

PRESENCIA DE DELAFOSITA CuFeO_2 EN LA ZONA DE ALTERACIÓN SUPERGÉNICA DE LOS FILONES DE Fe-(Cu) DE MINA PRIMITIVA (BILBAO, VIZCAYA)

I. ESTEBAN ^(1,2), P.P. GIL ⁽²⁾ Y F. VELASCO ⁽²⁾

⁽¹⁾ Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Avenida Fuentenueva S/N, 18002, Granada-España

⁽²⁾ Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080, Bilbao, Vizcaya-España

INTRODUCCIÓN

Las mineralizaciones filonianas de los yacimientos de hierro de Bilbao (Gil, 1991) están formadas por siderita, ankerita, cuarzo y calcita pudiendo aparecer, localmente, pirita y calcopirita (Filón Sol en La Arboleda, Minas Malaespera y Primitiva en Bilbao, etc.). La alteración supergénica de estos filones ha dado lugar a goethita y hematites como minerales secundarios y una serie de minerales supergénicos de cobre entre los que destaca la delafosita.

La aparición de delafosita (CuFeO_2), junto con cobre nativo, cuprita, azurita, malaquita supone una paragénesis relativamente rara, e inédita en el País Vasco, ya que la meteorización de los escasos indicios de calcopirita de este área únicamente suele dar lugar a pequeñas cantidades de malaquita. La presencia de estas fases se ha confirmado tanto mediante microscopía de luz reflejada como por difracción de rayos X y microsonda electrónica. Su aparición se da en una zona bien delimitada de la secuencia espacial de la zona supergénica, lo que puede indicar unas condiciones de formación determinadas en régimen de Eh-pH. Este trabajo refleja las características principales de la mineralización, su evolución y algunas de las condiciones que controlaron su formación.

LOCALIZACIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

La mineralización de Mina Primitiva se localiza en las proximidades del alto de Castrejana, al suroeste del núcleo urbano de Bilbao. Geológicamente se enclava en el flanco norte del Anticlinal de Bilbao, de dirección principal N120°E, situado en la parte central de la Cuenca Cretácica Vasco-Cantábrica. El Anticlinal de Bilbao está constituido por una potente serie sedimentaria (5.000-7.000 m) que comprende materiales desde el Triásico al Cretácico Superior (García Garmilla, 1987). En el conjunto del Anticlinal aparece un sistema de fallas con una dirección coincidente con la de la estructura principal, que, posiblemente, representan estructuras tardihercínicas reactivadas como fallas normales en el Mesozoico, invirtiéndose su funcionamiento para dar paso a fallas inversas y de desgarre (EVE, 2001).

Los materiales cretácicos de edad Aptiense están representados por niveles potentes de calizas urgonianas intercalados en una serie predominantemente detrítica (limonitas, areniscas calcáreas, margas). En los materiales carbonatados de esta edad, y en ambos flancos del

anticlinal, encajan los principales depósitos de siderita-ankerita del área de Bilbao dando lugar a yacimientos tanto masivos como filonianos (Gil, 1991), con goethita y hematites como productos de alteración.

El filón estudiado se halla dentro de la concesión minera Primitiva, donde se explotó hierro hasta mediados del siglo XX y, de forma más reciente, la caliza del encajante para áridos. En una primera etapa, la explotación de hierro se realizó a cielo abierto beneficiándose la mineralización secundaria de hematites-goethita para, posteriormente, y tras el agotamiento de ésta, explotar la mineralización masiva primaria de siderita-ankerita mediante labores de interior (cámaras y pilares). Las labores subterráneas se encuentran en dos zonas que se corresponden con dos grandes masas de siderita (de unos 300 metros de longitud y de varias decenas de metros de potencia) separadas y controladas tectónicamente mediante una serie de fallas. La mineralización masiva primaria se halla formada principalmente por siderita y ankerita, junto a pequeñas cantidades de calcita, cuarzo, sulfuros, minerales de la arcilla y materia orgánica. Esta mineralización señala una estrecha relación con el sistema filoniano, mostrando una mayor potencia y mayores concentraciones de Fe en sus cercanías, disminuyendo éstas al alejarse del mismo.

La falla principal presenta un importante relleno hidrotermal de cuarzo + siderita + ankerita + pirita ± calcopirita con una potencia media de 2 metros («Filón Primitiva») que aflora en superficie a lo largo de 300 m en la cantera de calizas. El funcionamiento y relleno de dicha fractura tuvo lugar en sucesivas etapas, tal y como lo reflejan las texturas brechoides y las sucesivas venas que intersectan las formadas anteriormente. Asociadas a esta falla principal aparecen una serie de fracturas menores, mostrando rellenos filonianos centimétricos, que desaparecen al alejarse de la falla principal. En las calizas cortadas por estas fracturas se observan los resultados de una silicificación hidrotermal y, ocasionalmente, en zonas próximas a la falla principal, una importante sideritización.

MINERALOGÍA Y TEXTURAS

La paragénesis primaria del Filón Primitiva presenta una relación con los diversas etapas de la mineralización (observadas en otros yacimientos; Gil, 1991; Velasco et al., 1994). Los primeros pulsos de fluidos mineralizantes dieron lugar a un primer relleno por siderita de grano grueso

seguido del desarrollo de una zona rica en sulfuros (principalmente pirita, con calcopirita subordinada). Las siguientes etapas de relleno están compuestas por cuarzo y sulfuros, que son brechificados por los últimos pulsos. Esta distribución no se observa en el cortejo de fracturas menores que se presentan asociadas al filón principal, donde aparecen cantidades variables de cuarzo, carbonatos (siderita, ankerita, calcita) y sulfuros (pirita, calcopirita), siendo frecuente la ausencia de alguna de estas fases.

Tanto en el depósito masivo de siderita, como en el indicio filoniano, la existencia de condiciones supergénicas ha permitido la formación de una montera o gossan en su zona superior. En ambos casos las fases predominantes son óxidos e hidróxidos de hierro, siendo en esta zona la fase principal goethita, con cantidades menores de hematites y limonita (mezcla de goethita terrosa con arcillas y cuarzo de grano fino de colores ocres). La alteración supergénica se ha dado tanto en la siderita como en los sulfuros, si bien no con la misma intensidad. La alteración de la siderita a goethita desarrollando típicas texturas celulares (boxwork) alcanza mayor profundidad, mientras que la pseudomorfosis de los sulfuros por goethita colomorfa es en ocasiones incompleta.

Se ha observado localmente en algunas partes del filón que la goethita con texturas oquerosas y brechoides se encuentra asociada a malaquita y azurita y cantidades menores de cobre nativo y cuprita. La malaquita es el mineral supergénico de cobre más abundante y se encuentra, generalmente, en las oquedades de la goethita, frecuentemente forma agregados fibroso-radiales de cristales de hasta 5-6 mm de longitud. La azurita es menos abundante y suele aparecer como cristales automorfos de tamaño milimétrico, comúnmente rodeados de malaquita, aunque excepcionalmente se han encontrado cristales de más de 1 cm. El cobre nativo se presenta de varias formas: en pequeñas masas incluido en la goethita, en forma de agregados esqueléticos que pueden alcanzar varios centímetros o, más raramente, como cristales automorfos de pequeño tamaño (menos de 1mm) en huecos de la goethita. La cuprita suele presentarse en venas y pequeñas masas, si bien no son raros los cristales (generalmente submilimétricos pero que ocasionalmente alcanzan hasta 1 cm) cúbicos u octaédricos formando pequeñas geodas en la goethita.

Acompañando a estos minerales aparece en pequeñas proporciones delafosita, un óxido de fórmula CuFeO_2 (Ramdohr, 1960; Cagatay y Arda, 1975) poco común, que se ha observado en cierta cantidad, cerca de la base de la zona de oxidación del filón principal. En muestra de mano aparece en agregados densos junto a goethita, en zonas de fracturas y pequeñas oquedades, como microesférulas o masas arriñonadas (Fig 1A) de tonos pardos a casi negros y fuerte brillo metálico, mostrando en sección una estructura interna fibroso-radiada. Normalmente los esférulos son submilimétricos, si bien de forma excepcional algunas alcanzan más de 5 mm. Al microscopio de luz reflejada, su tamaño medio es de 0,1-0,5 mm con coloración marrón claro, reflectividad media y mostrando anisotropía. La discusión textural permite señalar que está incluida en goethita, como pequeños agregados perfectamente circulares y concéntricos; ocasionalmente, se presenta adoptando hábitos esqueléticos o irregulares diseminados en las bandas de goethita. En estos casos la delafosita rellena pequeñas fracturas tardías de encogimiento (shrinkage), que cortan las depósitos

bandeados. Su composición química obtenida mediante microsonda electrónica varía entre 37-46% de Cu_2O y 49-54% de Fe_2O_3 . Los parámetros de celda obtenidos mediante el programa Fullprof, utilizando Si metálico como estándar interno, son: $a = 3,0346(1) \text{ \AA}$, $c = 17,1521(10) \text{ \AA}$ (romboédrico).

El estudio microscópico de dichas fases ha puesto de manifiesto la existencia de una secuencia mineralógica definida (Fig. 1B): que comienza con una primera fase de goethita (goe-I), muy rica en cuarzo y minerales del grupo de las arcillas, que frecuentemente muestra una textura «boxwork». En dicha goethita aparecen relictos de framboides y pentagonododecaedros de pirita, exhibiendo una orla de calcocita-covellita en sus bordes. En las zonas oquerosas de esta goethita se desarrolla una segunda generación de goethita (goe-II), compuesta por finas capas superpuestas que dan lugar a un bandeo muy definido, libre de impurezas de siliciclásticos. Entre estas dos generaciones de goethita suele presentarse una zona de transición, donde el contenido en cuarzo y minerales de las arcillas va disminuyendo, y los cristales de éstos se muestran orientados de forma paralela a las paredes de los huecos.

El cobre nativo, la cuprita y la delafosita se desarrollan sobre las citadas fases de goethita, los primeros en forma de pequeñas masas o inclusiones o como cristales esqueléticos, mientras que la tercera se muestra tanto masiva como en esférulas. Las tres fases se presentan juntas, de tal forma que no se aprecian procesos de alteración o reemplazamiento entre ellas, lo cual permite suponer que son coetáneas. Sobre todo este sistema se forma una última generación de goethita (goe-III), la cual se presenta en cristales prismáticos a aciculares, dispuestas en forma radial a partir de las paredes de las oquedades existentes. Esta goethita, que está separada de la goethita-II por una zona definida por una concentración de pequeños cristales, llega a presentarse limitando el crecimiento de los minerales secundarios de cobre o bien intercreciéndose con ellos (en este último caso sobre todo con delafosita). El resto de oquedades y poros han sido parcialmente ocupados por cristales de cobre, cuprita y/o delafosita o por pequeñas masas de óxidos de manganeso (probablemente del tipo todorokita-rancieita).

Ocasionalmente se presentan bandeados de limonita y goethita, en los cuales suelen presentarse intercaladas pequeñas bandas de cuprita y cobre nativo. Al microscopio se pueden observar fracturas que seccionan el bandeo y remobilizan los minerales de cobre. En estas muestras la delafosita se presenta en pequeñas cantidades, rellenando pequeñas venas o en pequeñas masas dentro de las bandas de goethita. En los dos casos citados, los minerales de cobre sufren una alteración tardía, dando lugar a la formación de malaquita y azurita.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los estudios texturales permiten confirmar la presencia de 2 asociaciones de minerales supergénicos de cobre que probablemente se corresponden con ambientes de formación ligeramente distintos: (i) cobre nativo-cuprita-delafosita; (ii) malaquita-azurita. En primer lugar, la descomposición de la calcopirita dio lugar a una fuente de cobre, que junto con la alta concentración de hierro procedente de la alteración de carbonatos y sulfuros de hierro (siderita, ankerita, pirita y calcopirita) causan la precipitación de goethita y la primera asociación de minerales supergénicos de cobre. En otros ambientes más ricos en

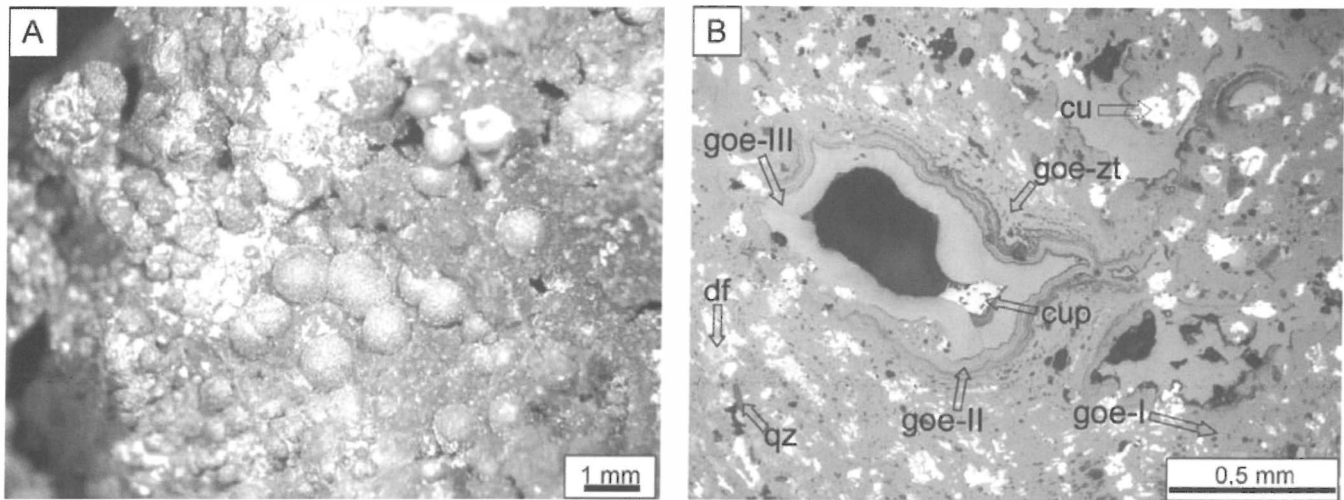


Figura 1: A: masas fibroso-radiales de delafosita sobre goethita. B: fotografía de microscopía de luz reflejada; Obsérvese el desarrollo de las diferentes fases sobre la goethita (df=delafosita, qz=cuarzo, cup=cuprita, cu=cobre nativo, goe=goethita, I, II, zona de transición-zt y III).

CO₂ es estable la asociación de goethita con los carbonatos básicos de cobre.

Para confirmar la posibilidad de este esquema de evolución, se han realizado algunos ensayos de modelización mediante el software Geochemist's Workbench code Act2 y React, modificando previamente la base de datos para poder incluir al mineral delafosita (usando el code HSC de Outokumpu). Un primer resultado indica que la goethita se va formando continuamente durante todo este proceso, gracias al gran aporte de hierro al sistema y al amplio campo de estabilidad de este mineral según las condiciones de Eh-pH.

Estos ensayos sugieren que la presencia de una asociación estable de cobre nativo-cuprita-delafosita marca la existencia de un ambiente relativamente básico y oxidante, probablemente aislado del contacto directo con la atmósfera.

La formación tardía de malaquita y azurita puede responder a un cambio de las condiciones de meteorización, al pasar del régimen relativamente alcalino y oxidante a un ambiente neutro y fuertemente oxidante. La formación de uno u otro carbonato parece depender de la presión parcial de CO₂. De este modo, en condiciones relativamente altas de pCO₂, se formaría azurita, y a presiones inferiores malaquita.

Por lo tanto, y aunque en general los procesos de la alteración supergénica muestran condiciones netamente oxidantes y un pH aproximadamente neutro (reacciones de oxidación tamponadas por carbonatos), las soluciones ricas en Cu liberadas por la alteración de los sulfuros han

dado lugar a la precipitación de delafosita en zonas relativamente restringidas con ambientes ligeramente básicos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la ayuda de J. Sangüesa, del Servicio General de Rayos-X, (SGIKER de la UPV/EHU) por la realización de los espectros de difracción de rayos X. Asimismo, damos las gracias a Cementos Lemona, CRN consultores y Zabalgardi, S. A. por las facilidades dadas para acceder a Mina Primitiva para realizar las labores de campo.

REFERENCIAS

- Cagatay, A y Arda, O. (1977). Bulletin of the mineral research and exploration Institute of Turkey, 88, 5-9.
- Ente Vasco de la Energía (2001). Gesplan: Mapa Geológico del País Vasco, escala 1:25.000.
- García-Garmilla, F. (1987). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco. (inédito). 340 pp.
- Gil, P.P. (1991). Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco. (inédito). 343 pp.
- Ramdohr, P. M. (1960). Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. 3. Aufl., 1089 S., Berlin (Akademie-Verl.).
- Velasco, F., Herrero, J.M., Gil, P.P., Álvarez, L y Yusta, I. (1994). In: Sediment Hosted Zn-Pb Ores. Fontboté, L. y Boni, M. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, pp. 246-270.