

COBRES GRISES Y SULFOSALES DE PLATA DE LA CORDILLERA IBÉRICA: EVIDENCIAS DE PROCESOS DE DESESTABILIZACIÓN

I. FANLO, I. SUBÍAS, E. MATEO, A. PANIAGUA Y B. GARCÍA

Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. C/Cerbuna 12, 50009 Zaragoza

La Cordillera Ibérica, tanto en su Rama Aragonesa como en la Rama Castellana, se caracteriza por la variedad de yacimientos que alberga, tanto desde un punto de vista mineralógico como tipológico. Se pueden encontrar depósitos filonianos de metales de base de media y baja temperatura que rellenan en su mayoría fallas tardihercínicas, otros de tipo sedex prehercínicos, numerosos yacimientos de Fe, tanto oolíticos como filonianos (alpinos), etc. A mediados del siglo XIX existían más de 1800 expedientes sobre asuntos mineros tramitados en las diferentes oficinas del Gobierno civil, que fueron abandonados progresivamente durante el siglo XX. Teniendo en cuenta que de todas las minas explotadas pocas han sido objeto de estudios mineralógicos, y que en una gran parte de los yacimientos filonianos dominaban el Sb y el As, fundamentalmente en forma de sulfosales, en este trabajo se presenta un estudio preliminar descriptivo y comparativo de algunas de las mineralizaciones con sulfosales más representativas de la Cordillera Ibérica. Para ello se han elegido dos yacimientos ubicados en la Rama Aragonesa, «La Bilbilitana» en Alpartir y «Ménsula» en Calceña (Figura 1), y otros dos en la Rama Castellana: «Estrella» en Pardos y «Santísima Trinidad» en Torres de Albarracín.

El yacimiento «La Bilbilitana» ocupa fracturas tardihercínicas de dirección $N45^{\circ},50'E$ que encajan en la Cuarcita Armoricana. Según González Lasala (1857), «la mineralización es tabular ramificándose hacia el extremo occidental, con una dirección de $145^{\circ},78'NE$, corrida de unos 100 metros y potencia de 3 metros que disminuye en profundidad hasta los 0,26 metros». Puesto que en la actualidad es imposible el acceso a las galerías, las muestras estudiadas proceden de escombreras y de colecciones particulares. La mineralogía principal (Figura 2a y 2b), consiste en calcoestibita, tetraedrita, arsenopirita, esfalerita, galena, pirita y siderita, minoritarios como marcasita, zinkenita y bournonita, y como minerales de alteración podemos encontrar covellita, goethita, malaquita y azurita.

En la mina «Ménsula» la mineralización rellena fracturas paralelas de direcciones $N65^{\circ},70'SE$ que arman en la unidad «Areniscas de Tierga» de la facies Buntsandstein. Las dimensiones de los filones son variables, con corridas en profundidad de 800m y potencias de hasta 5m. En superficie no sobrepasan los 200m de corrida, con potencias entre 0,10cm-1m (Subías *et al.*, 1994). Aproximadamente a 8 km al ENE de las minas existe un afloramiento de ofitas intercaladas entre los materiales del Keuper. La asociación mineralógica (Figura 2c), está compuesta por galena, esfalerita y tenantita, junto con pequeñas cantidades de

arsenopirita, pirita y calcopirita. Como productos de alteración son frecuentes covellita, malaquita y marcasita.

La mina «Santísima Trinidad» es una de las varias minas existentes en la zona, que encajan en las cuarcitas del Tremedal, de edad Ordovícico medio-superior. El filón, de dirección $N100^{\circ}$, $55^{\circ}S$ presenta potencias entre 0.28 y 1.11 metros (Guzmán, 1885); según este autor, se habían explotado 101 metros del filón. Los minerales principales son (Figura 2d): galena, bournonita, tetraedrita, esfalerita, calcopirita y como minerales de alteración, covellita, anglesita, antimoniatos y silicatos de Pb. A 1 Km al SW del yacimiento afloran vulcanitas de composición dacítica y andesítica y textura porfídica.

La mina «Estrella», en las proximidades de Pardos, ha destacado mineralógicamente por la calidad de los ejemplares de azurita-malaquita que se extraían de ella. Los filones rellenan fracturas tardihercínicas con direcciones NW-SE, subparalelas a las estructuras predominantes de la zona. Encajan en cuarcitas del Silúrico inferior y en las riolitas y cineritas de edad Estefaniense. La mineralogía presenta algunas características típicas

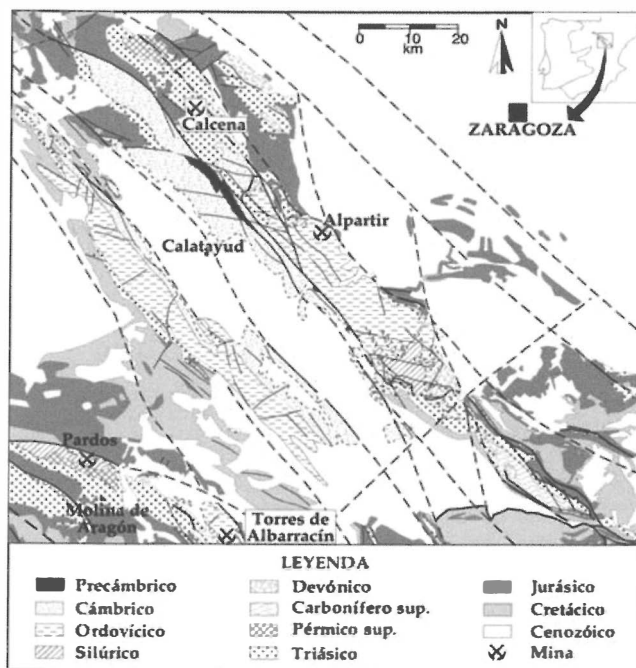


Figura 1: Mapa geológico de la Cordillera Ibérica con la localización de los yacimientos estudiados.

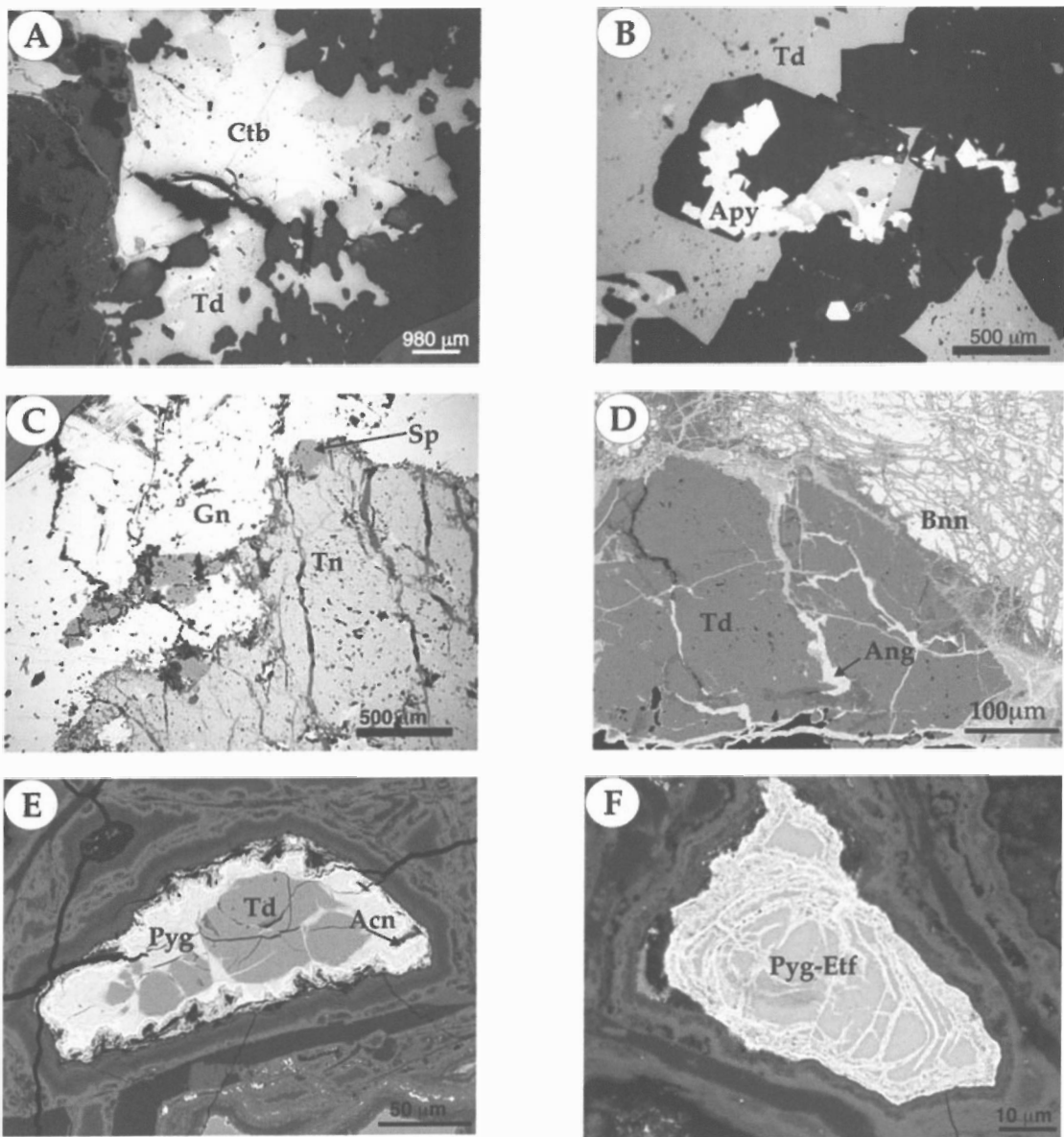


Figura 2: Microfotografías de luz reflejada (a, b y c) y de electrones retrodispersados (d, e y f) de las asociaciones mineralógicas encontradas en los diferentes yacimientos. Ttd: tetraedrita; Ctb: calcoestibita; Apy: arsenopirita; Gn: galena; Tnt: tenantita; Bnt: bournonita; Pir: pirargirita; Est: estefanita; Acn: acanita.

de los últimos estados de una mineralización «epitermal» en la forma de sulfosales de plata y antimonio (Figura 2e y 2f): tetraedrita rica en Ag, freibergita, pirargirita, estefanita, polibasita, junto con acanita y plata nativa además de pirita, calcopirita, calcosita y minerales secundarios como azurita, malaquita, covellita y goethita.

MINERALOGÍA-PETROGRAFÍA-QUÍMICA MINERAL

Los análisis de los diferentes sulfuros y sulfosales se realizaron con una microsonda CAMECA SX-50, en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Las condiciones analíticas fueron de 20 keV, 20 nA y tiempos de entre 20 y 40 s en función de las concentraciones de los diferentes elementos. Las líneas espectrales utilizadas fueron La para Ag, Sb, y As; Ma para Pb y Ka para Zn, Cu, Fe y S.

De las diferentes sulfosales encontradas en las mineralizaciones, los cobres grises son ubicuos en todas ellas, predominando claramente los términos ricos en antimonio, ya que únicamente en la mina «Ménsula» de Calcena encontramos tenantita (Figura 3).

Hablando en términos generales, los cobres grises se aproximan a la fórmula estequiométrica ideal $(\text{Cu,Ag})_{10}(\text{Zn,Fe})_2(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$, e incluyen la serie de solución sólida tetraedrita-tenantita, junto con freibergita. Sin embargo, algunas de los cobres grises analizadas en este estudio se alejan notablemente de esta fórmula ideal (Figura 4). Las fórmulas estequiométricas de los cobres grises, calculadas en base a 29 átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.) y del resto de sulfosales encontradas son las siguientes:

- *mina Estrella: $(\text{Cu}_{1.59-10.00}\text{Ag}_{0.00-8.94})(\text{Zn}_{0.99-1.93}\text{Fe}_{0.16-0.82})(\text{Sb}_{2.24-3.69}\text{As}_{0.50-1.77})\text{S}_{12.32-13.26}$ (cobres grises, n=90) $(\text{Ag}_{2.13-2.68}\text{Cu}_{0.00-0.44})(\text{Zn}_{0.02-0.46}\text{Fe}_{0.00-0.20})(\text{Sb}_{0.65-0.86}\text{As}_{0.15-0.35})\text{S}_{2.88-3.04}$ (pirargirita, n=50) $(\text{Ag}_{3.68-4.72}\text{Cu}_{0.07-0.88})(\text{Zn}_{0.08-0.59}\text{Fe}_{0.07-0.15})(\text{Sb}_{0.81-1.03}\text{As}_{0.15-0.37})\text{S}_{3.70-4.26}$ (estefanita, n=7)
- *mina Santísima Trinidad: $(\text{Cu}_{9.45-9.83}\text{Ag}_{0.16-0.34})(\text{Zn}_{0.99-1.69}\text{Fe}_{0.17-1.00})(\text{Sb}_{2.82-3.90}\text{As}_{0.34-1.33})\text{S}_{12.90-13.30}$ (c.grises, n=42) $\text{Cu}_{0.97-1.02}\text{Pb}_{0.98-1.03}(\text{Sb}_{0.83-0.98}\text{As}_{0.05-0.15})\text{S}_{2.93-3.05}$ (bournonita, n=24)
- *mina Ménsula: $(\text{Cu}_{9.72-9.93}\text{Ag}_{0.00-0.15})(\text{Zn}_{1.36-1.72}\text{Fe}_{0.31-0.61})(\text{Sb}_{0.30-1.09}\text{As}_{2.95-3.80})\text{S}_{13.10-13.30}$ (cobres grises, n=12)

*mina Bilbilitana: $(\text{Cu}_{9.50-9.89}\text{Ag}_{0.17})(\text{Zn}_{0.50-1.02}\text{Fe}_{1.02-1.53})\text{Sb}_{3.81-4.09}\text{As}_{0.00-0.34}\text{S}_{12.48-13.23}$ (cobres grises, $n=34$)

$(\text{Cu}_{0.96-1.00}\text{Ag}_{0.00-0.03})\text{Sb}_{0.98-1.04}\text{S}_{1.95-2.01}$ (calcoestibita, $n=41$).

En los cobres grises con muy bajos contenidos en Ag, los valores de (Ag+Cu) son, en general, siempre inferiores a 10 a.p.f.u., mientras que (Sb+As) casi siempre supera el valor de 4 a.p.f.u. (4.15 ± 0.1 en «Santísima Trinidad» y «Bilbilitana»; 4.01 ± 0.08 en «Ménsula») y (Zn+Fe) muestran una amplia dispersión, entre 1.52 y 2.17 en «Santísima Trinidad», y entre 1.86 y 2.04 en la «Bilbilitana» y en «Ménsula». Los cobres grises de la mina «Estrella», con altos contenidos en Ag (hasta un 48% en peso), presentan valores de (Zn+Fe) entre 1.57 y 2.13 (1.89 ± 0.11), superiores a 4 para la relación (Sb+As), 4.13 ± 0.1 , y (Cu+Ag) varía entre 9.67 y 10.93 (9.97 ± 0.19).

Hackbarth y Petersen (1984), Sack *et al.* (2002 y 2003) pusieron de manifiesto pronunciadas variaciones en las relaciones Ag/(Ag+Cu) y As/(As+Sb), interpretándolo como resultado de la evolución de los fluidos primarios. Por otra parte, recientes estudios termoquímicos (Ebel y Sack, 1994; Sack, 2005) han demostrado que hay una pronunciada incompatibilidad entre As y Ag dentro de las estructuras de los cobres grises, lo que según dichos autores podría explicar tales variaciones. La relación Ag/(Ag+Cu) es invariable en las minas «Santísima Trinidad» y «Bilbilitana» (0.02), e inexistente en «Ménsula» debido a la escasez de Ag; en cambio, en la mina «Estrella» la variación abarca casi todo el rango de sustitución entre Ag y Cu (0.00-0.85). Por su parte, la relación As/(As+Sb) presenta mayores variaciones: entre 0.73-0.93 en «Ménsula», entre 0.00 y 0.08 en la «Bilbilitana», entre 0.08 y 0.32 en «Santísima Trinidad» y de nuevo en «Estrella» se observan variaciones considerables, entre 0.12-0.44. Sin embargo, en ninguno de los yacimientos que contienen algo de Ag se ha observado la pronunciada incompatibilidad entre este elemento y el As encontrada por los mencionados autores. En cambio, sí que existe una clara correlación entre Zn y Fe con As y Sb, llegando a alcanzar en la mina «Ménsula» valores entre Zn y Sb ($r=+0.93$) y Sb y Fe ($r=-0.94$).

La mina «Estrella» merece una mención especial, tanto por sus altos contenidos en Ag, como por las fuertes evidencias de procesos de desestabilización (Figura 2e y f) que se han observado en algunos de sus minerales. A pesar de sus altos contenidos en Ag, no hay relación entre este elemento y el As o Sb, lo que nuevamente contradice las ideas de Ebel y Sack (1994) y Sack (2005). Por el contrario, hay una fuerte correlación negativa entre Ag y S ($r=-0.91$), lo que podría sugerir la idea de un enriquecimiento retrógrado en Ag, con la formación de nuevas sulfosales y sulfuros de Ag a partir de la propia tetraedrita. Análisis de cristales de tetraedrita, como el que se observa en la figura 2e, indican un aumento del contenido en Ag desde el centro del cristal (5.8 % en peso) hacia los bordes (14.9% en peso), que están siendo reemplazados por pirargirita que, a su vez, es reemplazada por acantita, la cual forma también coronas a su alrededor. En otros cristales, la secuencia de reemplazamiento es: tetraedrita pobre en Ag-tetraedrita rica en Ag-freibergita-pirargirita y/o estefanita-acantita. El contenido en Sb no sigue una pauta clara, lo que estaría parcialmente de acuerdo con las ideas de Bortnikov *et al.* (1993), que sugieren que cuando la tenantita es reemplazada por minerales nuevos, la última generación de cobres grises se enriquece en Sb y Ag respecto a la generación inicial. En nuestro caso, los procesos de descomposición provocan

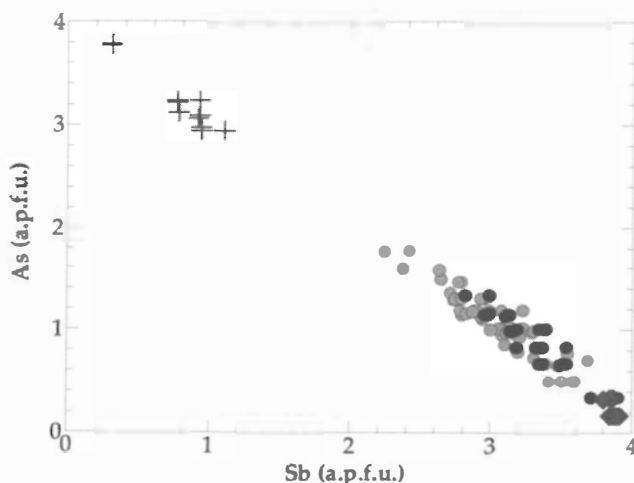


Figura 3: Relación As vs Sb en átomos por fórmula unidad de las diferentes mineralizaciones de la Cordillera Ibérica. Cruces: mina Ménsula; rombos, mina Bilbilitana; círculos grises: mina Estrella; círculos negros: mina Santísima Trinidad.

una clara disminución de Cu, As y S, con un considerable incremento en Ag. Otro claro ejemplo de descomposición, que afecta no sólo a la tetraedrita, es el mostrado en la figura 2f, en la que se observa un cristal de composición variable, según las zonas más «limpias», ajustable a una pirargirita o a una estefanita, que se está desestabilizando a favor de direcciones cristalográficas, formándose en estas zonas acantita.

Ramdohr (1980) sugirió que la descomposición de los cobres grises es isoquímica y debida a una redistribución de componentes entre minerales en respuesta a la presión. Sack (2005) demuestra que durante el enfriamiento retrógrado de galenas con pequeñas concentraciones en Ag y Bi, éstas se descomponen en galenas pobres en Ag, pirargirita y aramayoita, los cuales se desarrollan como halos alrededor de los minerales que suministraron la fuente de los nuevos metales, gracias a reacciones de intercambio. Además, este mismo autor demostró que los cobres grises ricos en Ag y Sb se pueden desmezclar a temperaturas por debajo de los 190° y que la variabilidad en la relación Ag/(Ag+Cu) frente a Zn/(Zn+Fe) se puede utilizar para precisar la temperatura de las mineralizaciones hidrotermales junto con su evolución retrógrada. En nuestro caso, las diferencias en la relación Ag/(Ag+Cu) para valores también muy variables de Zn/(Zn+Fe) (entre 0.55 y 0.92), encontradas en la tetraedrita de la mina «Estrella» de Pardos, podrían haberse producido durante el enfriamiento posterior al depósito de estos minerales, como resultado de reajustes incompletos de los diferentes elementos implicados en los procesos de difusión en estado sólido. Por otra parte, las pirargiritas formadas a partir de la desestabilización de tetraedrita ricas en Ag y/o freibergita presentan las mismas relaciones (Zn/Zn+Fe) y (Sb/Sb+As) que sus predecesores, lo que nos indicaría que durante los procesos de desestabilización, el Zn y el Fe son menos móviles que otros elementos como As, Sb, Cu y S.

A la vez, los nuevos minerales formados tampoco llegaron a alcanzar un equilibrio, lo que dio lugar a composiciones intermedias con fórmulas estequiométricas que, según las zonas, no se pueden ajustar perfectamente a un único mineral. Este sería el caso del cristal mostrado en la figura 2f en el que, como dijimos anteriormente, algunos análisis eran intermedios entre pirargirita

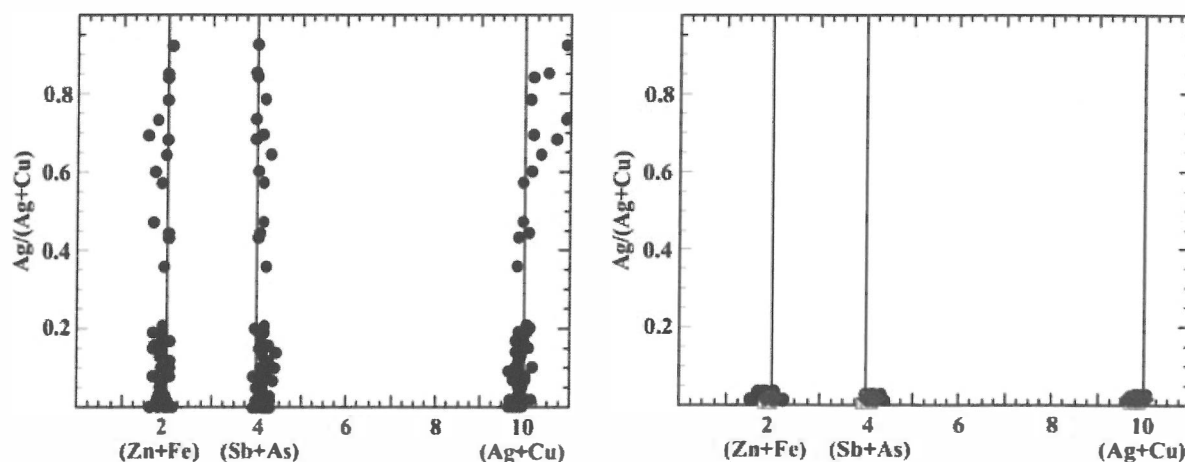


Figura 4: relación molar ($Ag/(Ag+Cu)$) frente a átomos de $(Zn+Fe)$, $(As+Sb)$ y $(Ag+Cu)$ por 29 a.p.f.u. Las líneas verticales indican las sumas $(Zn+Fe)$, $(As+Sb)$ y $(Ag+Cu)$ en la fórmula ideal. Izquierda mina «Estrella»; derecha: mina «Santísima Trinidad» en círculos negros, mina «Ménsula» en cuadrados claros y mina «Bililitana» en rombos.

$[(Ag,Cu)_3(Sb,As)S_3]$ y estefanita $[(Ag,Cu)_5(Sb,As)S_4]$. En este caso, la estefanita formada como consecuencia de la ruptura del componente $Ag_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ de las nuevas tetraedritas ya enriquecidas en Ag y/o de las freibergitas, sufriría una desestabilización preferente a favor de sus direcciones cristalográficas, lo que corroboraría las ideas de Keighin y Honea (1969), que demostraron que la estefanita, por debajo de $197^\circ C$ se descomponía en pirargirita más acantita.

Ahora bien, la desestabilización de los primeros cristales de tetraedrita y del resto de nuevos minerales formados, junto con su acusado enriquecimiento en Ag, ¿fue debido a un re-equilibrio en los minerales por cambios en la composición de los fluidos residuales, o, por el contrario se podría invocar a reacciones retrógradas en estado sólido con un enriquecimiento local en fases con altos contenidos en Ag?. Si los fluidos hubieran cambiado su composición, se deberían observar zonaciones As-Sb y Ag-Cu en granos individuales y, además, las tetraedritas con altos contenidos en Ag tendrían que haber precipitado a partir de fluidos con contenidos suficientemente altos en Ag como para haber estado saturados en polibasita, proustita-pirargirita y/o acantita. Sin embargo, ni se ha observado la coetaneidad de estos minerales, ni sus relaciones $(Zn/Zn+Fe)$ y $(Sb/Sb+As)$ muestran algún tipo de evolución indicativa del cambio composicional de los fluidos, sino que, como indicamos anteriormente, son similares a la de la primera tetraedrita precipitada. Todo esto podría sugerir la existencia de reacciones retrógradas conforme disminuía la temperatura, produciendo un enriquecimiento local en Ag.

La paragénesis de pirargirita, estefanita, polibasita, argentita y Ag nativa, requiere estados de sulfidación por debajo del campo de estabilidad de la tetraedrita. Esta baja sulfidación podría inducirse, bien por una pérdida extensiva de H_2S durante una ebullición, por la entrada de agua meteórica con bajos contenidos en

azufre, o mediante una oxidación del H_2S a SO_4^{2-} . Esta última posibilidad quedaría reflejada por la presencia ocasional de barita en el yacimiento. Futuros estudios de inclusiones fluidas en los cobres grises y resto de sulfosales podrán corroborar las otras hipótesis.

AGRADECIMIENTOS

Investigación financiada por el Convenio Ibercaja-Universidad de Zaragoza (Proyecto IBE2004-CIE-05). Los autores quieren agradecer la dedicación del Dr. Xavier Llovet (SCT-UB) y del Profesor Francisco Velasco (UPV) en la resolución los problemas analíticos encontrados.

REFERENCIAS

- Bortnikov, N.S., Genkin, A.D. y Troneva, N.V. (1993). Mineral. and Petrol., 47, 171-181.
- Ebel, D.S. y Sack, R.O. (1994). Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1237-1242.
- González Lasala, P. (1875). Rev. Min., 8, 276-286.
- Guzman, N. (1885). Rev. Min., 6, 239-249.
- Hackbarth, C.J. y Peterson, U. (1984). Econ. Geol., 67, 350-361.
- Keighin, C.W. y Honea, R.M. (1969). Mineral. Deposita, 4, 153-171.
- Ramdorh, P. (1980). In Pergamon Press, Oxford. First Ed. 1207p.
- Sack, R.O. (2005). Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 1157-1164.
- Sack, R.O., Kuehner, S.M. y Hardy, L.S. (2002). Mineral. Mag., 66, 215-229.
- Sack, R.O., Lynch, J.G.V. y Foit, F.F. (2003). Mineral. Mag., 67, 1023-1038.
- Subías, I., López Ciriano, A., Fanlo, I., Fernández-Nieto, C. (1994). Bol. Soc. Esp. Min., 17, 95-102.