

## Trabajo Fin de Grado

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA,  
TEXTURAL Y QUÍMICA DE LA MINA “EL  
FRAILE”, CORDILLERA IBÉRICA

MINERALOGICAL, TEXTURAL AND  
CHEMISTRY CHARACTERIZATION OF THE  
“EL FRAILE” MINE, IBERIAN RANGE

*Autor/es*

Lucrecia Mishell Rubio Cárdenas

*Director/es*

Dra. Isabel Fanlo González

Facultad de Geología  
2018-2019

## CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, TEXTURAL Y QUÍMICA DE LA MINA “EL FRAILE”, CORDILLERA IBÉRICA



Trabajo Fin de Grado 2018-2019

Lucrecia Mishell Rubio Cárdenas

**DIRECTORA**

Dra. Isabel Fanlo González

## ÍNDICE

<b>Abstract</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Planteamiento</b> .....	<b>2</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>2</b>
<b>3. Marco geográfico y geológico</b> .....	<b>2</b>
<b>4. Metodología</b> .....	<b>5</b>
4.1. Trabajo de laboratorio .....	<b>6</b>
4.1.1. <i>Preparación de muestras</i> .....	6
4.1.2. <i>Microscopio de polarización de luz reflejada y transmitida</i> .....	6
4.1.3. <i>Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)</i> .....	6
4.1.4. <i>Tratamiento de datos</i> .....	6
<b>5. Resultados</b> .....	<b>7</b>
5.1. Descripción del yacimiento .....	7
5.2. Mineralogía, petrología y química mineral .....	7
5.2.1. <i>Descripción de la roca encajante</i> .....	7
5.2.2. <i>Descripción de la mineralización</i> .....	8
<b>6. Discusión y conclusiones</b> .....	<b>15</b>
6.1. Secuencia paragenética .....	15
6.2. Comparación de la mina El Fraile con otros yacimientos. ....	15
<b>7. Conclusions</b> .....	<b>18</b>
<b>8. Bibliografía</b> .....	<b>19</b>

## **Abstract**

The goals of this work are to perform a mineralogical, textural and chemistry characterization of the El Fraile mine (Iberian Range) and to make a comparison between several similar ore deposits. In order to achieve these objectives, different techniques and methodologies (field work, optical microscopy and field emission scanning electron microscopy) have been carried out.

The El Fraile mine consists of a mineralization vein-type that fills a trend fault E-W with an approximate length of 150m. It is hosted by Cambrian-Ordovician materials. The host rock is a quartzarenite with bioclasts.

The mineralogy consists on primary minerals as galena (PbS), bournonite (PbCuSbS<sub>3</sub>) and minor amounts of sphalerite (ZnS) and plumosite (~Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>). The gangue minerals are quartz and siderite, along with secondary minerals as anglesite (PbSO<sub>4</sub>) and covellite (CuS).

From a textural and chemical point of view, two types of galena have been recognized: the earlier (Gn1), with an almost stoichiometric composition and related with bournonite, and the later (Gn2), Sb-rich and formed by replacement of plumosite.

Taking into account the mineral assemblage, the form and structure of the deposit, as well as the host rock lithology, a comparison with the classification proposed by Gumiel and Arribas (1987) for the antimony deposits in the Iberian Peninsula has been made. Although there are several significant differences, the Fraile mine could be compared to the association quartz-Pb-Sb-Ag.

Furthermore, García et al. (1988) studied two similar deposits close to El Fraile mine, Leonor and Aragón mines, establishing four depositional stages, with a different mineral assemblage from that studied in this work, which could indicate either a different hydrothermal system or sampling problems.

## **1. Planteamiento**

La Cordillera Ibérica representa una excelente área para el estudio de diferentes estilos de mineralizaciones: depósitos de tipo estratoligado, formaciones oolíticas de Fe y una gran variedad de yacimientos filonianos polimetálicos de baja temperatura (Cu-Pb-Ag, Pb-Zn, Ba) registrados por su producción ya desde época romana y explotados desde el siglo XVII y hasta principios del XIX. Una de las características mineralógicas de la mayor parte de los yacimientos filonianos de tipo polimetálico es la presencia de sulfosales, aunque sea en proporciones minoritarias, si bien hay pocos estudios en los que se caractericen a estos minerales (Gumiel, 1983; García et al., 1988; López-Ciriano et al., 1994, 1997; Subías et al., 1994; Fanlo et al., 2010). Este ha sido el caso de la mina El Fraile, situada en el término de Carenas, Zaragoza, y explotada durante el siglo XIX por su contenido en galena argentífera (Donayre, 1873). Si bien algunos estudios en yacimientos próximos a éste (García et al., 1988) hablan de la presencia de sulfosales con Sb, hasta la fecha no existe ningún trabajo que hable de la mineralogía de la mina El Fraile.

Para la realización del Trabajo Fin de Grado de Geología, y siguiendo la normativa de las Directrices propias aprobadas por la Comisión de Garantía de la Calidad del Grado de Geología, se ha escogido como tema la caracterización mineralógica, textural y química de la mina El Fraile. La ausencia de cualquier tipo de estudios en dicha mina posibilita el ampliar el conocimiento sobre las sulfosales de la Cordillera Ibérica.

## **2. Objetivos**

Los objetivos planteados en el desarrollo de este trabajo han sido los siguientes:

1. Definir, en la medida de lo posible, las principales características morfológicas y estructurales del yacimiento y de las rocas encajantes, así como las relaciones espaciales entre ambas.
2. Caracterizar mineralógicamente el yacimiento, estableciendo las asociaciones minerales y la secuencia paragenética en función de los estudios texturales.
3. Realizar una comparativa entre el yacimiento El Fraile y otras mineralizaciones análogas de la Península Ibérica y que compartan un contexto geológico similar.

## **3. Marco geográfico y geológico**

La mina El Fraile se encuentra aproximadamente a 3 km al NE de la localidad de Carenas, en la comarca de Calatayud, y a unos 112 km de Zaragoza; sus coordenadas UTM son 30T 601962,5; 4572175 (Fig. 1).



Figura 1: Localización geográfica de la mina El Fraile. Foto tomada de Google Maps

Desde un punto de vista geológico el yacimiento se encuentra en la Cordillera Ibérica (Fig. 2), la cual conforma dos macizos paleozoicos alargados y paralelos. Gonzalo y Liñan (1988) correlacionaron la parte occidental (rama castellana), con la zona occidental astur-leonesa y la parte oriental (rama aragonesa), con la zona cántabra (Fig. 2). Salas y Casas (1993) interpretaron la Cordillera Ibérica, no como un aulacógeno tradicional, sino como una fractura mesozoica de dirección noroeste, resultado de la colisión de la Placa Ibérica con el bloque del Ebro durante el Paleógeno. El basamento hercínico está formado por rocas Precámbricas a Pérmicas plegadas en direcciones noroeste-sureste a norte-sur y cabalgadas durante la orogenia Hercínica. La Cordillera Ibérica actual comenzó su desarrollo como una cuenca de rift durante principios del Pérmico experimentando una etapa de extensión durante el Pérmico Superior. Entre el Pérmico y el Cretácico, la región fue una zona de activa sedimentación, localizada entre dos áreas continentales, el Macizo Hespérico y el Macizo del Ebro.

Cuatro etapas sucesivas controlaron la sedimentación durante el Mesozoico (Salas et al., 2001): (I) una etapa de rifting Triásico (Pérmico-Retiense), representada por el depósito de las facies germánicas (Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper) sobre el zócalo paleozoico plegado y erosionado; (II) una etapa post-rifting durante el Jurásico inferior-medio, caracterizada por subsidencia térmica regional, poca actividad de fallas y un desarrollo de amplias plataformas carbonatadas; (III) una etapa de rifting durante el Jurásico inferior- Cretácico superior, que dio lugar a la formación de cuencas; y (IV) un estado de post-rifting a finales del Cretácico, con escasa tectónica y gran desarrollo de plataformas carbonatadas someras. La orientación actual de la Cuenca Ibérica probablemente se originó debido al campo de esfuerzos creado durante los movimientos opuestos de dos sistemas de fallas transcurrentes (Pirineos-Golfo de Vizcaya al norte y Gibraltar-Chedabucto al sur). Estos esfuerzos crearon una serie de desplazamientos a lo largo del Pérmico (Arthaud y Matte, 1977; Arche y López-Gómez, 1996). Las cuencas pérmicas, asociadas con antiguas cadenas Hercínicas, se desarrollaron en Europa central de manera similar (Ménard y Molnar, 1988).

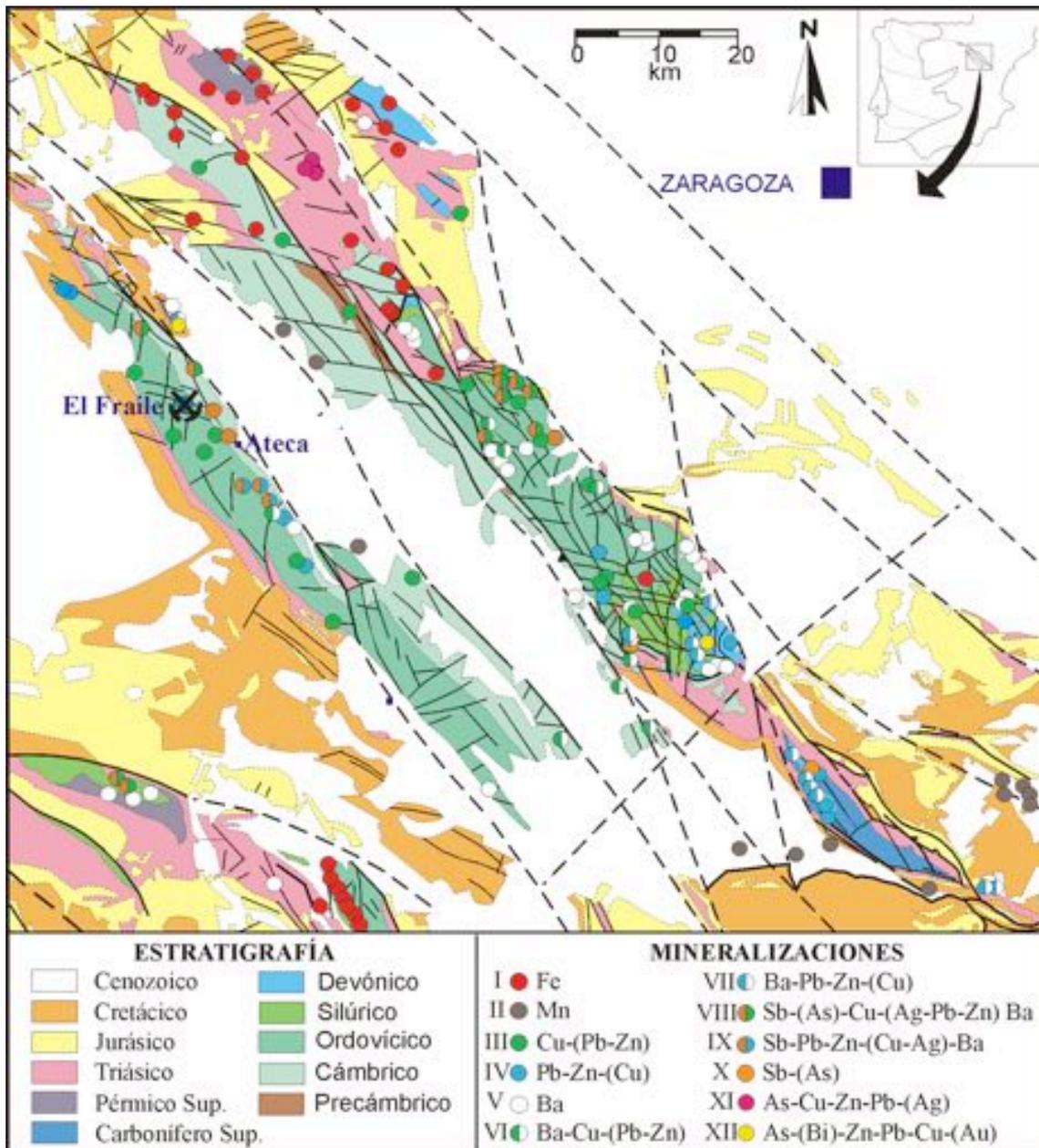


Figura 2: Mapa geológico (Del Olmo, P. et al., 1983) de la Cordillera Ibérica y situación de la mina El Fraile, junto con la ubicación de los depósitos minerales existentes en la zona. Mapa modificado de Subías et al., (2010).

La zona de estudio se localiza en el sector central de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica, donde predominan materiales paleozoicos, fundamentalmente cámbricos y ordovícicos. El yacimiento encaja en materiales del tránsito entre el Cámbrico Superior y el Ordovícico Inferior, que se corresponden con las unidades 9, 10 y 11 de la hoja magna 437, Ateca (Fig. 3).

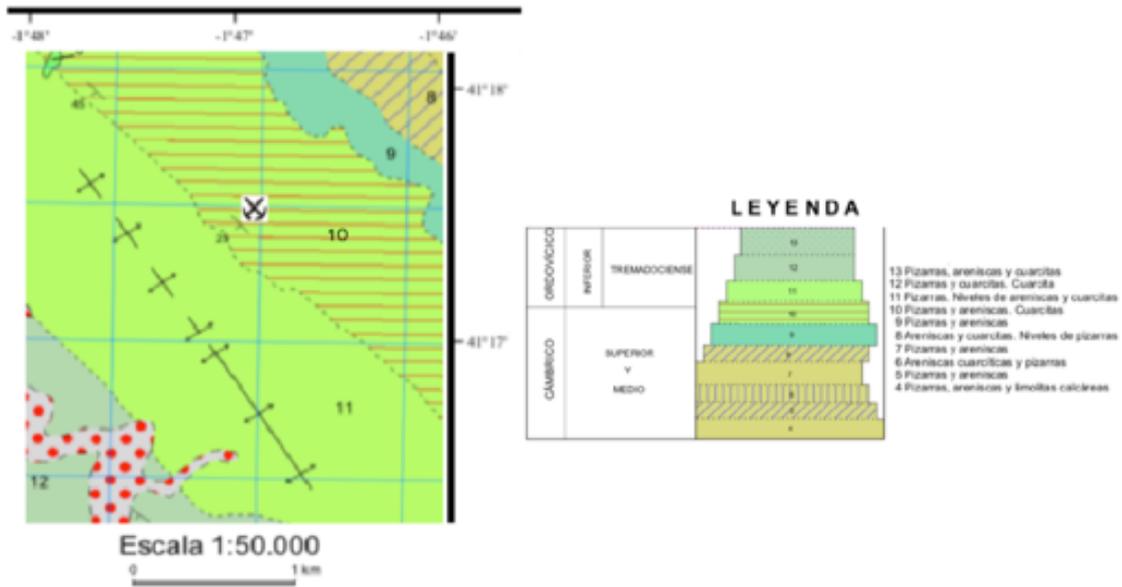


Figura 3: Mapa geológico a escala 1:50.000 (Del Olmo, P. et. al., 1983). Tomado de la versión digital del mapa Geológico Nacional (hoja magna 437, Ateca).

La unidad 9 (Cámbrico Medio- Superior) está formada por intercalaciones de pizarras y areniscas correspondientes a un ambiente de llanura mareal. Por su parte, la unidad 10 (transito entre el Cámbrico Superior y el Ordovícico Inferior), donde encaja la mineralización, la componen pizarras, areniscas y cuarcitas. Las areniscas son de grano medio a fino, en estratos con aspecto laminado y hábitos tabulares. También se puede observar la presencia de estratificación cruzada de bajo ángulo y de ripples. La cuarcita es de grano medio y presenta intercalaciones de pizarras negras. Finalmente, la unidad 11 (Ordovícico Inferior- Tremadociense), está formada por pizarras y niveles de cuarcita y areniscas. Los materiales indicarían un medio de sedimentación correspondiente a una llanura.

#### 4. Metodología

Para realizar el estudio mineralógico y textural del yacimiento se han utilizado un total de 11 muestras, de las cuales 7 (siglas FyL) eran probetas metalográficas proporcionadas por la Dra. Isabel Fanlo y las 4 restantes fueron láminas delgado-pulidas



(siglas EF), realizadas a partir del muestreo que se llevó a cabo en las escombreras de la mina, dado que no se pudo entrar en la galería debido a un colapso de la misma (Fig. 4).

Figura 4: Localización de las escombreras de la mina, donde se realizó el muestreo.

## 4.1. Trabajo de laboratorio

### 4.1.1. Preparación de muestras

Las muestras de mano se cortaron con una sierra mecánica para obtener secciones de cada una de ellas. De los fragmentos más representativos, el Servicio de Preparación de Rocas y Materiales Duros de la Universidad de Zaragoza preparó láminas delgadas. Estas láminas se pulieron en el Área de Cristalografía y Mineralogía con lijas de agua de tamaño de grano cada vez más fino (1000, 1500 y 2000  $\mu\text{m}$ ) y finalmente con paños de diamante (3 y 1  $\mu\text{m}$ ), hasta convertirlas en láminas delgado-pulidas.

### 4.1.2. Microscopio de polarización de luz reflejada y transmitida

El estudio mineralógico y textural de las 11 muestras se realizó con un microscopio Olympus BX41 TRF, el cual lleva instalado una cámara digital WZ7070, que es controlada mediante el software Cam2Com para obtener microfotografías de las muestras estudiadas. De esta manera, se pudieron estudiar tanto los minerales transparentes (cuarzo, carbonatos...), como los minerales opacos (sulfuros, sulfosales...), y las relaciones espacio-temporales que había entre ellos

### 4.1.3. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Tras realizar el estudio de las muestras mediante microscopía óptica se seleccionaron las 6 más representativas (EF-1, EF-3, FyL1, FyL3, FyL4 y FyL6) para su estudio por FESEM y realizar análisis elementales de las diferentes fases minerales, ya que algunas de ellas presentaban propiedades ópticas similares al microscopio y resultaba difícil su identificación.

El microscopio electrónico utilizado se encuentra en el Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales perteneciente al Servicio General de Apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado es un microscopio Carl Zeiss MERLIN con una resolución de hasta 0,8nm con voltajes de aceleración entre 4,00 y 15,00kV y con una corriente de sonda de 900pA. Este microscopio lleva acoplado un sistema de Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), AZtec 3.3. de Oxford Instruments con una resolución de energía de 127eV a 5,9KeV. Las muestras se hacen conductoras metalizándolas con carbono. En nuestro caso, las condiciones analíticas fueron de 15.00 kV y 900 pA, con una distancia de trabajo de 5.5 mm.

Con esta técnica se completó el estudio mineralógico y químico de las diferentes fases minerales, ya que de las probetas existían análisis previos realizados con microsonda electrónica. Para comprobar el error analítico de los análisis realizados con FESEM, se volvieron a analizar algunos de los puntos ya analizados mediante microsonda electrónica. Al hacer una comparación de los resultados que se disponían anteriormente con los obtenidos por FESEM se pudo comprobar que eran muy similares, por lo que durante la descripción de la composición química de las fases minerales, no se diferenciará entre los datos obtenidos por ambas técnicas.

### 4.1.4. Tratamiento de datos

Para el tratamiento estadístico de los datos de análisis químicos de microsonda electrónica y FESEM, así como para la realización de gráficos y diagramas composicionales, se han utilizado los programas de Excell, AutoCAD, Inkscape, Pain X Lite y Minpet.

## 5. Resultados

### 5.1. Descripción del yacimiento

La mina El Fraile corresponde a una mineralización de tipo filoniana, la cual rellena una falla de dirección general E-W, con una longitud aproximada de 150 m y que encaja en las cuarcitas correspondientes al tránsito Cámbrico superior-Ordovícico inferior. Los datos tomados en el campo indican una dirección y buzamiento de 148,50SW para las rocas encajantes. En las proximidades del yacimiento se ha observado la presencia de estratificación cruzada y de ripples en las areniscas. El filón fue explotado en dirección siguiendo la falla, mientras que perpendicularmente se construyó una pequeña galería de acceso, la cual está obstruida debido a un derrumbamiento del techo.

### 5.2. Mineralogía, petrología y química mineral

#### 5.2.1. Descripción de la roca encajante

La roca encajante de estas muestras se puede describir como una cuarzoarenita, ya que contiene al menos un 95% de cristales de cuarzo. Además, como minerales accesorios se han podido reconocer moscovita, pirita, ilmenita, rutilo, circón y restos de bioclastos (Figs. 5A, 5B).

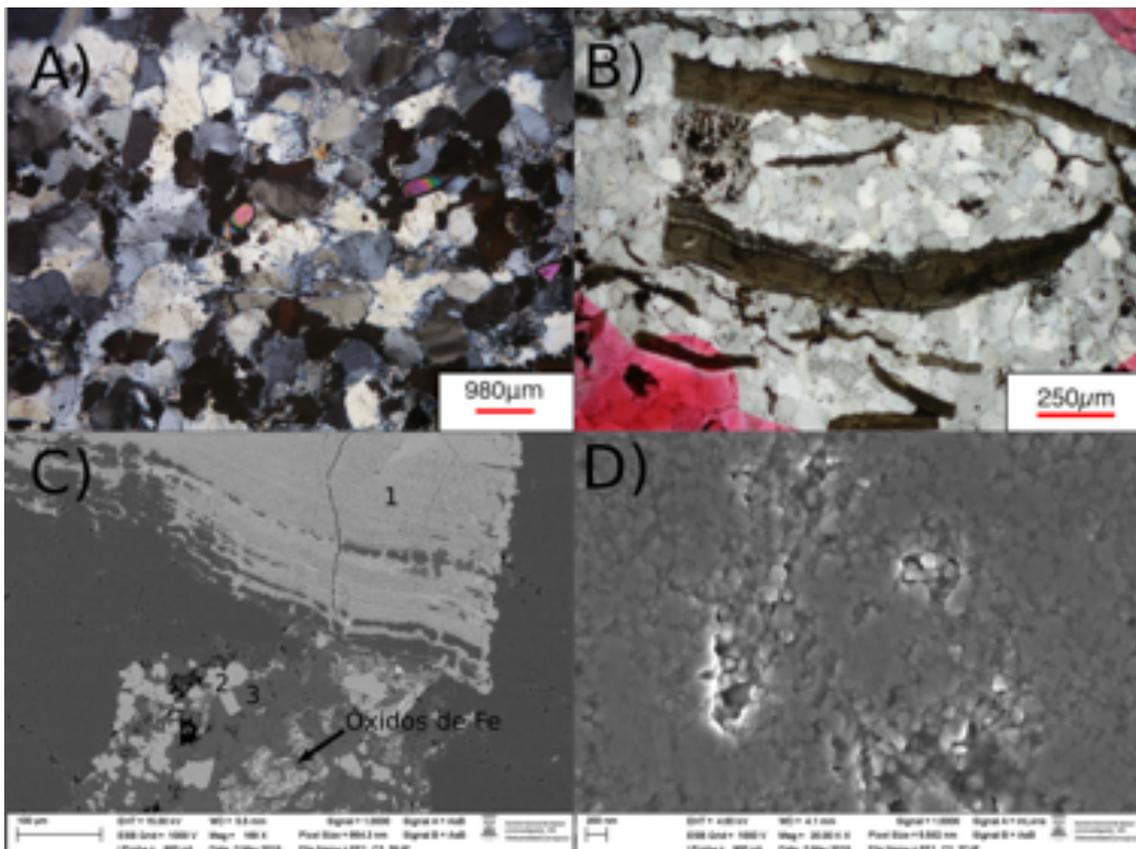


Figura 5: Fotografías de microscopio óptico (A,B) y microfotografías de electrones retrodispersados (C,D). A) Aspecto general de la roca encajante compuesta mayoritariamente por cristales de cuarzo y pequeños cristales redondeados, con alta birrefringencia, de circones; nícoles cruzados. B) Bioclastos diseminados entre el cuarzo; nícoles paralelos. C) Textura laminada de los bioclastos, junto con la presencia de óxidos de Fe y pequeños cristales de

*fluorapatito (pto. 2) y moscovita (pto. 3). D) Detalle de uno de los bioclastos, compuesto por cristales idiomorfos de fluorapatito (pto. 1 de la figura 5C).*

Los cristales de cuarzo son, en general, subidiomorfos y equigranulares y, en función de su grado de redondez y esfericidad, se pueden clasificar como subangulosos. El contacto entre estos cristales es, en su mayoría, de tipo suturado, aunque también se observa, con menor frecuencia, un contacto cóncavo-convexo.

La moscovita, de fórmula general  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$ , se presenta en forma de cristales idiomorfos y tabulares, incoloros en nícoles paralelos, y con colores de interferencia altos cuando se cruzan. El análisis realizado en uno de los cristales (pto. 3, Fig. 5C) indica que contiene al menos un 7% de K

Los circones ( $ZrSiO_4$ ), se caracterizan por su hábito alargado y redondeado, los cristales tienen una forma idiomorfa a subidiomorfa, son incoloros y con un relieve alto, al igual que su color de interferencia. El análisis realizado en uno de los cristales indica altos contenidos en hafnio (1.2% en peso).

La ilmenita ( $Fe^{2+}Ti^{4+}O_3$ ), presenta formas más o menos tabulares, con un color gris marronáceo. Con el microscopio de polarización de luz reflejada, y en nícoles cruzados, se observa una anisotropía alta con colores entre gris verde oliva a gris marronáceo. En algunas zonas se han observado maclas lamelares.

El rutilo ( $TiO_2$ ), muestra cristales de pequeño tamaño y subidiomorfos, con un relieve alto y colores marrón oscuro.

La pirita ( $FeS_2$ ), es el único sulfuro observado en la roca encajante. En nícoles paralelos se presenta como pequeños cristales idiomorfos de color amarillo pastel.

Por otra parte, los restos de bioclastos (Figs. 5B, 5C) fueron analizados con el microscopio electrónico (pto. 1, Fig. 5C) y los resultados indican que están formados por pequeños cristales de fluorapatito (inferiores a  $200\mu m$ ), idiomorfos y con un hábito hexagonal (Fig. 5D). En estos bioclastos, de hábito más o menos tabular, los cristales de fluorapatito se disponen en forma de una laminación muy fina, pudiendo estar parcialmente reemplazados por cuarzo (Fig. 5C).

Según Emig y Guitiérrez-Marco (1997), en su estudio de los braquiópodos de la Cordillera Ibérica, este tipo de bioclastos pertenece a la familia de los lingúlidos.

### *5.2.2. Descripción de la mineralización*

En la mina El Fraile la asociación mineral está compuesta principalmente por dos fases de galena, bournonita y cantidades minoritarias de esfalerita, plumosita, pirita y famatinita. Los minerales ganga que acompañan a la mineralización son cuarzo y siderita, como minerales de alteración de las fases con Pb se ha encontrado anglesita y a partir de la alteración de minerales con Cu, precipitó covellita. De todas estas fases minerales, bournonita, plumosita y famatinita pertenecerían al grupo de las sulfosales.

#### **Galena (*PbS*)**

Es uno de los minerales más abundantes, reconociéndose por su color gris-blanquecino, la presencia de numerosos “pits” y rayas de pulido, y por su exfoliación cúbica. Suele presentarse en masas alotriomorfas asociadas principalmente a bournonita, la cual puede estar incluida y/o englobar cristales de galena (Figs. 6A, 6B). En las zonas en las que se encuentra muy alterada, la galena es reemplazada por

anglesita. Ocasionalmente, también se puede encontrar formado una textura de tipo boxwork (Figs. 6C, 6D).

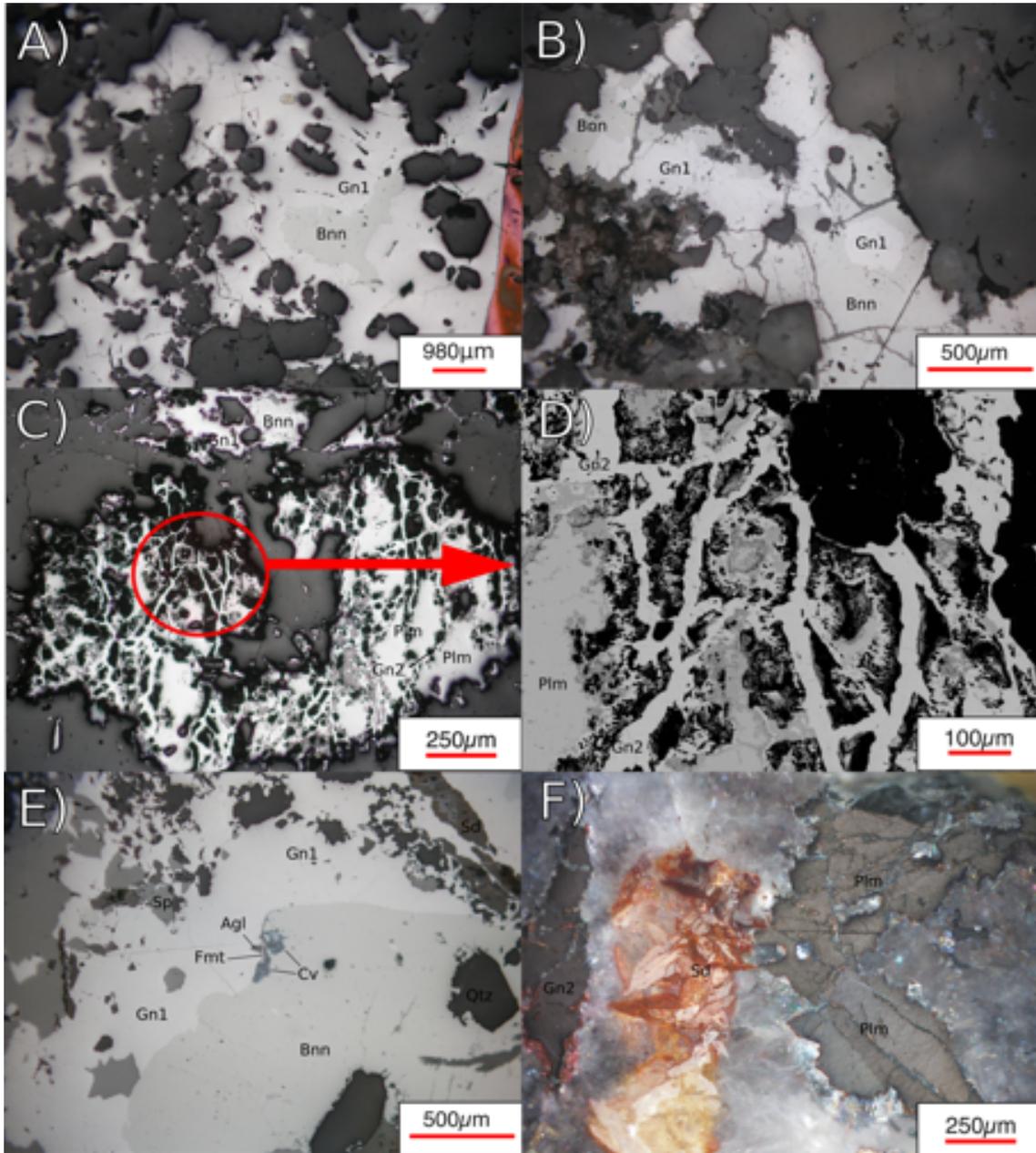


Figura 6: Fotografías de microscopio óptico en luz reflejada (A, B, C, E, F) y microfotografía de electrones retrodispersados (D). A-B) Se muestra la relación textural existente entre galena 1 y bournonita. C-D) Textura tipo boxwork entre galena y plumosita. E) En el contacto entre galena 1 y bournonita hay un pequeño cristal de famatinita alterándose parcialmente a covellita (tonos azules); también se observa anglesita alterando a la galena. F) Cristales de siderita englobados en cuarzo, el cual está en contacto con cristales de plumosita y galena 2. Abreviaturas: Gn1= galena 1, Gn2= galena 2, Bnn= bournonita, Plm= plumosita, Fmt= famatinita, Sp= esfalerita, Cv= covellita, Agl= anglesita, Qtz= cuarzo y Sd= siderita.

A partir de las relaciones texturales y de los datos analíticos (EDS y microsonda electrónica (ME)), se han diferenciado dos tipos de galena. Texturalmente, la galena 1 (Gn1) está siempre relacionada con bournonita (Figs. 6A, 6B, 6E), mientras que el

segundo tipo de galena (Gn2), forma las texturas boxwork y siempre se encuentra rodeando a la plumosita (Figs. 6C, 6D).

Desde un punto de vista químico también se aprecian diferencias significativas (tabla 1), puesto que la Gn1 presenta una composición prácticamente estequiométrica:  $Pb_{1-1.01}S_{0.98-1}$ , mientras que la Gn2 muestra cantidades apreciables de Sb (hasta un 5.1%), siendo su fórmula estructural:  $Pb_{0.88-0.92}S_{0.99-1.02}Sb_{0.07-0.09}$ . Al representar ambas galenas en un gráfico Pb vs Sb (Fig. 7A), se observa muy claramente la existencia de dos tipos de poblaciones, una con mayores contenidos en Pb, sin apenas Sb, y otra en la que la proporción de Sb es mucho mayor, mientras que los contenidos en Pb son inferiores. En la figura 7B, donde se han representado únicamente los valores de Sb y Pb de la Gn2, se aprecia la correlación negativa entre ambos elementos, lo que nos indica que el Sb está sustituyendo al Pb en la estructura de este mineral.

A pesar de que Donayre, (1873) definió la galena de la mina El Fraile como “galena argentífera”, los datos de microsonda electrónica han demostrado la inexistencia de este elemento.

		Gn1						
		% peso				Apfu		
		Pb	S	Sb	Total	Pb	S	Sb
n=5	Min	85.17	13.06	0.06	99.3	1	0.98	0
	Max	86.61	13.35	0.68	100.83	1.01	1	0.02
	X	86.04	13.24	0.41	99.88	1	0.99	0.01
		Gn2						
		% peso				Apfu		
		Pb	S	Sb	Total	Pb	S	Sb
n=13	Min	79.7	13.52	3.77	98.31	0.88	0.99	0.07
	Max	81.91	14.31	5.15	100.06	0.92	1.02	0.09
	X	80.8	13.97	4.38	99.36	0.91	1.01	0.08

Tabla 1. Resultados estadísticos de microsonda electrónica. n: número de análisis realizados; Min: valores mínimos; Max: valores máximos; X: valor medio; Apfu: átomos por fórmula unidad.

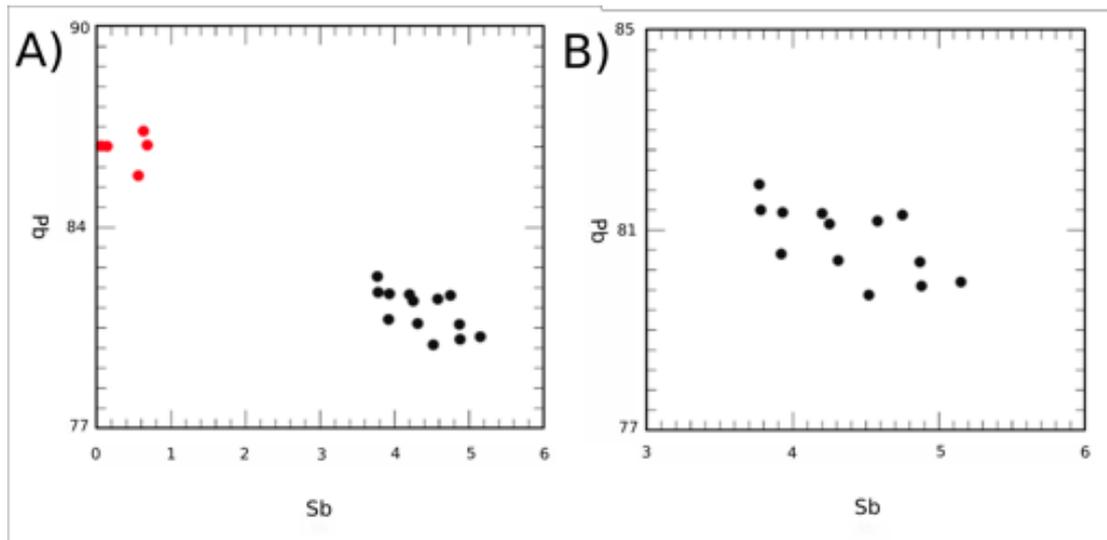


Figura 7. Gráficos Pb vs Sb. A) Se observan las dos poblaciones correspondientes a Gn1 (círculos rojos) y Gn2 (círculos negros). B) La población de datos de Gn2 muestra la correlación negativa entre ambos elementos.

### Bournonita ( $PbCuSbS_3$ )

Este mineral se caracteriza por tener un color gris claro con tonalidades verdosas y se presenta en forma de cristales y/o masas con morfologías alotriomorfas (Figs. 6A, 6B, 6E). Como ya se ha indicado anteriormente, se presenta siempre relacionado con la Gn1 y, ocasionalmente, puede estar parcialmente reemplazada por plumosita (Fig. 8). En nicoles cruzados muestra una anisotropía muy débil en tonos cian, y la presencia de maclas polisintéticas ortogonales (Fig. 9).

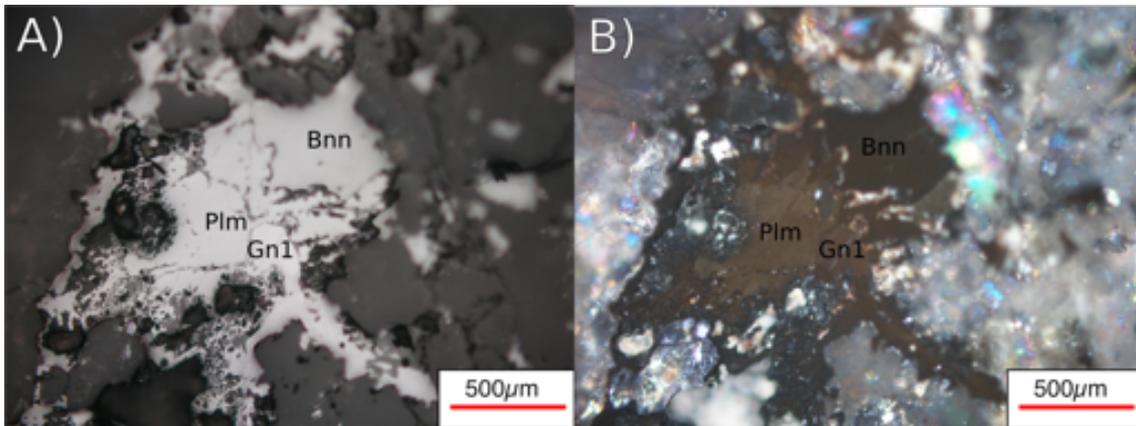


Figura 8. Fotografías de microscopio óptico. A) Fotografía en nicoles paralelos, donde se pueden ver en contacto bournonita, plumosita y Gn1, la cual muestra la mayor reflectancia. B) Fotografía en nicoles cruzados donde se pueden diferenciar los minerales anteriores.. Abreviaturas: Bnn=bournonita, Plm=plumosita y Gn1= galena I.

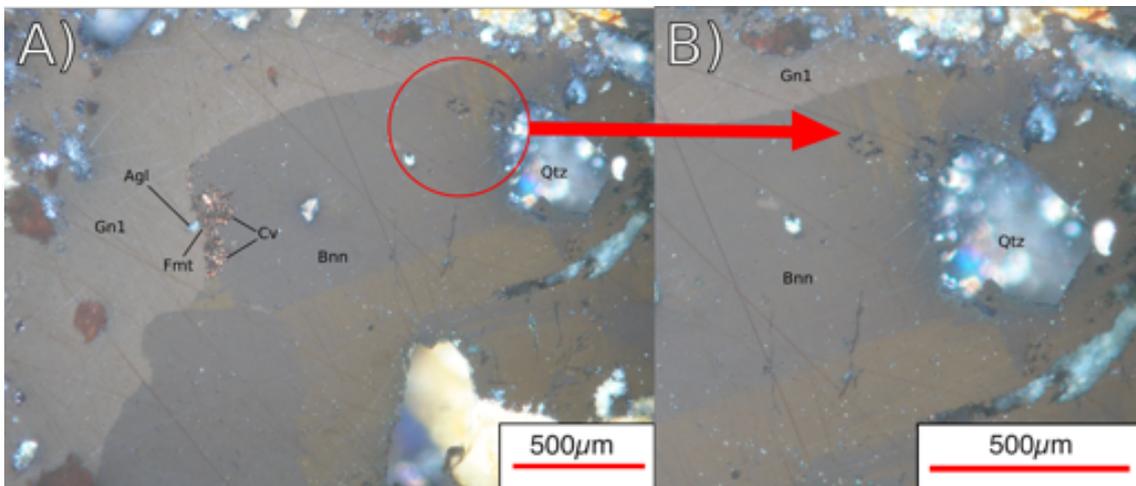


Figura 9. Fotografías de microscopio óptico en nicoles cruzados. A) Se observa en la bournonita la presencia de maclas ortogonales (círculo rojo). B) Sección ampliada del círculo rojo donde se puede ver el maclado ortogonal. Abreviaturas: Gn1= galena I, Bnn= bournonita, Fmt= famatinita, Cv= covellita, Agl= anglesita y Qtz= cuarzo.

Químicamente, la bournonita presenta una composición que se ajusta prácticamente a la estequiométrica, siendo:  $Pb_{0.98-1.02}Cu_{0.93-1.01}Sb_{1-1.09}S_{2.95-3}$ . En la tabla 2 se muestran los valores mínimos, máximos y media correspondientes a la bournonita.

		Bnn								
		% peso					Apfu			
		Pb	Cu	Sb	S	Total	Pb	Cu	Sb	S
n=5	Min	41.39	12.37	24.72	18.58	97.99	0.98	0.93	1	2.95
	Max	42.01	13	26.24	19.58	100.46	1.02	1.01	1.09	3
	X	41.75	12.67	25.46	19.1	99.17	1	0.97	1.05	2.98

Tabla 2: Resultados estadísticos de microsonda electrónica. n: número de análisis realizados; Min: valores mínimos; Max: valores máximos; X: valor medio; Apfu: átomos por fórmula unidad.

### Plumosita ( $\sim\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ )

La plumosita (Plm) muestra un color blanco grisáceo, algo menos reflectante que la galena cuando está en contacto con ella (Fig. 8A), y se presenta como pequeñas masas alotriomorfas. En nícoles cruzados se caracteriza por una anisotropía media con tonalidades entre marrón a grises azulados, con algún reflejo violeta. Se encuentra reemplazada por galena 2 (Gn2), dando lugar a una textura tipo boxwork (Figs. 6C-D), y a su vez reemplaza a la bournonita cuando está en contacto con ella. (Fig. 8A).

El término plumosita ha sido utilizado sin mucho acuerdo, tanto en su definición como en su composición química. Mozgova y Bortnikov (1980) realizaron una serie de análisis y establecieron como fórmula general  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Posteriormente, Mozgova et al. (1983) sugirieron que plumosita debería hacer referencia a una boulangerita pobre en Pb ( $\text{Pb}_{<4.7}\text{Sb}_{>4.2}\text{S}_{11}$ ). Mumme (1989) apuntó que este mineral debía considerarse como un homólogo dentro de la serie de la meneghinita ( $\text{Pb}_{13}\text{CuSb}_7\text{S}_{24}$ ). Finalmente, Moëlo et al. (2008) han considerado que, aunque es una especie mineral específica, todavía está incompletamente definida y que correspondería a un homeotipo de la boulangerita y perteneciente a la serie falkmanita ( $\text{Pb}_{4.9}\text{Sb}_{3.9}\text{S}_{11}$ ) - jaskolskiita ( $\text{Pb}_{2.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Sb}_{1.2}\text{Bi}_{0.6}\text{S}_5$ ), según la clasificación de Strunz.

A partir de los datos analíticos de microsonda electrónica, la composición química de la plumosita es:  $\text{Pb}_{2.02-2.17}\text{Sb}_{1.92-2.03}\text{S}_{4.88-5.05}$ . En la tabla 3 podemos observar los valores mínimos, máximos y media correspondientes a la plumosita. De estos datos se desprende que su composición se aproxima muchos a la establecida por Moëlo et al. (2008).

		Plm						
		% peso				Apfu		
		Pb	Sb	S	Total	Pb	Sb	S
n=34	Min	50.63	27.66	18.62	98.33	2.02	1.92	4.88
	Max	53.18	29.87	19.45	101.58	2.17	2.03	5.05
	X	51.82	28.67	18.9	99.65	2.09	1.97	4.93

Tabla 3: Resultados estadísticos de microsonda electrónica obtenidos para plumosita. n: número de análisis realizados; Min: valores mínimos; Max: valores máximos; X: valor medio; Apfu: átomos por fórmula unidad.

### Famatinita ( $Cu_3SbS_4$ )

Únicamente se ha encontrado un pequeño cristal de este mineral en una muestra (Fig. 6E). Es fácilmente reconocible por su color rosa pálido, con un cierto tono violeta, y por un pleocroísmo alto. En nícoles cruzados es fuertemente anisótropo en colores grises verdosos. El cristal de famatinita (Fmt) se encuentra en contacto con bournonita y está siendo alterado a covellita.

### Esfalerita $ZnS$

Se presenta en forma de pequeñas masas relleno de fracturas y huecos en la galena 1 (Fig. 6E). En nicoles paralelos se observa en colores grises con un ligero tinte marronáceo y baja reflectancia. Químicamente tiene un contenido muy bajo en Fe (<1%) y presenta la siguiente fórmula:  $Zn_{0.99-1}Fe_{0.01-0.02}S_{0.99-1}$ , por lo que, prácticamente, se ajusta a su fórmula estequiométrica. En la tabla 4 se pueden observar los valores mínimos, máximos y medios correspondiente a este mineral.

		Sf						
		% peso				Apfu		
		Fe	Zn	S	Total	Fe	Zn	S
n=5	Min	0.74	65.79	32.34	100.25	0.01	0.99	0.99
	Max	0.94	67.28	33.12	101.35	0.02	1	1
	X	0.8	66.62	32.92	100.69	0.01	0.99	1

Tabla 4: Resultados estadísticos de microsonda electrónica obtenidos para esfalerita. n: número de análisis realizados; Min: valores mínimos; Max: valores máximos; X: valor medio; Apfu: átomos por fórmula unidad.

### Anglesita ( $PbSO_4$ )

En nicoles paralelos presenta un color gris marronáceo, similar al de la esfalerita. Se encuentra reemplazando a la galena y, ocasionalmente, a bournonita y plumosita (Fig.10).

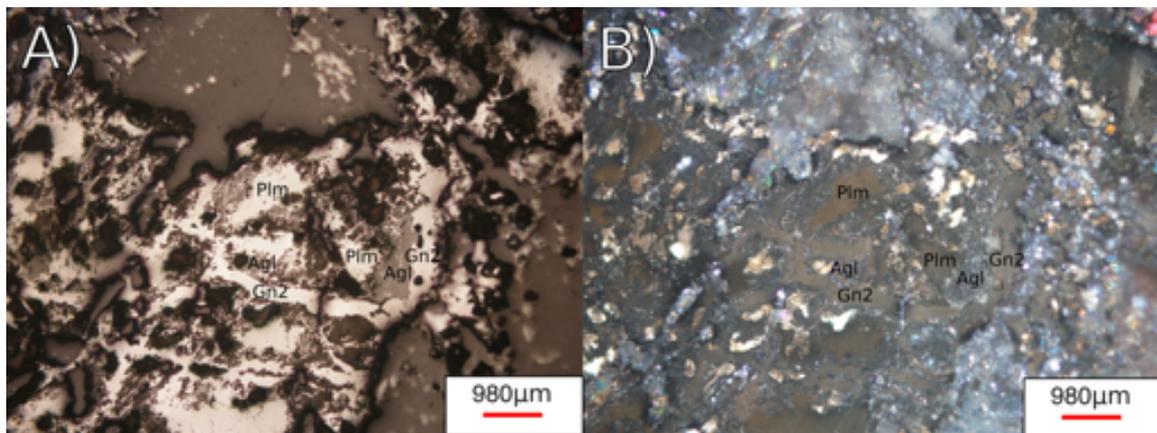


Figura 10. Fotografías de microscopio óptico. A) Fotografía en nicoles paralelos donde se puede ver la relación de la anglesita con la galena y plumosita. B) Fotografía en nicoles cruzados donde se observa la relación entre los minerales mencionados anteriormente. Abreviaturas: Gn2= galena 2, Plm= plumosita y Agl= anglesita.

### Siderita ( $FeCO_3$ )

Este mineral se presenta como agregados cristalinos idiomorfos (Fig. 6F). La siderita es previa a los sulfuros y al cuarzo. La mayor parte de los cristales se encuentran parcialmente disueltos y reemplazados por los minerales que precipitaron posteriormente (Fig. 11). Se puede encontrar en contacto con galena 2, bournonita y plumosita y suele estar englobada y reemplazada por la galena 1 y por cuarzo.

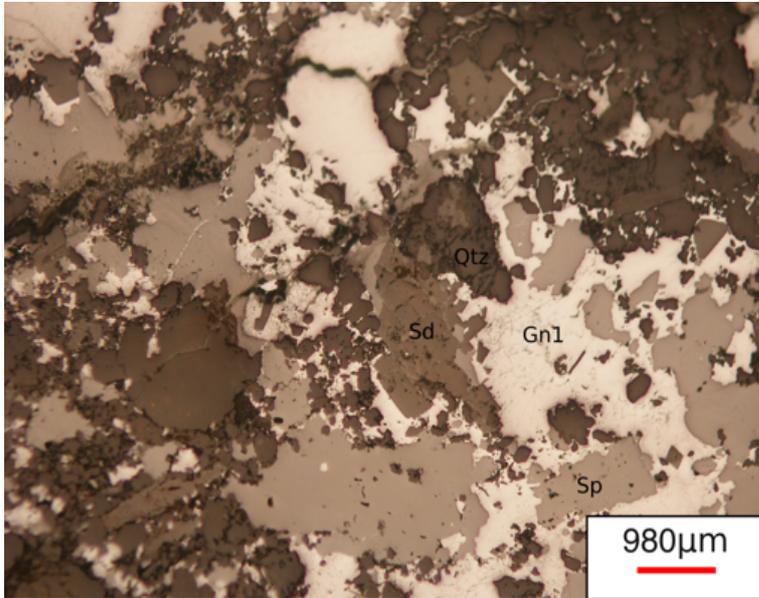


Figura 11. Fotografía de microscopio óptico en nicoles paralelos. Se puede observar como la siderita es previa a los sulfuros y al cuarzo, de tal manera que al cambiar las condiciones de oxidación la siderita se disuelve y es reemplazada por los minerales posteriores.. Abreviaturas: Gn1=galena 1, Sd= siderita, Sp=esfalerita y Qtz= cuarzo.

### Cuarzo ( $SiO_2$ )

Además del cuarzo de la roca encajante, también se ha encontrado cuarzo hidrotermal relacionado directamente con la mineralización. Este cuarzo, a diferencia del encajante, muestra cristales de gran tamaño ( $>250\mu\text{m}$ ). Los cristales son idiomorfos con una zonación a favor de bandas de crecimiento. Es previo a la mineralización de sulfuros, puesto que algunos cristales están parcialmente reemplazados por Gn1, que también se encuentra de forma intergranular (Fig. 9).

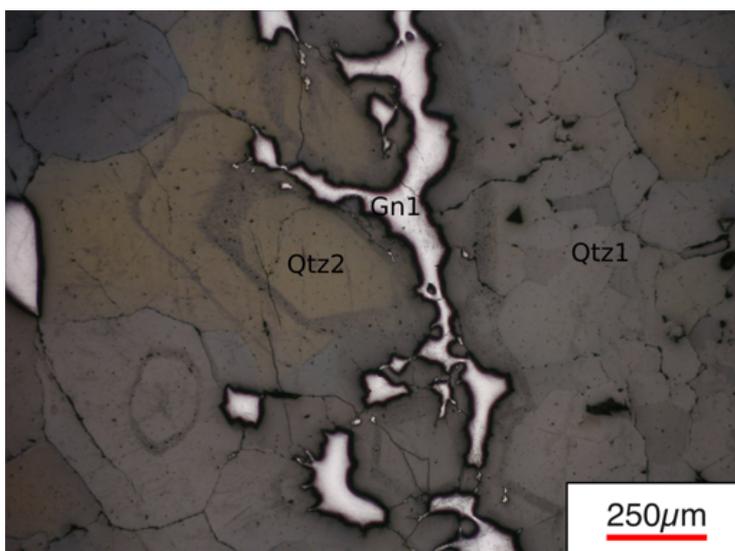


Figura 12. Fotografía de microscopio óptico. Se puede observar la presencia de cristales de cuarzo de gran tamaño ( $>250\mu\text{m}$ ), relacionados con la mineralización, otros cristales de cuarzo de menor tamaño, que corresponden a la roca encajante, y la presencia de galena 1 en las fracturas. Abreviaturas: Qtz1= cuarzo 1 (roca encajante), Qtz2= cuarzo 2 (mineralización) y Gn1=galena 1

## 6. Discusión y conclusiones

### 6.1. Secuencia paragenética

Como conclusión al estudio mineralógico de la mina El Fraile, se presenta una posible secuencia paragenética (Fig. 13). En ella se puede ver que la siderita es previa al cuarzo hidrotermal, relacionado con la mineralización de sulfuros. Cuando los fluidos mineralizadores comenzaron a precipitar rellenando las fracturas que había en el cuarzo, muy posiblemente tendrían un  $\text{pH} < 5.5$  (Duckworth & Martin, 2004), lo que produciría la disolución parcial de los cristales de siderita previos. Esto explicaría el hecho de que se encuentren cuarzo y esfalerita ocupando huecos en ella y, a su vez, esté englobada por galena 1. El cuarzo también fue previo a los sulfuros, por lo que éstos lo reemplazan parcialmente o rellenan fracturas, fundamentalmente la Gn1. La galena, como se ha dicho, se presenta, textural y composicionalmente de dos maneras distintas. Antes de que la galena 1 terminara de precipitar, empezó a hacerlo la bournonita, de ahí que ambos minerales puedan encontrarse englobándose mutuamente. La bournonita, a su vez, fue reemplazada parcialmente por plumosita, y esta sulfosal, al alterarse, favoreció la formación de la galena 2, de ahí sus altos contenidos en Sb. Como minerales de alteración de los minerales con Pb se formó anglesita y a partir de minerales con Cu, la covellita.

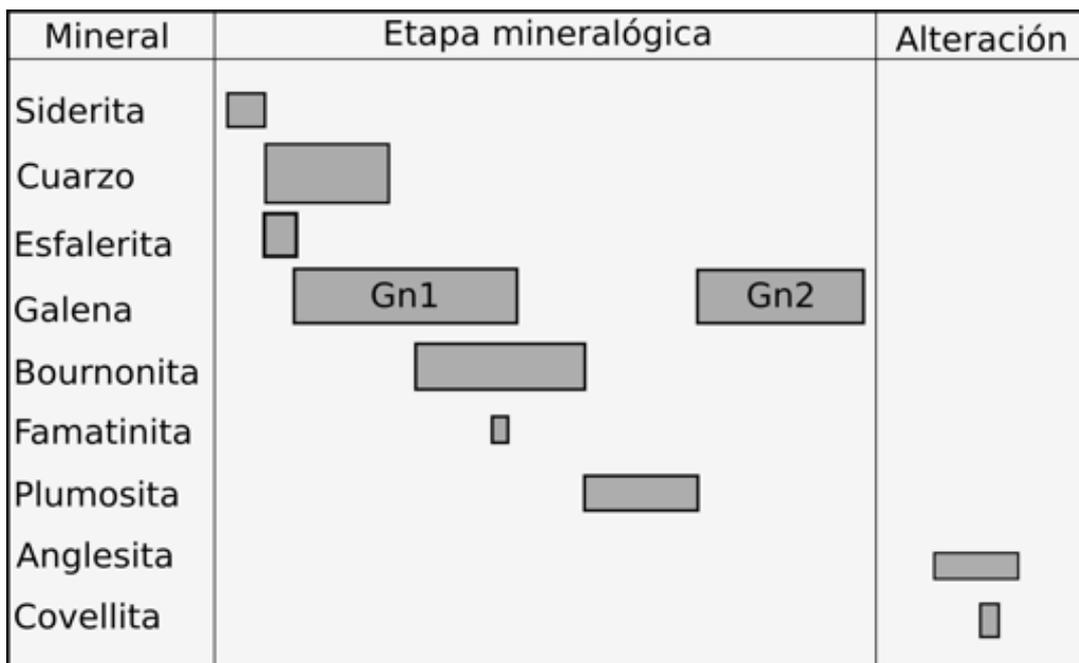


Figura 13. Secuencia paragenética propuesta para el yacimiento El Fraile

### 6.2. Comparación de la mina El Fraile con otros yacimientos.

Gumiel y Arribas (1987), realizaron una recopilación de los depósitos de antimonio de la península Ibérica, describiendo sus asociaciones mineralógicas, características geoquímicas y su distribución cronoestratigráfica. Con estos datos propusieron una clasificación metalogénica y estructural en función de las asociaciones minerales, forma, estructura de los depósitos, y litología de la roca encajante. Establecieron ocho asociaciones mineralógicas: 1) cuarzo-antimonita 2) cuarzo-antimonita-oro 3) carbonato-cuarzo-antimonita-esfalerita-oro 4) carbonato-cuarzo-antimonita-galena-plata 5) cuarzo-antimonita-esfalerita 6) cuarzo-antimonita-scheelita 7) cuarzo-antimonita-

cinabrio y 8) cuarzo-antimonita-cobre. Estos autores interpretaron algunos de los yacimientos de Sb como el resultado directo o indirecto de procesos magmáticos. En el Ordovícico inferior, Silúrico-Devónico y Carbonífero inferior, las mineralizaciones de antimonio se relacionan con vulcanismo pre-orogénico, a la vez que algunos depósitos filonianos lo hacen con granitos hercínicos. Diferenciaron tres morfologías principales para estos yacimientos: filones, depósitos estratiformes y mineralizaciones relacionadas con diques volcánicos. En el caso de los filones, los más abundantes son los que presentan direcciones E-W.

Según las características de cada asociación mineralógica, morfología, y litología y edad de la roca encajante, la más parecida a la de la mina El Fraile sería la 4): carbonato-cuarzo-antimonita-galena-plata, en filones de dirección E-W y encajados en rocas del Cámbrico-Ordovícico, si bien, también hay notables diferencias. Para Gumiel y Arribas (1987), este tipo de asociación mineral comienza con la cristalización de pirita, ullmanita (NiSbS) y calcopirita, produciéndose posteriormente un enriquecimiento de Pb y Pb-Sb en los fluidos mineralizadores, lo que da lugar a la precipitación de galena como mineral mayoritario, seguido por sulfoantimoniuros de Pb. Finalmente, durante un último estado de brechificación, precipitarían sulfosales de Sb-Ag y antimonita en huecos y fisuras. Los minerales ganga serían carbonatos, y cuarzo en menor medida. En la tabla 5 se muestran las analogías y diferencias entre la mineralogía estudiada en la mina El Fraile, y la asociación Pb-Ag-Sb de Gumiel y Arribas (1987).

<b>El Fraile</b>	<b>Gumiel y Arribas (1987) (Pb-Ag-Sb)</b>
<i>Similitudes</i>	<i>Similitudes</i>
Roca encajante: cámbrico-ordovícico	Roca encajante: ordovícico
Mineral mayoritario: Galena	Mineral mayoritario: Galena
Presencia de sulfosales de Pb-Sb	Presencia de sulfosales de Pb-Sb
<i>Diferencias</i>	<i>Diferencias</i>
Ganga: Principal el cuarzo y menor cantidad siderita y minerales de alteración con fases de Pb	Ganga: Principal carbonatos y el cuarzo es escaso
No presenta sulfosales de Ag, antimonita ni ullmanita	Presenta sulfosales de Ag, antimonita y ullmanita

*Tabla 5. Similitudes y diferencias entre la mina el Fraile y la asociación mineralógica Pb-Ag-Sb de Gumiel y Arribas (1987)*

Por otra parte, en el trabajo de García et al. (1988) se realiza un estudio de los caracteres geológicos, geoquímicos y metalogénicos de dos yacimientos de Pb-Sb situados en la Rama Occidental de la Cordillera Ibérica, concretamente de las minas Leonor y Aragón, localizadas al sur de Ateca (Zaragoza), y próximas a la mina El Fraile. Estos yacimientos constaban de pozos con escombreras, de donde también se recogieron las muestras para el estudio llevado a cabo por estos autores. La mineralización se disponía en pequeños filones y vetas que cortaban la estratificación de

las rocas encajantes (las mismas que las de la mina El Fraile), y con diferentes estructuras: a) filones lenticulares zonados simétricamente, encajados en pizarras o areniscas, b) filones encajados en pizarras, donde la mineralización se presentaba con una estructura fluidal, preferentemente intergranular entre los fenocristales de cuarzo y c) brechas con clastos de pizarras o areniscas, y en cuya matriz se disponía la mineralización (García et al., 1988).

La mineralogía general en las minas Leonor y Aragón era similar con cuatro etapas de precipitación: en la primera se formó pirita, ullmanita, calcopirita y tetraedrita minoritaria. En la segunda, heteromorfitita ( $Pb_7Pb_8S_{19}$ ) mayoritaria; en la tercera precipitó galena, bournonita y esfalerita y, finalmente, en la cuarta, barita. Como minerales de alteración: óxidos de antimonio, covellita y óxidos de hierro; y como minerales ganga el cuarzo, barita y carbonatos. García et al. (1988) también encontraron esta paragénesis similar al tipo Pb-Ag-Sb de Gumiel y Arribas (1987), si bien igualmente presentaba diferencias importantes, por lo que sugirieron clasificarlas como de tipo Pb-Sb.

Maroto, A. G. (1979) agrupó las mineralizaciones existentes en el zócalo de la Rama Occidental de la Cordillera Ibérica en dos tipos: a) mineralizaciones con control tectónico (filones) y b) mineralizaciones con control estratigráfico y tectónico. Las minas de Leonor y Aragón las asignó al primer grupo, y García et al. (1988) convinieron también en esta clasificación, añadiendo que existía un control estructural con filones cuyas direcciones E-W coincidían con las de algunas fallas reactivadas a comienzos del Pérmico, y que fueron acompañadas por emisiones volcánicas de tipo intermedio-ácido.

Si comparamos los resultados obtenidos en la mina El Fraile con los de García et al. (1988) para las minas de Leonor y Aragón, también observamos grandes diferencias. En primer lugar, en la mina el Fraile no se han encontrado las dos primeras etapas de mineralización, compuestas fundamentalmente por heteromorfitita, junto con ullmanita, calcopirita y tetraedrita. La tercera etapa sería casi la misma, si bien García et al. (1988) no hablan de plumosita, y respecto a minerales de alteración y ganga, tampoco comentan la presencia de anglesita, mientras que en la mina El Fraile no se ha encontrado barita. Estas diferencias podrían deberse, o bien a que no se formaron a partir del mismo sistema hidrotermal o, lo más probable, al muestreo realizado que, en el caso de la mina de estudio se llevó a cabo únicamente en escombreras abandonadas hace más de 100 años y que apenas contaban ya con muestras mineralizadas.

En la tabla 6 se presenta, a modo de resumen, las similitudes y diferencias entre los tres yacimientos.

<b>El Fraile</b>	<b>García et al. (1988)</b>
<i>Similitudes</i>	<i>Similitudes</i>
Roca encajante y dirección del filón	Roca encajante y dirección de los filones
Mineral primario: Galena, bournonita, esfalerita	Mineral primario: Galena, esfalerita y bournonita
Minerales de alteración de Sb y covellita	Minerales de alteración de Sb y covellita
Ganga: Predomina el cuarzo	Ganga: Predomina el cuarzo
El cuarzo presenta 2-3 generaciones	El cuarzo presenta 3 generaciones
Similar a Pb-Ag-Sb de Gumiel y Arribas (1987)	Similar a Pb-Ag-Sb de Gumiel y Arribas (1987)
Mineralización tipo filoniana discordante	Mineralización tipo filoniana discordante
<i>Diferencias</i>	<i>Diferencias</i>
No presenta como minerales primarios: Heteromorfitita, calcopirita, pirita, ullmanita y tetraedrita	No presenta como minerales primarios: Plumosita y famatinita
No presenta barita en la ganga	Presenta barita en la ganga

Tabla 6. Similitudes y diferencias entre la mina el Fraile y los yacimientos descritos por García et al. (1988).

## 7. Conclusions

With the geological, mineralogical, textural, chemical study and with a comparison between similars deposits, it can be established that:

- The El Fraile mine is a discordant vein-type deposit hosted by Cambric-Ordovician materials.
- The Sulphosalts assemblage is composed of bournonite, plumosite and famatinite.
- There are two types of galena. Galena 1 is previous to sulphosalts whereas the alteration of plumosite enabled the deposition of galena 2, which led to the high Sb contents in this mineral.
- In the classification of Gumiel and Arribas (1987), El Fraile mine could be classified as type 4) carbonate-quartz-stibnite-galena-silver, although there are important differences. The characteristics of the deposits studied by García et al. (1988), are similar to that of El Fraile mine, but also, differences exist in relation with the mineralogical association.

## 8. Bibliografía

Arche, A., & López-Gómez, J. (1996). Origin of the Permian-Triassic Iberian basin, central-eastern Spain. *Tectonophysics*, 266(1-4), 443-464.

Arthaud, F., & Matte, P. (1977). Late Paleozoic strike-slip faulting in southern Europe and northern Africa: Result of a right-lateral shear zone between the Appalachians and the Urals. *Geological Society of America Bulletin*, 88(9), 1305-1320.

Del Olmo Zamora, P., Hernández Samaniego, A. y Aragonés Valls, E. (1983) Mapa geológico y Memoria de la Hoja nº 437 (Ateca) Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Segunda Serie (MAGNA), Primera edición. IGME. Depósito legal: M-28008-1983 ISBN:84-7474-211-0.

Donayre, F. M. (1873). *Bosquejo de una descripción física y geológica de la provincia de Zaragoza* (Vol. 1). En: Comisión del mapa geológico de España. IGME. 128pp. Madrid, Imp. Y Fund. de Manuel Tello.

Duckworth, O.W. & Martin, S.T. (2004). Role of molecular oxygen in the dissolution of siderite and rhodochrosite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(3), 607-621.

Emig, C. C., & Gutiérrez-Marco, J. C. (1997). Signification des niveaux à Lingulidés à la limite Supérieure du grès Armoricaïn (Ordovicien, Arenig, Sud-ouest de L'Europe). *Geobios*, 30(4), 481-495.

Fanlo, I., Subías, I., & Mateo, E. (2010). Supergene enrichment of primary Cu–Ag assemblages in Ag at the Pardos deposit, Iberian Range, Spain. *The Canadian Mineralogist*, 48(2), 415-430.

García, R. B., Maroto, A. G., & Galiano, J. G. (1988). Metalogenia de las mineralizaciones filonianas Pb-Sb de "Leonor" y "Aragon"(Ateca, Zaragoza). *Estudios geológicos*, 44(3), 173-179.

Gonzalo, R., & Liñan, E. (1988). Los materiales hercínicos de la Cordillera Ibérica en el contexto del Macizo Ibérico. *Estudios geológicos*, 44(5-6), 399-404.

Gumiel, P. (1983). Metalogenia de los yacimientos de antimonio de la Península Ibérica. *Tecniterrae*, 54, 6-120.

Gumiel, P., & Arribas, A. (1987). Antimony deposits in the Iberian Peninsula. *Economic Geology*, 82(6), 1453-1463.

López Ciriano, A., Subías Pérez, I., Fanlo González, I., & Fernández-Nieto, C. (1994). Mineralogía y mineralogénesis del yacimiento de Sb-Pb de Lanzuela (Cadena Ibérica Oriental). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (17), 103-114.

López Ciriano, A., Yuste Oliete, A., & Fernández-Nieto, C. (1997). Aspectos estructurales y mineralógicos de los filones polimetálicos de Loscos (norte de Teruel,

Cadena Ibérica Oriental). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (20), 89-114.

Maroto, A. G. (1979). Estudio metalogénico en la rama occidental del zócalo de la Cordillera Ibérica (prov. Soria-Zaragoza) (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Madrid).

Ménard, G., & Molnar, P. (1988). Collapse of a Hercynian Tibetan plateau into a late Palaeozoic European Basin and Range province. *Nature*, 334(6179), 235.

Moëlo, Y., Makovicky, E., Mozgova, N. N., Jambor, J. L., Cook, N., Pring, A., ... & Balic-Žunic, T. (2008). Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt subcommittee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 20(1), 7-46.

Mozgova, N. N., & Bortnikov, N. S. (1980). Non-stoichiometry of acicular lead sulfosalts. *Geokh. Mineral., XXVIth Interm. Geol. Congr., Moscow*, 126, 138.

Mozgova, N. N., Bortnikov, N. S., Tsepin, A. I., Borodaev, Y. S., Vrublevskaja, S. V., Vyalsov, L. N., ... & Sivtsov, A. V. (1983). Falkmanite, Pb<sub>5</sub>.4Sb<sub>3</sub>.6S<sub>11</sub>, new data and relationship with sulphantimonites of lead (re-examination of type material from Bayerland Mine, Bavaria). *N. Jb. Miner. Abh.*, 147, 80-98.

Mumme, W.G. (1989). The cristal structure of Pb<sub>5.05</sub> (Sb<sub>3.75</sub>Bi<sub>0.28</sub>) S<sub>10.72</sub>Se<sub>0.28</sub>: boulangerite of near ideal composition. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie: Monatshefte* 1989. 1-15.

Salas, R., & Casas, A. (1993). Mesozoic extensional tectonics, stratigraphy and crustal evolution during the Alpine cycle of the eastern Iberian basin. *Tectonophysics*, 228(1-2), 33-55.

Salas, R., Guimerà, J., Mas, R., Martín-Closas, C., Meléndez, A., & Alonso, A. (2001). Evolution of the Mesozoic central Iberian Rift System and its Cainozoic inversion (Iberian chain). *Peri-Tethys Memoir*, 6, 145-185.

Subías, I., Fanlo, I., Mateo, E., Billström, K., & Recio, C. (2010). Isotopic studies of Pb–Zn–(Ag) and barite Alpine vein deposits in the Iberian Range (NE Spain). *Chemie der Erde-Geochemistry*, 70(2), 149-158

Subias Pérez, I., López Ciriano, A., Fanlo, I., & Fernández-Nieto, C. (1994). La mineralización de Pb-An-Cu-Ag de Valdeplata (Calcena, Zaragoza). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (17), 95-102.