vein formation: deformation and episodic fluid. Flow in an ancient subduction zone. *Journal of Geophysical Research* 97, 20,043-20,061.

- Henderson, J.R., Henderson, M.N. y Wright, T.O. (1990) Water-sill hypothesis for the origin of certain veins in the Meguma Group, Nova Scotia, Canada. *Geology* 18, 654-657.

- Hey, M.H. (1954) A new revision of chlorites. *Mineralogical Magazine*, Vol.30: 277-292.

- Jiang, W.T., Peacor, D. y Buseck, P. (1994) Chlorite geothermometry? – Contamination and apparent octahedral vacancies. *Clays and Clay Minerals* 42 n°5: 593-605.

- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., y Günther, D. (2011) Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(4), 397-429.

- Jowett, E.C. (1991) Fitting Fe and Mg into the hydrothermal chlorite geothermometer.

- Kranidiotis, P. Y MacLean, W.H. (1987) Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82: 1898-1911.

- Lotze, F. (1945) Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta. *Geotekt. Forschg.*, 6, 78-92.

- Marcos, A. (1973): Las series del paleozoico inferior y la estructura herciniana del Occidente de Asturias. *Trabajos de Geología* 6: 1-113.

- Marcos, A. y Pérez-Estaún, A. (1981) La estratigrafía de la Serie de los Cabos en la Zona de vegadeo (Zona Asturoccidental –leonesa, NW de España). *Trabajos de Geología. Univ. de Oviedo*, 11, 89-94.

- Martínez Catalán, J.R. (1985) Estratigrafía y estructura del Domo de Lugo (Sector Oeste de la zona Asturoccidental- Leonesa). *Corpus Geologicum Gallaciae* 2ª serie II, 291.

- Müller, A., Wiedenbeck, M., Van Den Kerkhof, A., Kronz, A. y Simon, K. (2003) Trace elements in quartz. A combined electron microprobe, secondary ion mass spectrometry, laser-ablation ICP-MS, and cathodoluminescence study. *European Journal of Mineralogy*, 15, 747-763.

- Mutti, E. y Ricci Lucchi, F. (1975) Turbidite facies and facies associations. In: *Examples of Turbidite Facies and Facies Associations from Selected Formations of the Northern Apennines*, 21-36. IX Int. Congr. Sedim., Nice-75.

- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J. y Hergt, J. (2011) Lolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 2508-2518.

- Paul, B., Paton, C., Norris, A., Woodhead, J., Hellstrom, J., Hergt, J. y Greig, A. (2012) CellSpace: A module for creating spatially registered laser ablation images within the Lolite freeware environment. *J. Anal. At. Spectrom.*, 27, 700-706.

- Pérez-Estaún, A. y Marcos, A. (1981) La Formación Agüeira en el Sinclinorio de Vega de Espinareda: Aproximación el modelo de sedimentación durante el Ordovícico superior en la Zona Astur-occidental-leonesa (NW de España). *Trabajos de Geología*, 11(11), 135-147.

- Thomas, J. B., Watson, E. B., Spear, F. S., Shemella, P. T., Nayak, S. K., & Lanzirotti, A. (2010) TitaniQ under pressure: the effect of pressure and temperature on the solubility of Ti in quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(5), 743-759.

- Tischendorf, G., Rieder, M., Förster, H.J., Gottesmann, B. y Guidotti, CH. V. (2004) A new graphical presentation and subdivision of potassium micas. *Mineralogical Magazine* 68(4):649-667.

- Suárez, O. (1970) Estudio petrológico de los afloramientos plutónicos de la zona occidental Astur-leonesa (NW de España). *Studia Geol., Univ. de Salamanca*, vol. II, 93-113.

-Wiewióra, A. y Weiss, Z. (1990) Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *ClayMiner.* 25, 83–92.

- Xie, X., Byerly, G.R. Y Ferrell Jr, R.E. (1997) Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton Greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with iomplikations to geothermometry. Contributions to Mineralogy and Petrology 127: 275-291.