

Estudi geoquímic en «El Entredicho» (Almadén, Ciudad Real)

per Eduard DE BRU DE SALA i CASTELLS

Departament de Cristal·lografia i Mineralogia de la Universitat Autònoma de Barcelona.

RESUM

L'estudi geoquímic dels elements Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Hg i Pb, en els diferents materials Paleozoics de "El Entredicho" (Almadén, Ciudad Real), a través de l'espectrofotogrametria d'absorció atòmica i d'una anàlisi factorial posterior dels valors quantitius obtinguts, han posat de manifest les correlacions entre aquests elements, confirmant les teories genètiques que relacionen la presència de cinabri amb un intens vulcanisme profund, a nivell del mantell.

SUMMARY

A geochemical study of Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Hg and Pb in the Palaeozoic material of "El Entredicho" (Almadén, Ciudad Real) by means of atomic absorption spectroscopy and posterior factorial analysis of the quantitative values obtained, has been carried out. They have showed the correlations among these elements, confirming the genetical hypotheses which relate the presence of cinnabar to and intense and deep volcanism originated in the upper mantle.

INTRODUCCIÓ

Les explotacions tradicionals d'Almadén han presentat un descens molt accentuat en la llei del mineral. Investigacions recents han descobert a "El Entredicho" reserves de cinabri d'importància suficient com per continuar mantenint el conjunt de la zona en el primer lloc mundial de producció i reserves. És per tant important, un estudi geoquímic que doni, amb la màxima garantia, criteris d'aplicació vàlida a altres punts de la zona i que permetin localitzar i valorar nous jaciments. Encara que el treball ha estat orientat a un estudi geoquímic, s'han utilitzat tècniques addicionals, necessàries per a les interpretacions geològiques. Les mostres analitzades en el present treball, provenen de "El Entredicho".

GEOLOGIA

Almadén està situada a la part sud de la zona centro-ibèrica. Sobre uns sediments precambrians, hi reposa discordant (discordança Sarda) un Paleozoic de potència variable, que va de l'Arenigià fins el Viseià; falta d'una forma generalitzada el Devonià mitjà (Saupé, 1973).

La sèrie sedimentària es típica de plataforma detrítica, on els materials carbonatats tenen poca importància. Les quarzites de "criadero" són les que porten la mineralització del cinabri i pertanyen al Llandoveryà. Un important vulcanisme es va manifestar en tres èpoques diferents: Landilià, Llandoveryà-Wenlockià i Devonià Superior,

La tectònica d'aquesta zona està marcada per plecs allargats de direcció est-oest que s'acaben lateralment en digitacions periclinals formades per plecs cònics que apareixen com a conseqüència d'una inflexió axial que produeix en aquesta zona una elevació de l'eix (Martínez, 1980).

El mostreig ha estat realitzat quasi exclusivament a la tallada de "El Entredicho", on la roca vulcànica denominada "Frailesca" talla la sèrie a nivells més baixos que a Almadén.

LA MINERALITZACIÓ I LA ROCA DE CAIXA

Les espècies minerals observades amb el microscopi de llum reflectida són principalment cinabri i pirita. La disposició estructural concorda perfectament amb les teories genètiques que relacionen la presència de cinabri amb un intens vulcanisme explosiu, que s'introdueix aprofitant les falles i diposita un tur de matriu argilosa, que s'anomena localment "roca Frailesca".

Taula nº 1

Mostra	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
□ 1	472	627	105	12569	522	58	79	79	0
* 2	711	549	320	45082	241	38	210	28	26
○ 3	3396	2389	1386	69298	721	0	443	60	554
□ 4	459	520	93	7939	741	0	123	40	26
□ 5 ₁	374	525	0	1853	1419	21	49	46	0
□ 5 ₃	550	649	171	27548	606	32	222	85	69
□ 5 ₅	488	659	0	4192	1902	39	59	102	0
□ 5 ₆	492	629	73	5310	718	0	113	210	0
□ 6 ₁	351	501	0	1476	882	37	77	34	0
○ 7	2889	3048	2637	131868	1553	820	938	45	1465
* 8	752	635	512	73385	165	29	258	43	0
● 9	3638	2716	988	49385	2041	0	230	77	658
□ 10	606	519	0	2496	591	0	58	195	0
□ 11	520	660	0	2445	1924	0	46	89	0
⊗ 12	900	623	629	44931	247	37	181	373	0
● 13	2423	2447	1893	81114	1811	68	433	833	541
● 14	3538	2946	987	65824	2435	0	362	283	987
* 15	722	620	731	64370	143	42	263	96	0
○ 16	2496	1867	1333	77786	44	73	267	76	667
□ 17	298	617	159	6307	1508	0	100	178	0
□ 18	457	634	169	21777	267	33	116	716	0
□ 19	286	554	480	19340	460	0	93	412	0
○ 20	2121	2232	1127	56358	2277	180	146	209	676
□ 21	274	578	228	9318	835	0	207	113	0
* 22	3234	2558	653	49000	1013	235	278	84	980
● 23	2460	2275	1046	65365	1654	141	471	933	523
● 24	2910	2055	1009	50440	725	202	227	112	757
● 25	3471	2706	1307	98061	1667	137	1406	22100	654
* 26	2053	1814	676	56342	406	240	225	93	451
□ 27	276	653	69	11745	1239	36	130	17300	68
* 29	3811	1847	468	46761	1169	61	561	97	701
● 30	3013	2067	1162	58119	1302	51	418	121	465
○ 31	2882	2028	943	47170	991	146	307	90	472
□ 33	223	767	104	65842	947	44	100	17600	0
● 34	3605	1967	1365	79605	614	91	478	11600	682
● 35	2271	2104	288	14388	1007	0	388	186	575
○ 36	1860	1954	1310	43671	983	118	240	760	437
■ 37	186	785	77	19908	1484	0	26	27100	0
□ 103	186	681	0	14704	1104	41	224	117000	0
□ 104	235	560	62	5651	1156	0	23	149600	0
□ 107	149	494	55	1858	955	0	37	299500	0
□ 112	177	573	0	5414	1374	0	15	99000	0
□ 120	310	751	28	40961	1021	0	13	2500	0
□ 121	260	593	0	3840	1410	0	6	14000	0

Simbologia:

Quarsita superior □

Quarsita superior mineralitzada □

Quarsita inferior □

Quarsita inferior mineralitzada ■

"Frailesca" ●

Pissarra mur ★

Pissarra sostre ★

Pissarra intermèdia ●

Pissarra alternança ⊗

Sill ○

Els diferents nivells de quarsites no presenten gran diferència quant a la seva mineralogia i a la mida de gra és molt homogènia (0,05-0,15 mm.). Hi ha presència de minerals secundaris (zircó, rutil, turmalina i apatita) de caràcter marcadament detrític. S'observa la presència de quars secundari d'origen volcànic amb apatites aciculars incloses. En les quarsites mineralitzades, el cinabri omple els porus i las cavitats primitives de la roca. Posteriorment part del cinabri és removilitzat a fractures de distensió.

Les roques volcàniques presenten en els fenocristalls una alteració d'antics anfíbols i piroxens a carbonats, així com una cloritació i carbonatització més o menys intensa. La matriu presenta en els termes àcids acumulacions de quars microcristal·lí procedent de la desvitrificació del vidre. Es troben enclavaments màfics i ultramàfics bastant retrogradats a carbonats i clorita.

GEOQUIMICA

La informació bibliogràfica ens situa davant d'una àmplia gama d'elements metàl·lics que podrien estar presents en el tipus de jaciment estudiat (Rankama i Saha, 1962; Donald, 1967; Grdenić i Tunell, 1969; Goldschmidt, 1970). L'anàlisi qualitativa per fluorescència de R.X. ens va donar, una sèrie més acotada d'elements. De tots ells, per criteris geològics i químics, s'han seleccionat nou elements.

Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Hg i Pb.

Aquests elements, han estat quantificats en totes les mostres, mitjançant l'espectrofotometria d'absorció atòmica.

Es important destacar, sota el punt de vista analític, la interferència que sofreix el Cr en presència de grans concentracions de Fe en l'absorció atòmica; aquesta interferència, que és deguda a la formació d'enllaços Fe-Cr a altes temperatures (superior als 1.800°C), va ésser quantificada preparant un oatro de Cr⁺⁶ (les mostres havien estat dissoltes en medi àcid) en el qual s'anaven afegint quantitats conegudes de Fe donant els següents resultats:

ppm. Fe	0	10	20	30	50	100	300	1000	3000	10000
Abs. Cr.	.146	.146	.143	.134	.105	.075	.066	.05	.040	.032

Resultats recollits en la fig. 1. El resultat final d'aquestes mesures, fou que els valors obtinguts de les concentracions del Cr en les mostres un cop ajustades, experimentaren un augment entre el 45 i el 80%.

El la taula N^o 1 s'han expressat els resultats de totes les anàlisis en ppm. (gr/Tm).

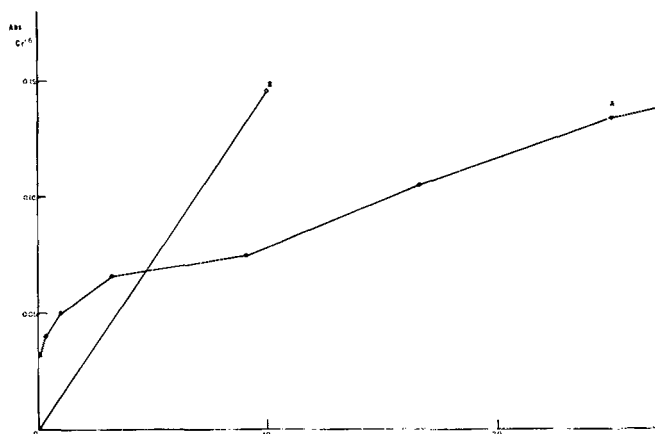


Fig. 1 - Interferència Fe-Cr en l'anàlisi per absorció atòmica. A) Relació Cr⁺⁶/Cr⁺⁶ + Fe. B) Recta de calibrat (mgr./L.).

TRACTAMENT DE DADES

A partir de les dades obtingudes, s'ha posat en marxa un programa d'anàlisi factorial de correlació entre variables, per la qual cosa, no és necessària cap hipòtesi sobre les lleis de distribució d'aquests variables (Laffitte, 1972; Guillaume, 1977).

El programa, en primer lloc, normalitza les dades, calcula la matriu de correlació (taula N^o 2); els valors i vectors propis de l'esmantada matriu; el % acumulatiu dels valors propis; l'el·lipsoide de concertació, els eixos factorials de l'el·lipsoide, els variables primitius en funció dels factors, així com el "núvol" de punts inicial expressat en els eixos factorials.

	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb
Ti	1	0,94	0,76	0,70	0,25	0,39	0,74	-0,28	0,90
Cr		1	0,84	0,74	0,40	0,53	0,75	-0,25	0,95
Mn			1	0,88	0,16	0,67	0,77	-0,25	0,83
Fe				1	0,03	0,62	0,79	-0,28	0,74
Ni					1	0,12	0,14	0,06	0,33
Cu						1	0,60	-0,14	0,69
Zn							1	-0,21	0,74
Hg								1	-0,23
Pb									1

Taula N^o 2

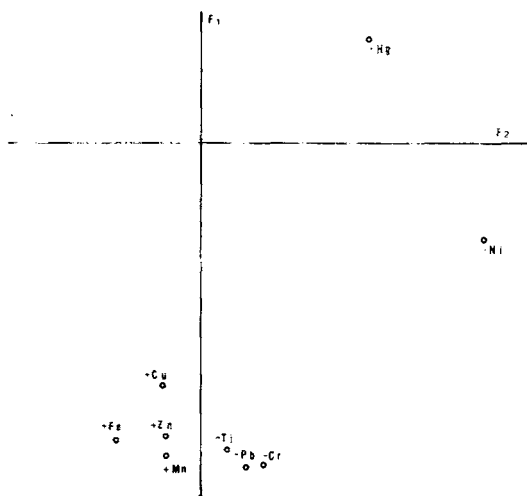


Fig. 2 Diagrama que mostra la correlació dels elements en els eixos factorials.

CONCLUSIONS

En les roques volcàniques, la transformació d'associacions d'alta temperatura (olivines, piroxens i plagioclases intermèdies), a paragènesi de baixa temperatura (clorita, carbonat, talc i sericita), fan pensar en la presència de fenòmens d'alteració hidrotermal, havent cristal·litzat primerament els minerals d'alta temperatura i posteriorment, l'abundància de fluids residuals, causaria la transformació a paragènesi de baixa temperatura.

La presència de roques ultrabàsiques, englobades en els "sills" basàltics, i tenint en compte, les dades donades per Calvo i Guillemany (1974), sobre la relació isotòpica del S^{32}/S^{34} del cinabri, que indiquen el seu origen magmàtic, fan pensar en concentracions anòmales de Hg, fins i tot a nivell del mantell.

De la matriu de correlació binària (taula N^o 2), es dedueix:

1^{er} - El mercuri, no està correlacionat amb cap element, i presenta valors de correlació molt baixos (per sota de 0,08).

2^{on} - La mineralització de mercuri és independent de la de plom-zinc (correlacions de 0,23 i 0,21).

3^{er} - El titani, crom i plom, estan fortament correlacionats entre ells (superior a 0,90).

4^{art} - El ferro, excepte amb el níquel i el mercuri, està correlacionat amb els altres elements, essent la màxima correlació la que té amb el manganès (0,88).

Dels resultats del percentatge acumulatiu dels valors propis (62,54, 75,32, 85,26, 92,02, 95,58, 98,36, 99,45, 99,76, 100,00), es dedueix que, quatre de qualsevol dels nou factors, determinen les propietats dels altres cinc restants, amb un error del 7,98%. En molts casos, això

ens permetria extrapolar els valors d'alguns dels elements, que per alguna raó especial (dificultats analítiques), no s'han realitzat.

La correlació entre variables i factors, es realitza sobre una gràfica, prenent com a eixos de coordenades els factors més representatius (en el nostre cas els tres primers), i situant les nou variables amb les seves coordenades factorials respectives (fig. 2). Les variables situades prop de l'origen, no estan correlacionades significativament amb els factors. La proximitat de punts representatius de variables, significa que aquestes estan ben correlacionades (Ti, Pb i Cr; Mn, Fe i Zn). Les variables més allunyades de l'origen, són les que experimenten una correlació més alta.

En aquest treball, el mostreig ha estat limitat i per això algunes afirmacions poden admetre certes reserves.

BIBLIOGRAFIA

- CALVO, F.A.; GUILLEMANY, J.M., 1974: "Mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén". *I Congreso Internacional del Mercurio*, Tl: 189-200. Barcelona.
- DONALD E., 1967: "Mercury and Base-Metal Deposits With Associated Thermal and Mineral Waters". *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits*, 557-626. Holt, Rinehart and Winston, Inc. U.S.A.
- GOLDSCHMIDT, V.M., 1970: *Geochemistry*. Clarendon Press. Oxford.
- GRDENIC, D.; TUNELL, G., 1969: *Mercury. Handbook of Geochemistry*. Vol. II/1. Board. New York.
- GUILLAUME, A., 1977: *Introduction à la géologie quantitative*. Masson, Paris.
- MARTINEZ, A., 1980: *Estudio geométrico de pliegues cónicos y su aplicación a la terminación occidental del Sinclinal de Guadalmes*. Tesina para el grado de licenciatura de la Universidad Autónoma de Barcelona.
- L'AFFITE, P., bajo la dirección de, 1972: *Traité d'informatique géologique*. Masson et cie, Editeurs. Paris, 62 p.
- RANKAMA, K.; SAHAMA, TH. G., 1962: *Geoquímica*. Aguilar S.A. Madrid.
- SAUPÉ, F., 1973: "La géologie du gisement de mercure d'Almadén (province de Ciudad Real, Espagne)". *Sciences de la Terre*. Mem. 29: 324 p. Nancy.

Rebut, juliol 1981