

GEOQUÍMICA DE FLUIDOS EN FLUORITAS DE LOS DEPOSITOS DE ASTURIAS ORIENTAL

V. SÁNCHEZ ⁽¹⁾, E. VINDEL ⁽¹⁾, M. CORBELLA ⁽²⁾, D.BANKS ⁽³⁾, T. MARTÍN CRESPO ⁽⁴⁾ Y E. CARDELLACH ⁽²⁾

⁽¹⁾ Dpto. Cristalografía y Mineralogía, F. C.C. Geológicas, U. Complutense, 28040 Madrid

⁽²⁾ Departament de Geologia. Facultat de Ciències. U. Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra

⁽³⁾ School of Earth Sciences, Leeds University, UK.

⁽⁴⁾ Dpto. Matemáticas y Física Aplicadas y Ciencias de la Naturaleza. U. Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles (Madrid)

⁽⁵⁾ Dept. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Facultat de Geologia. U. Barcelona. 08028 Barcelona

visanche@geo.ucm.es; evindel@geo.ucm.es; merce.corbella@uab.es; banks@earth.leeds.ac.uk; tomas.martin@urjc.es; esteve.cardellach@uab.es

INTRODUCCIÓN

Los depósitos más importantes de fluorita en Asturias se concentran en los distritos mineros de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós. Todos ellos responden al modelo geológico tipo «Mississippi Valley» (MTV) y están constituidos por fluorita, barita, calcita, dolomita y cuarzo, acompañados por pequeñas cantidades de galena, esfalerita, calcopirita, piritita y marcasita. Se presentan en forma de filones encajados en rocas carbonatadas del zócalo paleozoico (Carbonífero) y en capas o mantos dentro de los materiales de la cobertera permotriásica. (García Iglesias y Loredó, 1994). A partir del estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas en fluorita, cuarzo, calcita y barita se han distinguido dos tipos de fluidos: uno de baja salinidad (entre 0 y 8.5% en peso eq. NaCl; fluido 1, Tabla 1) y Th entre 75 y 170°C, similar en los tres distritos, y otro más salino (entre 9 y 26% en peso eq. NaCl; fluido 2, Tabla 1), rico en Ca y una Th entre 80 y 140°C, pero con temperaturas de homogenización decrecientes hacia el oeste, donde está situado el distrito de Villabona-Arlós y en el cual, la edad Sm-Nd de las fluoritas es de 185±29 Ma. (Sánchez et al., 2006). Las relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en las fluoritas son variables, con valores muy constantes en Villabona-Arlós (0.7083 a 0.7088) comparados con los de Caravia-Berbes (0.7080 a 0.7096) y los de La Collada (0.7088 a 0.7105) (Sánchez et al., 2005). En este trabajo se presentan nuevos datos sobre la composición en halógenos de los fluidos atrapados en inclusiones fluidas de fluorita, calcita, barita y cuarzo así como el contenido en metales en inclusiones en fluorita, con el fin de avanzar en el conocimiento del origen y evolución de los fluidos responsables de las mineralizaciones y comprender los mecanismos de transporte y deposición del F y de los metales. Para ello se han utilizado los métodos directos de análisis de iones en muestra total (*crush leach*) y de LA-ICP-MS (Laser Ablation Induced-Coupled Plasma Mass Spectrometry) en inclusiones individuales.

METODOLOGÍA

Los análisis de iones en muestra total (*crush leach*) se han realizado según el método descrito en Banks et al. (2000), basado en la trituración de las muestras y posterior lixiviación de los fluidos liberados. El análisis de los cationes se ha realizado mediante espectrometría de absorción atómica y la de aniones por cromatografía iónica. Los análisis del contenido en metales de inclusiones indi-

viduales se ha llevado a cabo mediante LA-ICP-MS, a partir del procedimiento descrito por Heinrich et al. (2003). En este caso, un láser de alta resolución ablaiona la superficie del mineral hasta llegar a la inclusión fluida, permitiendo analizar cuantitativamente los iones presentes en la solución acuosa. Estos trabajos se han llevado a cabo en la School of Earth Sciences de la Universidad de Leeds (Gran Bretaña).

RESULTADOS

Análisis de iones por *Crush-leach*

El contenido en halógenos de las inclusiones fluidas es útil para discriminar químicamente entre posibles distintos tipos de fluidos presentes en las inclusiones, así como para aportar información sobre el origen de la salinidad de los mismos. A partir de las relaciones Cl/Br y Na/Br (Fig. 1) los fluidos analizados se pueden agrupar en dos tipos. El primero de ellos, que concentra la mayoría de los datos, presenta una relación Cl/Br menor que la del agua del mar (658 molar) y se sitúa en la zona de precipitación de la halita a partir de evaporación del agua marina. Este fluido podría corresponder al fluido 1, poco salino, definido a partir de la microtermometría de inclusiones fluidas. El segundo grupo de resultados, con una relación Cl/Br mayor (1100 y 13000) representa valores compatibles con un fluido procedente de la disolución de halita y correspondería al fluido 2, rico en Ca. La correlación lineal entre las relaciones Cl/Br y Na/Br de las muestras analizadas sugiere una mezcla entre ambos tipos de fluidos, aunque con una contribución mayoritaria del que procede de la evaporación de agua marina. En general se observa también un cierto desplazamiento de las relaciones Na/Br hacia valores menores de los esperados. Esta situación es explicable a partir de una interacción de los fluidos con rocas que hubiera dado lugar a una pérdida de Na por intercambio con otros cationes, especialmente Ca, dando lugar a una salmuera rica en calcio, por ejemplo, por interacción con plagioclasas.

Análisis de elementos por LA-ICP-MS

Los análisis individuales de inclusiones fluidas mediante LA-ICP-MS se han realizado en fluorita de los tres distritos (Tabla 1). Los fluidos 1 y 2 se han separado en base a la salinidad calculada a partir de la microtermometría. En cuanto al contenido en Na y Ca, no se observan diferencias significativas entre los dos tipos de fluidos, a excepción de

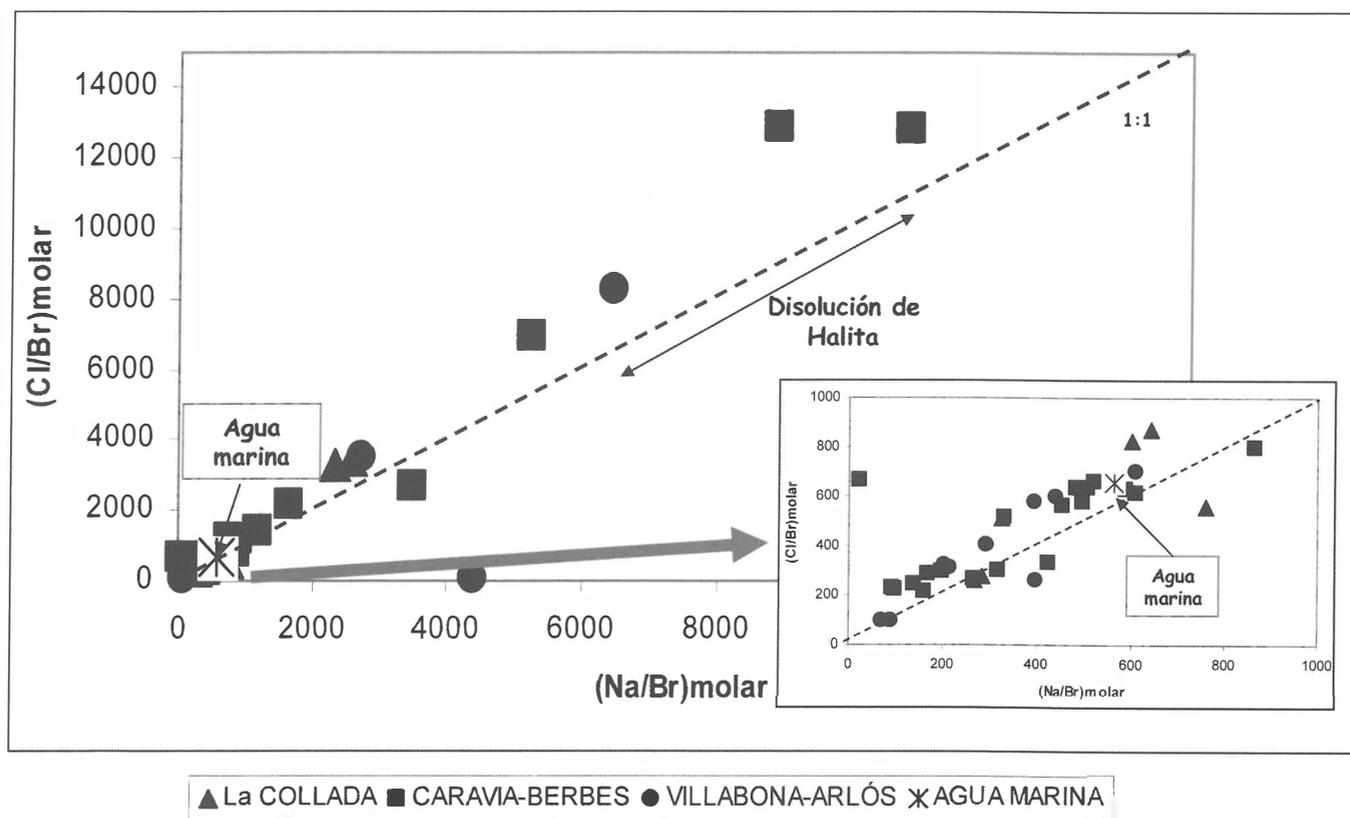


Figura 1: Relaciones Na/Br y Cl/Br molar en inclusiones fluidas respecto a la evaporación del agua marina y a la disolución de la halita.

La Collada donde el fluido enriquecido en Ca (fluido 2) lo está también en metales. La característica más importante de los resultados obtenidos es la presencia de un alto contenido en metales (Fe, Cu, Zn, Ag y Pb), en comparación con las concentraciones en salmueras de cuenca actuales, que raramente sobrepasan 100 ppm de Pb, 250 ppm de Zn, 3 ppm de Cu y 150 ppm de Ba (p.ej. Land, 1995; Hanor, 1996), hecho que puede estar relacionado con las temperaturas más elevadas de los fluidos estudiados respecto a la de las salmueras en cuencas sedimentarias. La concentración de Fe, Zn, Ag y Pb es similar en los distritos de Caravia-Berbes y La Collada y ligeramente inferior en el de Villabona-Arlós y no parece estar relacionada con el contenido en Ca o Na de los fluidos. El contenido en Cu es muy alto, especialmente en las fluoritas de Villabona-Arlós (hasta 3800 ppm), donde además existe una mayor presencia de sulfuros. Sin embargo, en este distrito, la concentración de los demás metales (Zn, Pb y Ag) es menor que la detectada en los otros dos. En cuanto al Ba, se observa una progresiva disminución de su concentración en los fluidos de este a oeste, es decir desde el distrito de Caravia-Berbes al de Villabona-Arlós, dato que coincide con la mayor presencia de barita hacia la zona oriental de Asturias. Comparados con mineralizaciones de tipología similar, los contenidos en metales son mucho más elevadas que los reportados por Appold et al. (2004) en el distrito de Viburnum Trend, SE Missouri, en fluidos atrapados en los minerales de la ganga (cuarzo, calcita y dolomita), pero son parecidos a los encontrados por Huizenga et al. (2006) en inclusiones fluidas en cuarzo coetáneo con sulfuros de Zn-Pb asociados a carbonatos del depósito de Pering (Sudáfrica). Contrariamente a lo que sucede con los metales, el contenido de Ba en los fluidos atrapados en las fluoritas analizadas es similar a la encontrada en el Viburnum Trend (Appold et al. 2004).

CONCLUSIONES

El estudio microtermométrico de inclusiones fluidas, los análisis de los halógenos mediante crush-leach y de los solutos mediante LA-ICP-MS en inclusiones fluidas individuales en fluoritas de los distritos de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós, ha permitido confirmar la presencia de dos fluidos: uno poco salino, procedente de la evaporación de agua marina y que presenta una extensión regional; y otro, una salmuera enriquecida en Ca, probablemente originado a partir de la disolución de evaporitas. La temperatura de formación de los depósitos oscila entre 100 y 160°C disminuyendo de este a oeste, confirmando las observaciones de Garcia Iglesias y Loredó (1994). Las concentraciones promedio de Zn, Pb y Ba en los fluidos (742ppm Zn, 204ppm Pb y 220ppm Ba) son muy superiores a las reportadas en salmueras actuales, aunque están dentro del rango encontrado en depósitos de tipología similar (Huizenga et al. 2006). Sin embargo, la concentración de Cu es muy alta (hasta 3800 ppm) para fluidos en este tipo de depósitos. La interacción de los fluidos con evaporitas y rocas volcánicas de la serie Pérmica explicaría el enriquecimiento en Na, Ca y metales de los fluidos. La ausencia de cantidades significativas de sulfuros en los depósitos a pesar de las concentraciones en metales transportados por los fluidos podría ser debida a la ausencia de H₂S tanto en los mismos fluidos como en el medio de deposición.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado con el Proyecto BTE-2003-01346 del Ministerio de Ciencia y Tecnología. Queremos agradecer a MINERSA las facilidades para el acce-

FLUORITAS	(ppm)	Na 23	Li 7	Mg 24	K 39	Ca 40	Mn 55	Fe 57	Cu 63	Zn 66	Ag 107	Ba 137	Pb 208	N
Paredona (1)	PROMED	30457	211	2481	4723	5031	—	2384	2510	1907	121	505	705	53
(Caravia-Berbes)	%RSD		27	67	47			78	84	67	66	70	61	
Paredona (2)	PROMED	35066	—	958	2322	13641	2174	1072	1375	911	327	279	542	120
(Caravia-Berbes)	%RSD			73	72		37	50	61	100	5	76	77	
San Lino (1)	PROMED	28190	392	2154	5241	4228	—	1164	2270	1162	—	435	47	24
(Caravia-Berbes)	%RSD		58	63	40			61	73	12		43	17	
San Lino (2)	PROMED	48983	—	477	6606	12540	—	5807	483	504	2	78	78	53
(Caravia-Berbes)	%RSD			50	25			43	60	84	46	26	84	
Mina Emilio(2)	PROMED	48737	83	1995	4785	41232	30	2070	1974	426	8	159	147	40
(Caravia-Berbes)	%RSD		32	49	46		24	66	67	87	58	51	49	
CO-04-10 (2)	PROMED	53313	91	2183	5234	8530	33	2265	2159	466	9	174	161	67
(LaCollada)	%RSD		45	75	26			84	73	40	92	58	91	
CO-04-06 (2)	PROMED	47008	136	2607	6465	19743	597	988	2768	1417	625	416	228	77
(LaCollada)	%RSD		52	88	33		89	98	77	73	79	87	91	
CO-04-03 (1)	PROMED	6140	—	807	1039	921	—	504	948	158	80	47	51	36
(La Collada)	%RSD			64	69			74	52	75	39	69	82	
VI-04-10 (1)	PROMED	27645	—	1803	4776	4147	—	108	3351	350	31	95	—	25
(Villabona-Arlós)	%RSD			21	34			32	31	77	36	59		
VI-04-07 (1)	PROMED	27646	—	1405	3361	4147	—	1216	2920	119	43	93	16	27
(Villabona-Arlós)	%RSD			27	22			60	38	67	29	54	73	
VI-04-F1 (2)	PROMED	37914	—	2806	8712	31468	—	656	3815	—	95	135	70	72
(Villabona-Arlós)	%RSD			66	83			70	56		67	60	40	

Tabla 1: Promedios de los análisis LA-ICP-MS en inclusiones individuales en fluoritas de Caravia-Berbes, La Collada y Villabona-Arlós. Los valores que acompañan a los elementos indican el isótopo analizado. Las concentraciones se expresan en ppm. %RSD es la desviación standard relativa de los promedios. N: n° de inclusiones analizadas. (1) fluido H₂O-NaCl; (2) fluido H₂O-NaCl-CaCl₂. La concentración del Na ha sido calculada a partir de salinidades obtenidas mediante microtermometría.

so a las explotaciones, y a José Antonio Marín por la ayuda prestada en el trabajo de campo.

REFERENCIAS

Appold, M.S.; Numelin, T.J.; Shepherd, T.J.; Chenery, S.R. (2004). *Econ. Geol.* 99, 185-198.
 García Iglesias, J.; Loredó, J. (1994). *Explor. Mining Geol.*, 3, 31-37.
 Banks, D.; Giuliani, G.; Yardley, B.; Cheilletz, A. (2000). *Min.Deposita*, 35, 699-713.
 Hanor, J.S. (1996). *Soc. Econ. Geol. Spec. Pub.* 4, 483-500.
 Heinrich, C.; Pettke, T.; Halter, W.E.; Aigner-Torres, M.;

Audétat, A.; Günther, D.; Hattendorf, B.; Bleiner, D.; Guillong, M.; Horn, I. (2003). *Geoch.Cosmoch. Acta* 67, 3473-3496

Land, L.S. (1995). *Geochim. Cosmoch. Acta* 59, 2163-2174
 Huizenga, J.-M.; Gutzmer, J.; Banks, D.; Greyling, L. (2006). *Min. Deposita*, 40, 686-706

Naden, J. (1996). Program and Abstracts, PACROFI VI, 97-98.

Sánchez, V.; Vindel, E.; Fuenlabrada, J.M.; Corbella, M.; Martín Crespo, T.; Canals, A.; Cardellach, E. (2005). *Macla* 3, 187-188

Sánchez, V.; Corbella, M.; Fuenlabrada, J.M.; Vindel, E.; Martín Crespo, T. (2006). *Jour.Geoch. Expl.*, 89, 348-350