



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Les concentracions metàl·liques de la Vall de Ribes

Carles Ayora


**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

LES CONCENTRACIONS METAL·LIQUES DE LA VALL DE RIBES

Memòria presentada per assolir el grau de Doctor en Ciències Geològiques

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'C. Ayora', is written over a horizontal line.

Carles Ayora i Ibáñez

Març, 1980

A n'Elisa

"malaguanyat el país  
que no es pren la gran faena  
de lluitar contra l'oblit".

, Raimon

## AGRAÏMENTS

Aquest treball no s'hagués pogut realitzar sense el suport moral i econòmic de n'Elisa Torres.

Una bona part de l'estudi s'ha dut a terme al Departament de Cristal·lografia i Mineralogia de la Universitat de Barcelona, que dirigeix el Dr. Font Altaba. A ell i a tots els companys de l'esmentat Departament i de la Facultat de Geologia, el meu més sincer agraïment. L'ajut i revisió crítica de E. Cardellach, S. Galí i P. Santanach han estat especialment valuoses. En J.M. Mata m'ha acompanyat en moltes jornades de camp. En J. Chinchón ha preparat les seccions primes i polides per a l'observació microscòpica. La subvenció econòmica ha estat a càrrec d'un ajut del F.P.I. de la Universitat de Barcelona.

Altra part de l'estudi s'ha realitzat, amb una beca del Consell d'Europa al Departament de Ciències Geològiques de la Universitat de Durham, sota la direcció i ànim indispensables del Prof. R. Phillips. A la part analítica cal fer constar l'especial ajut del Dr. A. Peckett, R. Hardy i R. Lambert. L'experimentació en inclusions fluïdes s'ha realitzat a l'Institut de Ciències Geològiques de Londres sota la direcció del Dr. T. Shepherd. La preparació de mostres ha estat a càrrec de G. Randall.

La supervisió gramatical del redactat ha estat a cura d'en Jordi Corominas. N' Eulàlia Garreta i l'Anna Juhé han mecanografiat el manuscrit. L'orientació en qüestions fotogràfiques ha estat a càrrec de M. Vendrell. La portada ha estat dissenyada per en Francesc Torres-Monsó.

A tots, i als que m'és impossible d'esmentar per l'extensió de la llista, moltes gràcies.



## INDEX:

1. INTRODUCCIÓ	
1.1. Antecedents històrics .....	1
1.2. Objecte i pla de presentació del treball ...	3
2. CONTEXTE GEOLÒGIC	
2.1. Situació geogràfica .....	5
2.2. Els materials .....	6
2.3. Estructura .....	21
3. LES MINERALITZACIONS	
3.1. Introducció: mètode de mostreig .....	31
3.2. Tipus de concentracions .....	34
3.3. La roca encaixant .....	36
3.4. Controls de les mineralitzacions .....	41
4. MINERALOGIA DE LA MENA METÀL·LICA	
4.1. Sulfurs	
4.1.1. Arsenopirita .....	45
4.1.2. Pirita .....	48
4.1.3. Calcopirita .....	52
4.1.4. Galena .....	53
4.1.5. Estibina .....	57
4.1.6. Pirrotina .....	58
4.1.7. Esfalerita .....	65
4.1.8. Gersdorfita .....	67

4.2. Sulfossals	
4.2.1. Introducció .....	70
4.2.2. El sistema $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$ .....	73
4.2.3. El sistema $PbS$ - $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$ .....	75
4.2.4. El sistema $PbS$ - $Sb_2S_3$ .....	91
4.2.5. El sistema $PbS$ - $Sb_2S_3$ - $Cu_2S$ .....	104
4.2.6. El sistema $PbS$ - $Sb_2S_3$ - $FeS$ .....	107
4.2.7. El sistema $Cu_2S$ - $Sb_2S_3$ - $As_2S_3$ .....	111
4.3. Metalls natis	
4.3.1. Or natiu .....	115
5. CARACTERÍSTIQUES DE LES DISSOLUCIONS MINERALITZANTS	
5.1. Introducció .....	119
5.2. Aparellatge .....	120
5.3. Morfologia: tipus d'inclusions .....	121
5.4. Geotermometria .....	122
5.5. Química de les dissolucions .....	127
5.6. Conclusions .....	135
6. MINERALOGÈNESI	
6.1. Descripció de textures .....	138
6.2. Successió temporal dels minerals metàl·lics: ordre de deposició .....	145
6.3. Distribució a l'espai dels minerals metàl·lics: zonació .....	145
6.4. Paragènesi mineral .....	146
6.5. Zonació química .....	149

6.6.	Comparança amb d'altres mineralitzacions semblants .....	157
6.7.	Model deposicional .....	160
7.	RESUM	
7.1.	Principals resultats obtinguts .....	165
7.2.	Problemes concrets que resten pendents .....	166
8.	BIBLIOGRAFIA .....	169
	APÈNDIX: MÈTODES D'ANÀLISI	
A.1.	Anàlisi mineral: microsonda electrònica .....	185
A.2.	Anàlisi de roca: fluorescència de raigs X ..	219
A.3.	Difracció de raigs X .....	227
	LÀMINES .....	237

## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1. ANTECEDENTS HISTÒRICS

La Vall de Ribes és sobradament coneguda a l'història de Catalunya com un dels focus miners més actius.

Les mineralitzacions es presenten en forma de filons i petites vetes, sense gaire continuïtat, degut a la complexa tectònica de fractura de la zona. Els indicis són doncs, molt abundants, però de rendiment escàs o nul. Aquesta característica ha marcat, en la nostra opinió, la successió accidentada d'obertures i tancaments d'explotacions al llarg de la història del districte miner. Les possibilitats de les concessions han estat en general sobrevalorades a l'hora de començar una explotació.

La Vall de Ribes era, als segles XVII i XVIII, un dels principals proveïdors de ferro, de les Fargues de les Valls del Freser i del Ter.

De fa molt de temps eren també coneguts a tota la vall indicis d'arsènic, antimoni, coure i plom. L'efervescència minera i especulativa de mitjans del segle XIX, portaren a estudis més seriosos sobre aquells indicis. S'arriben a descobrir indicis d'argent i or (J.M. SANTOS (1853) en THOS, 1904), i les petites explotacions proliferen a la regió, però són tancades successivament per diferents motius: dificultats de trobar mà d'obra per feines arriscades, allunyament dels mercats, problemes de les comunicacions i també la dificultat en seguir els indicis.

L'obertura del ferrocarril de Sant Joan de les Abadesses (1880) provocà un nou rebifament de les prospeccions. En 1889, M.E. L'HOMME (en THOS, 1904), estableix per primera vegada els possibles filons mineralitzats amb longituts fins i tot de 3.500 a 5.000m, basant-se en afloraments ferruginosos ja explotats i nous indicis. D'altra banda les anàlisis de mineral filonià donaven un contingut mig de 30 gr. d'or i 60 gr. d'argent per cada 1.000 Kgr. de mineral. Anàlisis posteriors confirmaren aquests continguts tan optimistes. Aparentment les baralles internes entre les dues companyies caoncessionaries ajornaren l'explo<sup>ta</sup>ció de les mines.

Ben al final del segle passat i a començament d'aquest s'i nicià una política de prospecció i explotació més coherent. En front del gran nombre i diversitat de mineralitzacions, l'única manera d'assegurar-se un rendiment i una continuïtat era l'obtenció d'una zona el més gran possible com a concessió. La "Sociedad de Minas y Minerales, Gironés y Heinrich" obté la concessió de tota la vall de Ribes des de la Collada de Toses a la Collada Verda i des del Puig mal a les divisories meridionals del Segadell i Rigard.

En 1904, S. THOS i CODINA, publicà una memoria sobre les explotacions i possibilitats de la dita concessió. És el primer estudi globalitzador de tota la zona amb la publicació del primer mapa geològic 1:20.000 de la concessió i un model que tracta d'explicar el conjunt de les mineralitzacions i indicis. D'altra banda realitza una descripció exhaustiva de l'interior de les explotacions, que resta encara com una informació de primera mà degut a l'estat de destrucció en que es troben les explotacions en l'actualitat. Farem referència tot sovint a aquesta obra a les pàgines que segueixen.

Les explotacions romangueren obertes per espai d'uns vint anys. Els principals productes obtinguts eren arsènic,

com a més important, coure, plom i antimoni. Segons la gent autòctona les explotacions anaren tancant successivament a començaments de la dècada dels vint. La falta de demanda i de competitivitat en els preus mundials així com la impossibilitat d'introduir modernitzacions tècniques i la mateixa morfologia dels filons en foren causes importants.

Posteriorment a la guerra d'Espanya es tractaren de posar en funcionament, sense gaire èxit, algunes explotacions, com les d'Espinosa a uns 2 Qm. a l'Oest de Planoles.

Paral·lelament a la prospecció minera concreta de la Vall de Ribes, a finals del segle XIX i començaments del XX comencen els treballs d'elaboració del Mapa Geològic d'Espanya 1:400.000. Les referències així com l'evolució posterior del coneixement geològic de la zona estan recollits a SANTANACH (1972) i es remet el lector a aquesta publicació. Destacarem nogensmenys, els treballs de P. CAVET (1957), sobretot referent a l'estratigrafia del Paleozoic del Pirineu Oriental. Els treballs de J.M. FONTBOTÉ (1949) i de G. GUITARD (1970) sobre l'estructura i petrologia de la zona axial pirinenca i finalment l'esmentat treball de P. SANTANACH (1972) sobre l'estructura del Paleozoic inferior entre la Cerdanya i el riu Ter, zona dintre de la qual es troba el conjunt de mineralitzacions, tractades en aquest estudi.

## 1.2. OBJECTE I PLA DE PRESENTACIÓ DEL TREBALL

L'objecte d'aquest treball és la descripció i interpretació genètica de les concentracions metàl·liques de la Vall de Ribes, de cara a completar l'estudi sobre les mineralitzacions del Pirineu català, emplaçades a materials hercinians, que, d'uns anys ençà, ve realitzant la Secció de Mineralogia del Departament de Cristal·lografia i Mineralogia de la Uni



versitat de Barcelona. Es tracta del primer estudi original i exhaustiu sobre la metalogenia d'aquest sector del Pirineu català.

Per a assolir aquest objectiu s'ha delimitat un pla de treball que consta de les fases següents:

- a) mostreig de la mena metàl·lica de tots els afloraments de mineralització coneguts, incloent-ne alguns de la propera Vall del Ter, perfectament correlacionables.
- b) estudi geològic detallat de la zona que registra una concentració de mineralitzacions més grans amb l'objectiu d'establir les relacions de les mineralitzacions metàl·liques amb la roca de caixa i amb l'estructura regional de la zona.
- c) estudi detallat de la mena metàl·lica al microscopi metal·logràfic, per a determinar les fases presents i llurs interrelacions. L'estudi es complementarà amb anàlisis quantitatives per a obtenir les concentracions d'elements menors de les menes esmentades i per a identificar fases òpticament dubtoses. A partir d'aquestes dades es tractarà d'obtenir la successió de la deposició mineral en l'espai i el temps.
- d) aportació de dades quantitatives de les condicions físico-químiques de formació dels minerals a partir de l'estudi d'inclusions fluïdes, i establiment del canvi d'aquests paràmetres, amb la variació mineral.
- e) amb totes les dades obtingudes es tractarà d'elaborar un model de distribució mineral i química, tant en l'espai com en el temps, de les concentracions metàl·liques, així com un possible model genètic.

## 2. CONTEXTE GEOLÒGIC

### 2.1. SITUACIÓ GEOGRÀFICA

La regió objecte d'estudi està situada al vessant S del Pirineu Català, en el curs alt del riu Freser (veure mapa ad junt a la cartografia).

Les mineralitzacions estudiades s'estenen des d'Espinosa, 2 Qm. al W de Planes, fins a l'antiga mina d'Escuall, prop de Setcases; i des de les mines de Queralbs al N fins a les de Sant Antoni de Ribes i la Collada Verda de Pardines al S. Les coordenades exactes de les mineralitzacions i llur alçària es troben a l'apartat 3.1..

Per raons ja esmentades a l'apartat 1.2., s'ha limitat la zona cartografiada al quadrat que conté les valls del Rigard fins a Planoles, del Freser fins a Queralbs, i prop de 2 Qm. de la vall del Segadell des de Ribes al E.

La cartografia topogràfica utilitzada s'ha obtingut del Servicio Geográfico del Ejército:

Cartografia AMS, série M-781, escala 1:50.000

fulls : n. 217 (Puigcerdà)  
           n. 218 (Molló)  
           n. 255 (La Pobla de Lillet)  
           n. 256 (Ripoll)

La zona cartografiada en aquest estudi es troba compresa



dintre les quadrícules de la cartografia esmentada:

ordenades: 46.83 - 46.90

abcisses: 4.27 - 4.34

## 2.2. ELS MATERIALS

### 2.2.1. Estratigrafia

Seguidament es descriuen les formacions litoestratigràfiques que apareixen a la cartografia realitzada. La intensa deformació ha fet impossible, en la majoria dels casos, l'avaluació de llur potència. Tampoc s'han realitzat avaluacions sobre llur edat, referint-nos en aquest cas a les realitzades per altres autors.

#### 2.2.1.1. Formació Canavelles

Descrita per CAVET (1957) com "sèrie de Canaveilles", prop d'aquest poble del Conflent.

Constitueix els materials inferiors de la zona cartografiada i la roca de caixa dels filons de Queralbs. Aquesta formació descansa concordant sobre els gneis de gra fi de la formació Carancà, encara que al límit NE de la zona cartografiada, el contacte és tectònic (FONTBOTÉ, 1949). El límit superior és progressiu cap als esquistos i fil.lites de la formació Jujols. Aquest límit és difícil d'observar a molts llocs i a la zona estudiada sembla estar prop del nivell més important cartografiat de roques calcàries.

## Litologia

Gran part de la formació està constituïda per esquistos pelítics, amb quars, clorita, sericita, amb ilmenita-rútil a la part inferior. Contenen intercalacions importants. De baix a dalt són:

- a) Un nivell constituït per una matriu pelítica i quars que engloba cristalls arrodonats de feldspats, adquirint un aspecte de gneiss amb molta matriu argilosa. Equivaldria a les "formations granuléés" descrites per GUITARD i LAFITTE (1956) o als "gneiss granuléés" de GUITARD (1970). Segons aquests autors correspondrien a nivells grauvaquics volcano-sedimentaris posteriorment metamorfitzats. Aquest nivell s'ha pres com a límit NE de la cartografia, i ja no figura en ella.
- b) També a la part inferior de la formació es troben intercalacions grafitoses de poca importància (al camí cap al Ser rat, a 300 m. del seu començament, per ex.).
- c) A la part inferior de la formació es troben intercalacions de potència inferior a 0.5 m., de materials més quarsítics (com els de la via del tren cremallera, prop de 300 m. al capdamunt de l'estació de Queralbs).
- d) Les intercalacions calcàries:
 

S'han cartografiat tres intercalacions calcàries dintre de la formació Canavelles:

  - d.1) La inferior es troba dintre dels nivells inferiors de la formació d'esquistos amb ilmenita-rútil. És de potència variable, des d'uns 6 a 20 m.. Aquest nivell està constituït exclusivament per marbres.
  - d.2) A la carretera de Queralbs, a 2 Qm. de Ribes, es troba un nivell calcàri de 10 m. de potència, aproximadament, compost exclusivament per marbres i esquistos calcàris, amb desenvolupament localitzat de calcàries dolomítiques, fortament recristal·litzades

al contacte amb la intrusió de Ribes. Cap al W aquest nivell minva en potència i l'aflorament deixa d'ésser continu.

- d.3) El nivell superior es troba al límit, o prop d'ell, de la formació. L'intens plegament d'aquest nivell dóna origen les masses calcàries del barranc de l'Estremera. La potència és variable, essent d'uns 50 m. al NW de Ribes de Freser, pel damunt de Can Segura. No és homogeni litològicament, el que té conseqüències metallogenètiques, com es veurà al capítol següent. Aquest nivell està compost per:
- d.3.1) Calcàries pures grises i blanques més o menys recristal·litzades a marbres, que són les responsables del relleu topogràfic.
- d.3.2) Esquistos calcàris amb nivells centimètrics de composició més dolomítica. No han estat diferenciats dels anteriors a la cartografia, per gaudir del mateix capteniment metallogenètic.
- d.3.3) Calcàries dolomítiques grises amb pàtina externa marró. Es disposen discontinuament sobre dels nivells anteriors a la zona de Batet, encara que poden existir d'altres nivells intercalats. Podrien ésser el resultat d'una dolomitització parcial diagenètica de nivells calcaris preexistents. Són de gran importància com a roca encaixant de mineralitzacions, pel que s'han tractat de diferenciar a la cartografia.

### Potència

CAVET (1957) atribueix una potència de 2000 m. a la formació Canavelles al Conflent.

### Edat

No s'han trobat fòssils en aquesta formació. CAVET (1957) li atribueix una edat càmbrica per comparança litològica amb els materials fossilífers de la Montaigne Noire, França.

#### 2.2.1.2. Formació Jujols

Descrita per CAVET (1957) com "schistes de Jujols" als voltants d'aquest poble del Conflent.

El límit inferior és progressiu als esquistos de la formació Canavelles. Es troba coberta discordantment pels conglomerats de la formació Rabassa (SANTANACH, 1972). Les formacions Jujols i Canavelles han estat considerades com una sola: "Seo formation", descrita per HARTEVELT (1970) al Pirineu Andorrà.

### Litologia

Constituïda per una alternança monòtona de nivells mil·limètrics a centimètrics, pelítics i quar sítics, de color verdgris i aparença pissarroca. Presenten localment nivells quar sítics més desenvolupats, com a la via del tren a 2 Qm. a l'E de Planoles. La part inferior de la formació, sobre del nivell calcari superior de la formació Canavelles, està constituïda per pissarres argiloses de color verd, amb petites cavitats de dissolució que marquen l'antiga estratificació. Podrien correspondre a les capes de Planoles descrites per FONT BOTÉ (1494).

### Potència

CAVET (1957) avalua una potència aproximada de 2000 m. per aquesta formació al Conflent.

Edat

No s'han trobat fòssils en aquesta formació. CAVET (1957) li atribueix una edat ordovícica inferior, per comparança litològica amb materials fossilífers de l'Hérault, França.

Orígen

A partir de la monotonia de les sèries esquistoses de Jujols i Canavelles, CAVET (1957) conclou una deposició marina continuada, en una conca estable, a una certa distància de les terres emergides. Les no pelítiques, tant quarsoses com calcàries, respondrien a reduccions de la profunditat. Les variacions rítmiques de la litologia de la formació Jujols podrien ésser degudes a variacions climàtiques estacionals, o bé a pulsacions epirogèniques (MIROUSE, 1966; en HARTEVELT, 1970).

2.2.1.3. Formació Rabassa

Descrita per HARTEVELT (1970) com "Rabassa Conglomerate" al riu de la Rabassa, Andorra.

El contacte amb els esquistos de la formació Jujols no és clar a la zona cartografiada. SANTANACH (1972) afirma que aquesta formació descansa discordantment sobre els materials de les formacions Canavelles i Jujols, tal com es veu a La Molina, al W de la zona estudiada.

Litologia

Conglomerats amb còdols de quars, quarsites i esquistos, dintre d'una matriu argilosa esquistosada molt abundant i de color vinós. La mida dels còdols és variable, no passant de 10 cm. a la zona estudiada.

Potència

Segons SANTANACH (1972) aquesta formació arriba a 40 m. de

potència entre La Molina i Tosses, minvant cap al E. Només ha estat visible al W de la zona cartografiada, amb una potència inferior a 10 m., desapareixent cap a l'E, o confonent-se amb algun nivell inferior de grauvaques de la formació Cavà.

### Origen

Els còdols, flotant dintre d'una matriu argilosa molt abundant, han estat atribuïts per HARTEVELT (1970) a dipòsits de colades de llot. Els materials dels còdols haurien estat transportats des de lluny, car són desconeguts a les sèries infrajacentes ja esmentades. La minva de la potència de la formació i de la mida dels còdols cap al N, juntament amb la presència de canals N-S (BROUWER, 1968; en HARTEVELT, 1970) suggeriria un transport del S cap al N.

#### 2.2.1.4. Formació Cavà

Descrita per HARTEVELT (1970) com "Cavà Formation", al poble de Cavà, a l'Alt Urgell.

Resta corcondant sobre els conglomerats de la formació Rabassa. Cap al E de la zona cartografiada es troba en contacte amb els materials de la formació Jujols.

### Litologia

La part més baixa de la formació aflora a la carretera i via del tren, de Ribes a Puigcerdà. Està composta per masses lenticulars i irregulars d'una roca microgranuda, verda, no esquistosada, englobades en uns materials esquistosats. L'esquistositat envolta de vegades les masses no esquistosades. Aquesta part de la formació és amb més detall:



- a) La roca microgranuda es compon majoritariamente d'hornblenda, retrogradada a actinolita i clorita, i plagiòclasi sòdica (taula 2.2), amb quantitats minoritàries de calcita, ortosa, quars, epidota, esfèn, apatita acicular i una mena metàl·lica opaca (probablement un òxid de Ti i Fe). Es tracta doncs d'una microdiorita, amb una retrogradació parcial posterior. Aquesta roca es troba solcada localment per vetes minces lencocràtiques, de composició més àcida, donant una aparença bretxoide.
- b) Els materials esquistosats estan formats per tobets, granvaques i esquistos sorrenca i limolítics de colors verds foscos.

La part superior de la formació aflora a la muntanya de Sant Antoni de Ribes i està composta per materials d'origen volcànic descrits per ROBERT i THIEBAUT (1976). Aquesta part de la formació consta de:

- a) Esquistos limolítics i sorrenca molt feldspàtics, de colors verd fosc i vinós, amb línies ferroginoses concèntriques d'alteració, i concentracions locals de nòduls de caolí.
- b) Dues intercalacions de filons-capa de composició riolítica sòdica de color verd fosc. Segons els autors esmentats es tracta de colades de q-queratòfirs.
- c) Tant cap al W com cap al S (sostre de la formació) aquestes colades passen successivament a nivells de tobets i bretxes volcàniques i nivells de microconglomerats i gresos quarsosos amb matriu argilosa (de possible alteració de feldspats). (FOTO 1).
- d) La part superior de la formació està composta per un nivell de quarsites gris fosc amb bandes ferruginoses molt fines i estratificació encreuada, de potència inferior a 10 m.. Aquest nivell es pot aprofitar com a nivell-guia cartogràfic.

Cap al E i W de Sant Antoni de Ribes la formació passa a una alternança indiferenciada d'esquistos limolítics verds i vinosos amb alteracions ferruginoses, i gresos, grauvaques i microconglomerats, amb molt pocs afloraments. No s'han dife<sup>re</sup>nciat més tobos ni colades en aquesta alternança. El tram quarsític superior és discontinu, amb una potència sempre inferior a 15 m..

### Potència

Als voltants de Sant Antoni de Ribes aquesta formació té 1000 m. de potència aproximadament. La potència minva considerablement, tot coincidint amb la desaparició dels nivells volcànics estrictes. Al S de Planoles la potència és inferior a 200 m..

### Edat

Els fòssils recol·lectats per HARTEVELT (1970) en materials d'aquesta formació li donen una edat caradociana.

### Origen

Als voltants de Ribes de Freser aquesta formació representa el resultat d'efusions subvolcàniques subaèries o a poca fondària, que tingueren lloc dintre de materials poc consoli<sup>da</sup>ts, amb subconcordància amb ells, i juntament amb materials procedents de llur retraballament. Els materials volcànics passen lateralament a d'altres més detrítics amb una minva corresponent de potència.

A llocs lluny de la influència d'aquest vulcanisme, com a l'Alt Urgell i Andorra, BROUWER (1968b; en HARTEVELT, 1970) postula, per els materials d'aquesta formació, un origen de sedimentació fluvial a una plana d'inundació. A la regió de Ribes aquesta influència fluvial pot estar sobreposada a la volcànica a les parts superiors de la formació, amb l'augment cap al sostre dels materials més detrítics, i l'apari-



ció del tram quarzític amb estratificació encreuada. La influència fluvial passaria a una sedimentació d'aigües marines somes, representada per les pissarres margoses de la formació Estana.

#### 2.2.1.5. Formació Estana

Descrita per HARTEVELT (1970) com a "Estana Formation", a la localitat d'Estana, a la Cerdanya.

Es troba sobre dels materials descrits de la formació Cavà, directament en contacte amb el nivell de quarzites grises superiors. A la zona estudiada es poden observar afloraments diapírics discontinus de materials plàstics silúrics just dintre del contacte entre ambdues formacions. Aquests afloraments s'han pres com a contacte cartogràfic.

#### Litologia

Al tram estudiat aquesta formació consta de pissarres margoses grises, amb trams de calcàries fossilíferes carstificades de poca potència.

#### Potència

TROUW (1969, en SANTANACH, 1972) assenyala una potència superior a 200 m. per aquesta formació a la vall del Freser. En aquest estudi no s'ha arribat al seu límit superior amb la qual cosa no s'ha avaluat la seva potència.

#### Edat

Fòssils recol·lectats per HARTEVELT (1970) donen una edat de Caradoc superior-Ashgill inferior per a aquesta formació.

#### Orígen

BROUWER (1968b; en HARTEVELT, 1970) postula un ambient depo-

sional marí d'aigües somes, basant-se en la litologia i en la fauna trobada.

#### 2.2.1.6 Silúric

Aquests materials es troben estesos a tot el Pirineu, pel que no han rebut cap anomenament local.

A la zona cartografiada no es troba al seu lloc estratigràfic, sobre de les formacions Ansobell i Bar del sostre ordovícic. Degut a llur plasticitat els materials silúrics migren emplaçant-se diapíricament al llarg del contacte, possiblement tectònic, entre la formació Estana i les quarzites del sostre de la formació Cavà i, fins i tot, dintre les mateixes quarzites.

#### Litologia

Està constituït per afloraments aïllats de pissarres carbonoses amb nòduls piritosos fortament limonititzats i sulfatats. Aquests materials es troben intensament tectonitzats.

Dintre de les pissarres, a altres indrets, s'han descrit nivells calcàris fossilífers (HARTEVELT, 1970).

#### Edat

Tota la fauna trobada, especialment els graptòlits, donen una edat silúrica per a aquesta formació, encara que discrepant en la seva adscripció als diferents pisos d'aquest sistema (HARTEVELT, 1970).

#### Orígen

MIROUSE (1966; en HARTEVELT, 1970) suposa per aquests materials una sedimentació tranquil·la dintre una conca marina euxínica d'aigües amb poca fondària.

### 2.2.2. El metamorfisme regional hercinià

L'efecte metamòrfic a la zona estudiada és lleu, augmentant cap al NE de la cartografia, és a dir cap a zones més axials de la serralada. Segons el tipus de materials i llur situació s'observa:

- a) No es troben recristal·litzacions, degudes al metamorfisme regional, als materials de les formacions Estana, Cavà, Rabassa, Jujols i part de la Canavelles. Tampoc a les roques intrusives de Ribes de Freser.
- b) Recristal·lització dels nivells calcàris de la formació Canavelles. No ha estat homogènia, essent més intensa localment. A les mostres analitzades no s'han observat minerals estrictament metamòrfics, com talc, tremolita o diòpsida. La recristal·lització ha pogut ésser responsable de l'enduriment i fragilitat de les calcàries més dolomítiques, que es veuràn afectades més tard per una fracturació intensa i mineralització.
- c) El metamorfisme dels materials pelítics es troba limitat als micaesquistos de la formació Canavelles, al N de la línia barranc de l'Estremera-Rialp-El Serrat, aproximadament. Els minerals trobats han estat:
  - c.1.) Quars molt abundant i recristal·litzat, amb vores de gra interpenetrades.
  - c.2.) Miques blanques disposades en bandes formant una esquistositat, plegades posteriorment per una altra fase de deformació. SANTANACH (1972) descriu miques i clorites amb creixement sincinemàtic a una fase de deformació (fase 1), posterior a aquesta fase, sincinemàtics a una fase posterior de deformació (fase 2) que plega l'esquistositat ante-

rior, i posterior a aquesta segona fase de deformació.

S'han observat cristalls de biotita a dues màstres pròximes al contacte inferior de la formació Canavelles.

- c.3.) Clorita molt abundant. Adopta les mateixes textures explicades per a les miques blanques. SANTANACH (1972) descriu clorites parcialment biotititzades, pel que aquell mineral precederia a la biotita.
- c.4.) Es presenten petits cristalls d'ilmenita-rútil als nivells inferiors de la formació. Aquests cristallets segueixen l'esquistositat. Probablement es tracta de la "mena metàl·lica opaca afectada per les fases de deformació", que descriu SANTANACH (1972). Prop dels filons mineralitzats encaixats als nivells inferiors de la formació es troben cristalls d'ilmenita-rútil de mida molt superior (fins vint vegades la mida normal) acompanyats de siderita i quars, i que tallen les estructures de deformació. Aquesta recristal·lització no s'atribueix doncs al metamorfisme regional, sinó a fenòmens localitzats d'hidrotermalisme.

Comparant amb les fàcies metamòrfiques definides per GUITARD (1970) al Massís del Canigó, es constata que els micaesquistos de la formació Canavelles poden assignar-se a la fàcies de la clorita, amb l'aparició de la subfàcies de la biotita als nivells inferiors. Respecte el Massís del Canigó, la zona estudiada correspondria l'epizona, amb trànsit a la mesozona als nivells cartografiats més inferiors de la formació.

La relació metamorfisme regional-deformació ha estat estudiada amb detall per SANTANACH (1972). El procés metamòrfic ha estat de més llarga durada que la deformació. La primera fase de deformació (fase 1) afectaria ja les vetes de quars d'exudació metamòrfica. Posteriorment a aquesta fase 1 de

deformació els processos de cristal·lització metamòrfica augmenten en intensitat, amb la biotitització de les miques blanques formades durant aquesta fase. El paroxisme metamòrfic esdevé quan l'orogènic ja és passat, continuant els processos metamòrfics fins passada la fase 2 de deformació, amb la cristal·lització de biotites mimètiques de plecs d'aquesta fase.

Posteriorment a tots aquests processos deformators i metamòrfics esdevindria l'emplaçament dels filons de quars i siderita amb la mena mena metàl·lica que tallen les estructures de deformació. Aquest emplaçament seria contemporani al metasomatisme tardiu provocat per la intrusió dels granitids tardihercinians.

### 2.2.3. Materials intrusius

Al NE de la zona estudiada aflora la intrusió tardiherciniana de Costabona (GUITARD, 1970). Aquesta intrusió granítica origina dipòsits metasomàtics de scheelita al contacte amb els nivells calcàris de la formació Canavelles, com el de Costabona.

A la zona cartografiada en aquest estudi afloren materials intrusius als voltants de Ribes de Freser. L'ur existència es coneix des de fa temps, FONTBOTÉ (1949) els descriu com a pòrfirs granítics i granodiorítics posteriors a l'orogènia herciniana. Basant-se en les característiques petrogràfiques i l'orientació dels afloraments, aquest autor els associa a les roques volcàniques d'edat postherciniana que afloren al W de Campelles.

#### Descripció

Es tracta d'una roca leucócrata, intrusiva, microcristal·lina afectada per un sistema de diàclasis molt desenvolupat.



Els contactes de la intrusió presenten algunes característiques:

- a) s'observen fenòmens de metamorfisme tèrmic amb algunes recristal·litzacions incipients de porfiroblastes sobre la matriu pelítica de la formació Canavelles, controlades per dues esquistositats lleugeres creuades en forma de romb.
- b) No s'observen fenòmens de metamorfisme tèrmic als materials detrítics d'associació volcànica (gresos feldspàtics).

Composada majoritàriament per quars ( $\approx 37\%$ ) i feldspats alcalins, amb molt poca biotita, epidota i calcita, i cristalls relictos de pirita reemplaçats isomòrficament per òxids de Fe.

El quars i els feldspats alcalins presenten una textura granofírica característica. Els feldspats es troben fortament alterats a fil·losilicats de gra molt fi.

### Origen

No s'han pogut obtenir observacions concloents sobre l'edat i origen d'aquesta intrusió. Poden apuntar-se dues possibilitats, cap d'elles amb proves definitives:

- a) És una part de l'aparell volcànic caradocià. Aquesta possibilitat ve apuntada pels fets següents:
  - superficialitat del tipus de cristal·lització de la intrusió.
  - Situació de la intrusió a la discordança d'edat caradociana.
  - La formació Cavà, immediatament posterior a la discordança, únicament té origen clarament volcànic a les proximitats de Ribes de Freser.
  - Els contactes de la intrusió són sensiblement paral·lels a les roques adjacents, tant a les calcàries de la formació Canavelles, com a les roques volcàniques i volcano-

sedimentàries de la formació Cavà, el que pot suggerir la seva existència anterior al plegament hercinià.

No obstant, acceptant aquesta possibilitat caldria suposar:

- que les esquistositats que controlen el creixement dels porfiroblastes de metamorfisme tèrmic són precaradocianes.
- que les estructures penetratives hercinianes no han afectat el material intrusiu donada la competència de la massa de roca i les condicions superficials de la deformació. Aquest fenomen s'observa, a escala més reduïda a les masses de roques volcàniques prehercinianes properes, no afectades per l'esquistositat i envoltades per materials clarament esquistosats.

b) Es tracta d'una intrusió tardi-herciniana. Aquesta possibilitat explicaria algunes observacions:

- manca d'estructures penetratives hercinianes.
- les esquistositats que semblen controlar el creixement en romb dels porfiroblastes de contacte podrien atribuir-se a una fase deformadora herciniana de les presents a la zona.
- aquesta intrusió podria ésser correlacionable amb d'altres afloraments granítics del Pirineu Oriental, de tipus estratoide, d'emplaçament posterior a la primera fase deformadora herciniana i anteriors al granit circumscrit de Costabona (AUTRAN et al., 1970). La intrusió es realitzaria no gensmenys, en condicions properes a la superfície.

No obstant, si s'accepta aquesta possibilitat caldria suposar:

- - que l'emplaçament de la intrusió a la mateixa discordança caradociana, el paral·lelisme dels contactes amb les roques encaixants i la naturalesa volcànica de la formació Cavà, únicament als voltants de Ribes de Freser, són coincidències.

c) Donat el tipus d'emplaçament i el que la roca intrusiva fa de caixa d'una mineralització dintre d'una zonació relacionada amb el granit de Costabona, sembla impossible atribuir al granòfir de Ribes una edat postherciniana, tal com s'ha considerat tradicionalment (FONTBOTÉ, 1949; SANTANACH, 1972).

### 2.3. ESTRUCTURA

Aquest treball no té per objecte la resolució de la complicada estructura de la zona tractada, d'altra banda ja estudiada per SANTANACH (1972), per a una zona més ampla compresa entre la Cerdanya i el riu Ter. En el present treball es mantindrà l'esquema deformatador d'aquest autor, amb l'intent d'explicar la cartografia de detall realitzada.

#### 2.3.1. Moviments precaradocians

El contacte descrit entre els materials de la formació Canavelles i Jujols i les formacions Rabassa i Cavà no és clar a la zona cartografiada. SANTANACH (1972) descriu un contacte clarament discordant a La Molina, al W de la zona estudiada; és el dels conglomerats de la formació Rabassa sobre els materials de la formació Jujols.

En qualsevol cas aquests moviments es reduïrien a moviments verticals sense influència deformatora ni estructures penetratives.

#### 2.3.2. Fases de plegament hercinianes

D'acord amb SANTANACH (1972) es poden distingir quatre fases successives de deformació: dues de plegament i dues de Kinkbands.



### 2.3.2.1. Fase 1

Seria la responsable de la deformació principal i la gneissificació dels granits situats al NE de la zona cartografiada.

L'efecte de la deformació solament ha estat palès fonamentalment als materials pelítics de la formació Canavelles. Aquests efectes són:

- a) Plecs isoclinals amb pla axial subhoritzontal i vergència S. Són visibles quan existeixen nivells quarzítics marcadors (com a la via del tren cremallera a 300 m. pel capdamunt de l'estació de Queralbs, p.ex.).

Les liniacions de xarnera d'aquests plecs són subhoritzontals i de direcció variable entre 100 i 130°, encara que s'han mesurat massa poques per a treure conclusions. Els resultats estan representats a la figura 2.1..

Aquest resultat coincideix amb les observacions de SANTA NACH (1972), que conclou una direcció preferent NW-SE amb vergència SW. Segons aquest autor les liniacions anòmales mesurades podrien ésser degudes a cisallaments posteriors al llarg dels plans axials dels plecs formats.

El mateix estil de plecs és observat als nivells calcàris, a la Coma de Batet i al barranc de l'Estramera (a 400 m. al S de la casa dels Palaus). Aquests plecs són simètrics i de pla axial subhoritzontal, el que suggereix l'existència de nuclis de plecs majors a ambdós llocs. Aquest plegament intens dels nivells calcàris, per la fase 1 de deformació, i del qual hi resten solament aquests indicis, podria ésser el responsable de l'enorme aflorament de calcàries, orientat NW-SE, localitzat a aquesta àrea. El plec cartogràfic de Vilamanya pertanyria a aquesta fase 1. (FOTOS 2 i 3).

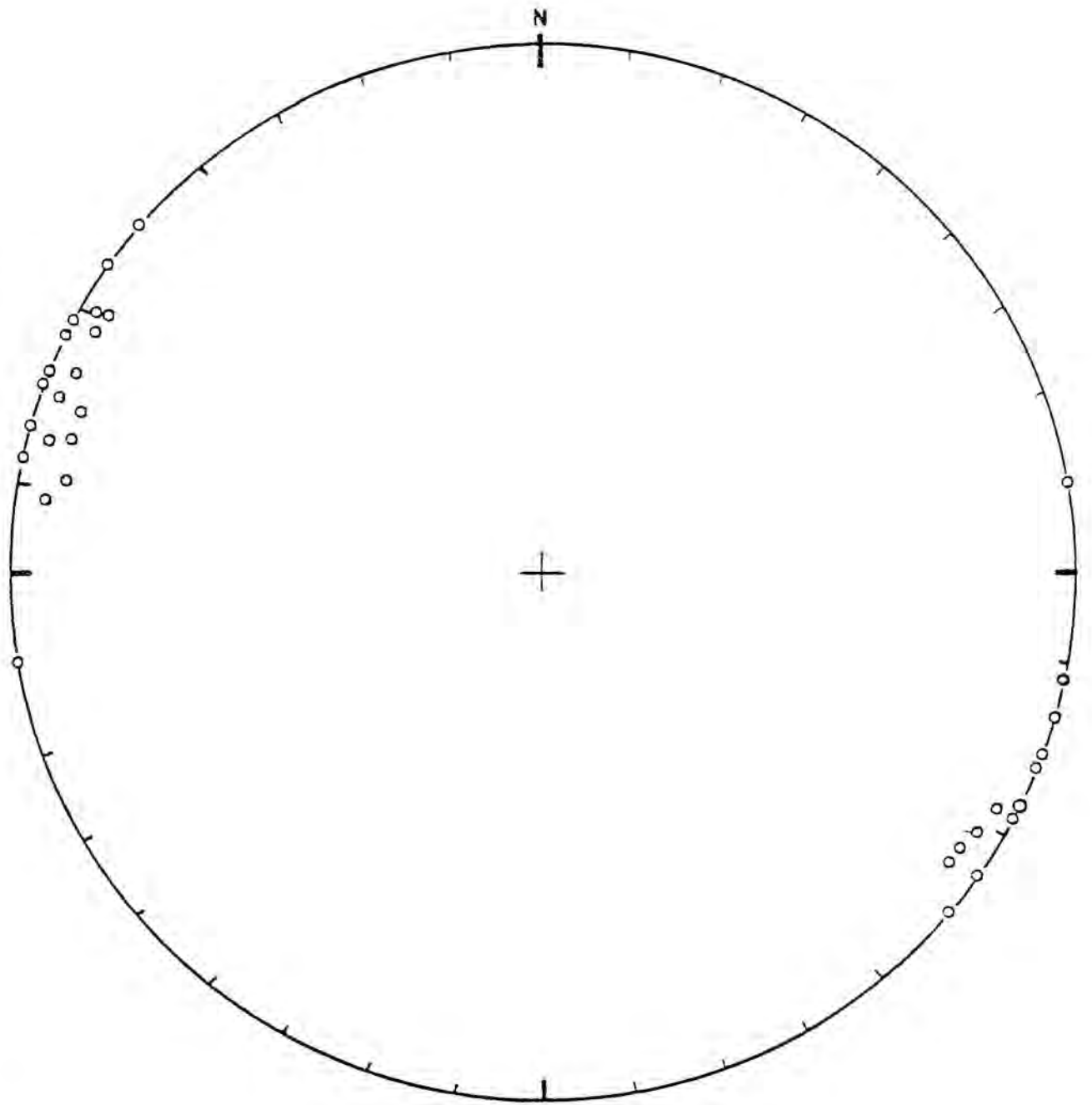


Figura 2.1.- Liniacions de les xarneres dels plecs de la fase 1.

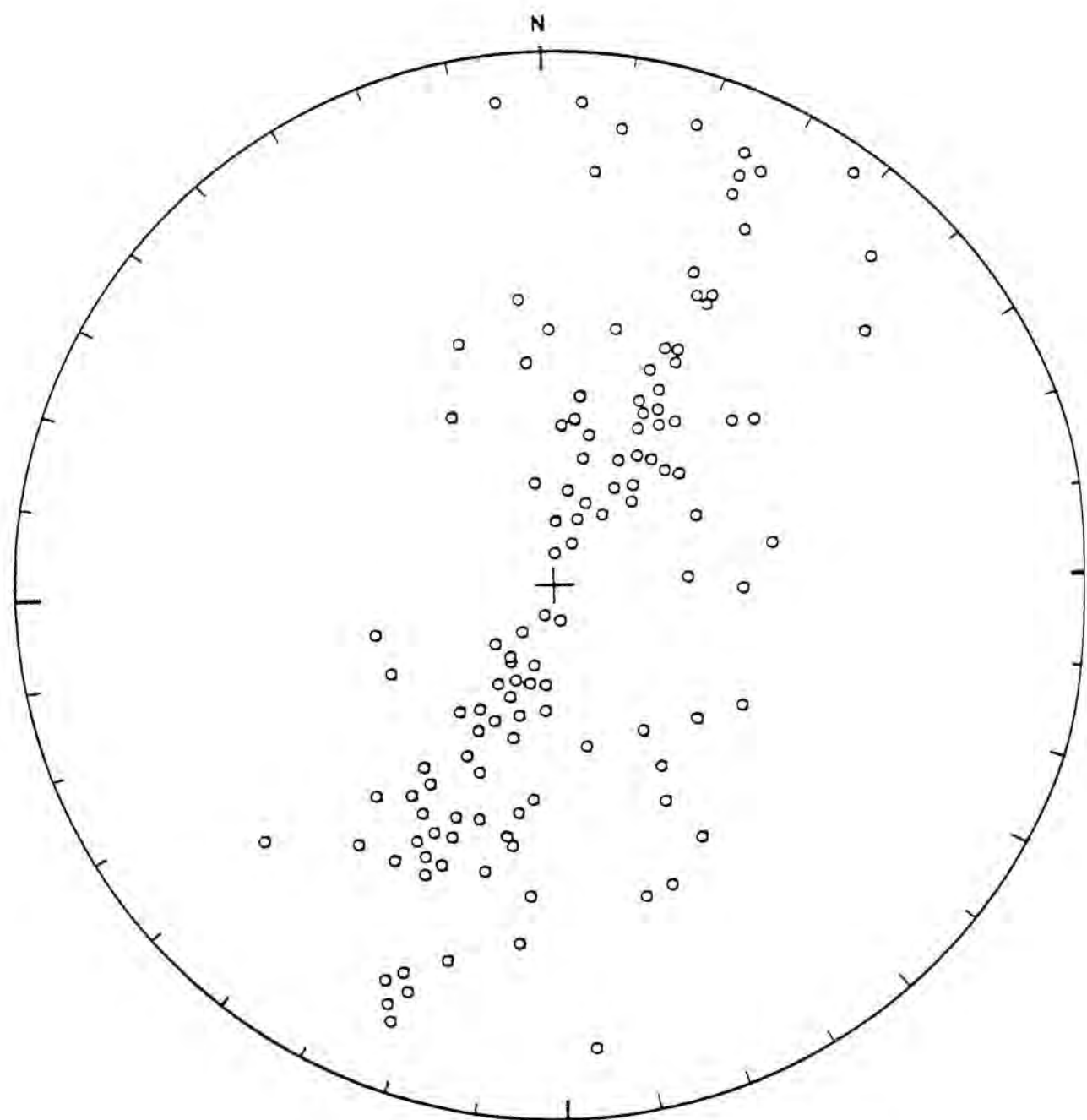


Figura 2.2.- Representació dels pols de l'esquistositat  $s_1$ .

- b) Esquistositat paral·lela als plans axials dels plecs, formada sobretot per recristal·litzacions orientades de quars, miques i clorites, que li donen un aspecte lluent característic.

Aquesta esquistositat desapareix al W i S de la zona cartografiada, als materials de la formació Jujols. És el límit superior o front d'esquistositat  $s_1$  definit per en SANTANACH (1972).

Els pols dels plans d'aquesta esquistositat estan representats a la figura 2.2.. L'ur disposició majoritaria al llarg d'un cercle màxim vertical de direcció N 20-30°, suggereix un plegament posterior d'aquesta esquistositat subhoritzontal de direcció N 110-120°.

#### 2.3.2.2. Fase 2

- a) Plecs de l'esquistositat  $s_1$  d'escala centimètrica i inferior. Es tracta de plecs tipus "chevron" amb xarneres subhoritzontals i clara vergència S. Les direccions de les xarneres estan representades a la figura 2.3..

S'observa un màxim de direcció N 110-120°, que coincideix amb el pol del cercle màxim que conté els pols de l'esquistositat  $s_1$  (figura 2.2.), amb el que es manifesta el plegament de l'esquistositat de la fase 1 per una segona fase 2.

- b) Associada als plecs descrits apareix una esquistositat de crenulació amb plans axials que varien de cabussament amb un màxim cap al N 30° de direcció, tal com es veu a la figura 2.4..

Les liniacions de direcció N 80-85° podrien ésser atribuïdes a una fase secundària de plecs simètrics amb xar

nera subhoritzontal i direcció N 60-85°, descrita per en SANTANACH (1972).

c) Plecs dels nivells calcàris a totes les escales:

c.1.) plecs quilomètrics com l'anticlinal de Queralbs.

c.2.) Plecs mètrics com al SW de Batet, els del NE de la casa dels Palaus, o els de la Coma de Batet, a 2 Qm. al W de Rialp.

c.3.) Plecs d'escala centimètrica, visibles quan existeix alternança fina de nivells més dolomítics dintre dels esquistos calcàris, com a 1 Qm. al W de la Casa dels Palaus o al tallafocs al W de Vilamanya.

Tots aquests plecs són plecs en genoll amb vergència S i xarneres subhoritzontals de direccions N 100-130°, representades a la figura 2.3.. Els plecs de Rialp podrien ésser adscrits a aquest grup, amb flancs S incrustats per l'arrossegament, sota del flanc N del plec següent més meridional.

Aquests plecs dels nivells calcàris han estat adscrits a la fase 2 amb els criteris següents:

- Tenen la mateixa morfologia en genoll amb vergència S que els plecs de l'esquistositat  $S_1$  adscrits per en SANTANACH (1972) a la fase 2.
- La direcció de les xarneres dels plecs dels nivells calcàris, representades a la figura 2.3., són paral·leles a les dels plecs "chevron" de l'esquistositat  $s_1$ , representades també a la figura 2.3..

Resten, en canvi, algunes ambigüitats:

- Les direccions de xarneres mesurades no són suficients per a establir amb seguretat llur direcció màxima.
- Resta explicar amb detall algunes de les complicacions morfològiques de l'aflorament calcàri del barranc de l'Estremera-Vilamanya.

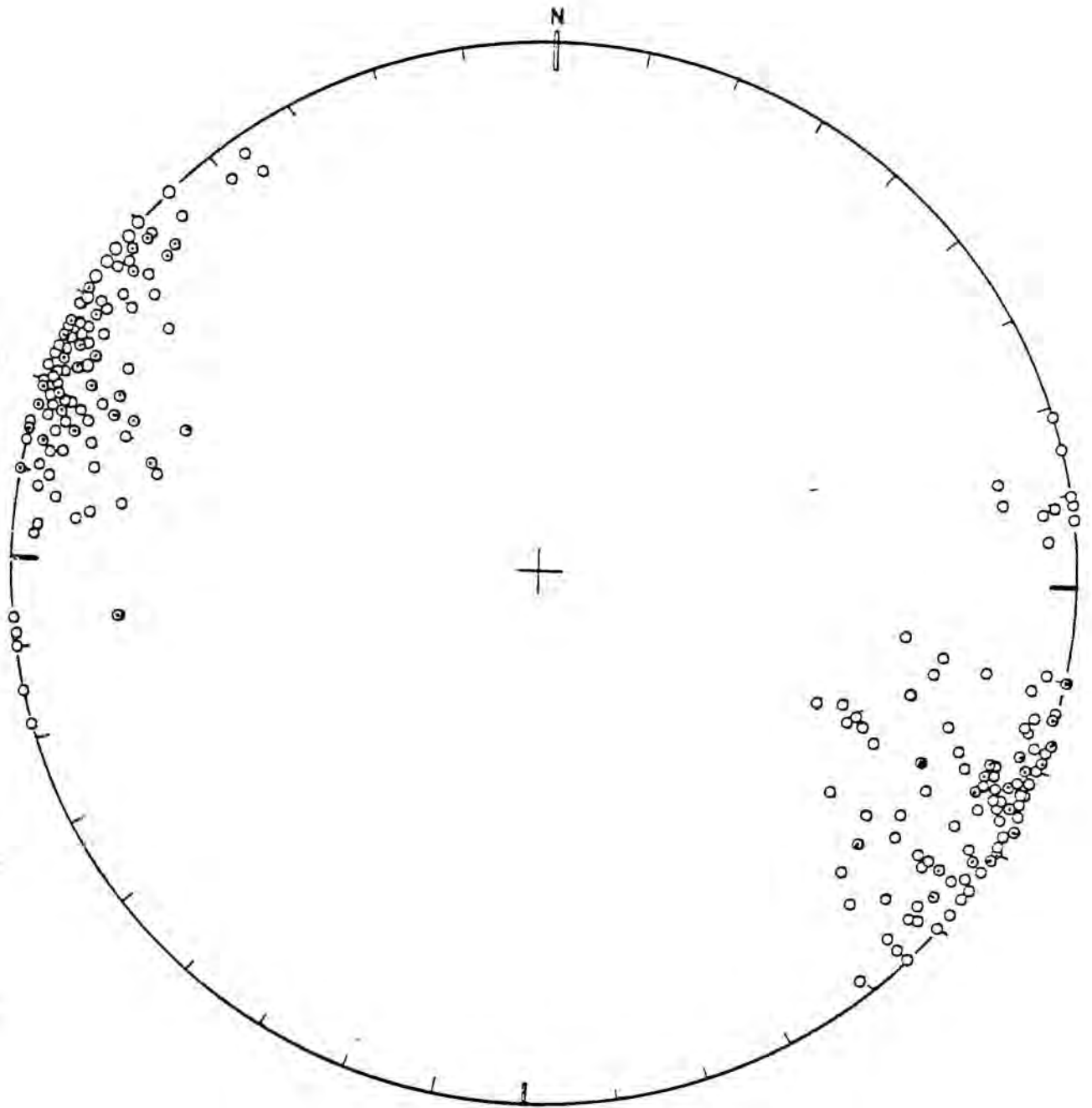


Figura 2.3.- Liniacions de les xarneres dels plecs de l'esquistositat  $s_1$ : (⊙) en esquistos; (O) en marbres i calcoesquistos.

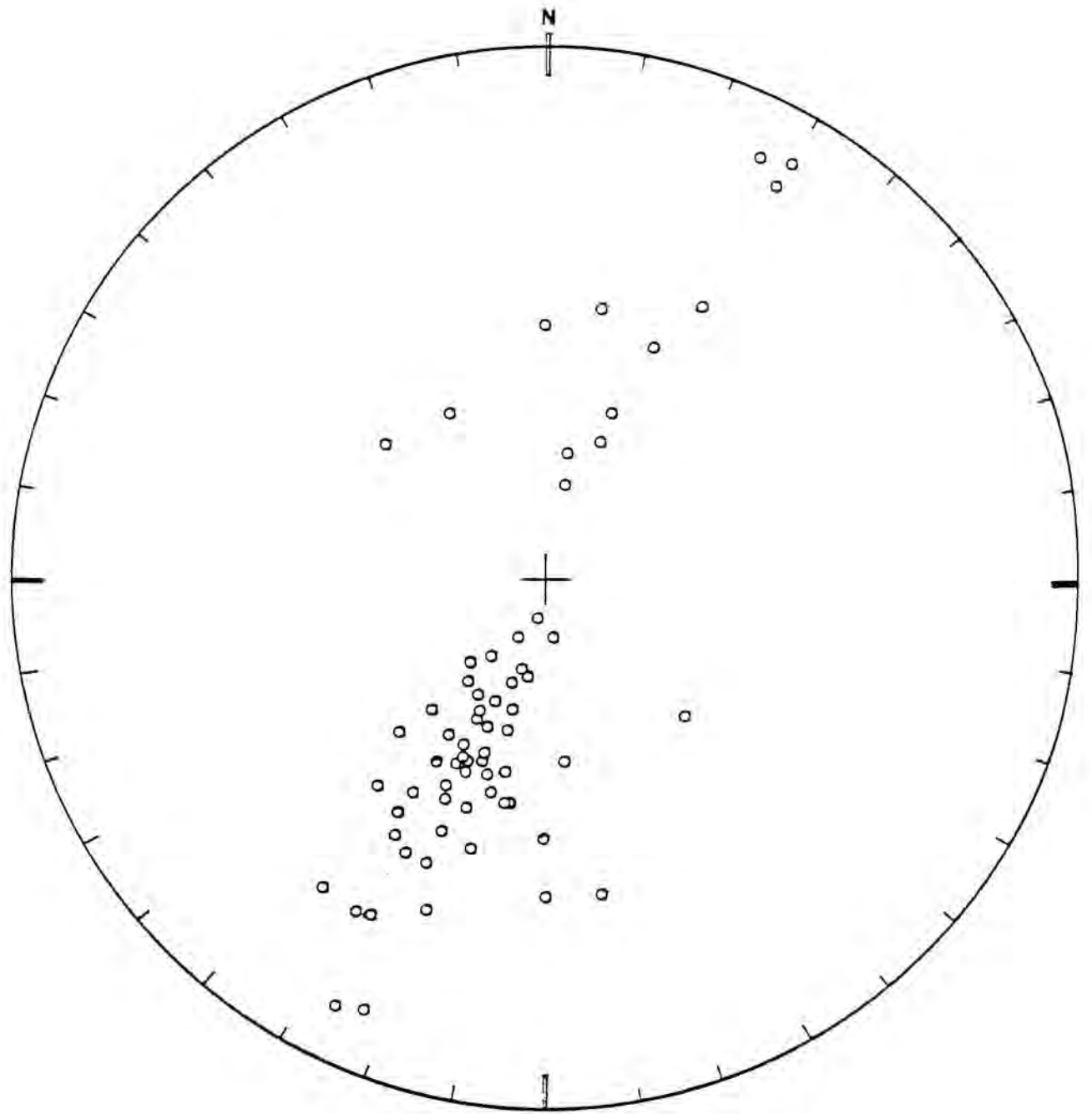


Figura 2.4.- Representació dels pols de l'esquistositat  $s_2$ .

### 2.3.2.3. Fases de Kink-bands

Posteriorment a les fases de deformació 1 i 2 esmentades es formen dues fases de kink-bands. La deformació d'aquestes fases és molt localitzada, pel que els resultats dels apartats anteriors segueixen essent vàlids.

Aquestes fases no han estat estudiades en detall al present treball. Es remet el lector al treball estructural d'en SANTANACH (1972).

### 2.3.3. La tectònica de fractura

La complicació estructural de la zona estudiada, deguda fonamentalment a les fases 1 i 2 de plegament ja descrites, es veu augmentada per l'existència de multitud de fractures, en totes les direccions amb màxims NE-SW, NW-SE i N-S. És pràcticament impossible de cartografiar les fractures als esquistos sense l'existència de nivells guies, per la qual cosa probablement n'existeixen moltes més de les representades a la cartografia.

El moviment d'aquestes fractures, així com llur edat, hercíniana o alpina, és un problema complex tractat per en SANTANACH (1972). Aquest autor, basant-se en estudis sobre poblacions de microfalles associades a grans fractures, dedueix una història de diverses deformacions de fractura possibles. Aquestes deformacions podrien ésser:

a) Fase tardihercíniana amb Z (escurçament màxim) subhoritzontal, E-W; X (allargament màxim) subhoritzontal, N-S; Y subvertical.

Aquesta fase ha estat determinada per en SANTANACH (1972) a les grauvaques de la formació Cavà a La Molina (W de la zona estudiada).



- b) Probable fase (s) distensiva (es) tardiherciniana amb falles normals en totes les direccions de l'espai. Probablement corresponen a aquesta fase gran part de les fractures cartografiades.
- c) Fase pirinenca amb Z subhoritzontal, N-S; X subhoritzontal, E-W; Y subvertical. Aquesta fase ha estat determinada per VERGELY (1970) a l'Eocè de Gombreny al S de la zona estudiada.
- d) Fase distensiva postpirinenca amb Z subvertical, com les falles que donaren origen a la depressió de la Cerdanya.



### 3. LES MINERALITZACIONS

#### 3.1. INTRODUCCIÓ: MÈTODE DE MOSTREIG

Com ja s'ha dit anteriorment, els afloraments de mineralitzacions a la Vall de Ribes són nombrosos, però d'escassa entitat. Tot sovint es tracta de concentracions riques, però de poca potència, la qual cosa, fa molt difícil d'imaginar llur rendabilitat a curt termini. La situació geogràfica dels afloraments estudiats es troba a la taula 3.1.; alguns d'ells només són indicis i cates d'exploració.

A aquesta poca entitat dels afloraments s'ha d'afegir l'estat actual de les explotacions, que romanen tancades des de fa gairebé 70 anys, amb la majoria de galeries intransitables. La recollida de mostres de mena metàl·lica ha estat molt condicionada doncs, per la pobresa dels afloraments i llur exposició.

Quan ha estat possible, s'han pres mostres de les mineralitzacions "in situ" (un 50% dels casos aproximadament). En els casos on no ha estat possible s'han recollit mostres de les escombreres abandonades. La representativitat de les mostres pot ésser posada en dubte en alguns casos però creiem que és vàlida en general, fonamentant-nos en els criteris següents:

- La comparança de la mineralogia de mostres recollides "in situ" i mostres d'escombreres de la mateixa concentració han revelat unes idèntiques paragènesis, proporcions i textures minerals.

TAULA 3.1 Coordenades geogràfiques dels afloraments de mineralitzacions més importants. Les abscisses i ordenades corresponen a les quadrícules de la cartografia militar AMS, serie M-781, escala 1:50.000. Els símbols seràn utilitzats al llarg de tot el treball.

<u>Símbols</u>	<u>Abcisses</u>	<u>Ordenades</u>	<u>Full</u>	<u>Altitud(m)</u>	<u>Anomenament de THOS(1904)</u>
AB	4.331	46.890	218	1.630	"Daniel"
AN	4.330	46.850	256	960	"Enriqueta"
BA	4.360	46.910	218	2.400	
CO	4.331	46.895	218	1.300	"Juana-Amelia"
CP	4.307	46.839	256	1.280	
CP3	4.306	46.838	256	1.250	
CT	4.320	46.838	256	1.060	
DL	4.298	46.898	218	1.650	"Cuarta"
EB	4.502	46.923	218	1.200	
EP	4.235	46.8(63-70)	255	1.180-1.410	
F	4.303	46.863	256	1.400	"Fernando"
FO	4.323	46.901	218	1.260	"El Final"
GU	4.319	46.853	256	1.010	
HO	4.299	46.871	256	1.760	"Barcelona"
JU	4.307	46.893	218	1.400	"Teodora"
LF	4.321	46.901	218	1.190	"La Farga"
LM	4.326	46.894	218	1.500	"Amelia de Beauregard"
LP	4.321	46.896	218	1.250	"Gaetà"
MA	4.302	46.898	218	1.690	"Raoul"
PB1	4.277	46.879	217	1.900	"Victor"
PB2	4.281	46.867	255	1.600	
PL	4.249	46.861	255	1.100	
RI	4.317	46.877	218	1.120	"Tarragona"
RS1	4.299	46.845	256	1.080	
RS2	4.304	46.845	256	1.030	
S	4.280	46.885	217	1.660	"Zaragoza antiga"
SJ	4.300	46.894	218	1.520	"San Juan"

TAULA 3.1 (CONTINUACIÓ)

<u>Símbols</u>	<u>Abcisses</u>	<u>Ordenades</u>	<u>Full</u>	<u>Altitud(m)</u>	<u>Anomenament de THOS(1904)</u>
ST	4.414	46.920	218	1.570	
TE	4.314	46.879	218	1.260	"Lérida"
TU	4.225	46.847	255	1.680	
V	4.394-4.401	46.84(3-5)	256	1.600-1.680	
Z	4.279	46.885	217	1.620	"Zaragoza"
PA	4.303	46.853	256	1.200	

- s'han recollit selectivament, gran quantitat de mostres en diferents punts de les escombreres (un promig de 30 a 50 per escombrera) i posteriorment s'han seleccionat les més representatives (fins un promig de 10 a 15 seccions polides per localitat).
- els resultats obtinguts no revelen cap anomalia ni diferència en la proporció quantitativa de les menes més importants respecte de l'estudi realitzat per THOS (1904), quan les mines eren en explotació.
- la manca d'un mostreig dels filons en vertical ha estat suplida en part per l'abundància de dades de les mineralitzacions "horitzontalment", assumint que les variacions de zones internes a més distals (respecte d'un hipotètic focus mineralitzador) correspondria a una variació en profunditat dintre d'un filó o grup de filons.

Malgrat tot resten certes deficiències en quan a l'obtenció de dades (morfologia detallada de les mineralitzacions, direccions dels filons, variacions dintre d'una mateixa concentració, etc.) que han estat impossibles de superar. La informació s'ha complementat en molts casos amb les dades recollides per THOS (1904).

### 3.2. TIPUS DE CONCENTRACIONS

S'han diferenciat tres grups de mineralitzacions segons llur morfologia, posició geogràfica (més o menys internes o properes al granit del Costabona) i mineralogia:

#### a) Filons interns o intermitjos:

Comprenen els afloraments AB, AN, BA, CO, DL, EB, EP, F, FO, GU, HO, JU, LF, LM, LP, MA, PBl, S, ST, TE, Als llocs accessibles a l'observació són filons més o menys

irregulars, amb potències molt variables, fins a 1 m. pel cap alt. La ganga està constituïda per quars, acompanyat de siderita en algunes localitats. La mena metàlica es descriurà més detalladament als capítols següents, i com a minerals predominants esmentarem: arsenopirita, pirita, calcopirita i pirrotina. La roca encaixant es tractarà a l'apartat 3.3., i en general, no existeix cap associació selectiva de minerals de la mena metàlica envers l'encaixant citat. (FOTOS 4,5).

La concentració PA és també del tipus filonià, assimilable a les descrites, però composta únicament per quars i siderita, fortament reemplaçada per òxids de Fe.

b) Filons petits distals:

Comprenen els afloraments CP, CP3, CT, PB2, PL, RS1, RS2, TU, V. Es tracta en general de petites vetes de menys de 0.5 m. de gruix, i vores o límits irregulars, amb ganga majoritàriament de quars. En alguns casos (CP3, RS2) la mineralització és una veritable breixa de fractura amb fragments de roca encaixant i una matriu de quars, siderita, mineral metàlic i fragments petits de roca encaixant. La mena metàlica es compon fonamentalment de sulfoantimoniurs de Pb i estibina. Com en el cas anterior el tipus de roca encaixant no és un criteri vàlid per a classificar les mineralitzacions. (FOTOS 6,7).

c) Concentracions de reemplaçament de dolomies:

Comprenen els afloraments RI, SJ, Z. Es tracta de masses de contorns irregulars i mida molt variable, i disseminacions de minerals metàlics, als nivells de dolomies de la sèrie de Canavelles, a la vora de filons interns. Als esquemes de THOS (1904), la morfologia irregular i serpentiforme de les explotacions contrasta clarament amb la morfologia rectilínia de les galeries d'explotació dels filons. La mena metàlica és constituïda principalment per galena i calco-



pirita, que es concentren en esquerdes o disseminacions reemplaçant a la dolomita de la roca encaixant i a cristalls isolats de pirita i arsenopirita disseminats en aquesta, amb total absència de quars i siderita. (FOTOS 8,9).

### 3.3. LA ROCA ENCAIXANT

La roca encaixant de les mineralitzacions descrites pot estar constituïda per esquistos i fil.lites de les formacions Canavelles i Jujols; els nivells de dolomies de la formació Canavelles; la roca intrusiva de Ribes i la sèrie volcانو-detritica de Cavà. No s'han trobat mineralitzacions als gneis de la formació Carançà al NE de la zona cartografiada, ni als afloraments de pissarres silúriques al S.

#### 3.3.1. La selectivitat calcàries pures - dolomies

Les mineralitzacions de l'àrea estudiada no presenten cap control litològic per part de l'encaixant excepte el cas dels nivells de calcàries pures de la formació Canavelles, localment recristal.litzades a marbres. Mentre que els nivells de dolomies són una excel.lent roca de caixa de filons i l'únic material que admet concentracions de reemplaçament, les calcàries pures són totalment estèrils en quant a concentracions metàl.liques, encara que poden contenir filons de quars de fins i tot 5 m. de potència.

Aquesta diferència de captament podria interpretar-se com que les dolomies fossin originalment calcàries pures, dolomititzades per la intrusió del filó o filons. Algunes observacions, no obstant, ens han portat a rebutjar aquesta hipòtesi:

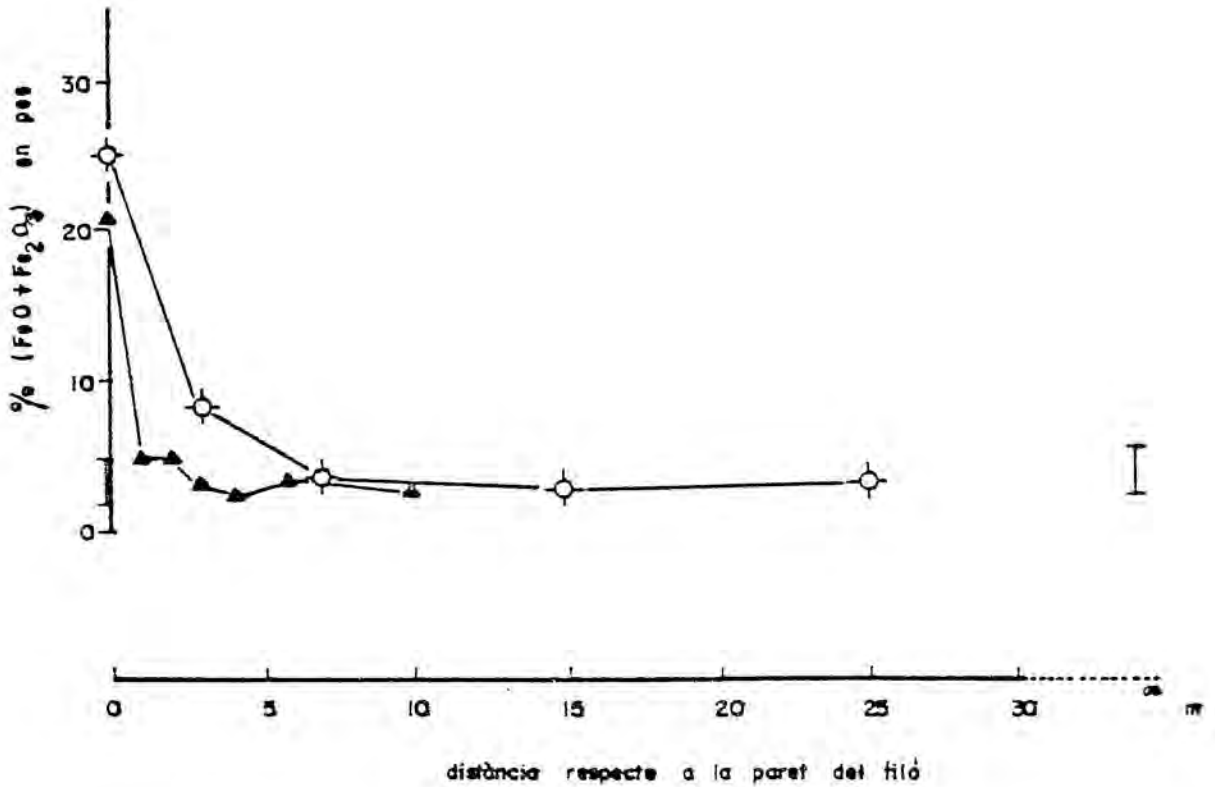
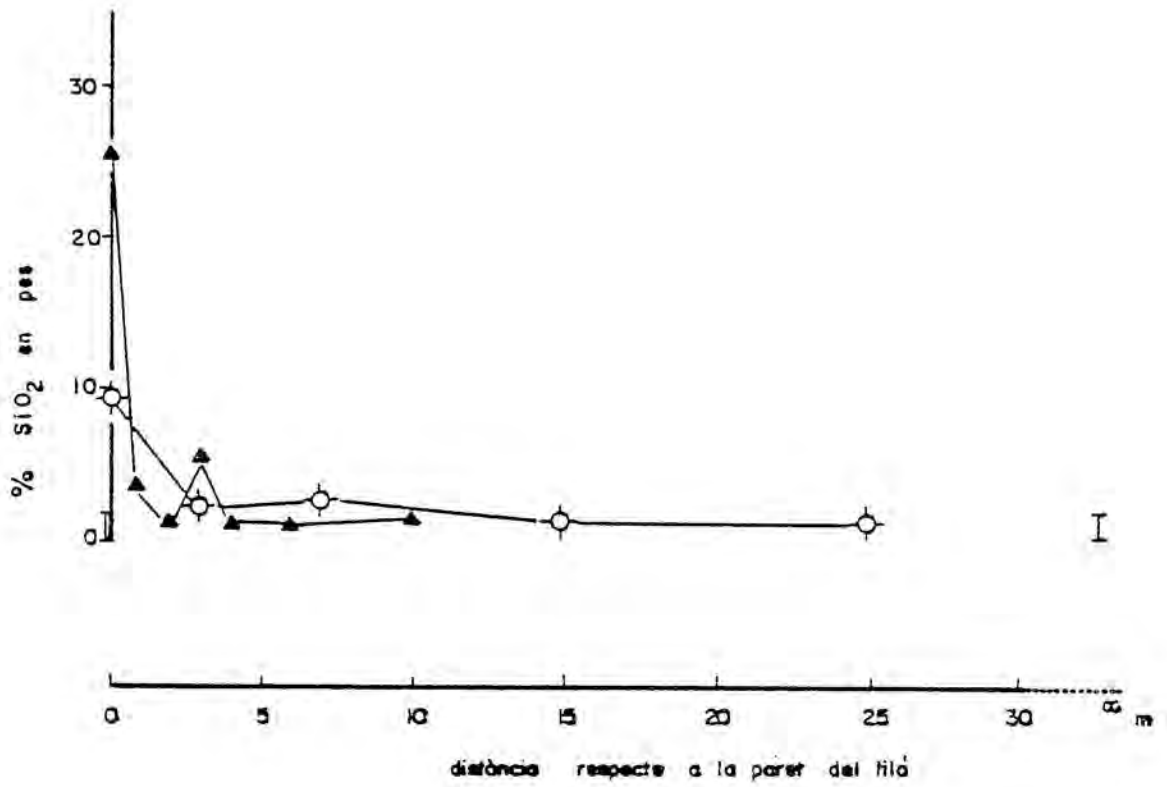
- La continuïtat dels contactes cartogràfics dels nivells de dolomies i llur paral·lelisme amb els de calcàries, així com la interestratificació en nivells centimètrics d'ambdós tipus de roca en alguns indrets,
- la intrusió de filons de quars (amb molt poca siderita o sense) dintre de les calcàries pures no provoca cap alteració important; en tot cas es pot trobar simplement una zona de "dolomitització" sempre inferior als 50 cm. d'ampla. (FOTO 13)

No es pot suposar, doncs, que els nivells cartografiats de dolomies provinguin d'aquest fenomen d'alteració filoniana, sinó que ja existia una notable diferència química i textural (d'origen sedimentari o diagenètic) entre ambdues roques carbonatades, i que la intrusió filoniana i els reemplaçaments s'han produït selectivament a les dolomies, donades llurs característiques especials de fissibilitat o fracturació, porositat i reactivitat química.

### 3.3.2. Alteració de la roca encaixant

Els efectes de la intrusió dels filons a les diferents roques de caixa són pràcticament menyspreables:

- a) Els esquistos fil·lites mostren una recristal·lització dels petits cristalls d'ilmenita-rútil, originals de la roca, que assoleixen fins deu vegades llur mida original; estan sempre incorporats al material filonià o en la seva proximitat immediata. Localment s'observen també limonititzacions de la roca encaixant a les parets del filó, però el gruix d'aquesta zona no excedeix la potència del filó o veta mineralitzada. No s'han observat cap més efecte sobre aquests materials encaixants.



Figures 3.1 i 3.2.- Variació del  $\text{SiO}_2$  i  $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  de les dolomies de caixa de dos filons amb la distància. Localització: (▲)S; (○)PA; (|): fons regional sobre cinc anàlisis lluny dels filons.

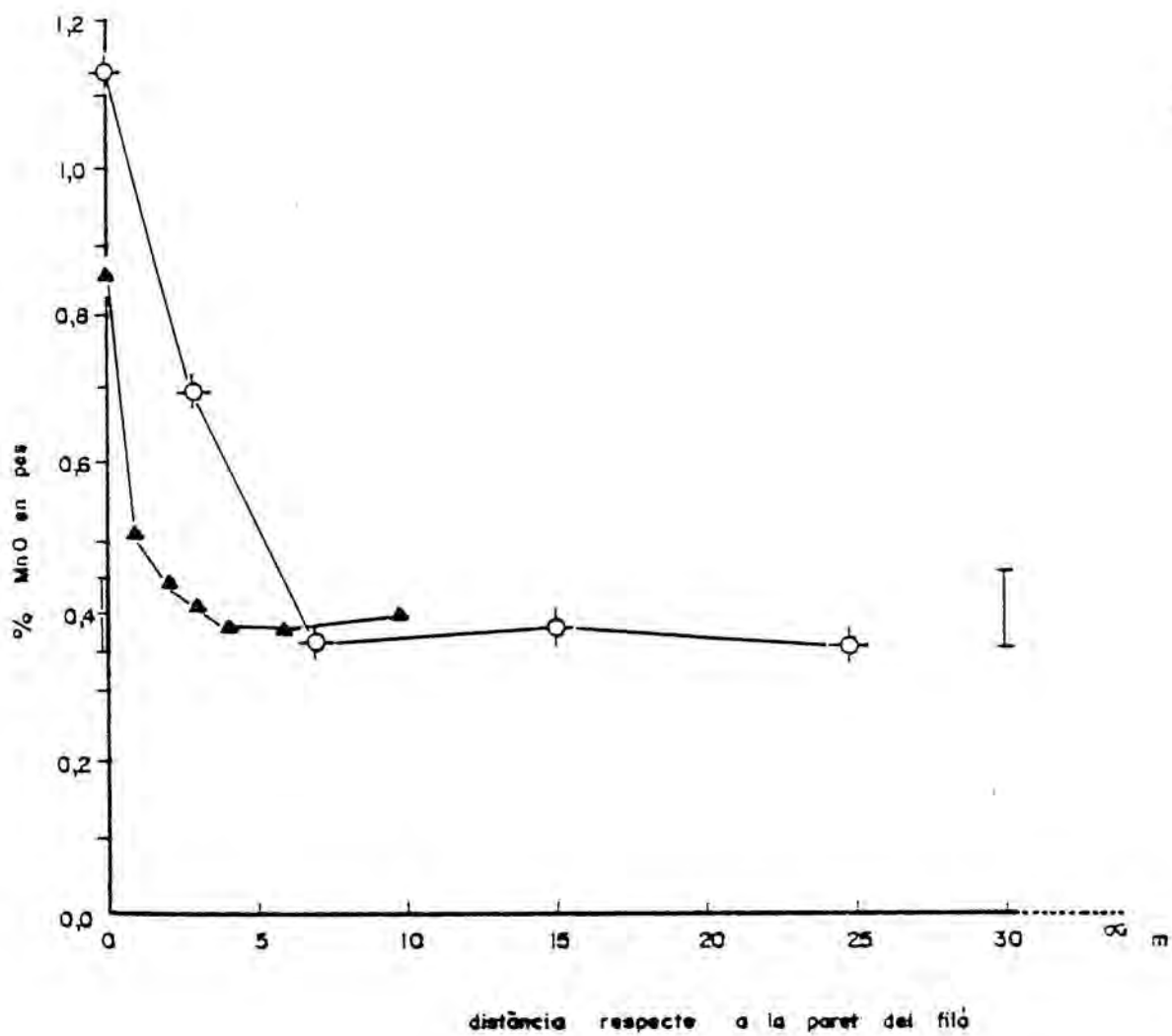


Figura 3.3.- Variació del MnO de les dolomies de caixa de dos filons amb la distància. Localització: (▲)S; (⊙)PA; (|): fons regional sobre cinc anàlisis lluny dels filons.

- b) Les dolomies de caixa de filons mostren certes anomalies químiques i texturals: I) Com s'observa a la figura 3.1., hi ha una certa variació irregular del contingut de  $\text{SiO}_2$  amb la distància a la paret del filó, sense dubte deguda a petites fractures de la roca plenes de quars i quelcom de clorites. II) Com s'observa a les figures 3.2. i 3.3., hi ha una minva paral·lela de Fe i Mn amb l'augment de la distància a la paret del filó. L'origen d'aquests cations està en la siderita de la ganga filoniana i no en la formació d'anckerita per reacció amb la dolomita encaixant, reacció descrita als jaciments metasomàtics de Fe del Canigó (GUITARD, 1970). No s'han observat evidències petrogràfiques d'aquesta reacció, i aquests cations estan en proporció adient per a formar ankerita (> 20%Fe, Mn: anàlisis S-6 i PA-2 de la taula 3.2.) únicament al mateix contacte amb el filó, on el quars és també molt abundant i la quantitat de  $\text{CO}_2$  és massa petita com per a suposar l'existència de tal carbonat. III) Les variacions en d'altres components químics són encara menys significatives.

En qualsevol cas, les anomalies mecàniques i químiques que puguin haver-hi s'observen solament en els 5 metres adjacents als filons, essent després absorbides pel fons regional (anàlisis 72, 59, 61, 64, 60 de la taula 3.2.); pel que l'alteració de la roca encaixant no és un mètode de prospecció eficaç de les concentracions metàl·liques.

- c) No s'ha observat cap alteració de la roca encaixant quan els filons es troben a la roca intrusiva de Ribes o a la sèrie volcànico-detritica de Cavà probablement degut a l'activitat, encara més petita dels fluid mineralitzants (filons més minços i distals) i a la pròpia naturallesa inert de l'encaixament.

### 3.4. CONTROLS DE LES MINERALITZACIONS

#### 3.4.1. Control estructural

La relació dels filons amb l'estructura de la roca encaixant es pot observar clarament per la intrusió de petites vetes associades als filons encaixats dins els esquistos de la formació Canavelles.

Aquestes vetes tallen netament l'esquistositat de flux i la crenulació atribuïdes respectivament a les fases 1 i 2 de la deformació herciniana. (FOTOS 14,15,16)

No s'ha observat relació amb les estructures originades per les fases 3 i 4 de deformació més local, descrites per SANTANACH (1972).

Les mineralitzacions estudiades es troben en molts casos a les proximitats de fractures tardi o posthercinianes i àdhuc formant part de la mateixa bretxa de falla. El problema rau en l'existència a la zona de gran quantitat de fractures de diversa entitat i pràcticament en totes les direccions, com hom pot observar a la cartografia adjuntada. No s'ha observat cap família, ni direcció predominant, de fractures com a control estructural més directe de les mineralitzacions filonianes, sinó que aquests filons es distribueixen també pràcticament en totes les direccions, sense cap predominància clara d'algunes d'elles (figura 3.4. a i b). No hi ha cap base d'observació per a suposar les grans "línies" mineralitzades, d'alguns Km. de llarg, descrites per THOS (1904), com a responsables de les mineralitzacions de l'àrea, si exceptuem el "filó de la Jeannette" (N 1102/902) que podria ésser la causa de l'arreglament geogràfic i mineralo-



gia semblant d'uns quants afloraments (AB, LM, LP, FO, F, CO, JU, MA, DL) o boques de mina que anaven a cercar el filó en profunditat. És molt difícil no gensmenys, comprovar l'existència de tal fractura en un material esquistós, però sembla que la idea donà bon resultat a les explotacions antigues.

#### 3.4.2. Control per part de la roca encaixant

El control per part de la roca encaixant sobre les mineralitzacions es pot resumir en els punts següents:

- Es troben mineralitzacions filonianes a totes les roques de l'àrea cartografiada, fins els afloraments de pissarres silúriques al S i els gneis de la formació Carançà al N, ambdós exclosos. La morfologia i mineralogia dels filons no depenen de la roca encaixant, sinó de llur distància a un possible focus mineralitzador.
- Cal excloure els nivells de calcàries pures de la formació Canavelles com a possible roca de caixa de concentracions metàl·liques.
- Les concentracions de reemplaçament es troben únicament als nivells dolomítics de la formació Canavelles, a les proximitats de filons mineralitzats. Aquest fet podria interpretar-se com una anomalia química primària dels nivells dolomítics rics en certs elements (Pb, Cu, Zn), concentrats posteriorment per l'activitat hidrotermal. No obstant no s'han detectat aquests elements a les anàlisis químiques de cinc mostres de dolomies allunyades dels filons (límits de detecció; Pb, Cu: 159 ppm; Zn: 85 ppm).

Figura 3.4.a.- Direccions de filons mesurades a afloraments actuals: (□) amb minerals metàl·lics; (▨) quars i siderita (+ òxids de Fe); (■) quars únicament.

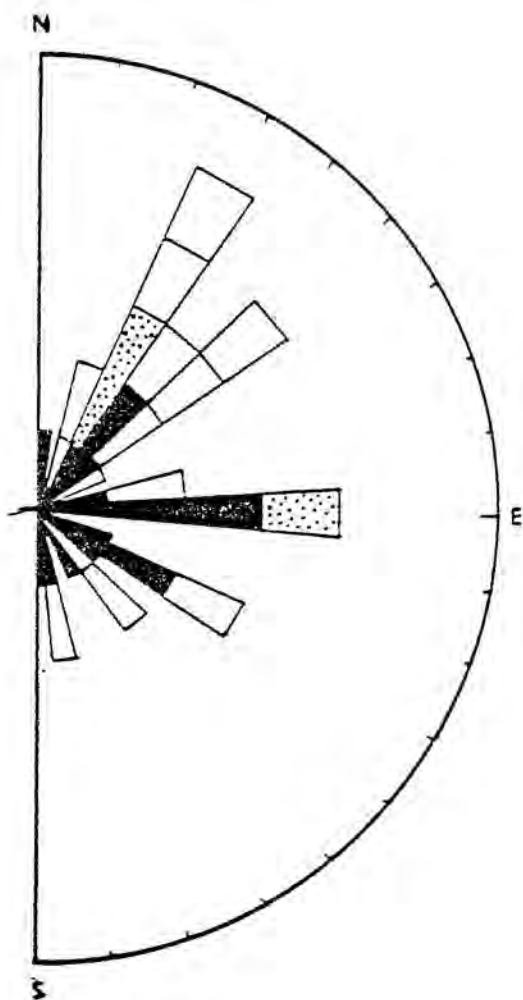
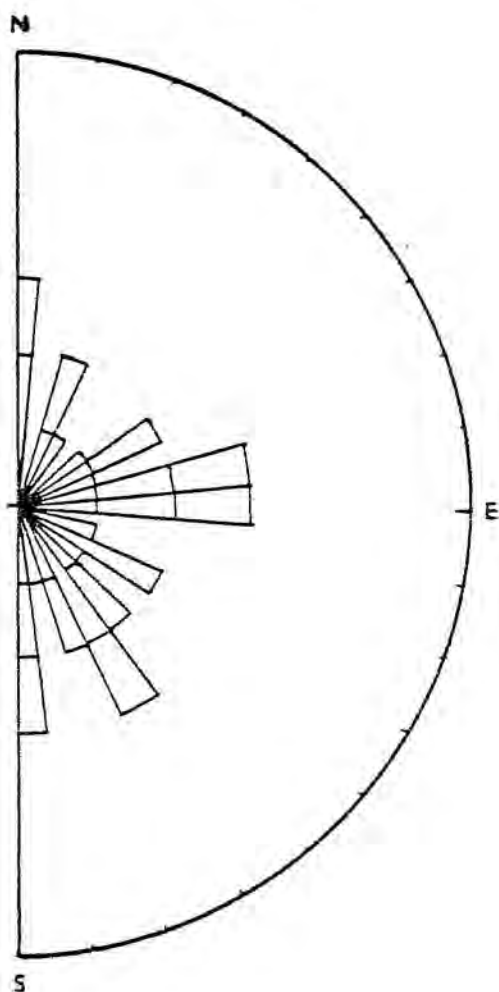


Figura 3.4.b.- Direccions de filons mineralitzats, a partir de direccions de galeries d'exploració (THOS, 1904).



#### 4. MINERALOGIA DE LA MENA METÀL·LICA

S'ha dividit el capítol en tres subcapítols corresponents als sulfurs, sulfossals i metalls nadius. Únicament s'és mentaran les característiques pròpies dels minerals estudiats, prescindint de les descripcions genèriques que es poden trobar a la bibliografia general o especialitzada.

##### 4.1. SULFURS

S'han ordenat els sulfurs estudiats seguint el criteri de llur abundància relativa a la zona estudiada.

##### 4.1.1. Arsenopirita

Aquest mineral va constituir la mena més important de les explotacions de la Vall de Ribes.

És un mineral estès a tots els filons i zones marginals, encara que la seva abundància decreix considerablement cap a les zones més externes.

La identificació s'ha dut a terme per mitjans òptics, diferentçant-se de la pirita coexistent pel seu color blanc (la pirita és groguenca), i els seus colors d'anisotropia (de roig intens a blau fosc).

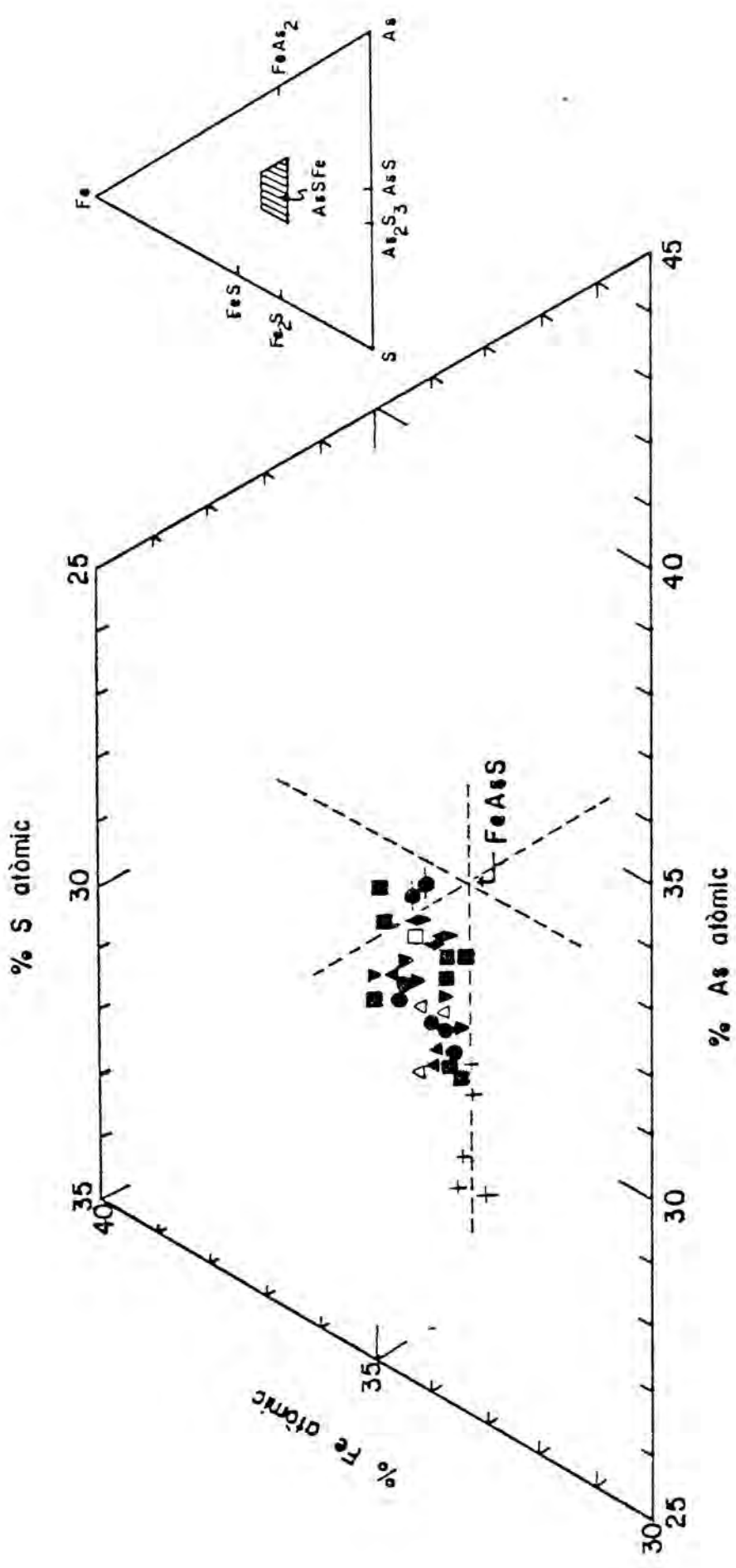


Figura 4.1.1.1.- Representació de les anàlisis químiques d'arsenopirites en el sistema Fe-S-As (atòmic). Procedència de les mostres analitzades: (●) ST; (■) LF, CO, AB, LM, BA; (◆) TE; (▼) HO, F; (▲) S; (△) Z; (●) EP; (+) CP, V.

S'han dut a terme atacs d'algunes seccions polides amb una solució de HBr i  $\text{HCrO}_3$  al 50%, durant 60 segons, on el primer àcid ha realitzat l'atac propiament dit i el segon una tinció marronosa. Aquest mètode ha revelat:

- a) l'atac diferencial de l'arsenopirita respecte a la piritita que resta inalterada,
- b) L'aparició de macles polisintètiques i estructures zonals que s'observaren deficientment amb mètodes òptics senzills. (FOTO 19)

Les anàlisis químiques d'arsenopirita es troben a la taula 4.1.1. A partir d'aquestes dades es poden fer les constatacions següents:

- a) Tal com es mostra a la figura 4.1.1. el conjunt d'anàlisis resulten lleugerament empobrides en As respecte el S i Fe.
- b) A la mateixa figura s'observa que la relació S/As augmenta a mida que anem de zones més internes a més externes de l'àrea estudiada. Aquesta variació es correspon amb les dades experimentals de CLARK (1960), d'un augment d'aquesta relació S/As amb la minva de la temperatura, a pressió constant. Desgraciadament els resultats d'aquest autor representen únicament variacions qualitatives de S/As, no podent-se establir relacions quantitatives de temperatures. La relació S/As de les arsenopirites de concentracions marginals no es diferencien respecte la dels filons propers.
- c) Als filons distals s'observen, cristalls molt petits i aïllats d'arsenopirita que mostren, a més d'un enriquiment relatiu en S respecte Fe i As, una substitució de As per Sb (fins a un 3.5% en pes d'aquest darrer element).

d) El Cu, Mn i el Ni són pràcticament inexistents o menyspreables, mentre que s'observen quantitats constants de Co, sempre per sota de 0.5% en pes. La relació  $Co/Ni > 1$  es compleix a totes les anàlisis, el que confirma les dades bibliogràfiques sobre arsenopirites hidrotermals (FLEISCHER, 1955).

#### 4.1.2. Pirita

Aquest mineral es troba a totes les localitats estudiades, encara que és més abundant als filons de les zones intermitges i més profundes.

La identificació respecte l'arsenopirita és fàcil per mitjans òptics, donat el seu color groguenc i la seva isotropia o lleugera amisotropia, sempre dintre de tonalitats marrons-roges i roig obscur. La pirita no és gravada per una dissolució HBr i  $HCO_3$  al 50%, mentre que l'arsenopirita li ho permet.

Han estat diferenciats dos tipus de pirites: a) La pirita I, de les característiques descrites, considerada primària; i b) la pirita II, molt mal polida, després del mateix procés que s'ha realitzat amb la pirita I, i és considerada com alteració de la pirrotina original. Aquesta afirmació es fonamenta amb l'observació al microscopi dels passos intermitjos des de la pirrotina a la pirita II. Químicament ambdós tipus de pirita són iguals.

A les anàlisis químiques de la taula 4.1.2. es pot observar:

a) Les quantitats de Mn, Ni i Cu són pràcticament menyspreables (excepte el Ni de l'anàlisi 359, anòmalament alt) mentre que la calcopirita acompanyant anàlisi



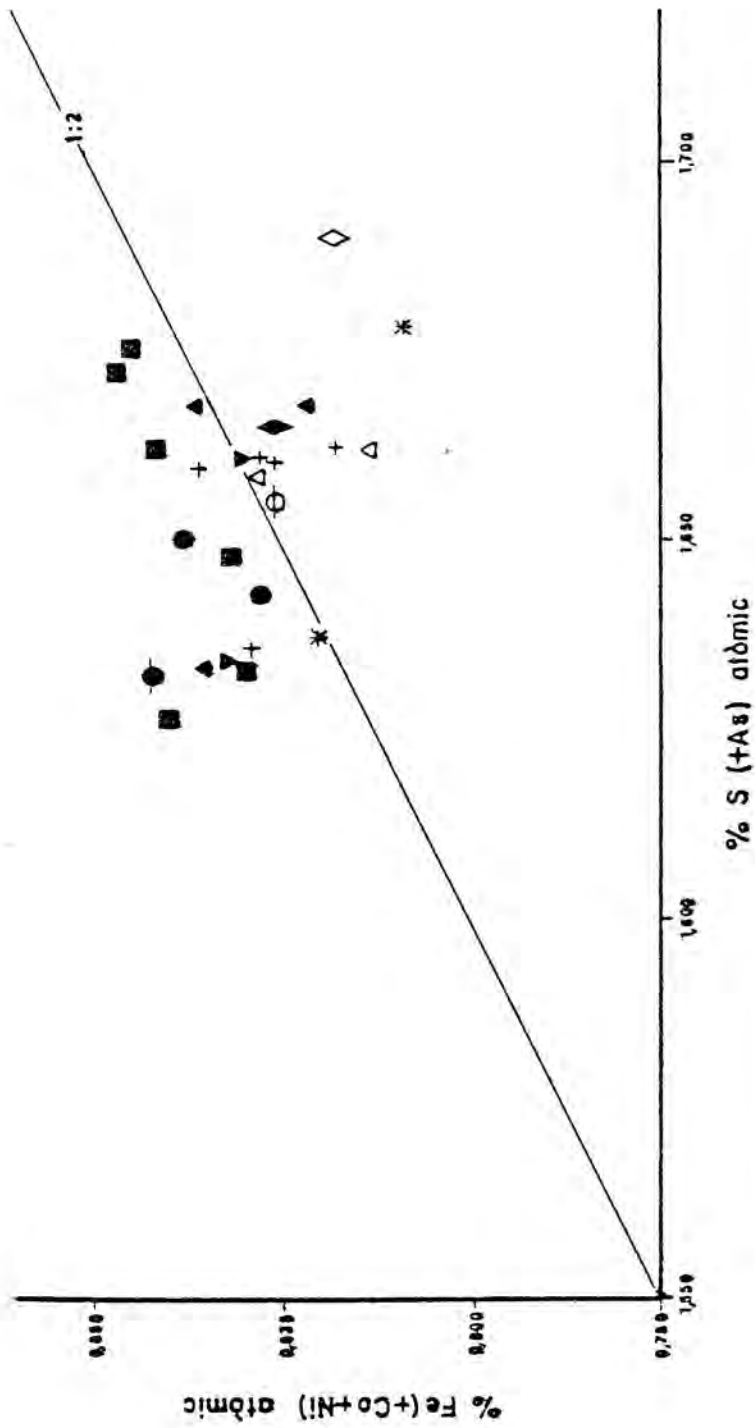


Figura 4.1.2.- Proporções atômicas cátions/anions, correspondentes a les análisis de pirites. Procedència de les mostres: (◻) ER; (●) ST; (■) BA, LM, LF, CO, SJ; (◆) TE; (◇) RI; (▼) F, HO; (▲) S, PB1; (△) Z; (●) EP; (\*) GU; (+) V, AM, CE, RS.



282, 283 de la taula 4.1.3) no conté Ni en absolut. No es coneix explicació per a aquesta anomalia. La pirita de l'anàlisi 366 es troba en grans molt petits dintre de gersdorffita ( $NiAsS$ ), pel que no es pot concloure amb seguretat l'origen del Ni de l'anàlisi. Les quantitats de Co són irregulars però superiors a les de Ni (amb les excepcions esmentades), com sembla correspondre a les pirites d'origen hidrotermal (FLESCHER, 1955).

- b) Com s'observa a la gràfica 4.1.2. La relació Fe/S es manté pròxima a 1:2, i no hi ha cap variació progressiva segons les localitats d'origen de les mostres.
- c) L'As es troba present a totes les anàlisis de pirites, en proporcions entre 1 i 2% en pes. La quantitat d'As no manté cap relació amb les localitats d'origen de les mostres.
- d) Cal esmentar que no s'han detectat traces d'Au ni a la pirita ni a l'arsenopirita.

#### 4.1.2.1. Pirita-marcassita

Només s'han trobat alguns grans de marcassita coexistent amb cristalls de pirites drusiformes i al centre d'alguns cristalls de pirita aïllats en els filons més distals. (FOTO 63)

La identificació es fàcil per mitjans òptics, donat el seu color blanc comparat amb la pirita groguenca, el seu color, verd intens d'anisotropia, i les seves macles polisintètiques característiques.

Malgrat la recerca feta, la relació entre la pirita i el seu polimorf marcassita, és encara un trencaclosques. Sembla que la marcassita és deficitària en S (BUERGER, 1934), encara que aquesta opinió ha estat també controvertida. Les experiències de KULLERUD (1967) semblen indicar que la presència de marcassita ve condicionada per l'absència relativa de S i l'existència de  $H_2O$ , més que per variacions de temperatures. En canvi, experiments més recents (KISSIN, 1974, en CRAIG i SCOTT, 1974) semblen suggerir que la marcassita és inestable respecte la pirita a temperatures superiors a  $157^{\circ}C$  i àdhuc per sota d'aquestes temperatures. Les anàlisis de marcassites (272, 273, 380) coexistent amb pirites (369, 379), reflexa uns continguts anòmalament alts en Sb i As per a les primeres, i potser foren aquests ions els responsables de l'estabilització de la marcassita. Sembla deduir-se també de llurs textures que les marcassites i pirites associades s'han format a estadis tardans i residuals de les mineralitzacions.

#### 4.1.2.2. Pirita - arsenopirita

Als filons de zones internes i intermitges la pirita de tipus I es troba en cristalls interpenetrats amb l'arsenopirita, amb evidències de cocrystal·lització. Estudis experimentals (CLARK, 1960), donen una temperatura màxima d'estabilitat de  $+491(\pm 12)^{\circ}C$  per a aquesta paragènesi. Per sobre d'aquest límit es transformen en pirrotina més un líquid ric en AS. La influència de la pressió sobre la reacció és menyspreable.

#### 4.1.3. Calcopirita

La calcopirita es troba molt estesa als filons de la zona interna i a les concentracions de reemplaçament associades, mancant completament als filons més distals. Es troba associada a la segona fase d'aport mineral, juntament amb pirrotina, galena, tetraedrita i sulfosals dels sistemes  $PbS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$  i  $PbS-Sb_2S_3-Cu_2S$ , reemplaçant a la pirita i l'arsenopirita.

Ha estat identificada sense problemes per mitjans òptics degut al seu color groc característic i la dèbil anisotropia. Es presenta en forma massiva sense cap estructura característica, llevat de macles polisintètiques molt corrents en aquest mineral. Es troba alterada a covellina en moltes ocasions.

A les mostres de la localitat EB s'han trobat textures atribuïbles a una exsolució esfalerita-calcopirita (FOTC) (veure els problemes d'aquesta atribució RAMDÖHR, 1969). Tradicionalment aquesta exsolució ha estat considerada com pròpia de dipòsits d'alta temperatura encara que aquesta no es concreta. Recentment s'ha demostrat la invalidesa de la parella calcopirita-esfalerita com a geotermòmetre (FUJII, 1970), degut a la inversió de la calcopirita tetragonal en una forma cúbica de cares centrades, per sobre dels 400°C. Els experiments d'exsolució des de temperatures altes donen com a resultat calcopirita cúbica i esfalerita, mentre que no s'ha trobat mai aquesta calcopirita a la natura, pel que les condicions de refredament a les experiències i llurs resultats no són assimilables a les condicions naturals.

A les anàlisis químiques de la taula 4.1.3. s'observa:

- a) Les proporcions atòmiques de S, Cu i Fe a la fórmula (calculades a partir de les anàlisis) s'ajusten a la fórmula teòrica  $CuFeS_2$ , amb un defecte inferior

1% atòmic en S i un excés també inferior 1% atòmic de Fe, en general. La variació relativa dels tres elements de la fórmula no manté cap relació amb la localitat d'origen de les mostres.

- b) El Ni i el Mn són pràcticament absents, mentre que les proporcions de Co són inferiors a 0,2% en pes. La variació d'aquests elements no manté relació amb les localitats d'origen com en el cas esmentat de la pirita i arsenopirita. Com en aquests casos  $Co > Ni$ , L'As es troba present en totes les anàlisis però en quantitats inferiors al 1% en pes.
- c) La recerca de Sn en algunes mostres de calcopirita ha donat resultats negatius no inclosos a la taula 4.1.3..

#### 4.1.4. Galena

Aquest mineral es troba a moltes localitats, predominant a les concentracions de reemplaçament de roques calcàries.

La identificació per mitjans òptics amb llum reflectida no presenta cap dificultat, donats els seu color blanc, la seva isotropia i exfoliació característiques. Les textures típiques de reemplaçament es descriuen a l'apartat 6.1..

A les anàlisis químiques de la taula 4.1.4. es pot observar que:

- a) Les quantitats de Fe, Cu i Zn són molt irregulars i en general menyspreables. Les concentracions d'aquests elements sensiblement superiors, en algunes anàlisis, s'han atribuït a impureses de minerals adjacents (esfalerita, calcopirita, pirita). Única-



ment s'ha detectat Se a mostres de la localitat més propera a la intrusió granítica del Costabona. L'As i Sb són menyspreables.

- b) Els continguts en Ag i Bi mostren relacions interessants, tal com il·lustra la figura 4.1.3.

S'observen dos grups ben definits de galenes: 1) Les de concentracions marginals de reemplaçament i filons distals, pràcticament sense cap contingut en Bi i Ag; 2) Les galenes dels filons interns amb un contingut variable d'Ag i Bi.

- c) Les galenes riques en Bi són considerades d'alta temperatura (genèricament) augmentant el contingut d'aquest element amb la profunditat de deposició (LEUTWEIN i HERRMANN, 1954; en VAN HOOK, 1960). Si això fos cert estrictament tindriem un grup de galenes de temperatura molt baixa (reemplaçaments marginals i filons distals) i un altre de temperatures més o menys altes (filons interns), amb una zona de temperatura mitjana alta en TE. En canvi, aquestes constatacions no es poden aplicar estrictament a la zona estudiada, perquè el contingut en Bi de les solucions és variable éssent més alt als filons de TE i voltants, com es dedueix de l'aparició de sulfossals de Pb-Bi-Sb i bismutinita a les paragènesis). S'ha decidit doncs, atribuir els continguts diferents de Bi a la disponibilitat d'aquest element en les disolucions, en lloc de a diferències de profunditat. Tindriem doncs, dues pulsacions geoquímiques a les solucions respecte el Bi: una fase de mineralització rica en Bi als filons interns, i la posterior desaparició d'aquest element a les concentracions de reemplaçament i distals. Aquesta constatació està més d'acord amb els resultats observats per a les sulfossals del sistema  $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$ , de l'apartat 4.2.3.



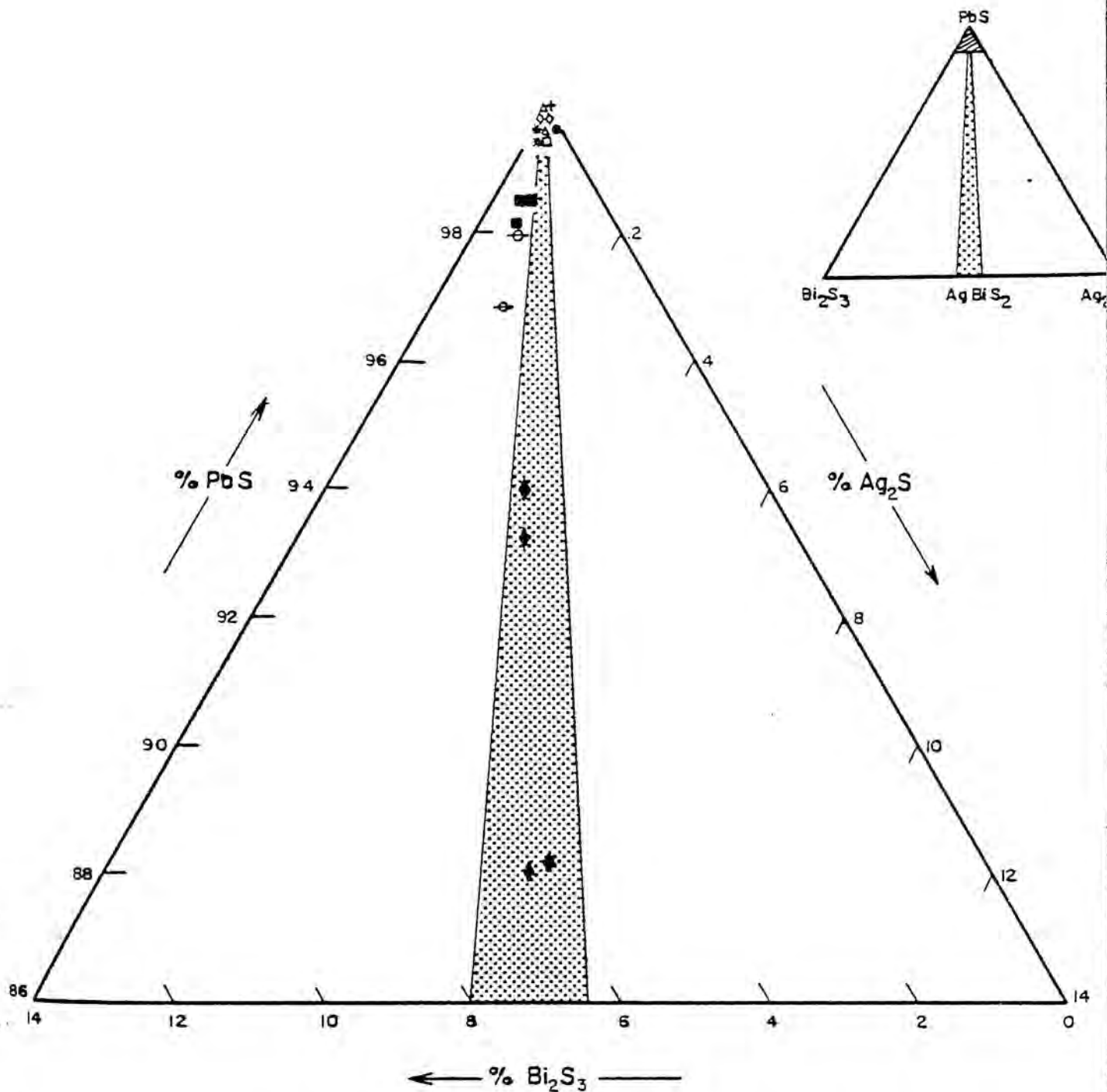


Figura 4.1.3.- Representació d'anàlisis químiques de galenes en la fracció del diagrama ternari  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$  propera a la composició teòrica de la galena. L'area puntejada indica la zona de dissolució sòlida experimental d' $\text{AgBiS}_2$  en  $\text{PbS}$ , entre  $300^\circ$  i  $500^\circ\text{C}$  (a partir de dades d'HODA i CHANG, 1972). Procedència de les mostres analitzades: ( $\ominus$ ) EB; ( $\blacksquare$ ) DL, JU; ( $\blacklozenge$ ) TE; ( $\triangle$ ) Z; ( $\bullet$ ) EP (estadi tarda de mineralització); ( $*$ ) GU; ( $+$ ) CP.

- d) Com s'observa a la figura 4.1.3. la quantitat d'Ag de les galenes està directament lligada a la quantitat de Bi. A les anàlisis 25, 26, 135 i 223, de galenes de la localitat TE, aquesta relació sembla correspondre a successives proporcions de la solució sòlida  $PbS-AgBiS_2$ :

anàlisi	25:	6.8%	mol.lècular	d'AgBiS <sub>2</sub>	en PbS
"	223:	6.0%	"	"	" "
"	26:	11.9%	"	"	" "
"	135:	12.0%	"	"	" "

D'acord amb estudis experimentals, entre 300°C i 500°C (HODA i CHANG, 1972). La solució sòlida esmentada no queda restringida a la línia que uneix ambdós extrems, sinó que s'estén al 4% mol.lècular cap a  $Ag_2S$  i 7% cap a  $Bi_2S_3$ . Aquesta zona de solució sòlida varia directament amb la temperatura. Als 195<sup>±</sup>5°C es produeix la inversió de matildita  $\beta$  (cúbica) a matildita  $\alpha$  (menor simetria), produint-se exsolucions, malgrat una petita part de  $AgBiS_2$  pot restar en la galena en solució (8% a 200°C segons CRAIG, 1967).

De l'absència d'exsolucions i de la solubilitat de 12% mol.lècular d'AgBiS<sub>2</sub> en PbS, es dedueix una temperatura de formació per damunt de 195<sup>±</sup>5°C, i un refredament ràpid per a les fases analitzades en 26 i 135. Aquesta temperatura mínima de formació és concordant perfectament amb els resultats obtinguts a partir de l'estudi d'inclusions fluides del quarz i scheelita provinents de la mateixa localitat TE (veure capítol 5).

- e) Els continguts en Ag de les galenes dels filons profunds semblen doncs atribuïbles a parts de solució sòlida  $AgBiS_2$  en PbS, o almenys, l'Ag està estreta

ment lligat al Bi. Els grans minerals d'aquestes composicions són molt poc abundants, pel que les "galenes argentíferes" de la literatura (THOS, 1904) es tractarien més aviat de sulfossals del sistema  $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$  riques en Ag, comparativament més abundants. En ambdós casos l'Ag lligat al Pb, ha de contenir sempre quantitats de Bi proporcionals a les d'Ag. Com a conseqüència, les galenes i sulfossals del sistema binari  $PbS-Sb_2S_3$  (sense Bi), de concentracions marginals de reemplaçament i distals, són pràcticament estèrils respecte l'Ag.

#### 4.1.5. Estibina

Únicament s'ha trobat estibina als filons més distals, reemplaçant tots els altres minerals de la zona.

La seva identificació és fàcil per mitjans òptics ordinaris amb llum reflectida donat el seu color blanc, (comparat amb el color groguenc de les sulfossals del sistema  $PbS-Sb_2S_3$ ), reflectivitat alta (com la galena), pleoclorisme i anisotropia marcats. Pot presentar-se en agregats massius de gra fi, o en agregats de cristalls aciculars o elongats en general. No s'han observat estructures internes als grans, excepte extincions ondulants i macles de deformació. Presenta molt sovint textures de recristal·lització amb punts triples característics, fenomen molt corrent produït per lleugers augments de temperatura i, àdhuc, per deformació (RAMDOHR, 1969). (FOTOS 20,21)

La identificació ha estat confirmada per difracció de raigs X. Els resultats de les anàlisis químiques es troben a la taula 4.1.5 i podem observar-hi:

- a) Les estibines analitzades són químicament molt pures. El contingut en Fe de l'anàlisi 1 s'atribueix a fenòmens de contaminació de Fe procedent de la berthierita adjacent. El Pb de l'anàlisi 5 prové probablement d'un sulfoantimoniur de Pb adjacent.
- b) L'absència d'As i Bi confirma la distinció de tres episodis químics a les mineralitzacions de la zona estudiada, representant el Sb el darrer. L'absència de Pb reflecteix una minva progressiva d'aquest element als sulfoantimoniurs, a mida que considerem zones més distals. El darrer terme fóra representat per l'estibina, mineral considerat per tots els autors com el de menor temperatura de formació de tots els de la zona estudiada.

#### 4.1.6. Pirrotina

Aquest mineral es presenta únicament als filons de les zones més internes, minvant ràpidament fins a desaparèixer abans d'arribar als filons de zones intermitges. Reemplaça clarament l'arsenopirita i pirita.

La identificació per mitjans òptics de llum reflectida és fàcil donat el seu color marró-rosat característic, el seu pleorisme i anisotropia marcats i la textura típica en punts triples. Aquesta identificació ha estat confirmada per difracció de raigs X i anàlisis químiques.

##### 4.1.6.1. Intent d'establir temperatures de formació

El procés d'estudi de pirrotines ha estat el següent:

- a) determinació del tipus de pirrotina present hexagonal o monoclinica;
- b) localització textural d'ambdues estructures a les mostres estudiades
- c) intent d'establiment de temperatures de formació a partir de la parella pirrotina-pirita (ARNOLD, 1962). El resultat d'aquest intent ha estat negatiu com s'explica a continuació.

- a) Tipus estructurals de pirrotines presents:

La pirrotina pot presentar en conjunt una estructura hexagonal i una monoclinica (sense detallar el tipus estructural dintre de cada una d'aquests grups), segons la temperatura de formació i la relació Fe/S present (DESBOROUGH i CARPENTER, 1965). La diferenciació del tipus d'estructura s'ha fet mitjançant diagrames de raigs X, seguint el mètode descrit per KISSIN (1974, in SCOTT, 1974). La pirrotina hexagonal presenta una reflexió  $d_{102}$ , mentre la monoclinica presenta dues reflexions  $d_{408}$  i  $d_{408}$ , a la mateixa posició de l'únic pic esmentat per a l'hexagonal.

- b) Localització textural d'ambdues pirrotines.

La diferenciació entre pirrotina hexagonal i monoclinica no és possible per mitjans òptics ordinaris de llum reflectida. Hauria d'ésser possible amb anàlisis químiques de les fases, però com mostra la figura 4.1.5. és possible l'existència d'ambdues pirrotines amb la mateixa composició, dintre d'uns límits. Les anàlisis realitzades s'inclouen majoritàriament dintre d'aquests límits pel que la distinció química es fa impossible.

La pirrotina monoclinica presenta propietats magnètiques mentre que l'hexagonal no. Aplicant una suspensió coloidal de ferro a les seccions polides amb pirrotina,

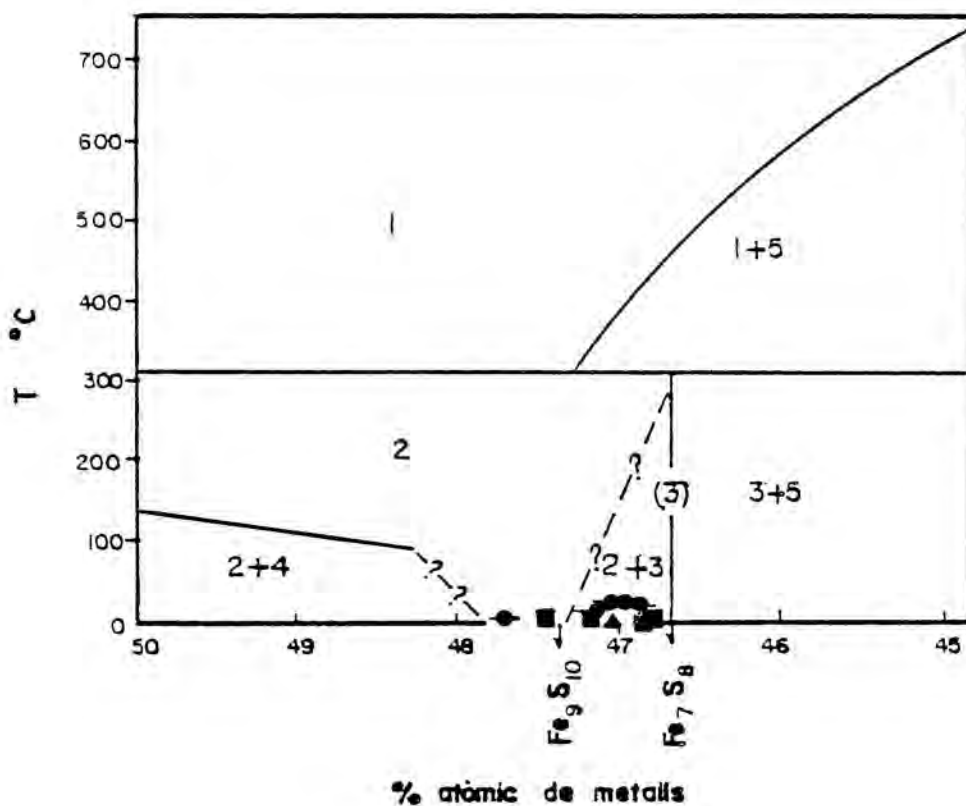


Figura 4.1.4.- Representació d'anàlisis químiques de pirrotines en una porció del diagrama de fases del sistema FeS-Fe<sub>2</sub>S (simplificat a partir de DESBOROUGH i CARPENTER, 1965). Llegendra: (1) pirrotina hexagonal d'alta temperatura; (2) pirrotina hexagonal de baixa temperatura; (3) pirrotina monoclínica; (4) troilita; (5) pirrita. Procedència de les mostres analitzades: (●) ST; (■) SJ, CO, LF; (▲) S.



les partícules seràn atretes majoritariament per la pirrotina monoclínic (SCOTT, 1974). S'ha realitzat aquesta experiència amb resultats negatius: les seccions pulides de ST-10 i ST-15, que només contenen pirrotina hexagonal per difracció de raigs X, mostren també un 30-40% de grans amb propietats magnètiques, que no poden atribuir-se a pirrotines monoclínicas. En canvi s'ha observat que aquests grans corresponen a seccions perpendiculars o quasi perpendiculars a l'eix òptic. D'altra banda no s'ha observat cap diferència en la composició química de grans "tenyits" per la suspensió col·loidal de ferro (anàlisis 394-396) i els no "tenyits" (anàlisis 395, 397). (FOTO 22)

c) La parella pirita-pirrotina

El contingut en Fe de la pirrotina en equilibri amb pirita està en funció de la temperatura (ARNOLD, 1962). Per fer servir aquest contingut en Fe com a geotermòmetre s'ha de demostrar que existeixen a) evidències texturals de cocrystal·lització, fenòmens que no han estat observats; b) evidències texturals de reacció entre elles, assumint en aquest cas que s'ha assolit l'equilibri a les condicions de formació de la segona fase, en aquest cas la pirrotina (SEN GUPTA, 1965). No s'han observat textures de reacció. S'ha analitzat la pirrotina a partir de les vares de gra amb la pirita i no mostren un enriquiment relatiu en S cap a la pirita. No s'ha pogut demostrar que la pirrotina monoclínic, més rica en S, es disposi envoltant la pirita i pertant no s'ha pogut utilitzar el contingut en Fe de la pirrotina com a indicador de la seva temperatura de formació.

## d) Altres conclusions

A la figura 4.1.4. s'observen les relacions atòmiques metall/S+As. Segons aquestes relacions la majoria de pirrotines es mostren dintre del possible camp de coexistència de la pirrotina hexagonal de baixa temperatura i la monoclínic. Dels valors fora d'aquest camp, i dintre del camp exclusiu de la pirrotina hexagonal de baixa temperatura, una de les mostres ha estat comprovada com únicament consistent en pirrotina hexagonal, per difracció de raigs X (ST-10). Considerant doncs, les composicions químiques analitzades dintre del diagrama de la figura 4.1.4, podem establir dos possibles processos de formació: a) cristallització a temperatures per damunt de  $+320^{\circ}\text{C}$  i refredament posterior, prou ràpid com per a impedir l'exolució de pirita, i una inversió posterior a pirrotina hexagonal de baixa temperatura, o bé a aquesta fase més pirrotina monoclínic segons la seva composició; b) cristallització a temperatures inferiors a  $+320^{\circ}\text{C}$ , com a pirrotina hexagonal de baixa temperatura, o com aquesta fase més pirrotina monoclínic segons la composició inicial.

De l'estudi de les inclusions fluïdes, algunes en quars coexistent únicament amb la pirrotina, sembla deure's la segona opció, éssent molt improbables temperatures de formació per damunt de  $+320^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.6.2. Altres comentaris a les anàlisis químiques

- a) Els continguts en elements menors de les pirrotines analitzades són menyspreables en la majoria dels casos, i no s'observa cap variació sensible. Segons la localitat de procedència, com en el cas de la pirita, arsenopirita i calcopirita.

El Co és l'únic element que substitueix el Fe en totes les anàlisis. Les pirrotines analitzades són molt pobres en Ni. No s'ha trobat cap contradicció amb les dades d'elements menors en pirrotines compilades per FLEISCHER (1955).

- b) L'AS es troba present a totes les anàlisis, com en el cas de la pirita, i calcopirita. Les concentracions es troben entre 1.5% i 2% en pes. Als càlculs de relacions Fe/S, s'ha considerat l'AS substituint el S de forma que la relació atòmica calculada ha estat (Fe, Co, Mn, Ni, Cu)/(S,As).

#### 4.1.6.3. Alteració de pirrotina a pirita

La pirrotina es descomposa donant com a resultat final pirita de composició estequiomètrica, i difícil polit, descrit com a pirita II a l'apartat 4.1.2. Els estadis intermitjos estan constituïts per afregats microcristal·lins de pirita de composicions no estrictament estequiomètriques, (anàlisis 401, 402, 404, 405, 408, 410, de la taula 4.1.2.), amb un dâficit de composició, probablement atribuïble a H<sub>2</sub>O no analitzada. Algunes de les variacions químiques durant el procés es troben representades a la figura 4.1.5. (FOTO 25). La relació Fe/S(±As) marca el pas d'una estructura original de pirrotina (A), cap a estructures de tipus pirita (B) cada vegada més estequiomètriques (C).

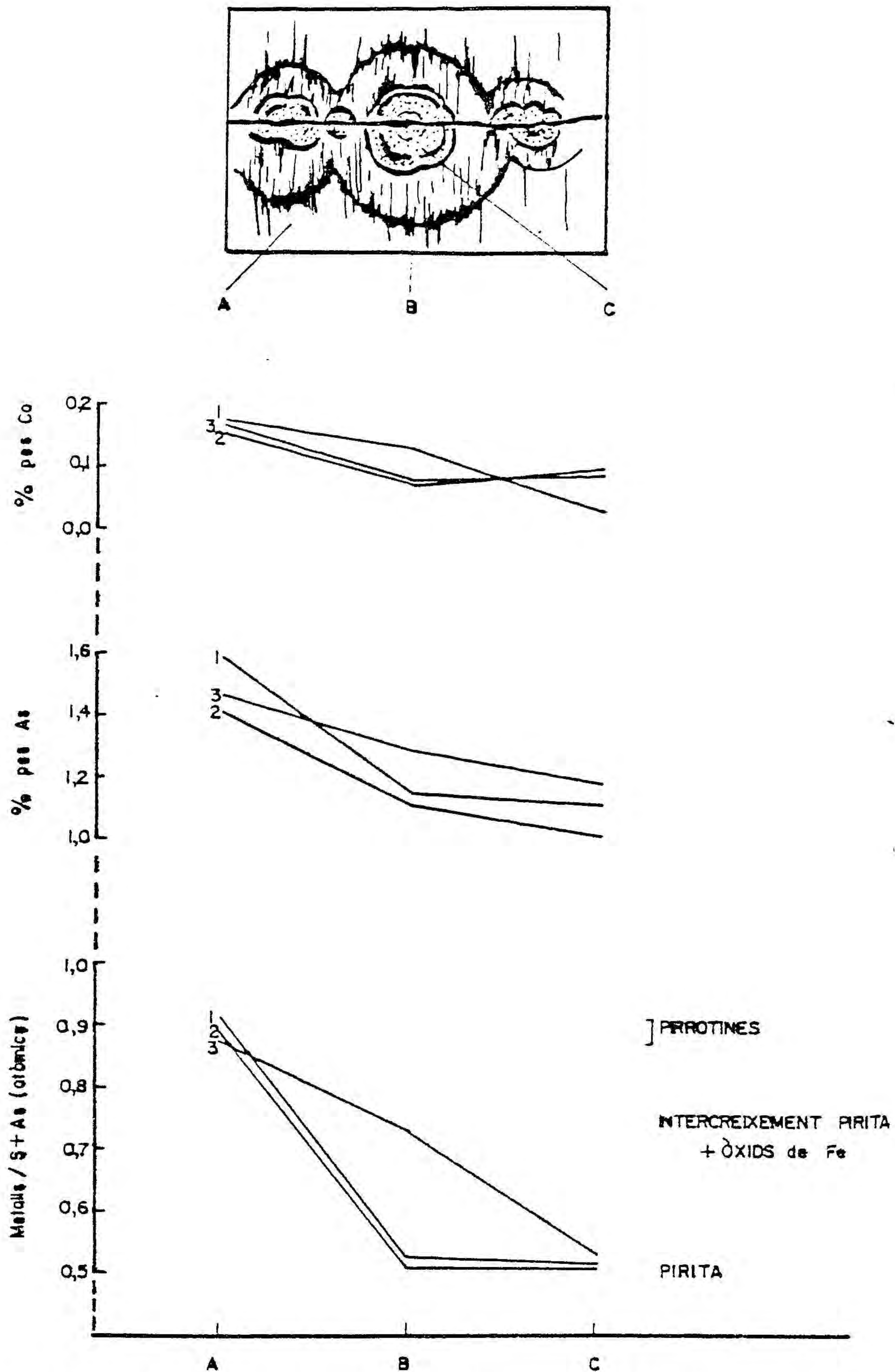


Figura 4.1.5.- Algunes variacions químiques de l'alteració de pirrotina a pirita ("bird eyes"): (1) anàlisis 400,401,402; (2) anàlisis 403,404,405; (3) anàlisis 407,408,410. (Veure taules 4.1.2. i 4.1.6.).



L'As i Co minven sensiblement durant el pas de pirrotina a pirita. Els altres elements segueixen variacions molt irregulars. L'excés de Fe alliberat durant el procés s'acumula en vetes en forma de magnetita, quedant restes de vegades entre els petits cristallets de pirita, que donen origen a anomalies en la relació Fe/S(+As) com la del procés 3 de la figura 4.1.5.

#### 4.1.7. Esfalerita

L'esfalerita es presenta a quasi totes les localitats de la zona estudiada, però en grans aïllats molt petits i en molt poca quantitat, llevat de la localitat CP3, on és majoritaria.

És fàcil d'identificar òpticament degut a la seva reflectivitat baixa (< 20%), isotropia i reflexions internes característiques. Les exsolucions de calcopirita en esfalerita han estat ja considerades a l'apartat 4.1.3. referent a la calcopirita. La identificació s'ha comprovat amb difracció de raigs X (a les mostres on hi havia material per a obtenir pols suficient), i per mitjà d'anàlisis químiques.

A les anàlisis químiques de la taula 4.1.7. es pot observar:

- a) L'absència total de Sn a totes les anàlisis, també manifesta a les anàlisis de calcopirita. Únicament s'ha trobat Hg a quatre anàlisis, tots de localitats distals, sobretot TU (anàlisis 235 i 236). El Cu d'algunes anàlisis s'ha atribuït a impureses de calcopirita, sobretot a la mostra EB-1 (anàlisis 230), on l'esfalerita conté exsolucions de calcopirita de mida resoluble al microscopi. El contingut en Cd és





molt irregular, i no sembla tenir relació amb la localitat d'origen.

- b) Com s'observa a la figura 4.1.6., el contingut en Fe, substituïnt al Zn, decreix des de les anàlisis de mostres procedents de les localitats més internes, fins a les més externes. Aquesta variació a nivell general no pot considerar-se estrictament, puix existeixen petites variacions localitzades.

Des dels treballs de KULLERUD (1953) el contingut en Fe d'esfalerites coexistent amb pirites i/o pirrotines, havia estat un indicador de temperatures. No obstant, TOULMIN i BARTON (1964) demostraren que les afirmacions de KULLERUD (1953) eren rigorosament falses. A partir dels treballs de SCOTT (1973) el contingut en Fe d'esfalerites es fa servir com a geobaròmetre, quan es troba aquest mineral format en equilibri amb pirita i/o pirrotina, i podem fixar així el paràmetre de la fugacitat del Fe a la dissolució. No tenim cap evidència textural d'aquests equilibris a cap secció polida estudiada. D'altra banda s'han trobat exsolucions de calcopirita i esfalerita a la localitat EB, però dissortadament no es coneixen encara dades experimentals que permetin de fixar la fugacitat del Fe a partir de l'equilibri calcopirita-esfalerita. Únicament podem concloure una variació relativa del contingut en Fe de les esfalerites sense establir paral·lelismes possibles amb les variacions de condicions de formació.

#### 4.1.8. Gersdorfita

Només s'ha trobat gersdorfita a una localitat de tota l'àrea (GU). Es presenta en un filonet de 5 cm de po-

tència aproximadament i sense gaire continuïtat. No es troba relacionada amb cap altra mineral, si exceptuem la ganga de quars, poc abundant i petits restes de cristalls de pirita englobats en ella. (FOTO 43)

La identificació òptica ha estat basada en el seu color blanc (comparat amb la pirita groguenca) i la seva isotropia (comparada amb l'arsenopirita anisòtrapa). Es presenta en forma massiva, amb grans irregulars i sense cap estructura interna.

La identificació ha estat comprovada per raigs X, obtenint-se un paràmetre de cel·la cúbica  $a = 5.673 \text{ \AA}$ , lleugerament inferior al paràmetre  $a = 5.692 \text{ \AA}$  obtingut per el compost pur (fitxa ASTM, 12-705).

Les anàlisis químiques del mineral es troben a la taula 4.1.8. D'aquestes anàlisis es dedueix:

- a) El Ni de la fórmula teòrica es troba substituït en part per Co i Fe. Aquesta substitució pot ésser la responsable de la minva del paràmetre de la cel·la fonamental.
- b) Les anàlisis compleixen en conjunt la fórmula  $(\text{Ni, Fe, Co})\text{As}_2\text{S}$  proposada, però hi ha una manca relativa de S envers l'As. No s'ha pogut estudiar la variació de la relació S/As (com en el cas de l'arsenopirita) degut a l'absència de gersdorfita en altres localitats.

La gersdorfita presenta un problema de paragènesi. D'una banda la composició química fa atribuir-la al primer episodi geoquímic ric en As. No obstant la presència de Ni fa difícil aquesta atribució donat la manca d'aquest element a les anàlisis d'arsenopirites. D'altra banda no hi ha cap observació textural ni química que ens faci atribuir aquest mineral a episodis geoquímics posteriors, a excepció que reemplaça grans de pirita, mineral que no s'ha trobat mai com anterior a l'arsen

pirita. A aquesta indeterminació s'ha d'afegir que a la mateixa localitat GU s'han trobat tenantites (riques en AS) a més de tetraedrites. Per interpretar aquestes anomalies caldria suposar l'existència d'un focus de calor suplementari, que permeti la presència d'AS dintre la zona del Sb (efecte de "telescoping"). No hi ha cap evidència d'aquesta suposició.

## 4.2. SULFOSSALS

### 4.2.1. Introducció

Les sulfossals comprenen un ampli grup de minerals, molt estesos a la Naturalesa, però molt poc abundants. Aquesta darrera condició i llurs característiques químiques i estructurals els converteixen en un dels grups minerals més poc coneguts.

Alguns autors (NOWACKI, 1969; TAKEUCHI, 1969) defineixen les sulfossals d'acord amb llur estructura, composta bàsicament per piràmides  $TS_3$ , on T representa àtoms de As, Sb ó Bi. D'altres autors (BERRY, 1965) s'estimen més una definició química, basant-se en la presència de As, Sb ó Bi com a constituents essencials del mineral, a més del S i dels cations. Els problemes derivats d'ambdues opcions estan resumits en CRAIG (1974).

Donat fonamentalment el tipus de dades obtingudes, al present treball s'ha optat per una classificació química de les sulfossals.

No obstant, el concepte químic no permet obviar minerals com l'arsenopirita  $FeAsS$ , que no és considerada normalment com a sulfossal. Cal precisar, doncs, el concepte de sulfossal, pel que adoptarem els criteris de CRAIG i BARTON (1973), perquè són els que s'adapten millor al tipus de dades obtingudes. Aquests autors destaquen que la majoria de les sulfossals poden ésser considerades com a fases intermitges entre sulfurs simples com a extrems. Així, per exemple, un

sulfoantimoniur de plom consistirà en una relació estequiomètrica de  $x\text{PbS} + y\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Els autors esmentats caracteritzen, sense entrar en gaire detall, l'estructura de les sulfossals com a subunitats d'estructures similars a les dels sulfurs extrems. Així doncs, un sulfoantimoniur de plom consistirà en capes d'estructura tipus estibina i tipus galena.

Les dades termodinàmiques d'algunes sulfossals, obtingudes per CRAIG i LEES (1972) mostren que llur entalpia de formació  $\Delta G_m$ , a partir dels sulfurs extrems, és molt petita, especialment a les sulfossals de plom. Les conseqüències s'observen immediatament:

- a) existència de molts termes intermitjos possibles entre els extrems,
- b) composició química no ben definida per a cada terme,
- c) petites variacions de pressió, temperatura o composició química poden provocar el pas d'una sulfossal a un altra, la seva desaparició o simplement la seva permanència com a fase metastable,
- d) petites quantitats d'alguns cations poden estabilitzar algunes sulfossals, encara que aquest capteniment és encara desconegut.

Aquesta fóra també la raó del gran nombre de sulfossals a la natura i llur escassetesa. També explicaria els diferents resultats experimentals obtinguts per a un mateix sistema de sulfossals, i la incapacitat de predir aquests sistemes en detall. Es podria concloure que "una sulfossal no és més estable que qualsevol altra configuració alternativa amb la mateixa composició global" (BARTON, 1970).

Malgrat la petita entalpia de formació, qualsevol sulfossal estable té menys energia lliure que la suma de les energies lliures dels termes extrems que la componen (CRAIG i BARTON, 1973). Aquesta afirmació també té una conseqüència paragnètica important que es veurà més endavant: no es troben

coexistent dos termes d'un sistema si entre ells existeix un altre estable. Així, per exemple, galena i estibina no es troben cristal·litzades simultàniament ni en associació estable. Aquesta observació és tant més evident com més estable sigui el terme o termes intermitjos.

En funció de les composicions químiques obtingudes a les anàlisis, hem assignat les sulfosals trobades a diferents sistemes binaris o ternaris, que tenen els sulfurs simples com a extrems. Aquests sistemes són:

- $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$  : comprèn l'estibina, la bismutinita i la seva sèrie isomorfa.
- $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$ -PbS : amb el sistema addicional  $Sb_2S_3$  +  $Bi_2S_3$ -PbS- $Ag_2S$ , donada la riquesa en Ag dels compostos d'aquest sistema.
- $Sb_2S_3$ -PbS : encara que es trobi inclòs en l'anterior s'ha considerat apart per la seva importància quantitativa.
- $Sb_2S_3$ -PbS-FeS : que comprèn espècies minerals sense relació química ni paragenètica, la jamesonita i la berthierita.
- $Sb_2S_3$ -PbS- $Cu_2S$  : també amb dues espècies minerals independents, la meneghinita i la bournonita.
- $Sb_2S_3$ - $Ag_2S_3$ - $Cu_2S$  : que comprèn els termes de la sèrie tetraedrita-tenantita.



#### 4.2.2. El sistema $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$

L'estibina no s'ha considerat d'aquest sistema car es presenta completament lliure de Bi.

Els minerals d'aquest sistema es troben en molt petita quantitat. La mida de gra presenta problemes en algunes anàlisis, com es veurà més endavant. Les característiques òptiques són comunes a tots ells. Són minerals de color blanc, amb lleugeres birreflectància i pleocroïsmes de reflexió, entre el blanc-beig i el blanc-gris, i d'anisotropia molt marcada (encara que no tant com l'estibina). No han estat observades estructures internes particulars. La diferenciació òptica amb els minerals del sistema  $Sb_2S_3$ - $Bi_2S_3$ -PbS, ha estat impossible.

Els minerals bismutinina ( $Bi_2S_3$ ) i estibina ( $Sb_2S_3$ ) tenen la mateixa estructura. Les dimensions de llurs cel·les ortoròmbiques difereixen en un 3.5% pel cap alt. A alta temperatura (superior a 250°C) aquests compostos formen una sèrie isomorfa completa (SPRINGER i LAFLAMME, 1970). Aquests autors postulen una possible, però poc probable, solubilitat a temperatures més baixes.

No obstant, els compostos analitzats fins ara mostren una clara llacuna de solubilitat i no s'ha trobat cap terme natural entre les composicions de l'horobetsuita ( $Bi_{0.45}Sb_{0.55}$ ) i l'estibina ( $Sb_2S_3$ ), restant tots ells entre la primera composició i la bismutinina ( $Bi_2S_3$ ) (SPRINGER, 1969). L'estibina es presenta sempre lliure de Bi. Aquesta llacuna pot ésser atribuïda al fet que el Bi es diposita als primers estadi de la mineralització, restant la solució lliure d'ell quan es diposita l'estibina (SPRINGER i LAFLAMME, 1970).

Les anàlisis realitzades en aquest estudi es troben a la taula 4.2.1. Com es veu a les figures 4.2.1. i 4.2.2., tots ells estan compresos dintre del camp de solubilitat trobat

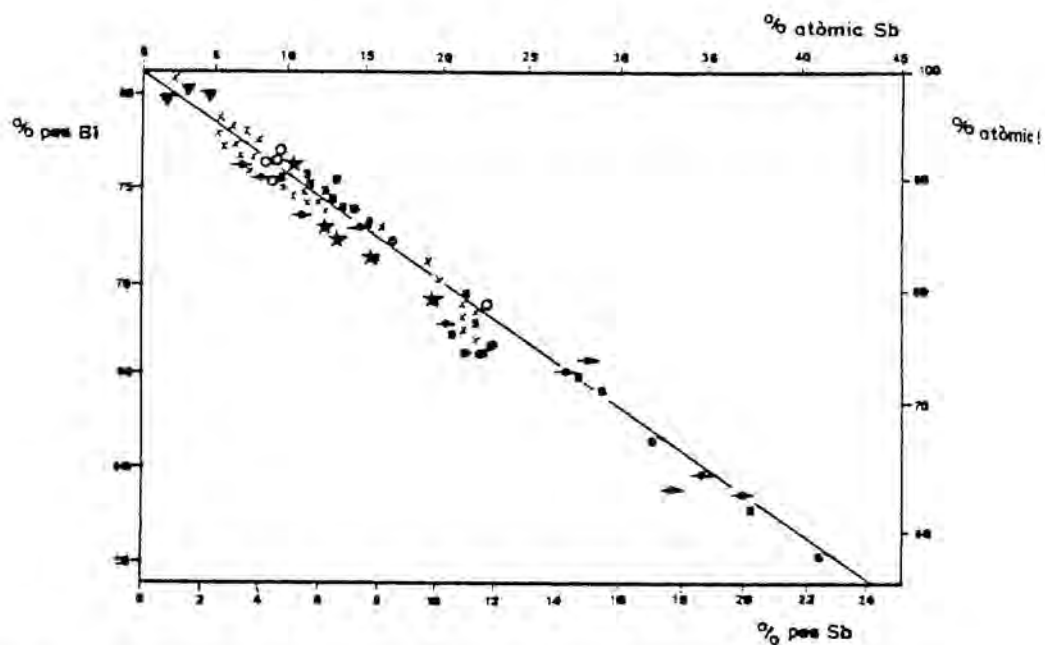


Figura 4.2.1.- Continguts en Bi-Sb de diversos termes naturals de la serie isomorfa  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Procedencia de les mostres: SPRINGER(1969): (x) Chorloque, Bolívia; (■) Oncia, Bolívia; (●) Chocaya, Bolívia; (○) Tasna, Bolívia; (★) Gr. Wenzel, Baden, Alemanya W. Present estudi: (▼) HO,F; (●) EP.

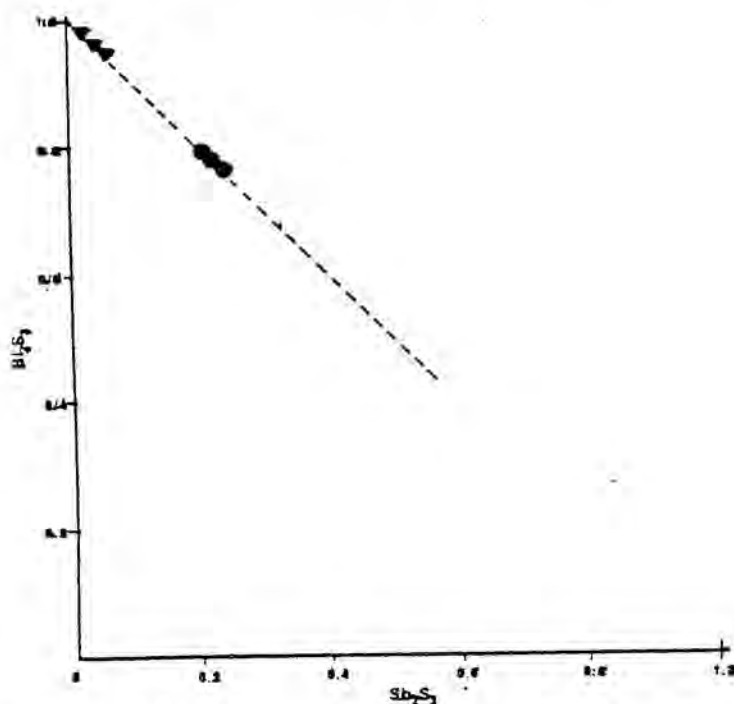


Figura 4.2.2.- Relació mol.lecular  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3$  de les fases minerals d'aquest sistema analitzades. La línia discontinua indica la zona de solubilitat sòlida en compostos naturals, (segons SPRINGER, 1969). Procedència de les mostres: (▼) HO,F; (●) EP.

en compostos naturals del sistema  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ . L'estibina analitzada (apartat 4.1.6.) es troba completament lliure de Bi, confirmant les observacions de SPRINGER (1969). L'allunyament d'alguns resultats de la recta teòrica de la figura 4.2.1, ha estat atribuït a la proporció anòmala de Fe, deguda a contaminació de la pirita i/o arsenopirita que envolta els grans de la sulfossal, de mida gairebé irressoluble al raig electrònic.

Malgrat l'absència d'un major nombre d'anàlisis a d'altres punts de la zona estudiada es pot observar una minva de la relació  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3$  des de mostres corresponents a filons de zones més internes (HO,F), cap a zones intermitges (EP), fins a la desaparició total de Bi a les zones més externes o marginals (V,CP,RS).

#### 4.2.3. El sistema $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$

L'estibina no ha estat considerada dintre d'aquest sistema degut a l'absència de Pb i Bi a les seves anàlisis. Les galenes de les concentracions marginals (veure apartat 4.1.4.) tampoc han estat considerades com a part d'aquest sistema, car llurs anàlisis no contenen Bi ni Sb. En canvi, les galenes de les concentracions filonianes pròpiament dites (veure 4.1.4.) contenen Bi en quantitats variables i han estat considerades dintre del present sistema. El sistema anterior (4.2.2.) forma part d'aquest, així com el següent (4.2.4.), però s'han considerat apart per raons d'exposició.

Els minerals d'aquest sistema es troben en petites quantitats, amb mida de gra molt fi. Són minerals de color blanc, més pàlid que els del grup  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  ja tractat, que resulten



més blaus per comparança. La birreflectància i pleocroisme són febles. La anisotropia és marcada, predominant els colors grisos i marrons. No han estat observades estructures internes particulars. Ha estat impossible la diferenciació òptica de les diferents fases d'aquest sistema. Tampoc ha estat possible l'obtenció de pols suficient per a la difracció de raigs X.

La identificació ha estat, doncs, limitada a l'estudi comparatiu de les composicions químiques analitzades, amb les dades bibliogràfiques de fases del sistema en qüestió.

#### 4.2.3.1. Resum bibliogràfic

El nombre de fases del sistema  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-PbS}$  és molt elevat. Algunes fases encara estan en discussió i d'altres tenen composicions contradictòries segons les diferents referències. A la taula 4.2.2. s'exposa una llista-resum d'aquestes fases. L'ordenació ha estat de major a menor relació  $\text{PbS/Bi}_2\text{S}_3$ . S'esmenta també l'existència d'altres cations com Ag, Cu i Sb, presents a l'estructura, així com les fases que pertanyen a síntesis experimentals, sense correlació a la natura.

La taula 4.2.2. és un exemple de la multiplicació de fases dintre els sistemes complexos de sulfosals. Al respecte cal precisar:

- a) Les fases esmentades a la taula no estan ben definides, degut sobretot als pocs exemplars trobats a la natura i llur baixa cristallinitat, la qual cosa dificulta les determinacions estructurals per mètodes de raigs X.
- b) Probablement alguns dels minerals descrits amb diferents noms tan sols es diferencien en petites variacions químiques o proporcions variables d'altres cations com Cu i Ag, molt corrents en aquest sistema de minerals. La manca



TAULA 4.2.2 Relació de les fases del sistema PbS - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a partir de dades bibliogràfiques

número de referència	nom	fórmula química	relació PbS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (+ Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	anotacions i altres dades essencials	referència bibliogr.
(1)	Hyerovskita	Pb <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	6/1	Ag, Cu	(G)
(2)	Hyerovskita	Pb <sub>6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub> - Pb <sub>5</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>9</sub>	6/1 - 5/1.05	Solució sòlida	(D)
(3)	Hyerovskita	Pb <sub>4.6</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>7.6</sub>	4.6/1	Sintètic (fase II)	(C)
(4)	Lillianita	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	3/1		(G)
(5)	Lillianita	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub> - Pb <sub>2.42</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	3/1 - 2.42/1.06	Solució sòlida sintètica	(D)
(6)	Lillianita	Pb <sub>2.7</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5.7</sub>	2.7/1	Sintètic (fase II)	(C)
(7)	Bursaita	Pb <sub>5</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>11</sub>	5/2	Existència en discussió	(F)(G)
(8)	Glessenita	Pb <sub>9</sub> CuBi <sub>6</sub> Sb <sub>1.5</sub> S <sub>30</sub>	9/3.75	Cu, Sb	(F)
(9)	Neyita	Pb <sub>7</sub> (Cu, Ag) <sub>2</sub> Bi <sub>6</sub> S <sub>17</sub>	7/3	Cu, Ag	(E)
(10)	Fase Z de NEDACHI (1973)	Pb <sub>9</sub> AgBi <sub>8.6</sub> S <sub>22.4</sub>	9/4.3	Ag. Sintètic	(G)
(11)	Cosalita	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	2/1		(A)(G)
(12)	Kobellitita	Pb <sub>2</sub> (Bi, Sb) <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	2/1	Sb	(F)(G)
(13)	Alkinita	PbCuBiS <sub>3</sub>	2/1	Cu	(G)
(14)	Muffieldita	Pb <sub>10</sub> Cu <sub>4</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>28</sub>	2/1	Cu	(G)
(15)	Fase X de NEDACHI (1973)	Pb <sub>8.5</sub> Ag <sub>1.8</sub> Bi <sub>9.8</sub> S <sub>23.6</sub>	85/4.9	Ag	(G)
(16)	Fase X de KARUP-MØLLER (1976)	Pb <sub>7</sub> Ag <sub>2</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>24</sub>	7/5	Ag	(G)

TAULA 4.2.2 (CONTINUACIÓ)

número de referència	nom	fórmula química	relació PbS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (+ Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	anotacions i altres cations essencials	referèn. bibliog.
(17)	Sohirmerita	Pb <sub>2</sub> AgBi <sub>3</sub> S <sub>7</sub>	4/3	Ag	(G)
(18)	Tintinaita	Pb <sub>5</sub> (Sb,Bi) <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	5/4		(G)
(19)	Cannizarita	Pb <sub>6</sub> Bi <sub>10</sub> S <sub>21</sub>	6/5	Existència en discussió	(F)
(20)	Galenobismutita	PbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1/1		(G)
(21)	Galenobismutita	PbBi <sub>2</sub> S <sub>4</sub> - Pb <sub>0.73</sub> Bi <sub>2.15</sub> S <sub>14</sub>	1/1 - 0.73/1.07	Solució sòlida sintètica	(D)
(22)	Galenobismutita	Pb <sub>0.95</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>3.95</sub>	0.95/1	Sintètic (fase IV)	(C)
(23)	Hammarita	Pb <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	1/1	Cu	(G)
(24)	Benjaminita	Pb <sub>2</sub> (Ag,Cu) <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	1/1	Cu,Ag	(E)
(25)	Gustavita	Pb <sub>5</sub> Ag <sub>3</sub> Bi <sub>11</sub> S <sub>24</sub>	10/11	Ag	(G)
(26)	Berryita	Pb <sub>2</sub> (Cu,Ag) <sub>3</sub> Bi <sub>5</sub> S <sub>11</sub>	4/5	Cu,Ag	(E)
(27)	Rezbanyita	Pb <sub>3</sub> (Cu,Ag) <sub>5</sub> Bi <sub>7</sub> S <sub>16</sub>	6/7	Cu,Ag	(E)
(28)	Rezbanyita	Pb <sub>4</sub> (Bi,Sb) <sub>10</sub> S <sub>19</sub>	4/5	Sb	(B)
(29)	Chiviatita	Pb <sub>6</sub> Cu <sub>6</sub> Bi <sub>20</sub> S <sub>39</sub>	3/5	Cu	(G)
(30)	Lindstromita	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>15</sub> PbCuBi <sub>3</sub> S <sub>6</sub>	3/4 2/3	Existència en discussió Cu	(F) (G)



TAULA 4.2.2 (CONTINUACIÓ)

número de referència	nom	fórmula química	relació PbS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (+ Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	anotacions i altres dades essencials	referències bibliogr.
(31)	Bonohevitita	PbBi <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	1/2	Existència en discussió	(F)(G)
(32)	Gladita	PbCuBi <sub>5</sub> S <sub>9</sub>	2/5	Cu	(G)
(33)	Ustarasita	Pb(Bi, Sb) <sub>6</sub> S <sub>10</sub>	1/3	Sb	(B)(G)
(A)	GRAHAM (1950, en (F))				
(B)	SAKHAROVA (1955, en (F))				
(C)	CRAIG (1967)				
(D)	SALANCI I MOH (1969)				
(E)	UYTEMBOGAARDT I BURKE (1971)				
(F)	CHANG I BEVER (1973)				
(G)	GOODELL (1975)				

de dades estructurals no permet d'agrupar aquests noms dintre d'una sola espècie mineral. Cal afegir també, les dificultats analítiques de fases individuals que existien fins fa poc.

- c) Tal com s'ha comentat a l'apartat 4.2.1, donada la baixa entalpia de formació d'aquests minerals, és possible l'existència real de variacions químiques, sigui a les relacions  $Pb/Sb+Bi$  i  $Bi/Sb$ , o la presència d'altres cations, com Ag, i Cu en aquest cas.

#### 4.2.3.2. Comentaris a les anàlisis

S'han relacionat les anàlisis químiques de la taula 4.2.3., referents als minerals d'aquest grup. Llurs relacions atòmiques es troben representades al sistema S-Pb-(Bi,Sb) de la figura 4.2.3. Cal fer unes precisions respecte les anàlisis:

- a) El contingut en S no s'ajusta a les combinacions estequiomètriques dels sulfurs extrems (línia discontinua de la figura 4.2.3.). Els casos d'excés en les proporcions atòmiques de S poden ésser deguts a la presència d'elements abundants com l'Ag i el Cu, que no han estat considerats a la relació S-Pb-(Bi,Sb), i en canvi estableixen pressumiblement enllaços amb el S a l'estructura, requerint un S addicional. Les deficiències en S d'algunes anàlisis poden atribuir-se a la presència abundant d'elements de pes atòmic elevat i gran poder d'absorció com el Pb i el Bi. Un exemple clar es troba a l'anàlisi 129 i 131 de la taula 4.2.3..
- b) A la darrera dificultat analítica cal afegir la mida de gra reduïda dels minerals analitzats, i com a conseqüència la volatilització d'elements dels minerals envoltants com el Fe i As (veure anàlisi 126, de la taula 4.2.3.).

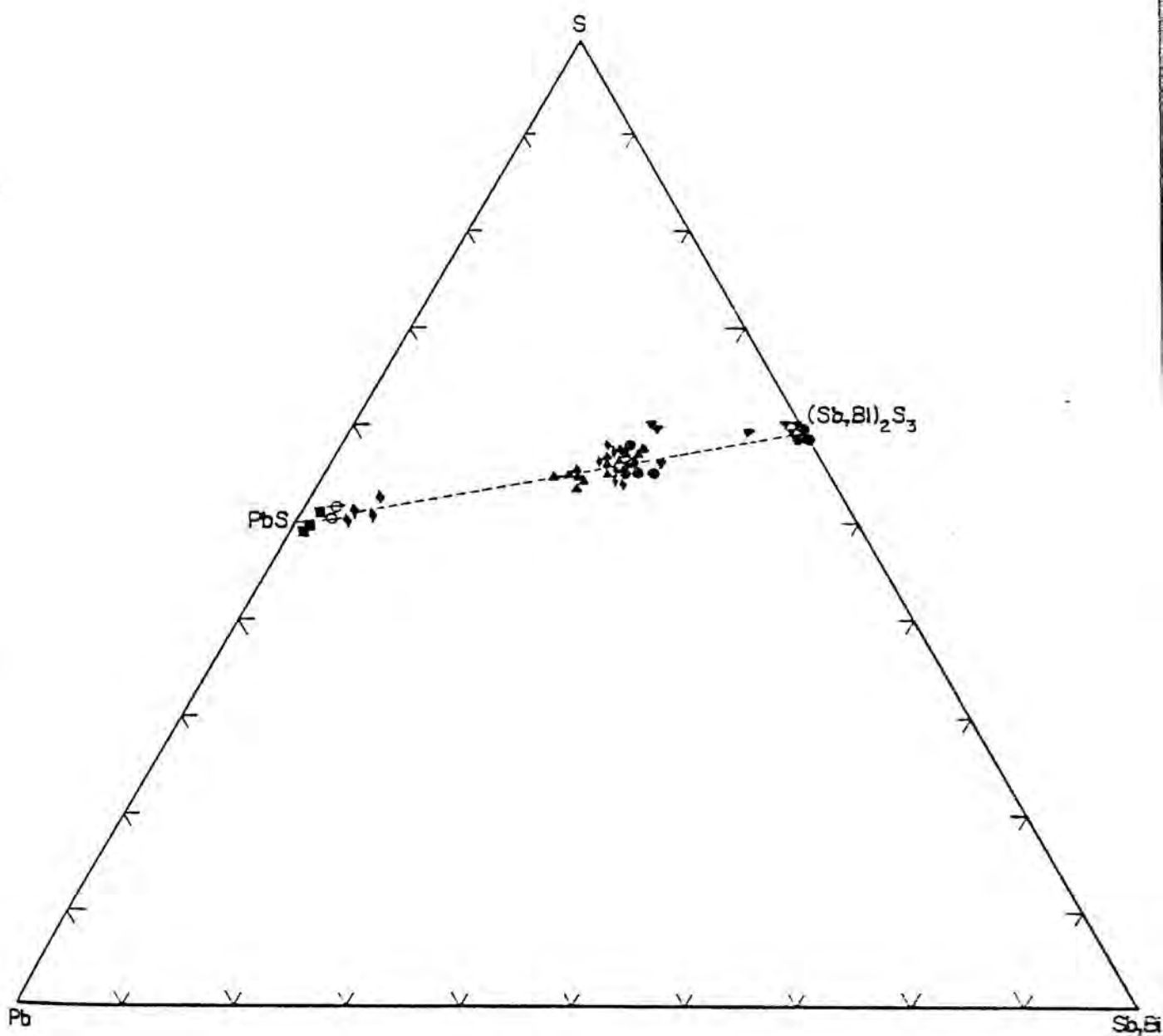


Figura 4.2.3.- Representació d'anàlisis químiques de fases binàries i ternàries dintre del sistema S-Pb-(Bi,Sb) atòmic. La línia discontinua conté les proporcions teòriques del sistema. Procedència de les mostres analitzades: (⊖) EB; (■) DL, JU; (◆) TE; (▼) HC; (▲) S; (●) EP.

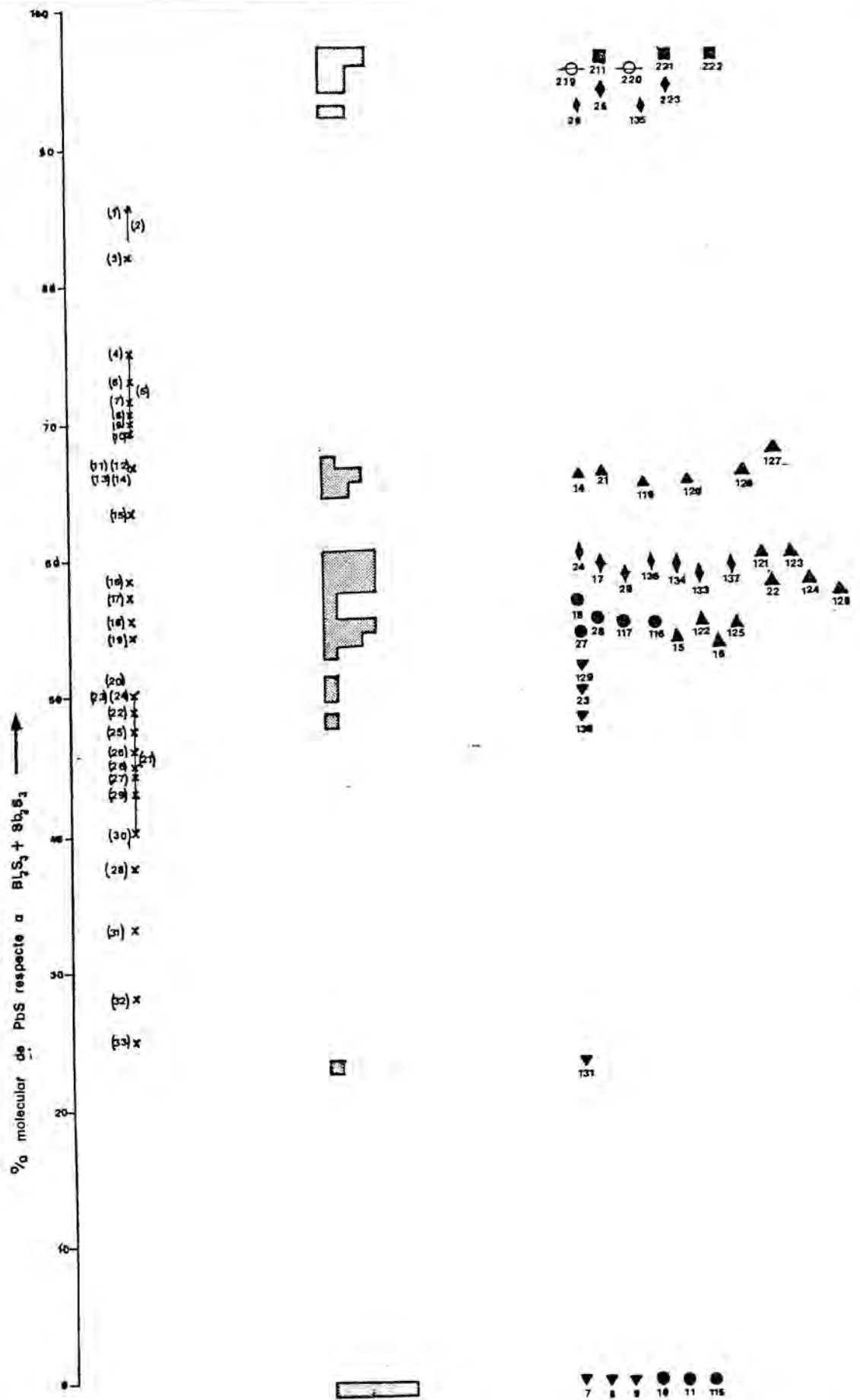


Figura 4.2.4.- Relacions PbS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(+Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) de les fases minerals analitzades pertanyents als sistemes Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> i PbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Llegenda: (n) fases teòriques possibles a partir de la bibliografia de la taula 4.2.2.. Procedència de les mostres analitzades: (○) EB; (■) DL, JU; (◆) TE; (▼) HO, F; (▲) S; (●) EP.

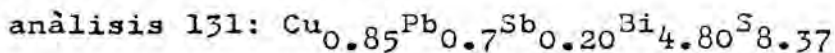
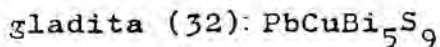
4.2.3.5. La relació  $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3(+\text{Sb}_2\text{S}_3)$ . El sistema  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3$   
 $\frac{(+\text{Sb}_2\text{S}_3)-(\text{Ag},\text{Cu})_2\text{S}}$ .

Per a les anàlisis de la taula 4.2.3., les relacions  $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3(+\text{Sb}_2\text{S}_3)$  es troben a la figura 4.2.4..

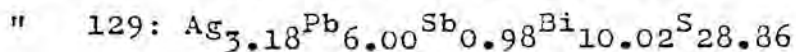
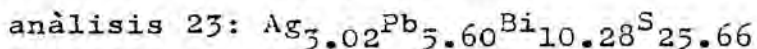
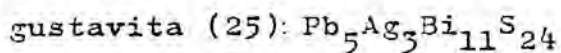
L'adscripció de les diferents anàlisis a les espècies minerals de la taula 4.2.2., per mitjà només de comparança química, no té massa significat mineralògic degut la poca solidesa de la composició teòrica de les pròpies espècies esmentades i la manca de confirmacions estructurals a les comparances.

Malgrat tot, s'han dividit les anàlisis tractades en diferents grups segons la relació  $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3(+\text{Sb}_2\text{S}_3)$ , i amb l'objectiu de donar un nom a cada grup d'anàlisis es tractarà d'adscriure les a alguna de les espècies ja trobades a la bibliografia. La importància de les fases trobades no rau tant en llur etiquetat, com en la variació química relativa d'unes a altres com es veurà a l'apartat 4.2.3.4..

a) L'anàlisi 131 té una relació  $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3(+\text{Sb}_2\text{S}_3)$  propera a la ustaracita (33) i gladita (32) (veure figura 4.2.4). No obstant, a la figura 4.2.5 queda diferenciada de la ustaracita, restant amb un % de  $\text{Cu}_2\text{S}$  proper a la gladita:



b) Les anàlisis 23, 129 i 130 s'ha assimilat, per comparances successives (considerant  $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{Ag}_2\text{S}$  junts i separats) a les fases:



galenobismutita (20):  $\text{Pb}_1\text{Ag}_0\text{Bi}_2\text{S}_4$

anàlisis 130:  $\text{Ag}_{0.23}\text{Pb}_{0.95}\text{Sb}_{0.16}\text{Bi}_{1.84}\text{S}_{3.86}$

- c) El grup d'anàlisis 14, 21, 119, 120, 126 i 127 han estat adscrits al grup de la kobellita (cosalita amb Sb), donada llur relació  $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3 (+\text{Sb}_2\text{S}_3)$  similar, i el contingut en Sb, encara que tots tenen Fe no arriben a satisfer la fórmula proposada per Nuffield per a la kobellita ferrosa,  $\text{Pb}_6\text{FeSb}_2\text{Bi}_4\text{S}_{16}$  (CHANG i BEVER, 1973). Totes les anàlisis tenen continguts apreciables i regulars de Cu, mentre que els de Ag i Zn són menors i irregulars:

Kobellita (12) ferrosa:  $\text{Fe}_1\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Bi}_4\text{S}_{16}$

anàlisis 14 :  $\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{1.21}\text{Pb}_{5.77}\text{Sb}_{1.55}\text{Bi}_{4.45}\text{S}_{14.52}$

" 21:  $\text{Cu}_{1.35}\text{Fe}_{0.89}\text{Pb}_{6.34}\text{Sb}_{1.90}\text{Bi}_{4.10}\text{S}_{15.80}$

" 119:  $\text{Cu}_{0.56}\text{Fe}_{0.69}\text{Pb}_{5.66}\text{Sb}_{1.88}\text{Bi}_{4.12}\text{S}_{13.93}$

" 120:  $\text{Cu}_{0.61}\text{Fe}_{0.70}\text{Pb}_{5.74}\text{Sb}_{1.66}\text{Bi}_{4.34}\text{S}_{12.95}$

" 126:  $\text{Cu}_{1.49}\text{Fe}_{0.78}\text{Pb}_{6.08}\text{Sb}_{1.80}\text{Bi}_{4.20}\text{S}_{15.04}$

" 127:  $\text{Cu}_{0.67}\text{Fe}_{0.25}\text{Pb}_{6.42}\text{Sb}_{1.62}\text{Bi}_{4.38}\text{S}_{13.65}$

La cosalita ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ) solament és estable a temperatures inferiors a  $425 \pm 25^\circ\text{C}$  (CRAIG, 1967). Donat que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  és estable a temperatures més baixes que el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (SPRINGER, 1969), és de suposar que la temperatura màxima d'estabilitat de la kobellita (cosalita amb Sb) serà encara inferior a  $425 \pm 25^\circ\text{C}$ .

- e) La resta d'anàlisis s'agrupen entorn a dues possibles relacions  $\text{PbS}/\text{Bi}_2\text{S}_3 (+\text{Sb}_2\text{S}_3)$ :

10/7 (58.8% PbS): anàlisis 17, 20, 22, 24, 121, 123, 124, 128, 133, 134, 136, 137.

5/4 (55.5% PbS): " 15, 16, 18, 116, 27, 28, 117, 122, 125



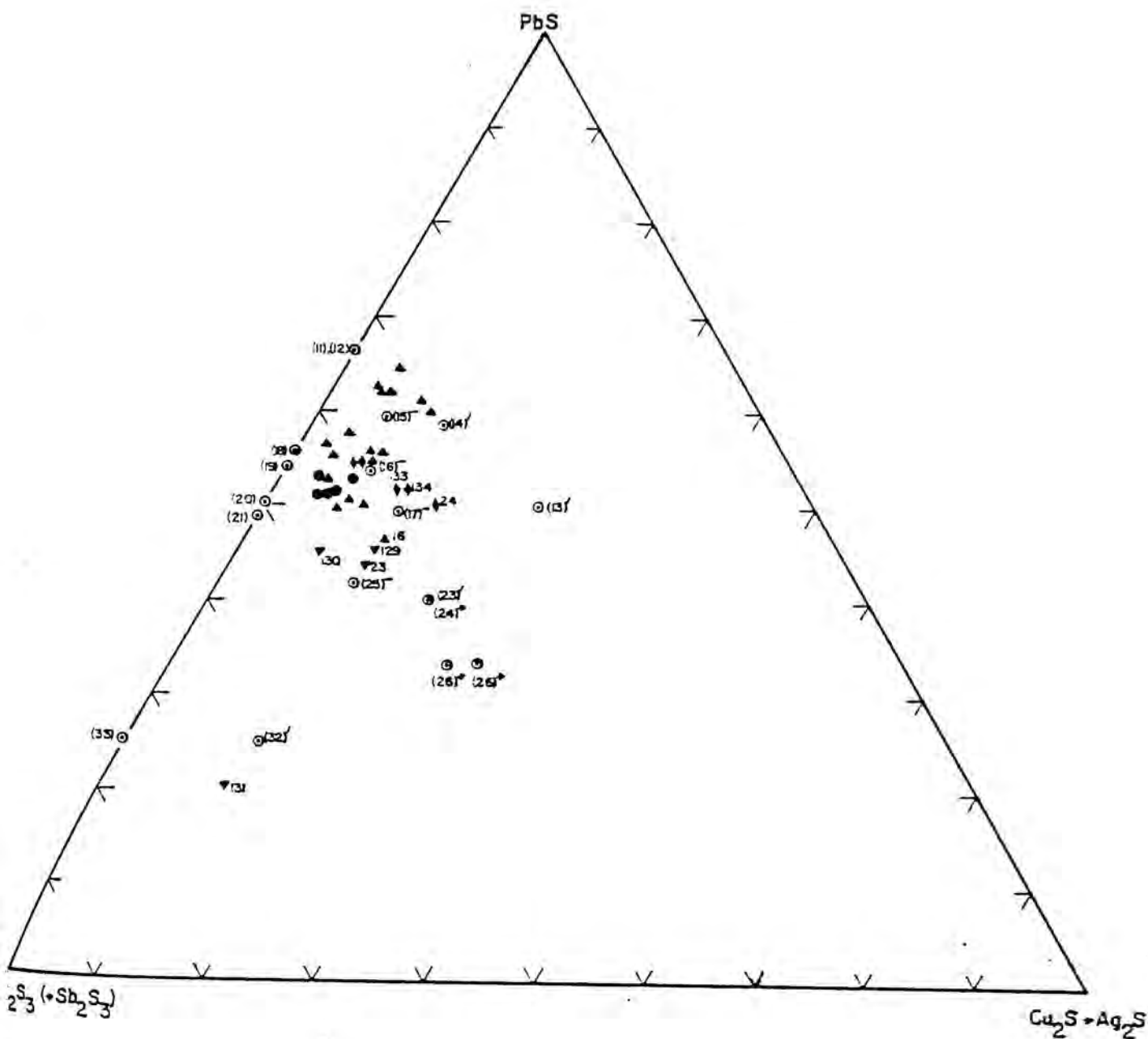


Figura 4.2.5.- Representació d'anàlisis químiques de fases ternaries dintre del sistema  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3-(\text{Ag,Cu})_2\text{S}$ . Llegenda: (⊙) composicions teòriques a partir de la bibliografia, els números (n) corresponen a fases minerals de la taula 4.2.2.; ( ) únicament  $\text{Ag}_2\text{S}$  com a tercer component; ( )' id.  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; ( )" ambdós indistintament. Procedència de les mostres analitzades: (♦) TE; (▼) HO; (▲) S; (●) EP.

Seguint el procés comparatiu esmentat resten eliminades totes les fases minerals de la taula 4.2.2. excepte la tintinaita (18). Donat el contingut en Sb de totes les anàlisis s'han agrupat dintre la serie isomorfa de la tintinaita,  $Pb_5(Sb_1Bi)_8S_{17}$  (HARRIS et al, 1968). Les anàlisis d'aquests autors s'agrupen també entorn a dues relacions  $PbS/Bi_2S_3$  ( $+Sb_2S_3$ ), 10/7 i 5/4, que són exactament les mateixes trobades en aquest estudi. Els autors esmentats desestimen la relació 10/7 com a pertanyent a la tintinaita, en base a composicions de densitats calculades i mesurades. De la figura 4.2.6. sembla deduir-se que la relació 10/7 més rica en plom pertany als termes de la serie rics en Bi, en tant que aquesta relació minva fins 5/4 als termes més rics en Sb. Ambdues relacions s'han considerat dintre la sèrie de la tintinaita. Cal precisar que HARRIS et al. (1968) anomenen kobellita a la meitat de la sèrie més rica en Bi. Aquest anomenament s'ha rebutjat, car kobellita, segons la majoria d'autors, és un altre mineral (veure apartat d) (CHANG i BEVER, 1973, GOODELL, 1975). S'atribueix doncs, tot el grup d'anàlisis a la sèrie isomorfa de la tintinaita:

Tintinaita:  $Pb_5(Sb,Bi)_8S_{17}$

anàlisi	17:	Cu <sub>0.75</sub> Ag <sub>0.92</sub> Pb <sub>5.89</sub> Sb <sub>0.65</sub> Bi <sub>7.35</sub> S <sub>16.61</sub>
"	20:	Ag <sub>0.87</sub> Pb <sub>5.69</sub> Sb <sub>0.48</sub> Bi <sub>7.52</sub> S <sub>16.53</sub>
"	22:	Pb <sub>5.58</sub> Sb <sub>1.73</sub> Bi <sub>6.27</sub> S <sub>15.48</sub>
"	24:	Ag <sub>3.50</sub> Pb <sub>6.05</sub> Bi <sub>8</sub> S <sub>18.49</sub>
"	121:	Pb <sub>6.13</sub> Sb <sub>0.80</sub> Bi <sub>7.30</sub> S <sub>18.68</sub>
"	123:	Cu <sub>1.01</sub> Ag <sub>0.78</sub> Pb <sub>6.33</sub> Sb <sub>0.75</sub> Bi <sub>7.25</sub> S <sub>18.76</sub>
"	124:	Cu <sub>1.23</sub> Pb <sub>5.68</sub> Sb <sub>2.50</sub> Bi <sub>5.50</sub> S <sub>17.74</sub>
"	128:	Cu <sub>0.63</sub> Fe <sub>0.90</sub> Pb <sub>5.42</sub> Sb <sub>1.95</sub> Bi <sub>6.05</sub> S <sub>17.30</sub>
"	133:	Ag <sub>2.38</sub> Pb <sub>5.70</sub> Sb <sub>0.39</sub> Bi <sub>7.61</sub> S <sub>17.29</sub>

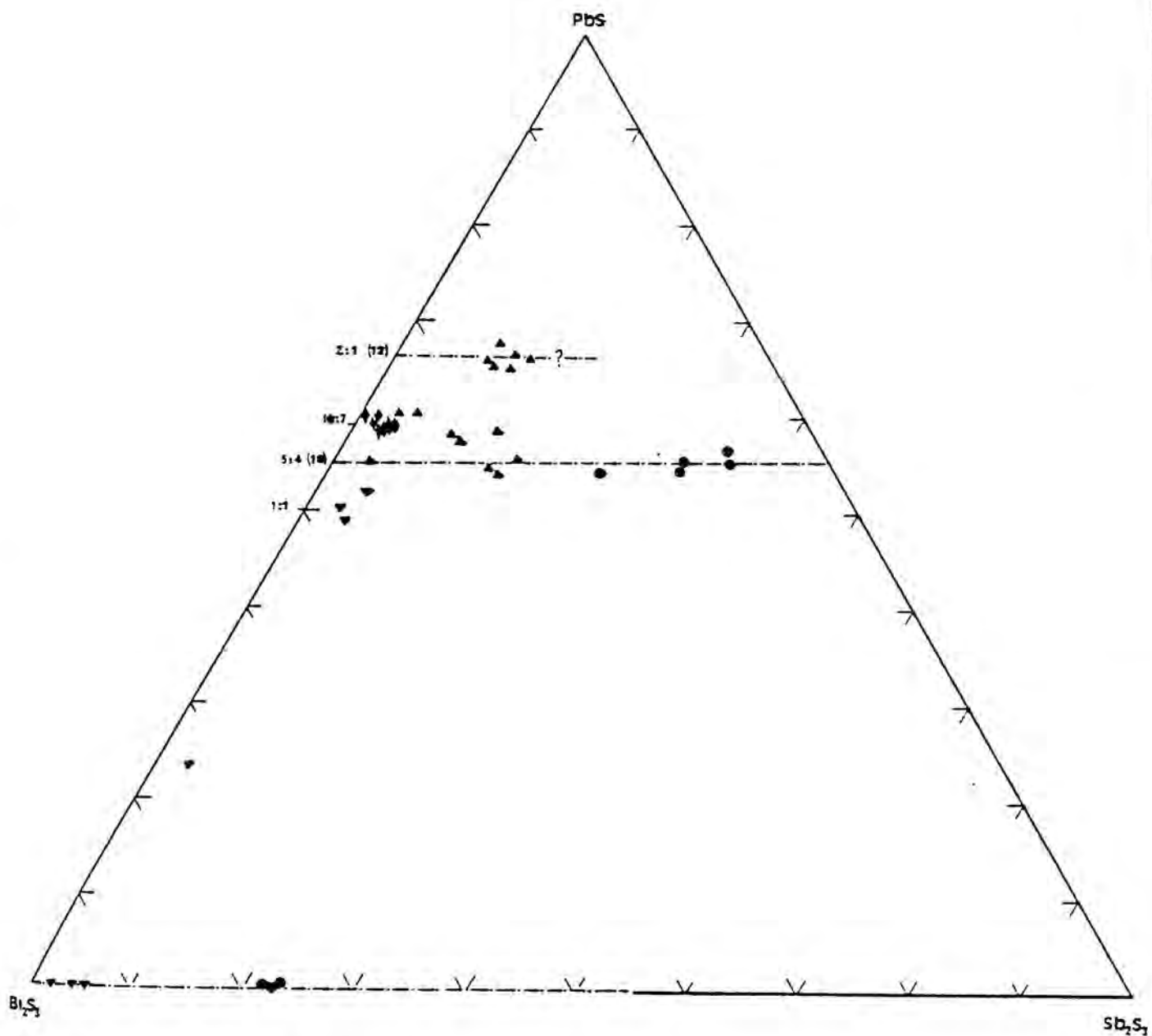


Figura 4.2.6.- Representació de les anàlisis químiques de fases binàries i ternàries del sistema  $\text{PbS}-\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Les línies discontinües representen zones de dissolucions sòlides per a compostos naturals. Composicions teòriques segons la taula bibliogràfica 4.2.2.: (12) Kobellitita; (18) tintinaita. Procedència de les mostres analitzades: ( $\blacklozenge$ ) TE; ( $\blacktriangledown$ ) HO,F; ( $\blacktriangle$ ) S; ( $\bullet$ ) EP.

anàlisi 134:	Ag <sub>2.55</sub> Pb <sub>5.76</sub> Sb <sub>0.37</sub> Bi <sub>7.63</sub> S <sub>18.36</sub>
" 136:	Cu <sub>0.91</sub> Ag <sub>0.62</sub> Pb <sub>5.94</sub> Sb <sub>0.46</sub> Bi <sub>7.54</sub> S <sub>19.04</sub>
" 137:	Cu <sub>0.87</sub> Ag <sub>0.61</sub> Pb <sub>5.81</sub> Sb <sub>0.66</sub> Bi <sub>7.34</sub> S <sub>18.83</sub>
" 15:	Cu <sub>1.17</sub> Pb <sub>4.78</sub> Sb <sub>2.57</sub> Bi <sub>5.43</sub> S <sub>17.23</sub>
" 16:	Cu <sub>2.53</sub> Pb <sub>5.01</sub> Sb <sub>2.96</sub> Bi <sub>5.04</sub> S <sub>18.71</sub>
" 18:	Cu <sub>1.24</sub> Pb <sub>5.24</sub> Sb <sub>6.37</sub> Bi <sub>1.63</sub> S <sub>16.53</sub>
" 116:	Cu <sub>0.77</sub> Pb <sub>4.61</sub> Sb <sub>4.27</sub> Bi <sub>3.79</sub> S <sub>16.82</sub>
" 27:	Cu <sub>0.92</sub> Pb <sub>4.78</sub> Sb <sub>5.56</sub> Bi <sub>2.44</sub> S <sub>16.19</sub>
" 28:	Cu <sub>1.18</sub> Pb <sub>9.94</sub> Sb <sub>5.57</sub> Bi <sub>2.43</sub> S <sub>17.88</sub>
" 117:	Cu <sub>0.66</sub> Fe <sub>1.00</sub> Pb <sub>4.99</sub> Sb <sub>6.45</sub> Bi <sub>1.55</sub> S <sub>16.95</sub>
" 122:	Ag <sub>1.24</sub> Pb <sub>5.02</sub> Sb <sub>0.52</sub> Bi <sub>7.48</sub> S <sub>16.29</sub>
" 125:	Cu <sub>1.32</sub> Fe <sub>0.94</sub> Pb <sub>4.87</sub> Sb <sub>2.46</sub> Bi <sub>5.54</sub> S <sub>17.79</sub>

#### 4.2.3.4. Conclusions: Geoquímica de les sulfossals del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

La variació química relativa d'unes fases a d'altres dintre d'aquest sistema revela conclusions importants:

- a) a la figura 4.2.6. es pot observar un augment de la relació Sb/Bi a mida que es passa de zones més internes de l'àrea estudiada (TE), cap a les més externes (EP) amb zones intermitges (S). Aquesta relació es manifesta dintre de les sèries isomorfes de la tintinaita i bismutinita.

Els termes finals correspondrien a les sulfossals del sistema  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ , dels filons distals, i que es consideren apart (apartat 4.2.4).

Aquesta zonació està d'acord amb l'increment progressiu del potencial químic de l'element més volàtil (Sb) respecte el menys volàtil (Bi), postulat per MACKINSTRY i KENNEDY (1957).

- b) Dintre de la zona més interna existeix una clara divisió de la relació Pb/Bi augmentat cap al seu interior (des de HO,F a TE). Aquesta mateixa relació s'observarà més clarament dintre del sistema  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$  limitat a les concentracions marginals i distals (apartat 4.2.4).
- c) Les sulfossals d'aquest sistema,  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ , es troben en filons on el mineral predominant és l'arsenopirita. No obstant, no s'ha detectat As pràcticament a cap anàlisi, llevat d'algun cas, atribuït a contaminacions (veure apartat 4.2.3.2.b). Existeix doncs, una clara discontinuïtat química en la deposició dels minerals d'As i els de Bi-Sb.
- d) El contingut en Cu és molt variable, però, deguda la seva presència quasi constant, s'ha considerat pertanyent a l'estructura de les sulfossals. Aquest element apareix constantment a moltes anàlisis de fases d'aquest sistema (CHANG i BEVER, 1973; GOODELL 1975). El Fe podria trobar-se en el mateix cas, però existeixen dubtes sobre la seva procedència a algunes anàlisis (veure apartat 4.2.3.2b), pel que, en conjunt, s'ha desestimat la seva consideració.
- e) El contingut en Ag és molt variable, i sempre inferior al 10% en pes. Per les mateixes raons que en el cas del Cu, s'ha considerat aquest element com pertanyent a l'estructura de les sulfossals, i ocupant les mateixes posicions estructurals que el Cu. De la figura 4.2.7 es pot deduir que el contingut en Ag minva des de les zones més

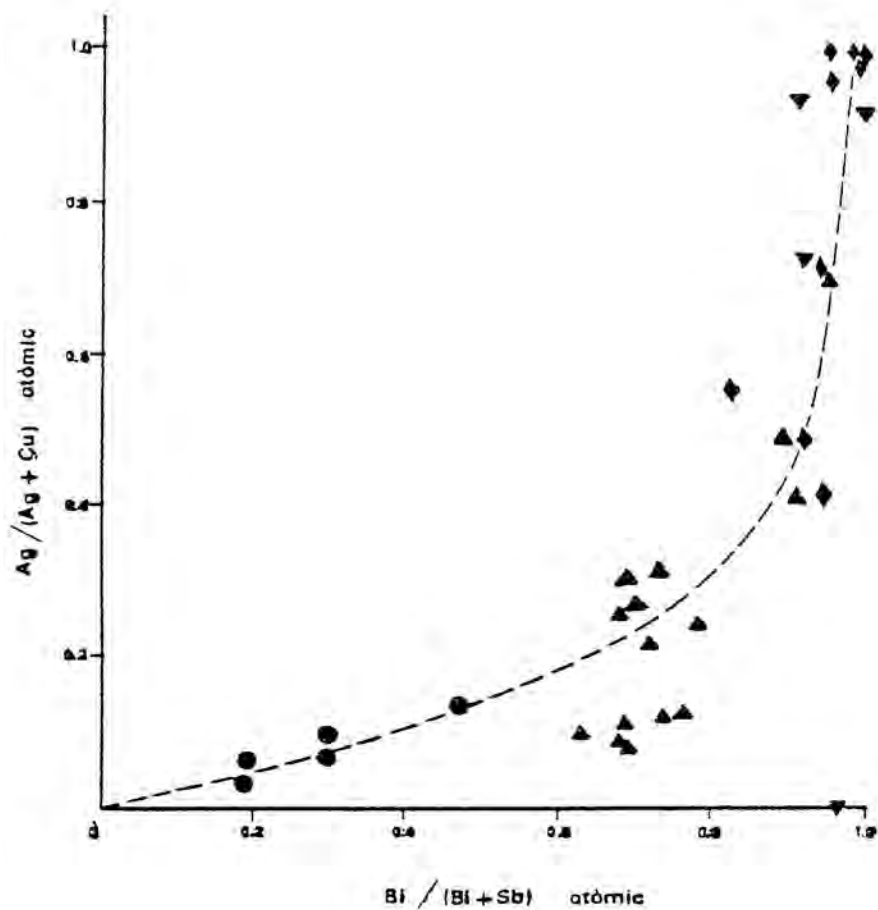


Figura 4.2.7.- Variació relativa del contingut en Ag respecte al Cu, amb la substitució Bi-Sb, a les fases minerals ternaries del sistema  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ . Procedència de les mostres: (♦) TE; (▼) HC; (▲) S; (●) EP.



internes de l'àrea estudiada (TE), fins les més externes (EP), amb zones intermitges (S). Les galenes de les concentracions marginals no contenen quantitats apreciables d'Ag de forma que, dintre del sistema que considerem, la presència d'Ag sembla estar lligada fortament al Bi, qualitativa i quantitativament (excepte el cas de l'anàlisi 131, atribuïda al mineral gladita).

A més les fases del sistema binari  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  no contenen Ag. La presència de Pb és doncs, necessària per a la presència d'Ag.

#### 4.2.4. El sistema PbS- $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Els minerals d'aquest sistema no s'han considerat dintre del tractat anteriorment  $\text{PbS}$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , deguda la seva paràlisi particular i forma de presentar-se, i l'absència total de Bi a les anàlisis de les seves fases. Els sulfurs extrems, galena ( $\text{PbS}$ ) i estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) es troben descrits als apartats 4.1.4, i 4.1.6, i es consideraran integrats dintre del grup, a efectes d'establir relacions entre les sulfosals de composicions "intermitges". Amb la mateixa intenció es consideraran els minerals meneghinita (amb Cu essencial) i jamesonita (amb Fe essencial), que pertanyen respectivament als sistemes  $\text{PbS}$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{PbS}$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{FeS}$ , tractats als apartats 4.2.3. i 4.2.4..

Els minerals d'aquest sistema es troben en quantitats petites de mida de gra fi. No obstant ha estat possible d'obtenir material suficient per dur a terme diagrames de difracció de raigs X d'alguns d'ells. La diferenciació òptica de les diferents fases resulta difícil. Són minerals de colors blanc-gruencs (amb tonalitats verdoses i grises comparats amb la ga

lena, i groguenques comparats amb l'estibina), i de birreflectància elevada (encara que menor que l'estibina). Els colors d'anisotropia són variats, predominant el gris clar i blanc, als termes més rics en PbS, i el marró, roig i gris fosc, als més rics en  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . No s'ha dut a terme cap estudi òptic detallat.

El mecanisme d'identificació seguit ha estat primerament d'adscriure els minerals a aquest sistema PbS- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  com a conjunt en base llurs característiques òptiques. Dintre d'aquest grup s'ha aconseguit diferenciar els diferents termes per mitjà de llur composició química (i comparació amb les composicions de la bibliografia) i difracció de raigs X.

#### 4.2.4.1. Resum bibliogràfic

Les espècies minerals d'aquest sistema es troben més ben definides que les del sistema PbS- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , degut que les relacions PbS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  són més estables i l'existència d'altres cations menors és limitada i coneguda. A més, han estat realitzades nombroses síntesis de les composicions d'aquest sistema, obtenint-ne resultats molt semblants. De tota manera alguns minerals encara són objecte de controvèrsies, d'altres han estat desacreditats i d'altres no estan determinats clarament. A la taula 4.2.4. s'esmenten les fases més importants, amb consideracions dobles en els casos de desacord entre els autors. S'han ordenat de major a menor relació PbS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

#### 4.2.4.2. Comentaris de les anàlisis

Les anàlisis químiques de minerals d'aquest sistema que han estat seleccionades es troben a les taules 4.2.5-6-7-9-11.

TAULA 4.2.4 Relació de les fases del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a partir de dades bibliogràfiques

número de referència	nom	fórmula química	relació PbS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	anotacions i altres cations essencials	referèn. bibliog.
(34)	Meneghinita	Cu <sub>2</sub> Pb <sub>27</sub> Sb <sub>14</sub> S <sub>29</sub>	27/7	Cu essencial	(C)
(35)	Meneghinita	CuPb <sub>13</sub> Sb <sub>7</sub> S <sub>24</sub>	26/7	Cu essencial	(D)(E)
(50)	Geocronita	Pb <sub>27</sub> (Sb,As) <sub>14</sub> S <sub>28</sub>	27/7	(veure sistema PbS-Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Cu <sub>2</sub> S) As essencial ( 58%)	(E)
(36)	Boulangerita	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>11</sub>	5/2		(E)
(37)	Semseyita	Pb <sub>9</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>21</sub>	9/4		(C)(E)
(38)	Madocita	Pb <sub>17</sub> (Sb,As) <sub>16</sub> S <sub>41</sub>	17/8	As essencial	(E)
(39)	Dadsonita	Pb <sub>11</sub> Sb <sub>12</sub> S <sub>29</sub>	11/6		(C)(E)
(40)	Heteromorfit	Pb <sub>7</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>19</sub>	7/4		(C)(E)
(41)	Launayita	Pb <sub>22</sub> (Sb,As) <sub>26</sub> S <sub>61</sub>	22/13	As essencial	(C)(E)
(42)	Jamesonita	Pb <sub>4</sub> FeSb <sub>6</sub> S <sub>14</sub>	4/3	Fe essencial	(C)(F)
(43)	Plagionita	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	5/4	(veure sistema PbS-Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -FeS)	(C)(E)
(44)	Tintinaita	Pb <sub>5</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	5/4	polimorf de (43) amb serie isomorfa Sb-Bi	(B)
(45)	Robinsonita	Pb <sub>6</sub> Sb <sub>10</sub> S <sub>21</sub>	6/5		(C)
(46)	Robinsonita	Pb <sub>7</sub> Sb <sub>12</sub> S <sub>25</sub>	7/6		(A)(E)
(47)	Zinkenita	PbSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	1/1		(C)

TAULA 4.2.4 Relació de les fases del sistema PbS - Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a partir de dades bibliogràfiques (CONTINUACIÓ)

número de referència	nom	fórmula química	relació PbS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	anotacions i altres dades essencials	referències bibliogr.
(48)	Zinkenita	Pb <sub>6</sub> Sb <sub>14</sub> S <sub>27</sub>	6/7		(E)
(49)	Fülöpita	Pb <sub>3</sub> Sb <sub>8</sub> S <sub>17</sub>	3/4		(C)(E)
(A)	BERRY et al. (1952)				
(B)	HARRIS et al. (1968)				
(C)	CHANG i BEVER (1973)				
(D)	HODA i CHANG (1975)				
(E)	GOODELL (1975)				
(F)	CHANG i KNOWLES (1977)				

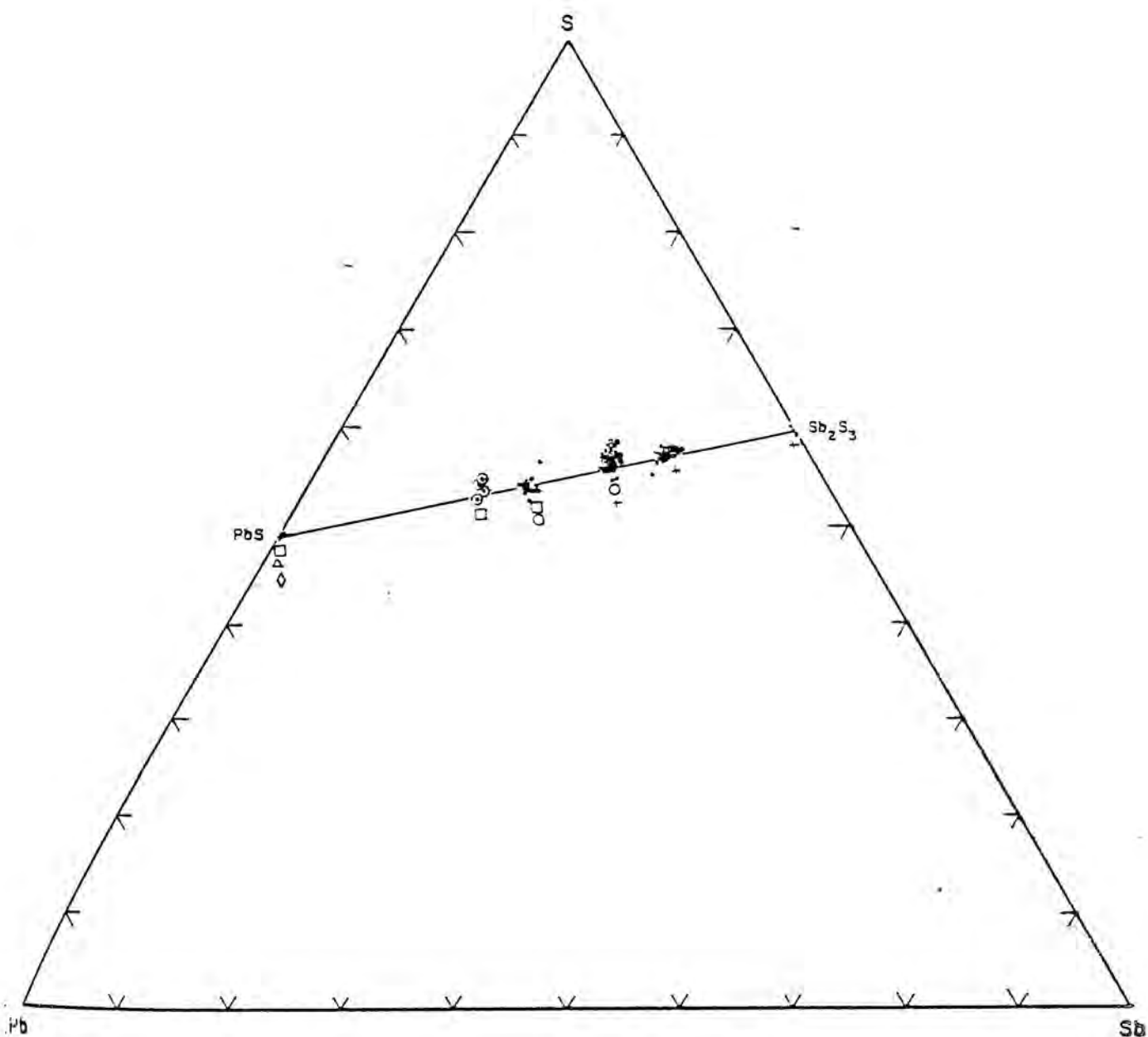


Figura 4.2.8.- Representació d'anàlisis químiques de fases binàries i ternàries dintre del sistema S-Pb-Sb atòmic. La línia contínua conté les proporcions teòriques del sistema. Llegenda: (⊙) fases amb Cu essencial; (◦) id. amb Fe; (•) fases sense Cu i Fe essencials. Procedència de les mostres analitzades: (□) SJ; (◇) RI; (Δ) Z; (○) PB2, PL, FP; (+) CP, V, RS, TU, CT.

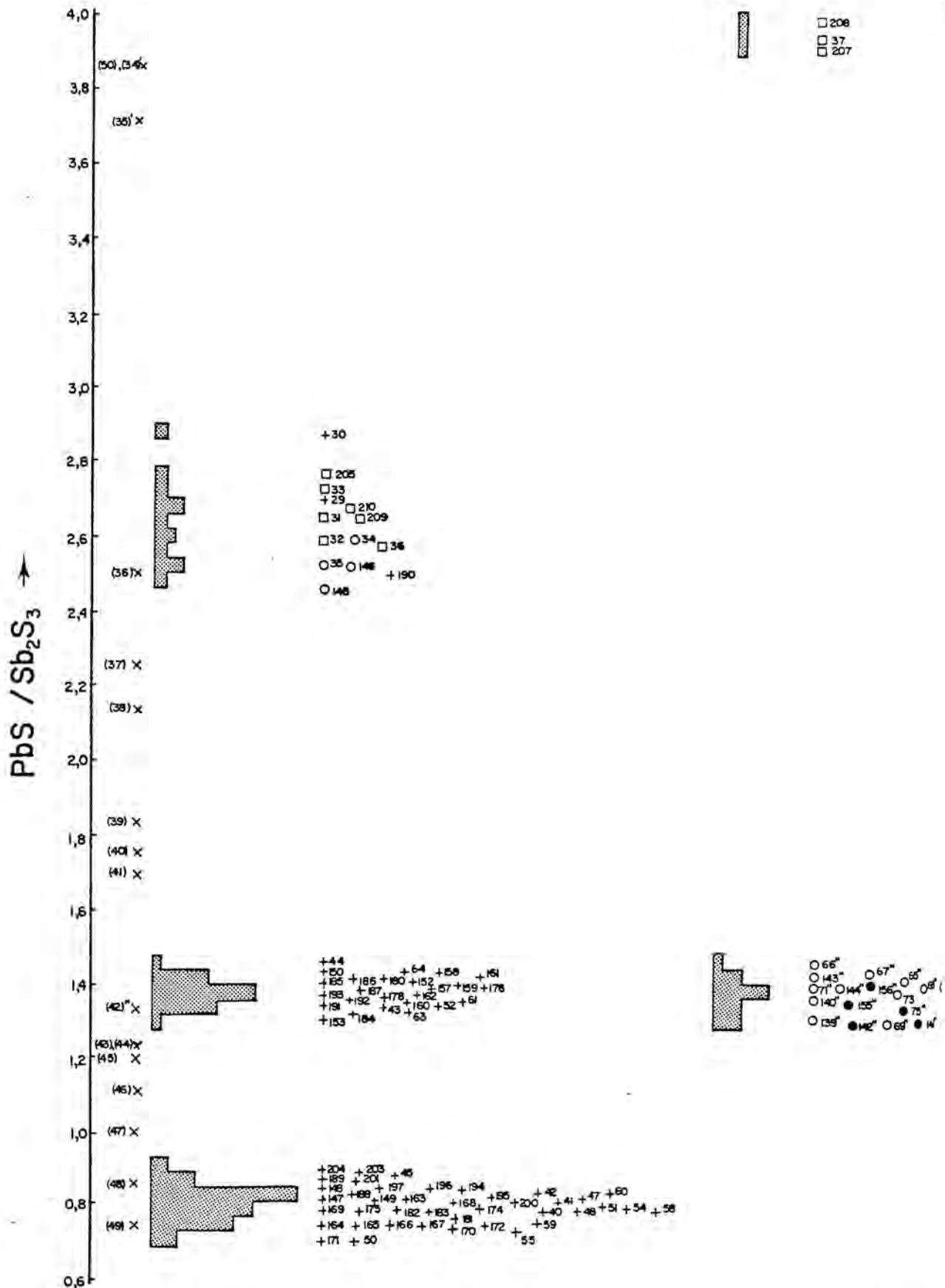


Figura 4.2.9.- Relacions  $PbS/Sb_2S_3$  de les fases minerals binàries analitzades, pertanyents al sistema  $PbS-Sb_2S_3$ , incloent meneghinita i jamesonita (amb Cu i Fe essencials respectivament). Llegendra: (n) fases teòriques possibles a partir de la bibliografia de la taula 4.2.4. Procedència de les mostres analitzades: (□) SJ; (○) PL, PB2; (●) EP; (+) CP3, CP, V.



Llurs relacions atòmiques es troben representades al sistema S-Pb-Sb de la figura 4.2.8.. Cal fer alguna precisió respecte les anàlisis:

- a) Es comproba que les sulfossals d'aquest sistema es poden considerar com a combinacions linials dels sulfurs extrems, PbS i  $Sb_2S_3$ .
- b) El contingut més alt en S d'algunes anàlisis amb Fe i Cu essencials és degut a la presència d'aquests cations; la qual cosa indica que formen part de l'estructura de les sulfossals corresponents (jamesonita i meneghinita).

#### 4.2.4.3. Boulangerita

Aquest mineral és el segon en abundància del sistema. La boulangerita presenta una variació en la relació  $PbS/Sb_2S_3$  des de 2.48 fins a 2.90, sense cap màxim definit de composicions, segons mostra l'histograma de la figura 4.2.9.. Aquestes composicions difereixen de la fórmula teòrica  $5PbS.2Sb_2S_3$  (GOODELL, 1975), amb un sensible enriquiment en PbS. Aquest enriquiment relatiu en PbS ha portat a altres autors a definir un altre mineral  $3PbS.Sb_2S_3$  de característiques molt semblants, amb el nom de falkmanita, i establir una sèrie isomorfa entre ambdós, amb termes com la yenerita (RANDOHR, 1968).

Com s'observa a la figura 4.2.9., les sulfossals d'aquest sistema (com les del sistema  $PbS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$ ), no tenen una composició química rígida, per la qual cosa es creu més convenient i necessari atribuir àmbits de variació en composició en lloc d'anar definint i redefinint espècies noves, a la llum de les noves anàlisis que vagin apareixent.

La identificació de boulangerita ha estat també duta a terme per difracció de raigs X, per comparança amb les fitxes ASTM.

#### 4.2.4.4. El problema de la robinsonita

A la figura 4.2.9, s'observa un màxim de composicions analitzades al voltant 1.37, com a valor de la relació  $PbS/Sb_2S_3$ , corresponent a una jamesonita sense Fe a la seva estructura. Prop d'aquesta relació es troben la plagionita (43), tintinaita (44) i robinsonita (45,46).

Segons s'observa a la taula 4.2.8. els diagrames de difracció obtinguts són similars als compostos sintetitzats per ROBINSON (1947, en BERRY, et al. 1952) i JAMBOR i LACHANCE (1968). Però aquestes síntesis tenen una composició diferent ( $PbS/Sb_2S_3 = 1.17$ ). Això no és estrany ja que les anàlisis de la robinsonita natural de Red Bird mine, Nevada, U.S.A., duta a terme amb microsonda electrònica (JAMBOR, 1967) donaren un enriquiment de 3 a 4% en pes de Pb respecte al teòric esmentat ( $7PbS.6Sb_2S_3$ ). Donades la major quantitat d'anàlisis realitzades i major fiabilitat del mètode (microsonda electrònica) creiem que s'ha de revisar la composició química atribuïda a la robinsonita,  $7PbS.6Sb_2S_3$ , i adaptar la composició obtinguda en aquest estudi,  $4PbS.3Sb_2S_3$ .

A partir dels pics obtinguts per a la mostra V-21 i llistats a la taula 4.2.8., i considerant que la robinsonita cristallitza en el sistema triclínic (ROBINSON, 1947; en BERRY et al., 1952), s'han calculat els paràmetres de la seva cel·la fonamental, pel mètode descrit a l'apèndix A.3.. Els resultats, comparats amb els obtinguts per a compostos sintètics, estan exposats a la taula 4.2.8. bis..

Actualment s'està treballant en un major afinament dels paràmetres i tractant de sintetitzar un compost d'aquesta composició a fi d'obtenir cristalls adequats per a una determinació estructural més precisa.

#### 4.2.4.5. Zinkenita

La zinkenita és la sulfossal del sistema més abundant a l'àrea estudiada.

A la figura 4.2.9 es pot observar que les anàlisis químiques presenten un màxim a la relació  $PbS/Sb_2S_3 = 0.83$ , similar a la relació esmentada per GOODELL (1975), de 6:7, i sensiblement enriquit en  $Sb_2S_3$  respecte la relació donada per CHANG i BEVER (1973) de 1:1. La fülöpita (49), amb una relació 3:4, està dintre les anàlisis fetes, però s'ha desestimada per no haver aparegut cap indicació als diagrames de difracció de raigs X efectuats, així com cap altra fase de la seva paragènesi més habitual, (veure apartat 4.2.4.7), d'altra banda, fases rares a la natura.

Els diagrames de difracció obtinguts encaixen amb el model ASTM.

#### 4.2.4.6. El sistema $PbS-Sb_2S_3$ : conclusions geoquímiques

- a) Les sulfossals d'aquest sistema formen un grup definit i diferenciat del sistema  $PbS-Sb_2S_3-Bi_2S_3$  ja tractat, per:
  - la morfologia i posició geològica de llurs concentracions naturals, en bossades de reemplaçament de calcàries dolomítiques, prop dels filons, i en petits filons de zones més externes i marginals, i per
  - l'absència total de Bi a la majoria de llurs anàlisis.
- b) Es poden establir doncs, tres pulsacions geoquímiques clares:
  - La primera rica en As, amb la formació d'arsenopirita
  - una segona amb la formació de sulfossals de Bi i Sb, amb

la minva del primer element cap a zones més externes del camp filonià, amb desaparició del As.

- una tercera amb la formació posterior, en zones de reemplaçament i marginal, de les fases del sistema  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ , amb la desaparició del Bi i per suposat de l'As.
- c) A la figura 4.2.8. es pot observar a més, una minva progressiva de la relació  $\text{PbS/Sb}_2\text{S}_3$ , a mida que anem cap a zones més externes, dintre les concentracions de reemplaçament i marginals. L'última fase de formació correspondria a l'estibina. Aquesta diferenciació progressiva es pot constatar a les textures de les paragènesis formades, com es veurà a l'apartat 6.1., i està d'acord amb el que s'espera teòricament de l'increment progressiu del potencial químic dels components més volàtils ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en aquest cas), proposat per MACKINSTRY i HEMPEL (1957).
- d) Les sulfossals descrites d'aquest sistema, contenen quantitats pràcticament menyspreables de Cu, Fe i Ag. A diferència del que succeeix al sistema  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ . Quan aquests cations es troben presents no formen part de les estructures de les sulfossals, sinó que van a raure a d'altres sulfossals coexistents que pertanyen a d'altres sistemes i els contenen com a elements essencials (meneghinita, jamesonita, bournonita, berthierita i tetraedrita).

#### 4.2.4.7. Comentaris a l'estabilitat de les sulfossals del sistema $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ .

- a) La seqüència paragenètica establerta per a les sulfossals de la Vall de Ribes (veure apartat 6.2.), es correspon amb

els estudis realitzats a altres dipòsits de sulfossals, esmentats per GARVIN (1973). Aquests dipòsits són considerats tradicionalment com epitermals típics. Com exemple, la temperatura de formació d'un dipòsit de zinkenita a Oruro, Bolívia, és de 150°C (GARVIN, 1973). S'ha trobat estibina a les fonts termals de Steamboat Spring, Nevada, USA (WHITE, 1955), amb temperatures properes als 100°C. Disortadament no s'han trobat inclusions fluides al quarz de la ganga dels dipòsits estudiats de sulfossals, ni cap altre geotermòmetre fiable. De tota manera els filons de zones més properes tenen una temperatura mínima de formació al voltant de 200°C (a partir d'inclusions fluides, sense correcció de pressió), pel que els dipòsits marginals i distals de sulfossals del sistema  $PbS-Sb_2S_3$  i d'estibina, són presumiblement de temperatura inferior a aquests 200°C.

b) Les síntesis minerals realitzades en aquest sistema han estat diverses (SALANCI i MOH, 1970; CRAIG et al., 1973; GARVIN, 1973). Els tipus de síntesis i llurs resultats es poden dividir en dos grups:

- síntesis eixutes: s'han obtingut galena, boulangerita, robinsonita i zinkenita, anomenades fibroses.
- síntesis hidrotermals: s'han obtingut les altres sulfossals del sistema, anomenades com a grup de la plagionita o tabulars, amb H com a possible constituent.

Ací hi ha una possible contradicció doncs, els dipòsits de la Vall de Ribes, com d'altres amb paragènesis semblants són pretesament hidrotermals, trobant-se en canvi les fases de síntesi eixuta. GARVIN (1973) suggereix com a solució, que les sulfossals, dipositades inicialment com semseyita, plagionita o fülöppita, es transformen irreversiblement en boulangerita i zinkenita, degut a fenòmens termals postdeposicionals. Aquestes transforma-



cions no han estat comprovades texturalment a les mostres analitzades. A més, la presència de marcassita, amb enllaços Fe-S-OH, als mateixos dipòsits, fa difícil d'imaginar el procés suggerit per aquest autor. La contradicció resta doncs, oberta.

- c) A totes les síntesis de sulfoantimoniurs de plom, la robinsonita és inestable a baixa temperatura, descomposant-se en zinkenita i boulangierita per a sota de 318°C (CRAIG et al, 1973). No és possible que les paragènesis amb robinsonita de la Vall de Ribes s'hagin format per sobre d'aquesta temperatura, com hem dit abans. A més restaria el problema de la seva persistència metaestable, no podent ésser atribuïda a la presència d'elements menors car són quasi inexistent. Probablement aquest problema va lligat a la utilització a les síntesis de les composicions  $6\text{PbS} \cdot 5\text{Sb}_2\text{S}_3$ , i  $7\text{PbS} \cdot 6\text{Sb}_2\text{S}_3$ , en lloc de  $4\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ , que és la trobada en estat natural en aquest estudi.

L'altra presència natural, a Red Bird Mine, Nevada, USA, també està enriquida en PbS respecte la composició experimental (JAMBOR, 1967).

Actualment s'està treballant sobre la síntesi de la composició natural probada en aquest estudi,  $4\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ , no solament per a determinar amb més precisió l'estructura, sinó també l'estabilitat d'aquest compost a baixa temperatura.

- d) A les paragènesis de fases d'aquest sistema (apartat 6.1) es constata l'absència de termes cristal·litzats conjuntament, quan existeix un terme intermig estable. Per exemple, no es troben galena o boulangierita coexistent paragenèticament (en sentit estricte) amb l'estibina, perquè es formaria zinkenita en aquestes condicions. Aquesta observació és una confirmació de l'enunciat termodinàmic que qualsevol sulfossal estable té una energia lliure menor que la suma de les energies lliures dels seus termes extrems (CRAIG i BARTON, 1973). De tota manera aquesta afirmació no pot aplicar-se estrictament ja que la diferència d'energia lliure entre les diferents sulfossals



és molt petita i "una sulfossal no és molt més estable que qualsevol altra configuració alternativa de la mateixa composició global" (BARTON, 1970). Aquesta fóra l'explicació de la cristallització de boulangèrita-zinkenita, que es revela més estable que la robinsonita intermitja. (FOTO 38).

#### 4.2.5. El sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>S

Segons s'observa a la figura 4.2.10., s'han trobat dues fases pertanyents a aquest sistema ternari:

meneghinita (34) (ja esmentada dintre del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)  
bournonita (51).

##### 4.2.5.1. Meneghinita

Aquesta sulfossal s'ha trobat únicament a una localitat (SJ) i amb mida de gra molt petita, però el que no s'ha pogut obtenir, és informació a partir de diagrames de difracció de raigs X. La identificació d'aquest mineral està basada únicament en les anàlisis químiques. Com en el cas dels minerals del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, les propietats òptiques són molt semblants a les de les fases del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

La relació PbS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (figura 4.2.9) és lleugerament superior a la donada per la bibliografia (HODA i CHANG, 1975).

Respecte al contingut en Cu, malgrat l'obtenció en alguns casos de meneghinites sintètiques sense Cu (WANG, 1973; JAMBOR, 1975), sembla que síntesis més precises impliquen necessàriament la presència de Cu, pel damunt del 2.94% molar de Cu<sub>2</sub>S a l'estructura, per l'existència de meneghinita (HODA i CHANG, 1975). Les anàlisis realitzades (taula 4.2.9.) contenen el Cu suficient per a satisfer aquesta condició:

Meneghinita (34):	Cu <sub>1</sub> Pb <sub>13</sub> S <sub>7</sub> S <sub>24</sub>	(2.94% Cu <sub>2</sub> S)
anàlisis	37 :	Cu <sub>1.40</sub> Pb <sub>13.69</sub> S <sub>7</sub> S <sub>24.89</sub>
"	207 :	Cu <sub>1.16</sub> Pb <sub>13.51</sub> S <sub>7</sub> S <sub>24.64</sub>
"	208 :	Cu <sub>1.09</sub> Pb <sub>13.90</sub> S <sub>7</sub> S <sub>24.92</sub>

El contingut essencial en Cu justifica doncs, la consideració de les anàlisis anteriors dintre del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>S, encara que, per ésser relativament baix, aquest mineral s'ha integrat també dintre del sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, a efectes de comp<sup>a</sup>.

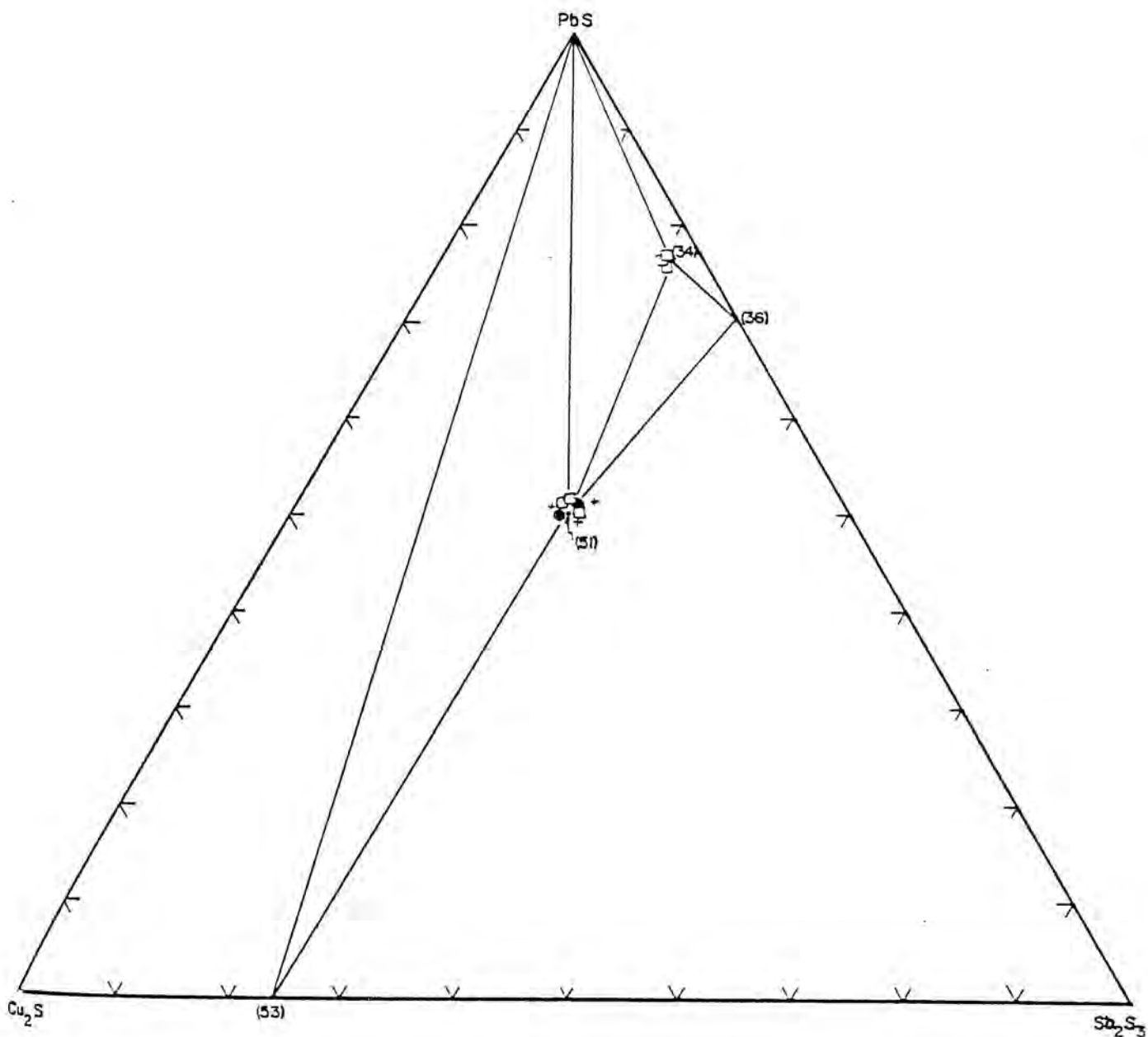


Figura 4.2.10.- Representació d'anàlisis químiques de fases ternàries del sistema  $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ . Les línies contínues minces indiquen evidències de coexistència de fases. Els números corresponen a composicions teòriques: (34) meneghinita; (36) boulangerita; (51) bournonita; (53) tetraedrita. Procedència de les mostres analitzades: (□) SJ; (●) EP (estadi tardà de mineralització); (+) CP3.

racions paragenètiques i geoquímiques.

#### 4.2.5.2. Bournonita

Es de color blanc, amb tonalitats gris-verdoses comparat amb la meneghinita i boulangerita coexistents. La característica més sobresortint per a la seva identificació és el desenvolupament de macles polisintètiques. (P. T. 35).

La identificació s'ha dut a terme també per mitjà de diagrames de difracció de raigs X, per comparança amb el model de les fitxes ASTM.

Les anàlisis químiques de la taula 4.2.10, mostren una composició química propera a la teòrica proposada (GOODELL, 1975):

Bournonita teòrica (51):  $\text{CuPbSbS}_3$

anàlisi: 76:	$\text{Cu}_{0.84}\text{Pb}_{0.98}\text{Sb}_1\text{S}_{2.90}$
" 77:	$\text{Cu}_{0.96}\text{Pb}_{0.97}\text{Sb}_1\text{S}_{2.95}$
" 78:	$\text{Cu}_{1.06}\text{Pb}_{1.05}\text{Sb}_1\text{S}_{3.08}$
" 80:	$\text{Cu}_{1.05}\text{Pb}_{1.06}\text{Sb}_1\text{S}_{3.09}$
" 81:	$\text{Cu}_{1.03}\text{Pb}_{1.07}\text{Sb}_1\text{S}_{3.09}$
" 82:	$\text{Cu}_{1.01}\text{Pb}_{1.02}\text{Sb}_1\text{S}_{3.03}$
" 83:	$\text{Cu}_{0.96}\text{Pb}_{0.99}\text{Sb}_1\text{S}_{2.96}$
" 114:	$\text{Cu}_{1.06}\text{Pb}_{1.02}\text{Sb}_1\text{S}_{3.05}$

#### 4.2.5.3. Algunes conclusions geoquímiques i paragenètiques.

a) Ambdues fases d'aquest sistema es troben lligades paragenèticament a les sulfosals del sistema  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$  (veure apartat 6.1). Geoquímicament es confirma l'adscripció d'aquestes fases a la tercera pulsació o episodi geoquímic,

lliure d'As i de Bi, malgrat algunes petites concentra-  
cions d'aquest darrer element.

- b) Els dos minerals requereixen la presència de Cu com a e-  
lement "sine qua non" per a llur formació. Aquesta pre-  
sència es confirma paragenèticament car es troben lli-  
gats a calcopirita i tetraedrita. La presència d'altres  
cations com Zn, Fe i Ag es pot considerar menyspreable.
- c) La meneghinita és un mineral molt poc abundant. A més  
és molt corrent la cocrystal.lització de bournonita i  
boulangerita, compostos "extrems" de la meneghinita.  
D'ambdues evidències es podria intuïr la baixa estabi-  
lilitat d'aquesta fase, segons els principis termodinà-  
mics per a sulfossals ja esmentats.

#### 4.2.6. El sistema PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-FeS

S'han agrupat dintre d'aquest sistema dues sulfossals que  
contenen FeS, però sense cap relació paragenètica.

jamesonita (42), ja esmentada dintre del sistema  
PbS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
berthierita (52)

##### 4.2.6.1. Jamesonita

És una sulfossal abundant, associada paragenèticament a la  
boulangerita, amb la qual comparteix propietats òptiques  
molt similars.

La seva presència ha estat determinada per mitjà de difrac-  
ció de raigs X, per comparança amb les fitxes ASTM.

Les anàlisis químiques (taula 4.2.11), corresponen amb a-  
proximació a la fórmula proposada en la literatura (CHANG i  
KNOWLES, 1977). El Fe és un element essencial:

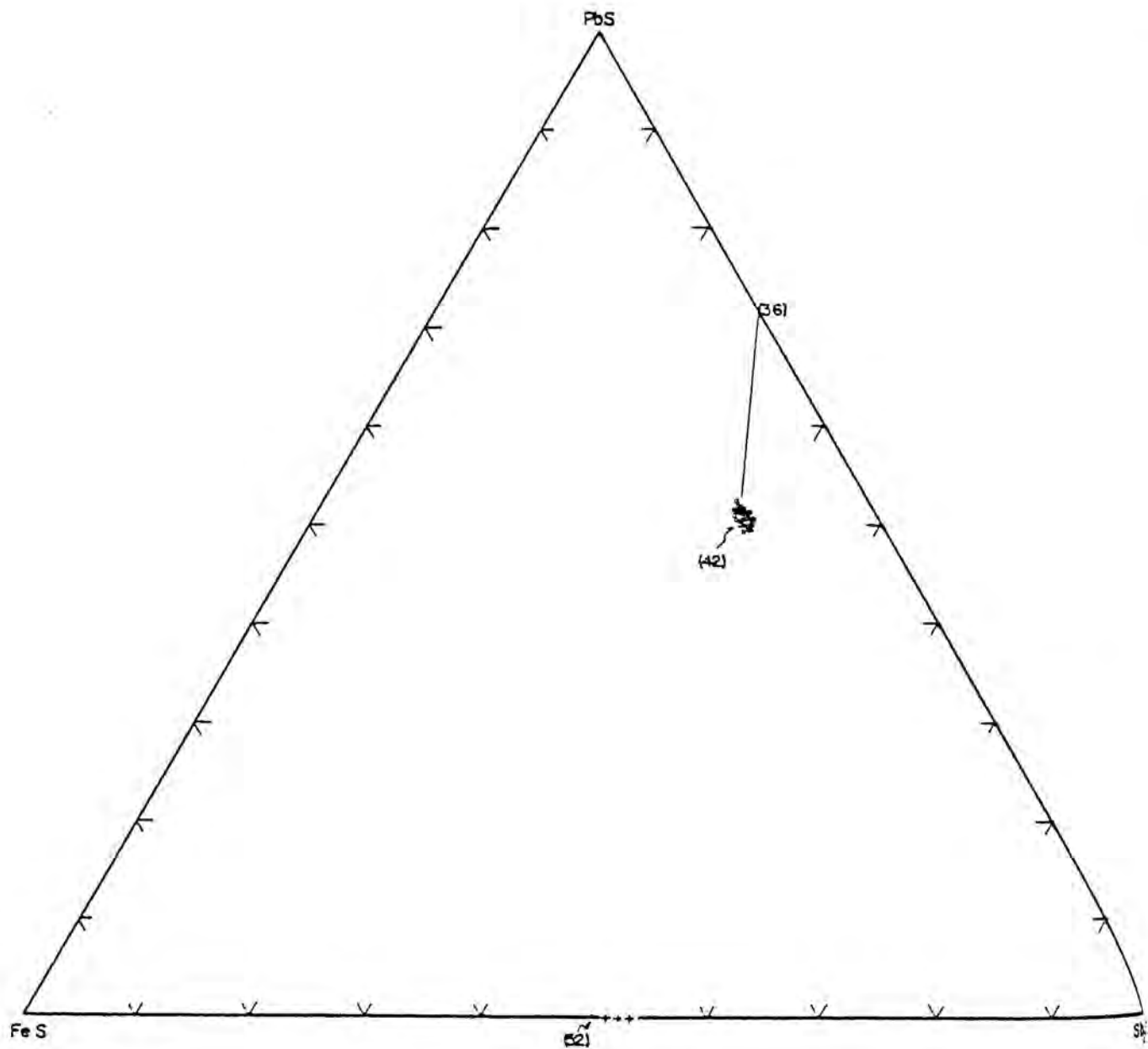


Figura 4.2.11.- Representació d'anàlisis químiques de fase ternàries del sistema  $\text{PbS-FeS-Sb}_2\text{S}_3$ . Les línies contínues indiquen evidències de coexistència de fases. Els números corresponen a les composicions teòriques: (36) boulangerita; (42) jamesonita; (52) berthierita. Procedència de les mostres analitzades: (•) EP (estadi tardà de mineralització); (○) PB2, PL.



a) les determinacions estructurals li assignen posicions diferenciades a l'estructura (NIIZEKI i BUERGER, 1975); b) els estudis de relacions d'equilibri al sistema  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$  mostren que no hi ha jamesonita sense Fe (CRAIG et al., 1973; GARVIN, 1973).

Les proporcions atòmiques relatives són les següents:

jamesonita (42):	$\text{Fe}_1\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$
anàlisi 65:	$\text{Fe}_{0.94}\text{Pb}_{4.22}\text{Sb}_6\text{S}_{14.16}$
" 66:	$\text{Fe}_{0.95}\text{Pb}_{4.37}\text{Sb}_6\text{S}_{14.31}$
" 67:	$\text{Fe}_{0.97}\text{Pb}_{4.28}\text{Sb}_6\text{S}_{14.24}$
" 68:	$\text{Fe}_{0.99}\text{Pb}_{4.14}\text{Sb}_6\text{S}_{14.13}$
" 69:	$\text{Fe}_{0.97}\text{Pb}_{3.89}\text{Sb}_6\text{S}_{13.87}$
" 70:	$\text{Fe}_{0.96}\text{Pb}_{4.15}\text{Sb}_6\text{S}_{14.12}$
" 71:	$\text{Fe}_{0.99}\text{Pb}_{4.16}\text{Sb}_6\text{S}_{14.15}$
" 73:	$\text{Fe}_{0.94}\text{Pb}_{4.10}\text{Sb}_6\text{S}_{14.04}$
" 75:	$\text{Fe}_{0.97}\text{Pb}_{3.96}\text{Sb}_6\text{S}_{13.93}$
" 139:	$\text{Fe}_{0.88}\text{Pb}_{3.89}\text{Sb}_6\text{S}_{13.76}$
" 140:	$\text{Fe}_{0.98}\text{Pb}_{4.05}\text{Sb}_6\text{S}_{14.03}$
" 141:	$\text{Fe}_{0.93}\text{Pb}_{3.86}\text{Sb}_6\text{S}_{13.79}$
" 142:	$\text{Fe}_{0.95}\text{Pb}_{3.87}\text{Sb}_6\text{S}_{13.83}$
" 143:	$\text{Fe}_{0.95}\text{Pb}_{4.22}\text{Sb}_6\text{S}_{14.17}$
" 144:	$\text{Fe}_{0.89}\text{Pb}_{4.14}\text{Sb}_6\text{S}_{14.03}$
" 155:	$\text{Fe}_{0.95}\text{Pb}_{4.03}\text{Sb}_6\text{S}_{13.98}$
" 156:	$\text{Fe}_{0.95}\text{Pb}_{4.19}\text{Sb}_6\text{S}_{14.14}$

Les proporcions anteriors mostren en general un excés relatiu de Pb respecte el Sb. Aquesta relació pot ésser deguda a la química de la cristal·lització, ja que es troba coexistent amb boulangerita, sulfossal rica en PbS. La

manca relativa en Fe pot indicar una minva relativa del potencial químic d'aquest element, ja que no es troba cap mineral de Fe coexistent amb la jamesonita.

La paragènesi i la manca de As i Bi a les anàlisis fan atribuir la jamesonita a la tercera pulsació geoquímica, juntament amb les sulfosals dels sistemes  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  i  $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3$ , dintre del qual ja havia estat considerada a efectes comparatius.

#### 4.2.6.2. Berthierita

És molt poc abundant a les paragènesis estudiades. Es troba associada a l'estibina, de la qual es diferencia pel seu color rosat.

La seva identificació està basada únicament en les anàlisis químiques (taula 4.2.12):

Berthierita (52):  $\text{Fe}_1\text{Sb}_2\text{S}_4$  (UYTENBOGAARDT i BURKE, 1971)

anàlisis 84:  $\text{Fe}_{0.93}\text{Sb}_2\text{S}_{3.93}$

" 85:  $\text{Fe}_{0.94}\text{Sb}_2\text{S}_{3.94}$

" 86:  $\text{Fe}_{0.87}\text{Sb}_2\text{S}_{3.87}$

La manca relativa de Fe que s'observa a les proporcions atòmiques no és estranya, donada la paragènesi, on l'estibina és molt més abundant i d'altres minerals de Fe són absents. La localització i poca abundància d'aquest mineral pot suggerir un increment molt localitzat de Fe, sense importància a la paragènesi global, dominada pel  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

#### 4.2.7. El sistema $Cu_2S-Sb_2S_3-As_2S_3$

Aquest sistema es compon dels minerals de la sèrie tetraedrita-tenantita, molt extesos a la zona estudiada, amb paragènesis intermitges (Bi) i tardanes (Sb).

Han estat identificats òpticament (color gris-verdós característic i isotropia). No s'ha dut a terme cap estudi òptic detallat. Tampoc no presenten cap tipus de particularitat sobresortint en aquest camp. La identificació ha estat completada amb anàlisis químiques de les fases, els resultats de les quals es consideren a continuació.

a) En base a consideracions estructurals i dades químiques, PAULING i NEUMAN (1933) i TAKEUCHI (1970) proposaven la mateixa fórmula  $(Cu,Ag)_{2.50}(Fe,Zn)_{0.50}(As,Sb)S_{3.25}$ , pels minerals de la sèrie que considerem. A les anàlisis obtingudes (taula 4.2.13) es confirmen les substitucions (Cu,Ag), (Zn,Fe) i (As,Sb), però les proporcions relatives d'aquestes parelles d'elements diadòcics és molt variable i difereix, en alguns casos, de la fórmula proposada:

Tetraedrita-Tenantita:  $(Cu,Ag)_{2.50}(Fe,Zn)_{0.50}(As,Sb)S_{3.25}$

Anàlisi 87:	$(Cu_{0.97}, Ag_{0.03})_{2.51}(Fe_{0.86}, Zn_{0.14})_{0.51}(As_{0.01}, Sb_{0.99})S_{3.31}$		
" 89:	$(Cu_{0.94}, Ag_{0.06})_{2.12}(Fe_{0.81}, Zn_{0.19})_{0.50}(As_{0.22}, Sb_{0.78})S_{2.93}$		
" 90:	$(Cu_{0.89}, Ag_{0.11})_{1.90}(Fe_{0.97}, Zn_{0.03})_{0.43}(As_{0.28}, Sb_{0.72})S_{2.62}$		
" 91:	$(Cu_{0.97}, Ag_{0.03})_{2.30}(Fe_{0.56}, Zn_{0.44})_{0.53}(As_{0.12}, Sb_{0.88})S_{3.08}$		
" 92:	$(Cu_{0.98}, Ag_{0.02})_{1.82}(Fe_{0.69}, Zn_{0.31})_{0.59}(As_{0.24}, Sb_{0.76})S_{2.60}$		
" 93:	$(Cu_{0.93}, Ag_{0.07})_{2.47}(Fe_{0.43}, Zn_{0.57})_{0.48}(As_{0.02}, Sb_{0.98})S_{3.05}$		
" 95:	$(Cu_{0.98}, Ag_{0.02})_{2.47}(Fe_{0.66}, Zn_{0.34})_{0.43}$	Sb 1.00	S <sub>3.20</sub>
" 97:	$(Cu_{0.85}, Ag_{0.15})_{2.50}(Fe_{0.38}, Zn_{0.62})_{0.49}$	Sb 1.00	S <sub>3.09</sub>
" 98:	$(Cu_{0.83}, Ag_{0.17})_{2.36}(Fe_{0.37}, Zn_{0.63})_{0.44}$	Sb 1.00	S <sub>2.96</sub>

Anàlisi 99:	(Cu <sub>0.97</sub> ,Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>2.45</sub>	(Fe <sub>0.19</sub> ,Zn <sub>0.81</sub> ) <sub>0.52</sub>	Sb <sub>1.00</sub>	S <sub>3.11</sub>
" 100:	(Cu <sub>0.97</sub> ,Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>2.49</sub>	(Fe <sub>0.22</sub> ,Zn <sub>0.78</sub> ) <sub>0.50</sub>	Sb <sub>1.00</sub>	S <sub>3.01</sub>
" 101:	(Cu <sub>0.97</sub> ,Ag <sub>0.03</sub> ) <sub>2.42</sub>	(Fe <sub>0.19</sub> ,Zn <sub>0.81</sub> ) <sub>0.45</sub>	(As <sub>0.02</sub> ,Sb <sub>0.98</sub> ) <sub>S<sub>2.91</sub></sub>	
" 103:	(Cu <sub>0.98</sub> ,Ag <sub>0.02</sub> ) <sub>2.28</sub>	(Fe <sub>0.25</sub> ,Zn <sub>0.75</sub> ) <sub>0.45</sub>	(As <sub>0.16</sub> ,Sb <sub>0.84</sub> ) <sub>S<sub>2.81</sub></sub>	
" 104:	Cu <sub>2.51</sub>	(Fe <sub>0.39</sub> ,Zn <sub>0.61</sub> ) <sub>0.50</sub>	(As <sub>0.74</sub> ,Sb <sub>0.26</sub> ) <sub>S<sub>3.26</sub></sub>	
" 105:	Cu <sub>2.47</sub>	(Fe <sub>0.50</sub> ,Zn <sub>0.50</sub> ) <sub>0.56</sub>	(As <sub>0.78</sub> ,Sb <sub>0.22</sub> ) <sub>S<sub>3.31</sub></sub>	
" 106:	Cu <sub>2.40</sub>	(Fe <sub>0.48</sub> ,Zn <sub>0.52</sub> ) <sub>0.46</sub>	(As <sub>0.87</sub> ,Sb <sub>0.13</sub> ) <sub>S<sub>3.01</sub></sub>	
" 108:	(Cu <sub>0.88</sub> ,Ag <sub>0.12</sub> ) <sub>2.44</sub>	(Fe <sub>0.70</sub> ,Zn <sub>0.30</sub> ) <sub>0.50</sub>	(As <sub>0.04</sub> ,Sb <sub>0.96</sub> ) <sub>S<sub>3.21</sub></sub>	
" 109:	(Cu <sub>0.95</sub> ,Ag <sub>0.05</sub> ) <sub>2.53</sub>	(Fe <sub>0.70</sub> ,Zn <sub>0.30</sub> ) <sub>0.57</sub>	(As <sub>0.04</sub> ,Sb <sub>0.96</sub> ) <sub>S<sub>3.21</sub></sub>	
" 111:	(Cu <sub>0.98</sub> ,Ag <sub>0.02</sub> ) <sub>2.37</sub>	(Fe <sub>0.70</sub> ,Zn <sub>0.30</sub> ) <sub>0.50</sub>	(As <sub>0.05</sub> ,Sb <sub>0.95</sub> ) <sub>S<sub>2.91</sub></sub>	
" 112:	(Cu <sub>0.80</sub> ,Ag <sub>0.20</sub> ) <sub>2.47</sub>	(Fe <sub>0.53</sub> ,Zn <sub>0.47</sub> ) <sub>0.49</sub>	(As <sub>0.02</sub> ,Sb <sub>0.98</sub> ) <sub>S<sub>3.11</sub></sub>	
" 113:	(Cu <sub>0.81</sub> ,Ag <sub>0.19</sub> ) <sub>2.43</sub>	(Fe <sub>0.50</sub> ,Zn <sub>0.50</sub> ) <sub>0.50</sub>	(As <sub>0.02</sub> ,Sb <sub>0.98</sub> ) <sub>S<sub>3.01</sub></sub>	

b) Davant llur variació química relativa en tres direccions s'ha estimat més representar-la en dos diagrames de variacions relatives (figures 4.2.12-13). S'observa una gran dispersió de les substitucions relatives dels elements diàdòcics. Per exemple, la substitució de Zn-Fe o de Cu-Ag no tenen cap relació amb la substitució As-Sb. Aquesta característica difereix de les bones agrupacions donades per anàlisis d'altres localitats (a partir de SPRINGER, 1969).

Tampoc no s'observa cap variació química lligada a la situació de la localitat de procedència, ni a les paragènesis corresponents. Així, per exemple, s'arriben a trobar tetraedrits ( $Sb/As > 1$ ) i tenantites ( $Sb/As < 1$ ) a la mateixa localitat GU i amb la mateixa paragènesi (esfalerita-galena-calcopirita).

c) Els minerals d'aquesta sèrie es troben a diferents paragènesis, excepte a la primera fase de mineralització, rica en As (arsenopirita-pirita-pirrotina); es troben as-

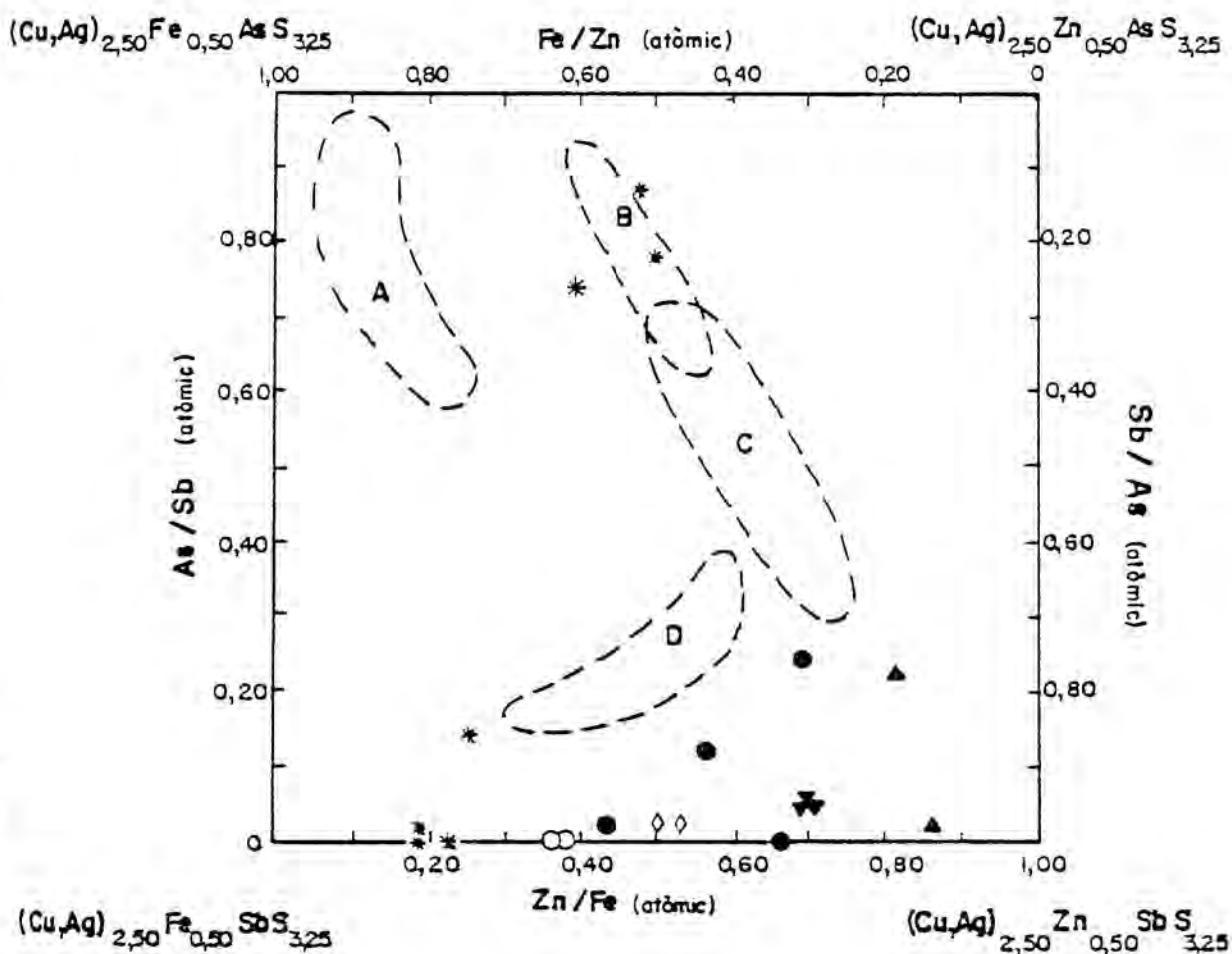
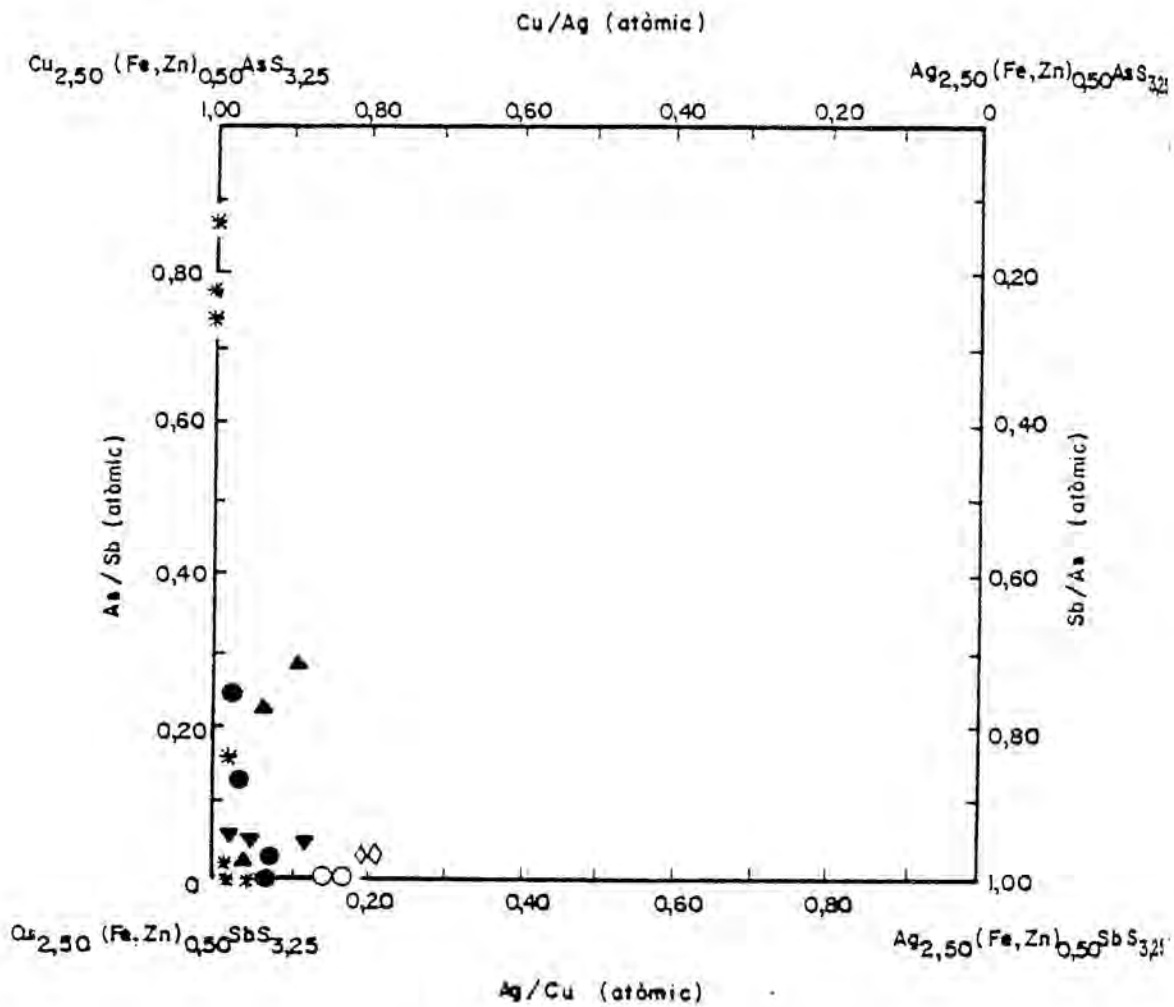


Figura 4.2.12.- Variació mútua de les relacions Zn/Fe i As/Sb als termes de la serie tetraedrita-tenantita analitzats. Les línies discontinües circumscriuen anàlisis de tetraedrites-tenantites d'altres localitats (SPRINGER, 1969): (A) Gorbheimer Tal, Alemanya W.; (B) Monte Pomero, Huelva, Espanya; (C) Stegerland, Alemanya W.; (D) Kamadorf, Alemanya W. Procedència de les mostres analitzades: (◇) PI; (▲) S; (▼) F; (●) EP; (○) PL; (\*) GU.



4.2.13.- Variació mútua de les relacions Ag/Cu i As/Sb als termes de la serie tetraedrita-tenantita analitzats. Procedència de les mostres: (◊) RI; (▲) S; (▼) F; (●) EP; (○) PL; (\*) GU.



sociats a la calcopirita i sulfossals de Pb-Bi-Sb, als filons de la zona més profunda, amb la calcopirita, galena i esfalerita de les concentracions marginals d'aquests filons; i també coexistent amb sulfossals de Pb-Sb als filons distals. El control químic de llur formació podria ésser diferent segons els casos: el Sb quan està en presència de calcopirita i esfalerita, o el Cu (i Zn en menor proporció) quan es troba en presència de sulfossals de Pb-Sb. Aquest captament ve donat per l'admissió dels diferents cations a la mateixa estructura.

Sembla ésser que també acumulen els restes de As i Ag de les solucions. Aquest últim element compartint-lo amb les sulfossals de Pb-Bi-Sb en alguns casos.

### 4.3. METALLS NATIUS

#### 4.3.1 Or natiu

D'unes 200 seccions pulides observades s'ha identificat or natiu a 19 d'elles.

Es presenta en petits grans irregulars, de mida inferior a  $5\mu$  en la majoria dels casos, la qual cosa fa molt difícil la seva anàlisi mitjançant microsonda electrònica. No gens menys s'han obtingut algunes anàlisis precises (taula 4.3.1).

La identificació òptica és molt senzilla donat el seu color groc intens, el seu índex de reflectivitat elevat (85.1%, augmentant amb el contingut en Ag, RAMDOHR, 1969), i l'índex elevat d'absorció que provoca colors verdosos amb nicols encreuats en lloc d'extinció total (cristal·litza al sistema cúbic).

S'ha trobat or natiu únicament als filons profunds i intermitjos (LF, LM, TE, F, S, HO, EP). Es presenta directament

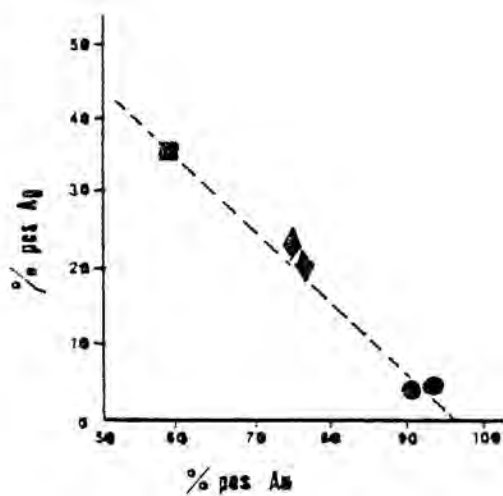


Figura 4.3.1.- Variació amb la localització dels filons, de la relació Ag/Au de les anàlisis d'or natiu. Procedència de les mostres: (■) LF; (◆) TE; (●) EP.

associat als minerals de la segona fase de mineralització, que reemplacen a l'arsenopirita i pirita: sulfossals del sistema  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ , calcopirita i tetraedrita. En alguns casos l'or natiu reemplaça directament a l'arsenopirita. No s'ha trobat or natiu als filons distals ni a les concentracions marginals de reemplaçament de calcàries.

Les composicions químiques mereixen alguns comentaris:

- a) El Hg es troba present a totes les anàlisis (entre 2.2 i 3.5% en pes), éssent l'únic mineral analitzat de la zona que conté aquest element.
- b) La presència de Fe i Cu pot provenir dels minerals amb els que es troba associat.
- c) La presència constant de Bi confirma la associació petrogràfica de l'or natiu a les sulfossals dels sistemes  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ . Aquestes observacions i l'absència d'or natiu a les paragènesis més distals, riques en Sb, ens fa atribuir la formació d'aquest metall al segon episodi geoquímic ric en Bi.
- d) L'Ag forma una solució sòlida completa amb l'Au i es troba present en totes les anàlisis amb concentracions variables, minvant la quantitat des de 35% en pes (51% atòmic) a les zones més internes (LF) fins a 4.2% en pes (8% atòmic) a les més externes (EP). Malgrat les poques anàlisis realitzades s'observa el mateix model de variació (figura 4.3.1) que en l'Ag de les sulfossals del sistema  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  (figura 4.2.7), la qual cosa confirma la relació paragenètica de l'or natiu amb aquest grup de minerals.

## 5. CARACTERÍSTIQUES DE LES DISSOLUCIONS MINERALITZANTS

### 5.1. INTRODUCCIÓ

La idea original del treball era l'estudi sistemàtic d'inclusions en mostres de diferents localitats de cara a establir, pel cap baix, una zonació de temperatures. Només s'han trobat inclusions d'una mida òpticament ressoluble a 16 mostres de quars i scheelita de dues localitats, ST i TE del mapa adjunt. Els minerals d'altres localitats presenten inclusions massa petites per a donar resultats fiables, o bé no en presenten. La manca d'inclusions pot ésser deguda al mateix procés de creixement mineral, però a les mostres estudiades, sobretot són absents als minerals d'exfoliació fàcil (esfalerita, calcita, siderita), pel que la manca d'inclusions es pensa sigui provocada per deformacions posteriors del mineral.

Les paragènesis filonianes d'ambdues localitats són:

ST: arsenopirita, pirita, pirrotina, calcopirita, quars. Aquest darrer mineral és el portador de les inclusions analitzades. La roca encaixant està constituïda per esquistos de la formació Canavelles.

TE: arsenopirita, pirita, calcopirita, minerals del sistema  $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$  amb Ag i Cu, or natiu, scheelita i quars. Aquests dos últims minerals són els portadors de les inclusions analitzades. La roca encaixant la formen les calcàries dolomítiques de la formació Canavelles.

## 5.2. APARELLATGE

Les seccions primes-polides han estat preparades per Mr.G. Randall, del Departament of Geological Sciences, University of Durham, seguint el procés descrit per BRUMBY i SHEPHERD (1976). El gruix òptim, inferior a 0.5 mm. no ha pogut ésser assolit deguda la fragilitat dels minerals, especialment la scheelita. S'ha treballat amb mostres d'un gruix aproximat de 1 mm., efectuant-se una correcció en les mesures, com es veurà més endavant.

L'estudi d'inclusions s'ha realitzat per mètodes d'escalfament i refredament amb una platina termomètrica TH 600, fabricada per Linkam Scientific Instruments, que disposa d'una gamma de temperatures de -180 a  $\pm$  600°C, i una precisió de  $\pm$  0.1°C. L'experiència s'ha dut a terme a l'Institute of Geological Sciences de Londres.

El sistema d'escalfament es compon d'un termostat regulable connectat a una placa calefactora de molt poca massa, que permet una ràpida variació de temperatures tot eliminant gran part de l'inèrcia tèrmica. Una finestra de safir permet el pas de la llum. Un corrent d'aigua refreda les parets de la platina. L'aparell ha estat calibrat amb líquids indicadors de temperatures Tempilaq.

El sistema de refredament es realitza mitjançant un corrent de N<sub>2</sub> gas, refredat per N<sub>2</sub> líquid (-196°C), a través del bloc de la platina. La condensació de vapor d'aigua a la paret interior de la finestra de vidre superior, que és doble, s'evita amb una circulació de N<sub>2</sub> sec pel seu través. La calibració s'ha realitzat amb substàncies de punt de congelació conegut: pentadecà (+10°C), tetradecà (+5.86°C), tridecà (-5.5°C), dodecà (-9.6°C), decà (-29.7°C), nonà (-51°C), octà (-56.8°C), heptà (-90.6°C).

També s'ha tingut en compte la resistivitat tèrmica del mineral, calibrant el sistema de refrigeració per l'efecte d'una placa de quars de 1.3 mm. de gruix. La divergència respecte la recta ideal (sense placa de quars) augmenta amb la minva de temperatures, essent de  $4^{\circ}$  per a una temperatura de  $-90^{\circ}\text{C}$ . En la correcció d'aquest efecte s'han considerat el gruix de la secció de mineral emprada i la posició de la inclusió dins d'aquesta secció.

### 5.3. MORFOLOGIA: TIPUS D'INCLUSIONS

Totes les mostres de quars i scheelita analitzades d'ambdues localitats, amb només una excepció, mostren dos tipus d'inclusions diferents.

#### 5.3.1. Tipus I: inclusions bifàsiques

A temperatura ambient es componen d'una fase líquida amb una bombolla gasosa. L'ur forma externa és irregular, encara que alguns cristalls de quars mostren inclusions amb formes geomètriques (cristalls negatius). La mida és molt variable, des d'inclusions irressolubles òpticament (menys de  $5\mu$ ) fins a mides de  $300\mu$  aproximadament. L'ur distribució dintre dels cristalls és a l'atzar, encara que s'han observat inclusions ordenades en línies paral·leles a les cares de cristalls de quars drusiformes. És precisament dins d'aquests cristalls on les inclusions de formes geomètriques, són més abundants i on s'han trobat només aquest tipus d'inclusions bifàsiques. (FOTO 24).



### 5.3.2. Tipus II: inclusions trifàsiques

A temperatura ambient es componen de dues fases líquides immiscibles: una solució aquosa i  $\text{CO}_2$  líquid. Aquesta darrera fase pot contenir una bombolla gasosa de  $\text{CO}_2$  gas. La mida de la bombolla i el seu capteniment a temperatures inferiors a  $31.05^\circ\text{C}$  les fa distingir de les del tipus I. La mida de les inclusions del tipus II és variable, però no tant com les del tipus anterior. La majoria oscil·la entre 10 i  $30\mu$ . Llur distribució dintre dels cristalls és completament a l'atzar. Són més abundants que les del tipus I, excepte el cas de cristalls de quars drusiformes on hi són absents.

### 5.4. GEOTERMOMETRIA

Tant la distribució a l'atzar en la majoria dels casos, com la disposició en línies paral·leles a les cares dels cristalls en d'altres, així com les formes geomètriques, suggereixen que les inclusions de tipus I són inclusions primàries, és a dir, mostres de fluid original on creixia el cristall atrapat el seu creixement, o bé inclusions pseudo secundàries formades pel reompliment de fractures, també durant el procés de creixement cristal·lí.

Entant no hi hagi proves d'heterogeneïtat (ex. gotes d'oli a les inclusions) s'assumeix que el fluid on han crescut els cristalls era homogeni a alta temperatura (ROEDDER, 1968). Els casos de creixement cristal·lí dintre d'un fluid heterogeni dóna lloc a anomalies que invaliden les experiències. Aquests casos són molt poc abundants en un ambient

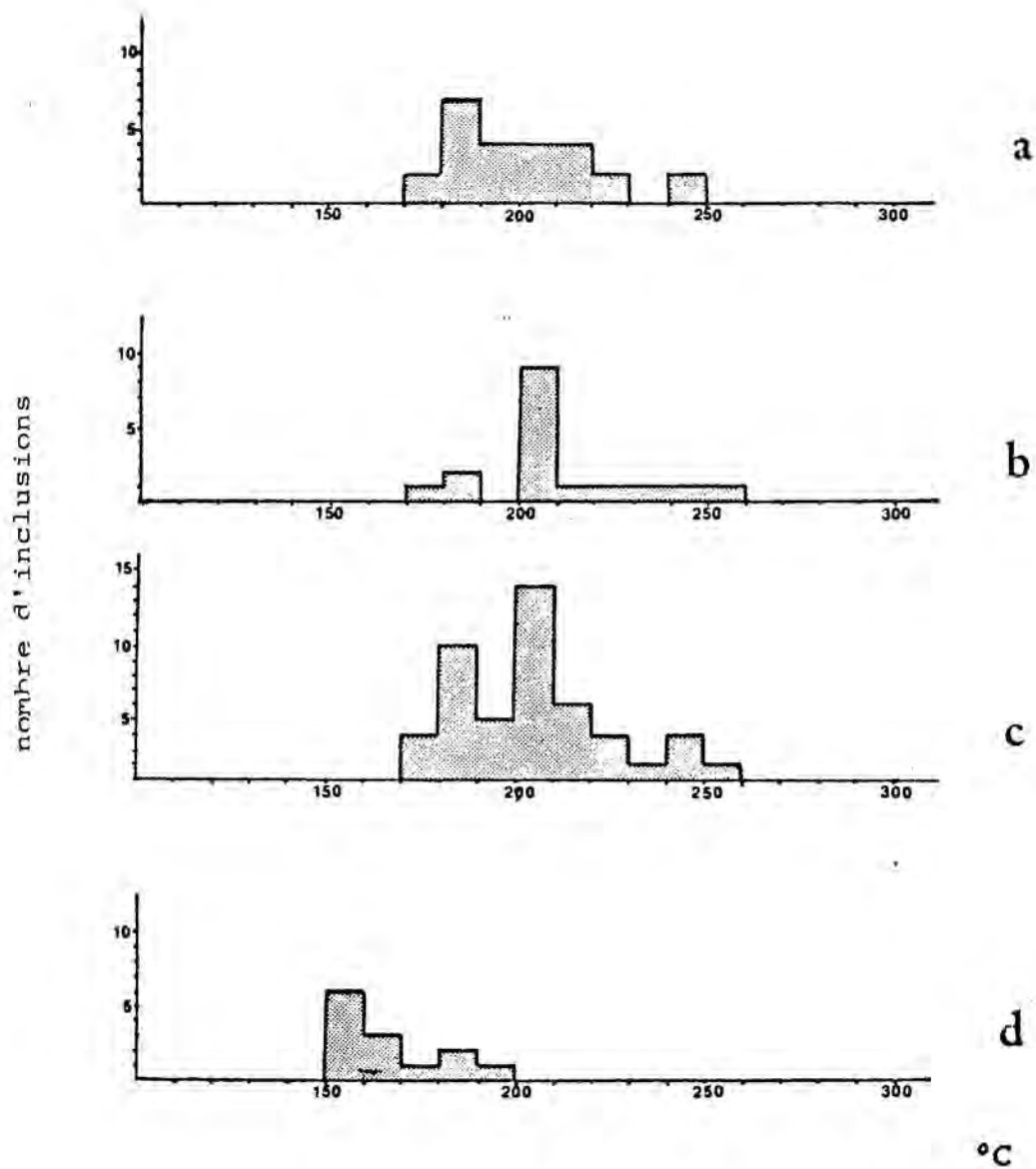


Figura 5.1. Temperatures d'homogeneïtzació de les inclusions del tipus I; a) en quars de TE; b) en scheelita de TE; c) en ambdós minerals considerats com a conjunt; d) en quars de ST.

geològic hidrotermal. En les experiències sobre la química de les solucions que es descriuen a l'apartat següent no s'han trobat indicis de possibles heterogeneïtats en els fluids a alta temperatura.

Durant els processos de refredament posteriors a la cristallització, la contracció tèrmica del sòlid cristal·lí és menor que la del líquid atrapat a la inclusió i apareix una bombolla de vapor dintre d'aquesta.

Escalfant una inclusió amb aquestes dues fases des de la temperatura ambient, es produeix l'homogeneïtzació d'ambdues a una determinada temperatura, anomenada temperatura d'homogeneïtzació. Aquesta és la temperatura mínima de formació del cristall. D'altra banda s'ha de considerar també la pressió del fluid durant el creixement, la qual facilita l'atrapament d'inclusions a temperatures més altes. Així doncs, com més pressió hi hagi durant la cristallització, més gran serà la correcció que s'haurà d'afegir a la temperatura d'homogeneïtzació per a obtenir la temperatura real de formació. Els diagrames de correcció segons la pressió han estat publicats per POTTER (1977).

Desgraciadament no han estat trobats geobaròmetres ni cap altra estimació vàlida de la pressió de formació a les paragenèsis estudiades, pel que els resultats obtinguts representen únicament les temperatures mínimes de formació dels minerals. (FOTOS 29,30).

De la figura 5.1.a. es dedueix una temperatura mínima de formació de 130-190°C per al quars de la localitat TE. Per a la scheelita de la mateixa localitat es dedueix una temperatura lleugerament més alta, de 200-210°C, segons la figura 5.1.b.. Ambdós minerals mostren evidències petrogràfiques de cocristallització, pel que s'han considerat junts a la figura 5.1.c. amb l'objecte de comparacions amb el quars de l'altra localitat, ST, per al qual s'han trobat temperatures al voltant de 150-160°C, d'acord amb la figura 5.1.d..

#### 5.4.2. Inclusions de tipus II: el problema de la decrepitació

L'escalfament d'inclusions trifàsiques riques en  $\text{CO}_2$  mostra un comportament més complicat. A temperatures inferiors a  $31.05^\circ\text{C}$  (temperatura crítica del  $\text{CO}_2$ ) s'observa l'homogenització de les fases  $\text{CO}_2$  líquid i gas. Aquest fenomen es considerarà més tard. A temperatures més elevades, d'aquestes inclusions només unes poques mostren l'homogeneització de les fases líquides restants. En la majoria dels casos la pressió interna del  $\text{CO}_2$  provoca l'explosió de la inclusió (decrepitació). Si el mineral hagués estat format a la pressió de l'experiment (1 atmòsfera) aquesta temperatura de decrepitació fóra el límit de resistència mecànica del mineral i la temperatura màxima de cristallització, però aquesta no ha estat molt probablement la pressió de creixement del mineral. Aquesta temperatura de decrepitació depèn de factors encara no coneguts: pressió a la qual els fluids foren atrapats, concentració del gas dissolt, mida de la inclusió i aproximadament de fractures, com a més importants. Així per exemple, com més altes siguin les pressions i concentracions de  $\text{CO}_2$  durant l'atrapament, menor serà la temperatura de decrepitació. Normalment la temperatura de decrepitació és més gran que la d'homogeneització, excepte en casos de concentració de  $\text{CO}_2$  molt alta.

Les temperatures de decrepitació de la figura 5.2. segueixen un model semblant a les d'homogeneització: temperatures més altes per a la scheelita i el quarz de TE, respecte al quarz de ST. De tota manera no es poden treure cap resultat vàlid en termes absoluts, en tant no es coneguin les variables esmentades abans i llur influència quantitativa.

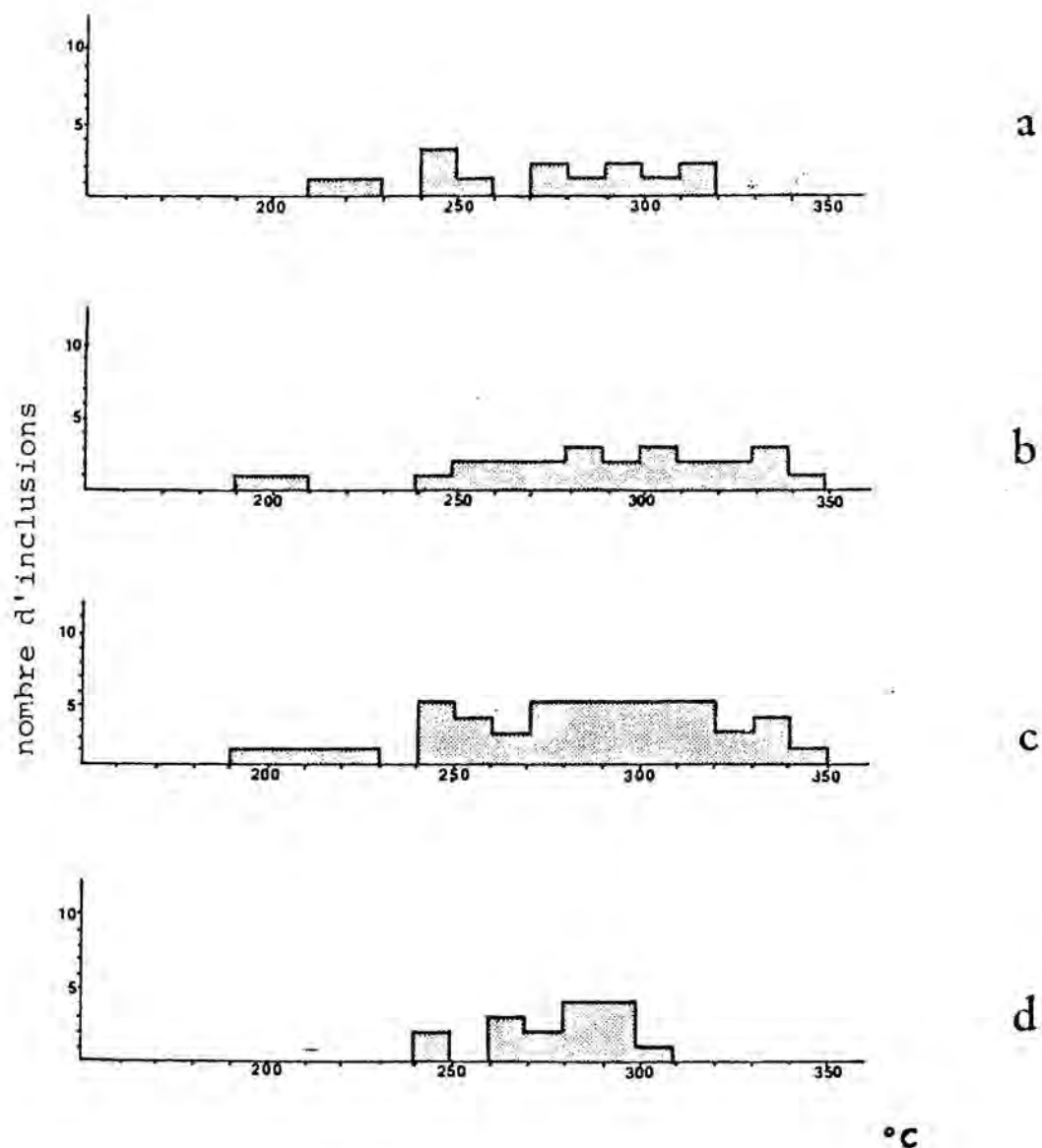


Figura 5.2. Temperatures de decrepitació de les inclusions del tipus II: a) en quars de TE; b) en scheelita de TE; c) en ambdós minerals considerats com a conjunt; d) en quars de ST.

En el procés d'escalfament d'una inclusió de tipus II es pot observar una altra anomalia important. Quan la pressió interna del  $\text{CO}_2$  és prou alta i existeix una discontinuïtat cristal·lina propera, en lloc d'una decrepitació, pot produir-se, a temperatures més baixes, una fractura i l'escapament de part del fluid. La bombolla de  $\text{CO}_2$  s'expandeix i omplena tot el volum de la inclusió. La informació d'aquesta "pseudohomogeneïtzació" no és vàlida, car el sistema ha deixat d'ésser tancat.

## 5.5. QUÍMICA DE LES DISSOLUCIONS MINERALITZANTS

### 5.5.1. Salinitat en % pes de NaCl

La salinitat de les solucions de les inclusions fluides s'expressa normalment en termes de % pes de NaCl, degut a que aquesta sal és, amb molt, el solut més comú en moltes dissolucions aquoses que omplenen les inclusions fluides. De tota manera es consideraran també quantitats variables de  $\text{CaCl}_2$  a les inclusions analitzades, com es veurà més endavant.

El mètode d'estudi es fonamenta en que la temperatura de congelació de les solucions al sistema  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  està directament relacionada amb el % pes de NaCl de la solució.

Aquesta relació quantitativa es troba representada a la figura 5.3. a partir de dades de WEAST (1971-72).

Les temperatures de congelació de les solucions no poden obtenir-se del refredament directe d'aquestes, degut a



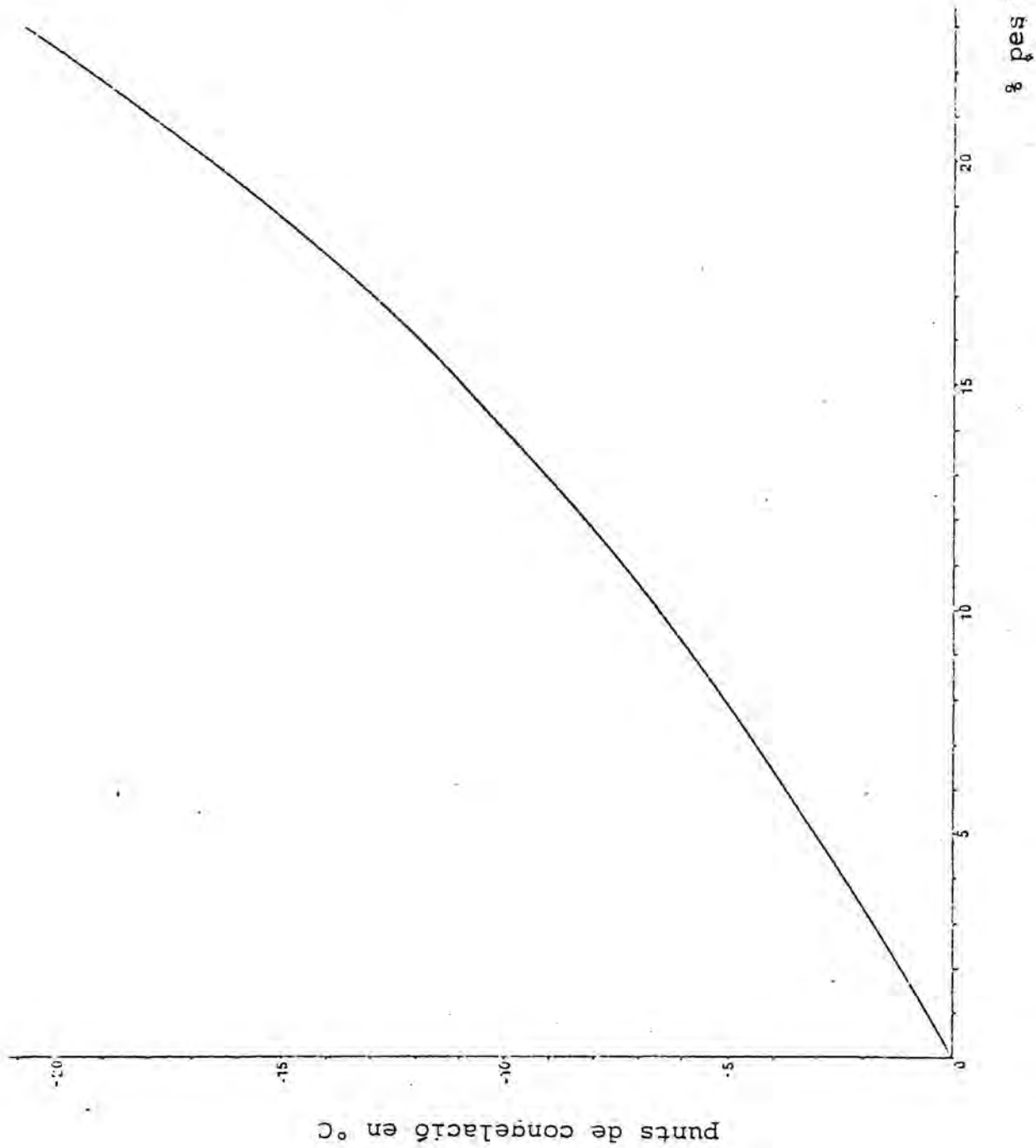


Figura 5.3. Punts de congelació de les solucions aquoses de NaCl (a partir de dades de WEAST, 1971-72).

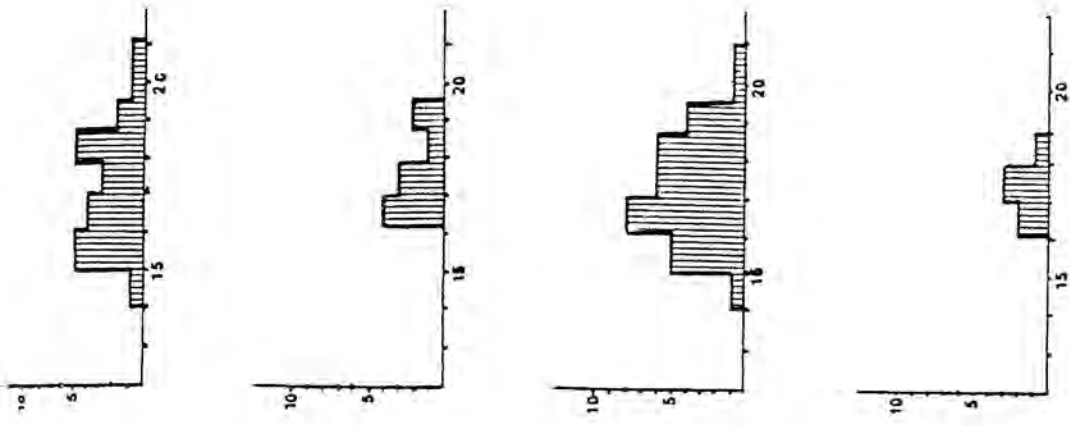
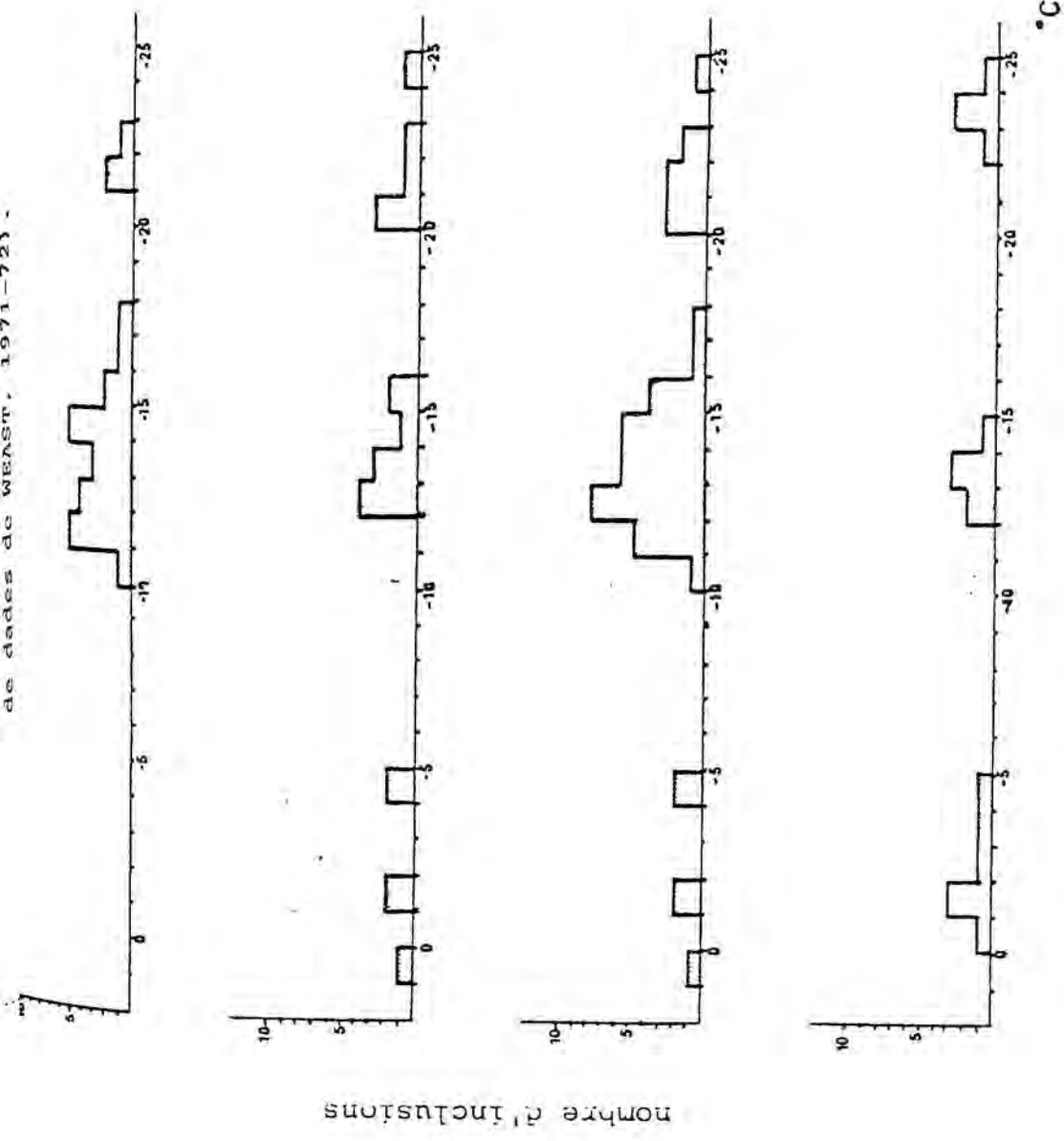
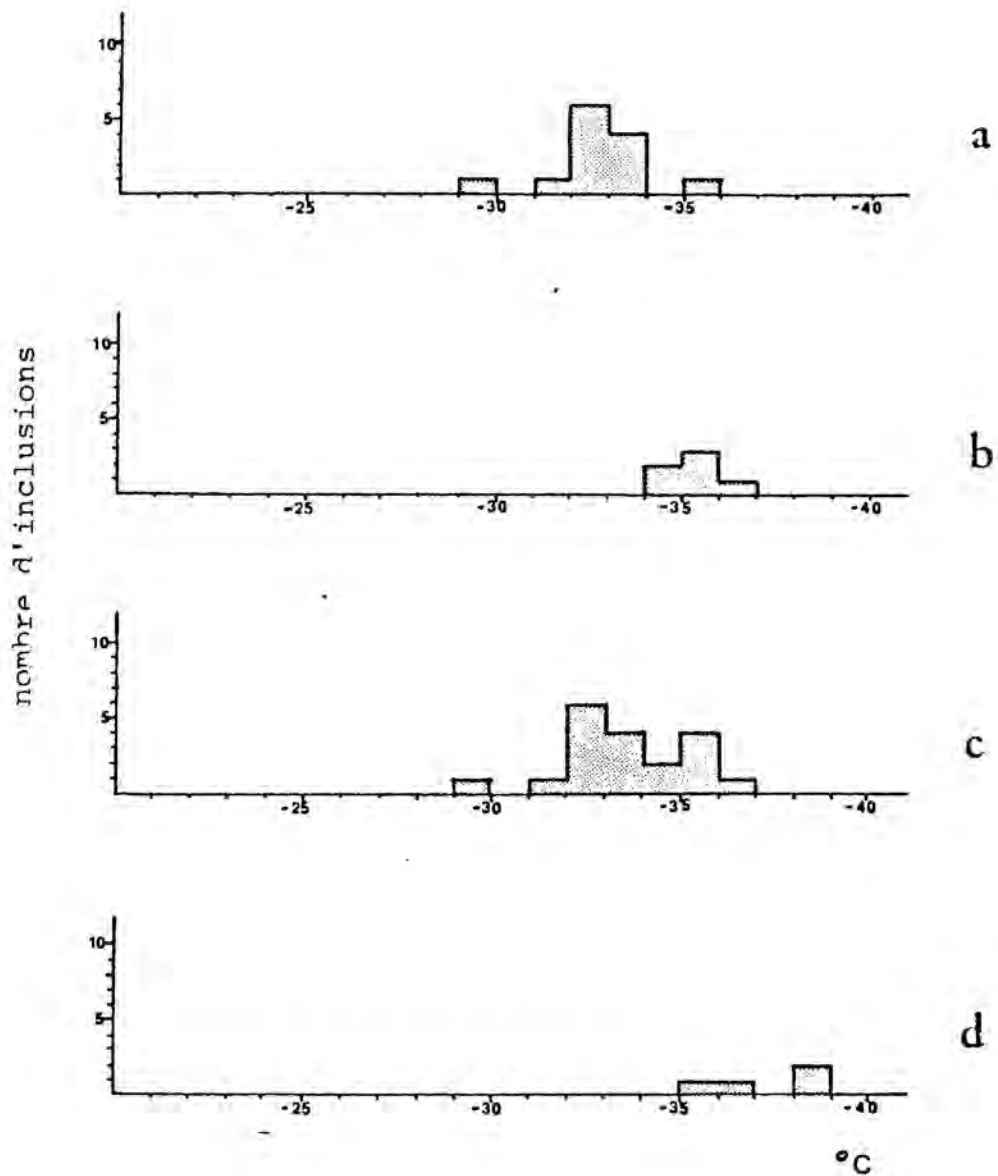


Figura 5.4. Temperatures de congelació de les solucions de les inclusions del tipus I, i les concentracions en % pes de NaCl corresponents: a) del quars de TE; b) de la scheelita de TE; c) d'ambdós minerals com a conjunt; d) del quars de ST.

fenòmens de sobrefredament que les mantenen líquides per sota de la temperatura de congelació. En lloc d'això, el mineral es refreda fins que la solució es congela i s'escalfa lentament. Durant aquest procés d'escalfament es produeix la coalescència primer dels petits cristalls de sòlid, per a formar d'altres més grans, i aquest punt es considerarà més tard com a indicació de la temperatura eutèctica del sistema. El procés d'escalfament ha de continuar fins a la fusió del darrer cristall de sòlid, i aquesta temperatura és la veritable temperatura de fusió congelació de la solució. Per a poder precisar el punt exacte en que el fenomen de fusió es produeix, s'ha de mantenir una velocitat d'escalfament inferior a  $0.5^{\circ}\text{C}$ , a les proximitats dels canvis de fase. (FOTOS 27, 28).

A la figura 5.4. s'observen tres grups diferents de temperatures de congelació, a les inclusions de tipus I de scheelita i quars de TE, així com a les del quars de ST. Un dels dos grups de mesures mostra temperatures de congelació per sota de  $-21^{\circ}\text{C}$ , punt eutèctic del sistema  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . Aquestes "sobresaturacions" són conseqüència probablement del contingut en  $\text{CaCl}_2$  de les solucions, com es veurà al següent apartat. L'altra grup de salinitats mostra un màxim als voltants del 16.5% pes de NaCl per a les mostres de TE, i del 17.5% pes de NaCl per a les de ST.

Les temperatures de congelació per damunt de  $-5^{\circ}\text{C}$  es suposen relacionades amb les temperatures de congelació de l'hidrat de  $\text{CO}_2$ . Els cristalls d'aquest compost poden romandre estables fins a  $+10^{\circ}\text{C}$  durant el procés d'escalfament de la solució congelada. Aquest fenomen només ha estat observat a les inclusions del tipus I que coexisteixen dintre del mateix cristall amb inclusions del tipus II riques en  $\text{CO}_2$ , i és absent a les inclusions dels cristalls de quars drusifforme sense inclusions del tipus II. Aquest fet dóna suport a la suposició de l'existència de l'hidrat de  $\text{CO}_2$ .



gura 5.5. Temperatures eutèctiques dels sistemes de les solucions de les inclusions: a) en quars de TE; b) en scheelita de TE; c) en ambdós minerals com a conjunt; d) en quars de ST.

### 5.5.2. Altres sals en dissolució

Durant el procés d'escalfament d'una solució congelada s'observa un reordenament dels cristalls de sòlid. A una determinada temperatura es produeix una coalescència d'aquests cristalls per a formar altres de més grans. Aquesta temperatura està relacionada amb el punt eutèctic del sistema que forma la solució. Per al sistema NaCl-H<sub>2</sub>O aquest autèctic és de -21°C. La presència de CaCl<sub>2</sub> a la solució fa decreixer aquesta temperatura eutèctica, essent aquesta l'única sal coneguda a les solucions de les inclusions fluides naturals que pot produir aquest efecte. (FOTOS 25,26).

De la figura 5.5. es dedueix la presència de quantitats variables de CaCl<sub>2</sub> en les inclusions estudiades. Les relacions de fases del sistema Ca<sub>2</sub>Cl-NaCl-H<sub>2</sub>O no estan encara resoltes experimentalment, i per tant no podem calcular les quantitats exactes de CaCl<sub>2</sub> a les inclusions, sinó tant sols la seva presència.

Aquesta presència no és gens estranya donat l'emplaçament dels filons en nivells calcàris o en llur proximitat. Les solucions atrapades en les inclusions de la scheelita (CaWO<sub>4</sub>) semblen estar enriquides en CaCl<sub>2</sub> respecte a les atrapades en el quars que sembla cocrystal·litzat amb la scheelita. Aquest fenomen probablement és el resultat de reaccions de les dissolucions amb el mineral que les conté.

### 5.5.3. La densitat del CO<sub>2</sub> líquid

L'escalfament, des de temperatures pròximes a 0°C, de les inclusions del tipus II, provoca l'homogeneització de les fases de CO<sub>2</sub> (líquid i gas), a una determinada temperatu

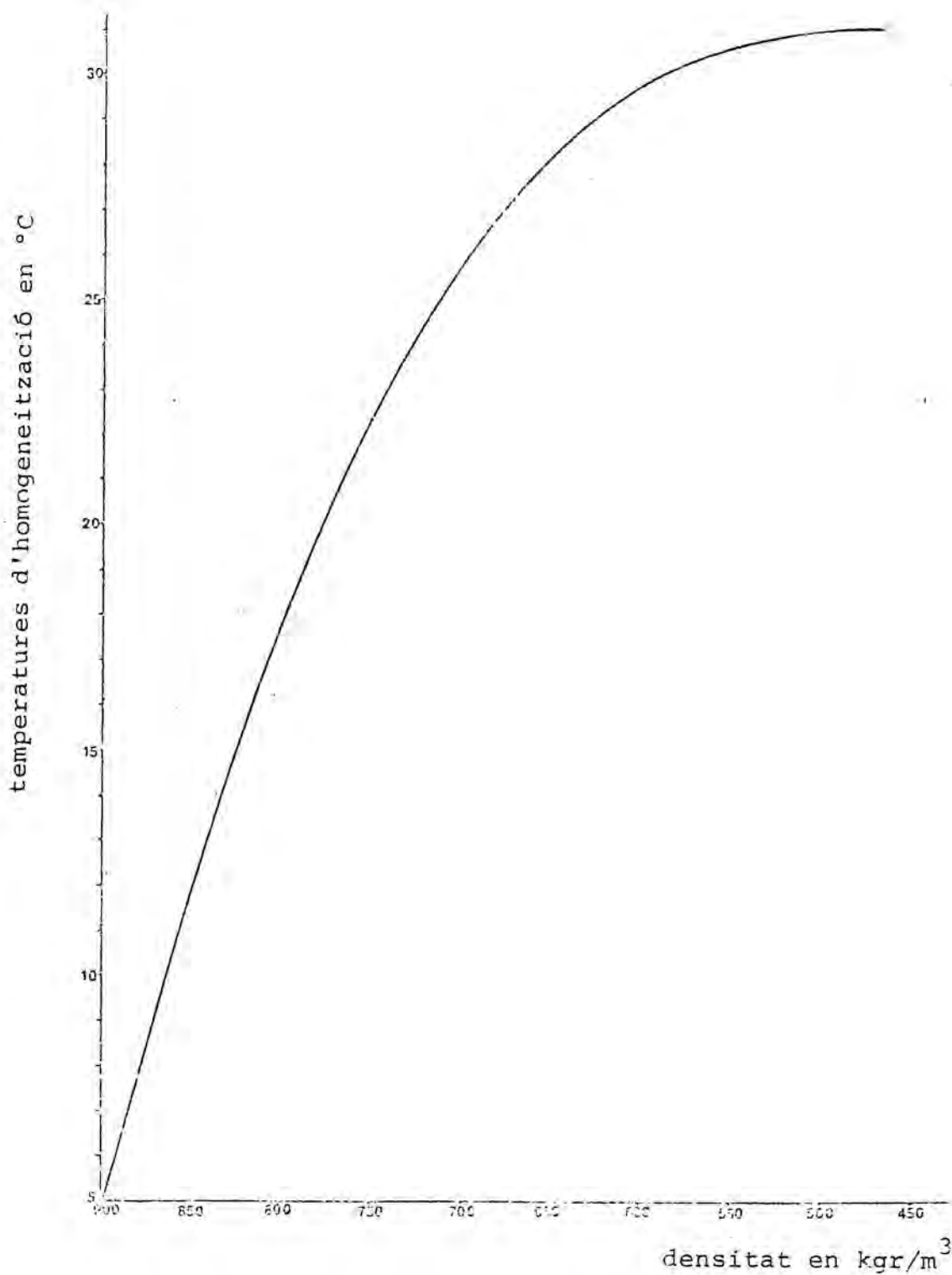


Figura 5.6. Relació entre les temperatures d'homogeneització vers líquid de les fases de  $\text{CO}_2$  i la densitat d'aquest  $\text{CO}_2$  líquid original (a partir de dades de VUKALOVICH i ALTUNIN, 1965).



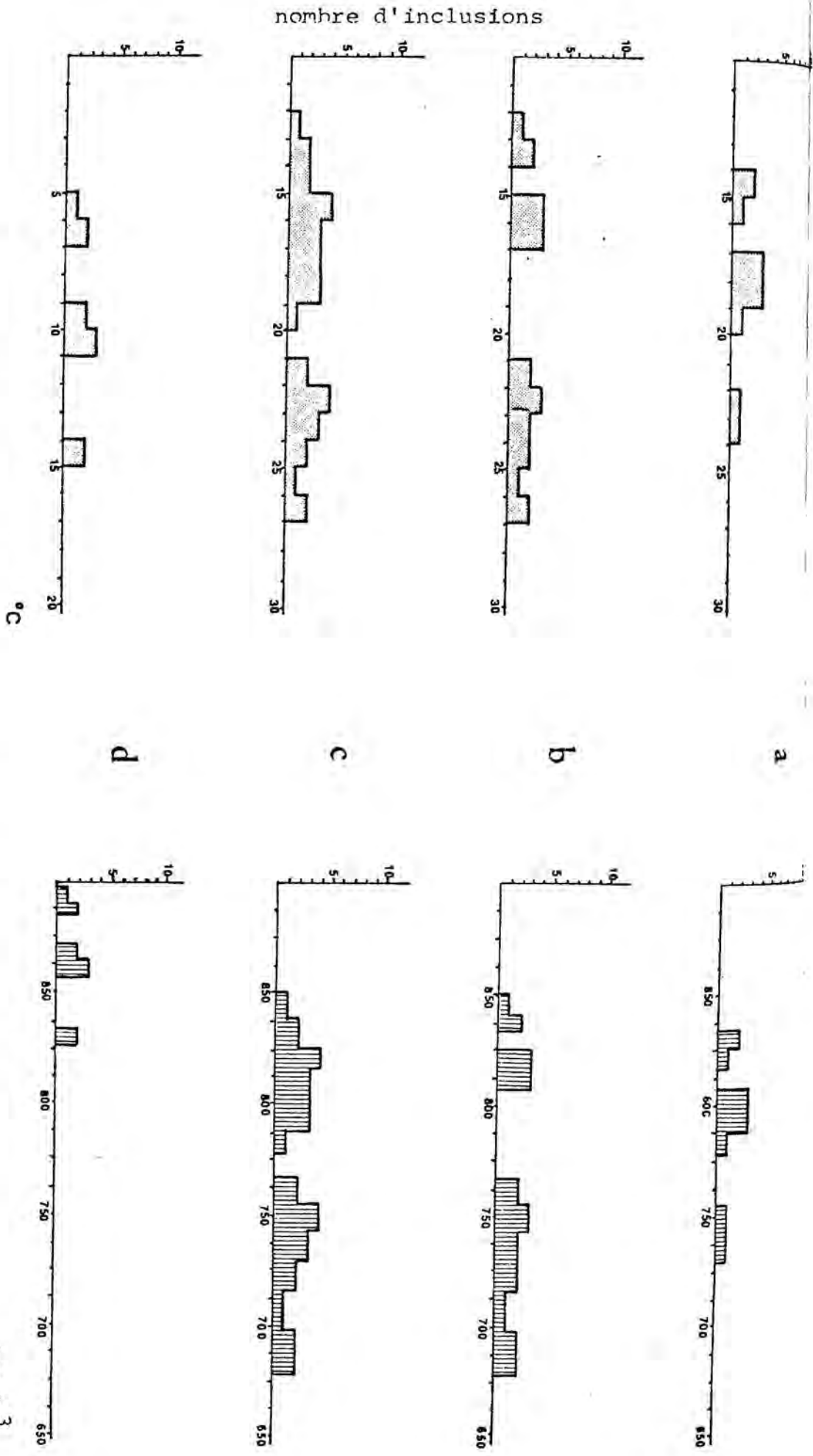


Figura 5.7. Temperatures d'homogeneïtzació vers líquid de les fases de CO<sub>2</sub> i les densitats del CO<sub>2</sub> líquid original de les inclusions del tipus II: a) del quars de TE; b) de la scheelita de TE; c) d'ambdós conjuntament; d) del quars de ST.

$r_1$ , inferior a  $+31.05^{\circ}\text{C}$  (t. crítica del  $\text{CO}_2$ ). (FOTOS 31,32).

L'homogeneïtzació pot tenir lloc a la fase líquida o a la gasosa. En tots els casos estudiats aquesta homogeneïtzació es produï a la fase líquida. La temperatura d'homogeneïtzació està relacionada amb la densitat del fluid original,  $\text{CO}_2$  líquid en aquest cas. La relació quantitativa està expressada a la gràfica de la figura 5.6., construïda a partir de dades de VUKALOVICH i ALFENIN (1965).

De la figura 5.7. es dedueix una ampla variació de la densitat del  $\text{CO}_2$  líquid original. Aquesta variació es pot observar àdhuc en inclusions properes, dintre del mateix cristall. L'ambient de cristallització no fou doncs, una càmera estable. Les inclusions de la localitat TE mostren uns valors de densitats del  $\text{CO}_2$  líquid més alts que les de ST, probablement degut a que en la primera localitat els filons estan emplaçats directament en calcàries dolomítiques, mentre que en el segon cas ho fa en esquists, malgrat que els nivells calcàris en són properes.

## 5.6. CONCLUSIONS

Encara que separats per una distància prop de 11 Km., els filons dels quals provenen les mostres analitzades es troben relacionats per paragènesis dels minerals metàl·lics. Aquesta relació mútua es veu confirmada per l'existència, a ambdues localitats, de dos tipus diferents d'inclusions amb morfologia i capteniments semblants.

L'homogeneïtat a l'espai dels dos tipus d'inclusions es confirma per polsacions semblants de la salinitat teòrica prop de 17% en pes de  $\text{NaCl}$  a les mostres de TE i ST, així com l'existència de  $\text{CaCl}_2$  a les solucions. La quantitat relativa de  $\text{CaCl}_2$  sembla superior a les inclusions

atrapades en la scheelita, si la comparem amb la del quarz coexistent. La densitat del  $\text{CO}_2$  líquid original és variable, però sembla afectada pel tipus de roca encaixant.

Les temperatures mínimes de formació obtingudes han estat 200-210°C per la scheelita i 180-190°C del quarz, de TE i de 150-160°C pel quarz de ST. Temperatures en conjunt baixes per a les que s'adscriuen a aquests tipus de dipòsits. Donada la manca d'un geobaròmetre fiable, no s'ha pogut estimar la pressió de formació i la correcció positiva corresponent per a obtenir les temperatures reals de formació.

Segons les correccions de temperatures de formació degudes a la pressió en el moment de la cristallització (POTTER, 1977), caldrien diferències de pressió de l'ordre de 400 bars, entre les localitats ST i TE, per igualar, pel cap baix, les temperatures de formació dels minerals d'ambdues localitats. Encara que existeix aquesta possibilitat, no existeix cap observació que permeti suposar aquesta acusada diferència de pressió. La zonació relativa de temperatures mínimes de formació es troba, doncs, invertida respecte l'aflorament d'intrusió granítica més pròxim, al Costabona. Si es suposa una gènesi mineral lligada a aquest procés de granitització, cal suposar la continuació de roques granítiques per sota dels esquistos i calcàries de la formació Canavelles, com a possible explicació de la inversió de la zonació de temperatures. Aquesta hipòtesi explicaria la presència de scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) en aquesta localitat TE, situada a 20 Km. del skarn de Costabona. Desgraciadament no s'han trobat inclusions a d'altres localitats per a completar un estudi zonal més precís de temperatures.



## 6. MINERALOGÈNESI

### 6.1. DESCRIPCIÓ DE TEXTURES

Les relacions mútues entre els minerals descrits al capítol 5. es poden classificar en dos tipus importants, des del punt de vista d'establir un ordre cronològic entre ells: textures de contemporaneïtat i textures de successió.

#### 6.1.1. Textures de contemporaneïtat

Per textures de contemporaneïtat entenem les relacions entre els minerals que indiquen una formació conjunta clara, o, que almenys, no indiquen cap successió temporal d'un respecte de l'altre:

- a) Exsolucions: aquesta textura indica una solució sòlida de dos minerals a alta T i una separació dels mateixos en baixar la temperatura. Únicament s'ha observat la parella esfalerita - calcopirita, a una localitat (EB). Encara que aquests minerals siguin contemporanis també a d'altres localitats, probablement no han estat a temperatures prou altes com per a permetre la solució mútua. Dissortadament aquesta exsolució no indica cap llindar tèrmic concret, si bé està considerada a grans trets com a indicació d'alta temperatura (FUJII, 1970). (FOTO 33).

b) Coexistència estable: amb aquest nom es volen aplegar les textures observades en minerals amb les vores de gra en contacte mutu, sense mostrar cap evidència de reemplaçament o inestabilitat. Es poden adscriure a aquesta relació les parelles de minerals següents:

arsenopirita	-	pirita
esfalerita	-	calcopirita
esfalerita	-	bournonita
calcopirita	-	tetraedrita (FOTO 44)
tetraedrita	-	tintinaita (FOTO 45)
boulangerita	-	bournonita (FOTO 35)
meneghinita	-	bournonita (FOTO 34)
boulangerita	-	jamesonita (FOTO 36)
boulangerita	-	zinkenita (FOTO 38)
estibina	-	berthierita
zinkenita	-	estibina (?) (FOTO 39)
galena	-	boulangerita

### 6.1.2. Textures de successió

Indiquen una successió en el temps d'una sèrie d'espècies minerals. Aixó és observable mitjançant l'estudi de distintes parelles de minerals, amb la qual cosa podem arribar a establir llur ordre de deposició.

El fenomen que ens ha permès reconèixer si una fase mineral és anterior o posterior a una altra és la textura de reemplaçament. Dins d'aquest camp distingirem dos casos:

a) Reemplaçament actiu: Les vores de gra entre el mineral reemplaçat, o primer, i el reemplaçant, o segon, mostren unes evidències clares de reacció entre elles, degudes a la desestabilització del primer en les condicions de formació del segon. Aquestes textures es coneixen també amb el nom de "càries". Es pot observar entre les parelles de minerals següents:

(reemplaçat)	- (reemplaçant)
ilmenita	- arsenopirita (FOTO 40)
arsenopirita	- galena
pirita	- galena (FOTO 53)
pirita	- estibina, zinkenita (FOTOS 51,69)
tetraedrita	- jamesonita (FOTO 58)
tetraedrita	- galena (FOTOS 55,56)
esfalerita	- galena (FOTO 56)
esfalerita	- robinsonita (FOTO 60)

Amb textures semblants es presenten minerals de la roca encaixant reemplaçats per els minerals metàl·lics filonians: calcita magnesiàna - galena. (FOTO 53).

- b) Reemplaçament inactiu: el segon mineral ocupa esquerdes dintre del primer mineral. Encara que les vores de gra no mostren reaccions mútues, la textura indica una successió temporal. La mateixa relació temporal es pot obtenir a partir de l'observació de restes d'un primer mineral englobats o inclosos pel creixement d'altre posterior. Es pot observar entre les parelles de minerals següents:

(reemplaçat)	- (reemplaçant)
arsenopirita	- pirita (FOTOS 41,49)
arsenopirita,pirita	- pirrotina (pirita II) (FOTO 42)
arsenopirita,pirita	- calcopirita (FOTOS 44,47,48)
arsenopirita,pirita	- tetraedrita (FOTOS 44,45)
arsenopirita,pirita	- sulfosals de Pb-Bi-Sb (F.45,48,49)
arsenopirita,pirita	- or natiu (FOTOS 47 a 51)
pirita	- bismutinita (FOTO 46)
pirita	- gersdorffita (FOTO 43)
calcopirita	- esfalerita,tetraedrita (FOTO 54)
esfalerita	- bournonita (FOTO 57)
esfalerita	- berthierita (FOTO 62)



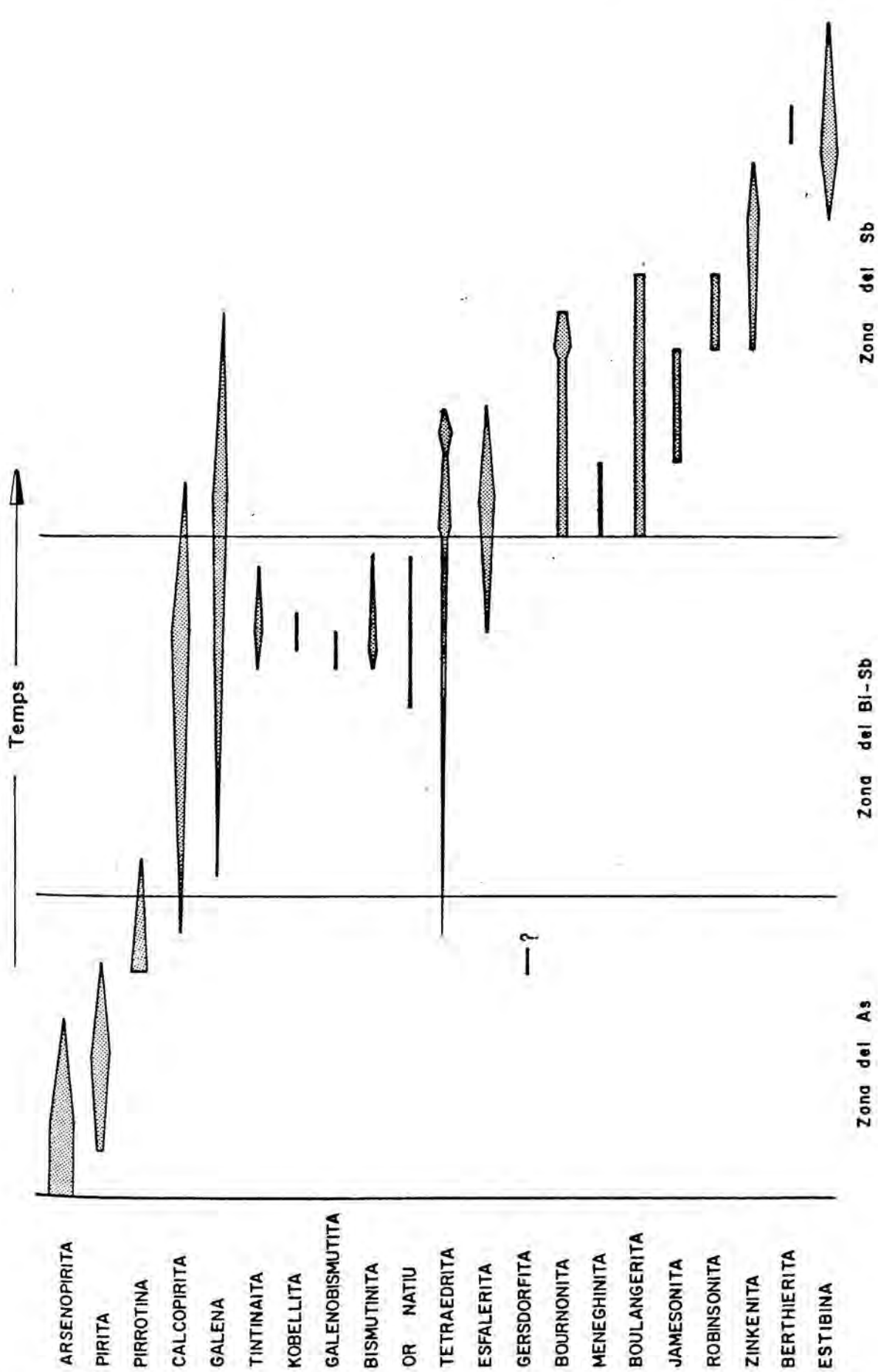


Figura 6.1.- Ordre de deposició dels minerals metàl·lics.



## 6.2. SUCCESSIÓ TEMPORAL DELS MINERALS METÀL.LICS: ORDRE DE DEPOSICIÓ.

A partir de l'estudi de les textures esmentades s'ha pogut reconstruir la successió mineral de la figura 6.1.. El cas de sobreposició de minerals en el temps ve donat per l'observació de textures de contemporaneïtat, en tant que la no sobreposició ha estat deduïda a partir de textures de successió en el temps. Existeixen parelles minerals que mantenen ambdós tipus de textures, segons la mostra i localitat per la qual cosa en part es sobreposen i en part es succeeixen. En el cas de minerals no observats en contacte mutu s'han correlacionat respecte un tercer mineral.

Les conclusions es tractaran més endavant, en considerar també la distribució dels minerals metàl.lics a l'espai.

## 6.3. DISTRIBUCIÓ A L'ESPAI DELS MINERALS METÀL.LICS: ZONACIÓ.

A la figura 6.2. es pot observar la distribució dels minerals a les diferents localitats mostrejades. Les localitats estan ordenades aproximadament segons les distàncies relatives al granit del Costabona. En conjunt es pot observar una distribució dels minerals metàl.lics a l'espai molt correlacionable amb la successió en el temps. No obstant, abans de considerar la correlació mineral global, cal tenir en compte que, en una mateixa localitat (per exemple EP), pot existir quasi tota la seqüència mineral, però aquesta sobreposició de minerals a l'espai no pot interpretar-se com a sobreposició en el temps. La coincidència de la distribució espai-temps dels minerals metàl.lics no és, doncs, lineal.

#### 6.4. PARAGÈNESI MINERAL

Considerem com a paragènesi el conjunt de minerals que coe<sub>x</sub>isteixen en l'espai i que no mostren cap relació de succe<sub>s</sub>ió mútua.

A partir d'aquesta definició s'han determinat les paragènesis següents:

##### a) Arsenopirita - pirita

És la paragènesi més important i abundant a tota la zona, des dels filons més interns fins a més distals, encara que en aquests darrers llur presència és molt menor. L'arsenopirita minva en relació a la pirita a mida que passen a zones més distals. La relació AS/S de l'arsenopirita minva paral·lelament. Estudis experimentals (CLARK, 1960) donen una temperatura de màxima estabilitat de  $491 \pm 120$  per aquesta paragènesi.

##### b) Pirrotina - calcopirita

És posterior a l'anterior i ocupa un espai limitat a les zones més internes. La proporció de calcopirita respecte la pirrotina augmenta en relació la distància respecte la intrusió del Costabona.

##### c) Calcopirita - tetraedrita - minerals del sistema PbS- $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - or nadiu.

Aquesta paragènesi passa a substituir l'anterior, reemplaçant l'arsenopirita - pirita, als filons de la zona interna i intermitja. Els minerals del sistema PbS- $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$  estan constituïts per galena amb Bi, tintinaita, kobellit, galenobismutita i bismutinita i no contenen As. Les relacions Bi/Sb i Ag/Cu d'aquests minerals minva a mida que augmenta la distància respecte la intrusió del Costabona



L'or nadiu es troba lligat a aquests minerals i conté una proporció constant de Bi ( $\sim 0.5\%$  en pes). La proporció d'Ag en aliatge minva paral·lelament al contingut en Ag de les sulfosals de  $\text{PbS-Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ .

A partir del contingut d' $\text{AgBiS}_2$  en solució sòlida en la galena de mostres de la localitat TE es dedueix una temperatura mínima de formació de  $195 \pm 5^\circ\text{C}$  (per aquest mineral veure apartat 4.1.4.d). Aquest límit inferior de temperatures de formació coincideix amb el mateix límit inferior trobat a partir d'inclusions fluides de la mateixa localitat ( $\pm 200^\circ\text{C}$ ).

d) Calcopirita - galena

Aquests dos minerals es troben presents sempre a les concentracions minerals de reemplaçament de les calcàries dolomítiques encaixants. La galena no conté pràcticament Bi, a diferència de la galena de la paragènesi anterior. Es pot subdividir en dues paragènesis segons els minerals que acompanyin els dos esmentats:

d.1.) Calcopirita - galena - esfalerita - tetraedrita

És la paragènesi més important de les dues. El contingut en Fe de l'esfalerita és inferior al de les esfalerites de la paragènesi anterior, i minva progressivament a mida que augmenta la distància respecte la intrusió del Costabona.

d.2.) Calcopirita - galena - bournonita - meneghinita - boulangerita.

Aquesta paragènesi únicament es troba a una localitat de reemplaçament de roques calcàries (SJ). Exceptuant l'absència de Zn, químicament és equivalent a la paragènesi anterior, però la diferent mineralogia pot estar controlada per condicions de formació diferents (menor T?), que es desconeixen.

e) Minerals del sistema  $PbS-Sb_2S_3$

Els minerals d'aquest sistema són característics dels petits filons i concentracions distals. També formen part dels filons intermitjos (EP) com a minerals posteriors a la resta de paragènesis presents. No contenen As ni Bi. Es poden subdividir en tres paragènesis amb una relació  $PbS/Sb_2S_3$  decreixent:

e.1.) Boulangerita - jamesonita

Es troben en petites concentracions properes als filons de les zones intermitges. Reemplacen petits restes de pirita i tetraedrita i als minerals de la ganga (quars i siderita).

e.2.) Zinkenita - Robinsonita - Estibina

Aquesta paragènesi és més abundant i es troba en zones més distals que l'anterior. Està acompanyada per petites concentracions d'arsenopirita, pirita, boulangerita, galena, esfalerita i bournonita. Aquests dos darrers minerals es troben anòmalament concentrats a una localitat (CP3). Excepte la boulangerita que pot coexistir amb la zinkenita (veure descripció de robinsonita a l'apartat 4.2.4.7.c), els altres minerals acompanyants són reemplaçats per zinkenita - robinsonita i estibina.

e.3.) Estibina

Algunes concentracions molt petites i distals contenen estibina com a únic mineral de la paragènesi. En alguns casos es troba reemplaçant petits cristalls d'esfalerita.

f) Un cas anòmal

La paragènesi de la localitat que hem anomenat GU mostra



certes anomalies que impedeixen de classificar-la dins d'algun grup dels esmentats abans. Les característiques pròpies són:

- La roca encaixant és el granòfir de Ribes.
- Es troben filonets de menys de 10 cm. de gersdorffita (NiSAs) massiva reemplaçant la pirita, i no es troba reemplaçat per cap altra.
- La majoria de mineral metàl·lic concorda amb la paragènesi d.l. descrita: calcopirita - galena - esfalerita - tetraedrita. Però, a més de la tetraedrita (Sb>As), es troba tenantita (As>Sb) en mostres de la mateixa localitat. La tetraedrita i esfalerita es troben reemplaçant la calcopirita i restes de pitita. La galena reemplaça activament la resta de minerals.

És un cas doncs d'enriquiment anòmal en Ni i As, tenint en compte l'escassetat del primer element, i la presència dominant de Sb sobre As en les tetraedrites de tota la zona.

## 6.5. ZONACIÓ QUÍMICA

Com a resultat del que hem exposat abans, s'ha pogut establir, a més de la zonació mineral esmentada, una zonació química que posa de manifest variacions químiques dintre del mateix mineral, sèrie isomorfa o dintre de minerals d'un mateix grup. La variació química permet, a més, dividir l'àrea estudiada en tres zones diferenciades: zona de l'As, zona del Bi-Sb i zona del Sb.

### 6.5.1. Zona de l'AS

Es caracteritza per la presència d'arsenopirita com a mineral dominant, i per l'absència de minerals de Bi i/o Sb.

Estaria composta per les paragènesis dels apartats 7.4.a. i b.). La variació química dels elements més importants dintre d'aquesta zona, des de filons més propers a la intrusió del Costabona a més llunyans és:

- As: dominació d'aquest element, donada per: a) disminució de la quantitat d'arsenopirita de les paragènesis metàl·liques (figura 7.2.); b) disminució paral·lela de la relació As/S de l'arsenopirita (figura 4.1.1.); c) Una part d'As dels cristalls aïllats d'arsenopirita dels filons més distals és substituïda per Sb (fins al 3.5% en pes). S'ha d'exceptuar la presència anòmala de gersdorfita i tenantita a la localitat GU, que es considera més endavant.

#### 6.5.2. Zona del Bi-Sb

És la zona menys important quantitativament. Es caracteritza per la presència de minerals amb Bi i Sb, sense As. Es superposa espacialment amb la part més externa de la zona de l'As, però els seus minerals reemplacen als d'aquesta zona i són posteriors en el temps. Estaria composta per les paragènesis de l'apartat 7.4.c.. La variació dels elements més importants a mida que augmenta la distància a la intrusió del Costabona és:

- Bi: Disminució donada per: a) disminució, si bé irregular, del contingut en Bi de les galenes dels filons (poc important quantitativament); b) substitució isomorfa del Bi per Sb a la tintinaita i bismutinina.
- Sb: augment donat per: a) augment quantitatiu de la tetradrita respecte la calcopirita malgrat que aquest darrer segueix essent dominant com a mineral de Cu; b) substitució isomorfa del Bi per Sb a la tintinaita i bismutinina.

- Ag: disminució lligada a la disminució del Bi, tant a les galenes dels filons (apartat 4.1.4.d), com a les sulfosals (apartat 4.2.3.4.d).
- Au: La relació estreta entre l'or nadiu i els minerals del sistema  $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$  ha estat palesada per criteris petrològics i químics (apartat 4.3.1.). La poca abundància d'aquell no permet d'establir una variació en quantitat al llarg de la zona, però les anàlisis químiques mostren un empobriment en el contingut en Ag cap a les mostres de zones més externes (figura 4.3.1.).

### 6.5.3. Zona del Sb

Es caracteritza per la presència, en aquest cas abundant, de minerals de Pb, Pb-Sb i Sb, sense As ni Bi (i tampoc Ag). Es superposa a l'espai amb les zones anteriors però es caracteritza, en general, per concentracions de reemplaçament de roques dolomítiques (paragènesis de l'apartat 7.4.d.) i per concentracions en petits filons distals (paragènesis de l'apartat 7.4.e). En algun cas formen els darrers minerals que substitueixen les concentracions filonianes de la zona del As i posteriorment del Bi-Sb (per exemple, EP). La variació dels elements més importants a mida que augmenta la distància a la intrusió Costabona és:

- Pb: els reemplaçaments de roques dolomítiques es caracteritzen per la presència de galena com a mineral majoritari. A mida que passen a reemplaçaments més externs i sobretot als filons distals la galena desapareix i és substituïda progressivament per meneghinita, bournonita, jamesonita, robinsonita, zinkenita i finalment estibina. Aquesta seqüència marca una minva progressiva del Pb.
- Sb: augment, donat per: a) la seqüència de minerals del sistema  $PbS-Sb_2S_3$  ja esmentada, que acaba amb la presen

cia d'estibina i berthierita, o estibina com a darrer i únic mineral dels filons més distals; b) la tetraedrita substitueix quantitativament la calcopirita com a mineral de Cu més important.

#### 6.5.4. Altres variacions químiques en el conjunt de l'àrea estudiada

- Cu: Els minerals amb Cu estan presents a quasi tota l'àrea estudiada, però llur importància quantitativa varia amb la distància al Costabona. La presència més abundant de Cu, es dona a la zona de Bi-Sb, en forma de calcopirita, tetraedrita, i petites proporcions a les sulfossals del sistema  $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$ . De vegades la calcopirita forma l'únic mineral d'alguns petits filons (PBI). A les mateixes localitats geogràfiques, però pertanyents a la zona del Sb, es troba calcopirita i tetraedrita (amb bournonita i meneghinita), a les concentracions de reemplaçament de roques dolomítiques. A mida que es passa als filons més distals de la zona del Sb, el Cu desapareix completament (excepte petites concentracions de bournonita a CP3).
- Fe: La variació del Fe és molt difícil de sistematitzar, donada la seva presència a molts minerals. A la zona de l'AS està formant part de l'arsenopirita i pirita. A mida que es passa a la zona del Bi-Sb la proporció Fe/S minva com ens indica la desaparició progressiva de la pirrotina, però continuen existint, àdhuc augmentant, d'altres minerals amb Fe, com la calcopirita i la siderita de la ganga. A la zona del Sb, el Fe està present amb quantitats molt insignificants (en jamesonita, esferita, tetraedrita, berthierita). Altra complicació a la sistematització de la variació del Fe, ve donada per la presència local, sense relació aparent amb la zonació

metàl·lica de concentracions filonianes quasi exclusiva-  
ment de siderita (substituida per òxids de Fe) i quars  
(localitat PA)

- Ni: l'arsenopirita, pirita, pirrotina i calcopirita ana-  
litzades no mostren pràcticament quantitats sensibles  
de Ni, excepte alguns cristalls isolats de pirita a la  
localitat PBl (4% Ni en pes). En canvi la presència de  
petits filonets de gersdorffita massiva en el granòfir  
de Ribes marca una anomalia important de Ni. Al mateix  
temps les presències úniques de gersdorffita i tenantita  
a aquesta localitat (GU), marquen una anomalia local d'  
As dintre de la zona del Sb.
- Zn: Tota l'àrea estudiada és pobre en Zn, que tendeix a  
concentrar-se en grans isolats d'esfalerita o formant  
part de tetraedrites (fins al 7% en pes a GU). Existei-  
xen, però, dues concentracions anòmales d'esfalerita:  
a) concentració d'esfalerita i bournonita en roques  
vulcano-detritiques del Caradoc (CP3); b) A les anomalies  
de Ni i As esmentades cal afegir l'esfalerita com a mi-  
neral major completant una paragènesi típica de reempla-  
çament de dolomies (calcopirita, tetraedrita, galena),  
però en aquest cas es tracta de filons encaixats dintre  
del granòfir de Ribes de Freser.
- Altres elements: Les concentracions de la resta d'ele-  
ments analitzats són d'una importància molt petita i no  
mostren cap variació zonal. Tenim quantitats de Co molt  
minces a les pirites, arsenopirites, pirrotines i calco-  
pirites, i sempre una mica superiora a les de Ni, com  
correspon a anàlisis d'aquests minerals d'origen hidro-  
termal (FLEISCHER, 1955). Únicament la gersdorffita ateny  
el 2% en pes de Co. Les quantitats de Mn dels minerals  
esmentats són menyspreables. El Hg només és present a les  
anàlisis d'or nadiu (2 a 3.5% en pes) i una petita quan-  
titat (0.2% en pes) a les esfalerites isolades en esti-



Figura 6.3.- Quadre-resum descriptiu de les concentracions metàl·liques de la vall de Ribes

	ZONA QUÍMICA	PARAGÈNESIS	TIPUS DE JACIMENT	MINERALS NO METÀL·LICS	ROCA ENCAIXANT	ALTERACIÓ	LOCALITATS	ALGUNES VARIACIONS QUÍMIQUES	ELEMENTS D'INTERES POSSIBLE
Costabona de granit al relativa distància	As	1.- Apy + py 2.- Po + cpy	Filons	quars siderita scheelita	- Esquistos i calcàries dolomítiques de la formació Canavelles - Fil·lites i alternances rítmiques de la formació Jujols	inexistent pràcticament	EB, ST, LF, FO, LM, LP, BA, AB, CO, JU, MA, DL, TE, F, HO, S, EP	Co > Ni, Mn com a traces W Se en ga més profunda As/S minva en apy Bi, Ag minven en ga i sulfosals Ag minva en or Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> / Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> minva	As
	Bi - Sb (sense As)	3.- Cpy + th + ga (amb Bi) + fases del sistema PbS - Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> - Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> + or natiu	Filons: reemplaçant els minerals de les paragènesis 1 i 2		Calcàries dolomítiques de la formació Canavelles		EB, TE, F, HO, S, EP, PB1		Ag, Au
	Sb (sense As, Bi)	4.1.- +bn + mgh + bl 4.- Cpy + ga (sense Bi) 4.2.- +sph + th 4.3.- +sph + th - tn + gdf	Bossades de reemplaçament Filons	Intrusiu de Ribes	SJ, RI, Z GU		Ni As		
		5.1.- bl + jm 5.- Fases del sistema PbS - Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 5.2.- rb + zk + stb + bt 5.3.- stb	- Filons: reemplaçant els minerals de les paragènesis 1, 2, 3 i 4 - Vetes i petits filons irregulars	- Fil·lites i alternances rítmiques de la formació Jujols - Materials volcano-detritics de la f. Cava	EP, PB2, CP CP3, V, RSI RS2, TU, CT		Hg en sph més distal PbS/Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> minva		Sb

(apy) arsenopirita; (py) pirita; (po) pirrotina; (cpy) calcopirita; (th) tetraedrita; (ga) galena; (bn) bournonita; (mgh) meneghinita; (bl) boulangerita; (sph) esfalerita; (tn) tenantita; (gdf) gersdorfitita; (jm) jamesonita; (rb) robinsonita; (zk) zinkenita; (stb) estibina; (bt) berthierita



bina de la localitat més distal (TU). El Se es troba present ( $\approx 1.5\%$  en pes) únicament a galenes de la zona més interna (EB). Malgrat la recerca sistemàtica no s'han trobat traces de Sn a cap mineral analitzat. El W, element majoritari als skarns de Costabona, tan sols es troba a una localitat (TE), en forma de scheelita controlada per la presència de dolomia com a encaixant.

#### 6.6. COMPARANÇA AMB D'ALTRES MINERALITZACIONS SEMBLANTS

Les mineralitzacions estudiades tenen certs paral·lelismes amb mineralitzacions d'altres indrets:

- a) mineralitzacions zonals de Salsigne (Muntanya Negra, França): les paragènesis metàl·liques trobades en aquesta zona i llur zonació (TOLLON, 1972) encaixen amb les trobades a la Vall de Ribes, sobretot amb les paragènesis de les zones d'A i Bi-Sb, mancant les distals riques en  $PbS-Sb_2S_3$ . Segons l'autor esmentat les paragènesis de Salsigne es poden ordenar de més "calentes" a més "fredes", o segons llur distàncies relatives a la intrusió d'un granit tardihercinià, al qual es troben lligades: I) arsenopirita (corresponent a l'arsenopirita - pirita de l'apartat 6.4.a., del present estudi); II) pirita - pirrotina (corresponent a la pirrotina-calcopirita de l'apartat 6.4.b.); III) calcopirita-minerals de Bi-Ag-Pb-Sb- or natiu (corresponent a calcopirita - tetraedrita - minerals del sistema  $PbS-Bi_2S_3-Sb_2S_3$  - or nadiu, de l'apartat 6.4.c.); IV) calcopirita - esfalerita - tetraedrita - galena (sense quasi Bi-Ag) i mineralitzacions estratiformes de galena - esfalerita, (correspondria a la paragènesi calcopirita - galena, i calcopirita - galena - esfalerita - tetraedrita, de reemplaçament de dolomies, de l'apartat 6.4.d).

- b) Mineralitzacions de Pb-Zn i Sb envoltant el granit de Lozère (França): BOUDALON (1960) estableix una seqüència semblant a la trepada en aquest estudi a les zones del Bi-Sb i Sb: I) filons d'esfalerita rica en Ag, amb ganga de quars; II) filons més minços de galena i sulfoantimoniurs rics en Pb, que passen progressivament a d'altres més pobres en Pb i a estibina. Les mineralitzacions riques en Sb han estat considerades com a epitermals per l'autor abans esmentat, tot omplenant fractures i lligades a la intrusió granítica de Lozère. Basant-se en disseminacions de sulfurs dins la roca encaixant, ROGER (1967) proposa una possible concentració singenètica, i una reconcentració posterior per dissolucions mineralitzants.
- c) Mineralitzacions de Sb de Brioude - Massiac (Massís Central, França): segons ROGER (1969) es tracta de més de 100 filons, amb ganga de quars fonamentalment i amb les paragènesis següents: I) estibina - berthierita, amb pirita, arsenopirita, esfalerita, i calcopirita com a subordinats; II) estibina - berthierita - sulfoantimoniurs (jamesonita, bournonita, tetraedrita), amb pirita, arsenopirita, esfalerita i calcopirita; III) sulfoantimoniurs (semseyita, bournonita), amb pirita i esfalerita. Aquestes paragènesis poden correspondre a les de la zona del Sb del present estudi, però l'ordre de deposició donat per l'autor esmentat és l'invers al trobat en aquesta zona de la Vall de Ribes.
- d) Mineralitzacions de Sb de l'Ile de Sein i Cap Sizun (Finistère, França): segons CHAURIS et al. (1977), es tracta d'un camp filonià d'edat armoricana, que presenta la zonació de paragènesis següent: I) arsenopirita com a dominant; II) conjunt BPGC amb bournonita i boulangierita; III) estibina - berthierita. La zonació respecte una intrusió granítica es troba emmascarada, i

- adhuc invertida, per la presència d'una gran zona de fractura NW-SE, que atravesa el Massís Armoricà.
- e) El districte miner de Cornwall (Anglaterra) és sobradament conegut com a exemple de zonació de minerals metàl·lics, característica usada tradicionalment com a mètode de prospecció. Segons el resum de PARK i MACDIARMID (1975) el districte està format per successius camps filonians d'omplenament de fractures, situats als voltants d'afloraments granítics que han resultat contactats en profunditat. Els minerals metàl·lics es disposen amb la zonació següent: a partir dels granits Sn, W, As, Cu, Zn, -Ag-Pb, Sb, Mn-Fe. Aquesta zonació pot comparar-se a la descrita en el present estudi, amb l'absència de Sn a la part interna i de Fe-Mn a l'externa, en el cas de la Vall de Ribes.
- f) La distribució de mineralitzacions metàl·liques de l'àrea estudiada no presenta un equivalent simètric a la part septentrional del granit del Costabona, encara que existeixen certs fenòmens mineralitzants correlacionables (veure un resum en GUITARD, 1954). Els més importants d'aquests fenòmens es troben a la sèrie de Canavelles, al N del Massís del Canigó, entre Nyers i Tarinyà, on existeixen una sèrie de mineralitzacions de F i de Fe, moltes en explotació en l'actualitat, que es concentren, segons HUARD (1972) en: I) fillons de fluorita i quars amb pirita i arsenopirita, associats a substitucions metasomàtiques de les calcàries i dolomies de la formació Canavelles per siderita, amb un halo intermig d'ankerita. Aquest fenomen fóra d'edat tardiherciniàna i correlacionable amb les mineralitzacions de la Vall de Ribes, on el F és absent; II) Fillons de calcopirita-esfalerita-galena que tallen les estructures anteriors, atribuïts per l'autor esmentat a una fase neotectònica pliocena i que podrien tractar-se d'una remobilització pliocena dels minerals anteriors,

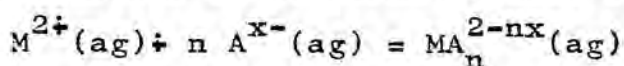
més plàstics, i que a la Vall de Ribes estan clarament lligats a la intrusió tardiherciniana del Costabona.

### 6.7. MODEL DEPOSICIONAL

Donades les dificultats trobades en l'estudi de les inclusions fluides, es disposa de poques dades directes sobre les condicions de formació dels dipòsits de la Vall de Ribes. De tota manera disposem de dades indirectes suficients com per a emetre una hipòtesi raonable sobre l'ambient de formació i deposició de les concentracions metàl·liques estudiades.

La morfologia filoniana de les concentracions en la majoria dels casos i de reemplaçament de dolomies a les proximitats dels filons en d'altres, ens porten a pensar que es tracta de mineralitzacions originades per la deposició de dissolucions hidrotermals riques en els elements que donen origen a les concentracions metàl·liques. Prenent aquesta possibilitat com la hipòtesi de treball més coherent, tractarem d'explicar els fenòmens observats a l'àrea estudiada.

Després d'una discussió dels possibles mecanismes de transport d'elements (en forma de compostos volàtils, dissolucions col·loïdals, mol·lècules o metalls no ionitzats, ions o mol·lècules complexos), BARNES i CZAMANSKE (1967) arriben a la conclusió que únicament els ions o mol·lècules complexos són capaços de transportar en dissolució quantitats suficients d'elements per a donar origen a les concentracions metàl·liques conegudes, sense implicar variables termodinàmiques excessivament exagerades. La formació d'un ió complex a partir d'un metall M i un anió A pot expressar-se de forma general com





La majoria de complexos dels metalls de les dissolucions mineralitzants són de tipus sulfurat (es suposa una quantitat suficient de S a les dissolucions, prenent com a da da fonamental els sulfurs que en resulten) i clorurat (d'existència demostrada a partir dels estudis d'inclusions fluides, com s'observa a l'apartat 5.5.).

Prenent aquests ions complexos, principalment sulfurats, com a mecanisme de transport, es pot deduir llurs solubilitats per als diferents metalls en funció de la temperatura. L'ordre de solubilitats es correspon amb la zonació dels metalls a molts indrets, i és resumida per PARK i MC DIARMID (1975). Aquest ordre és, de menys a més soluble, ó de més a menys intern i proper al focus mineralitzant:

Sn, W, Bi, As, Au, Cu, Zn, Pb, Ag, Sb, Hg,

Agrupant Bi-Ag-Au- després d'As, aquesta zonació es correspon de forma general amb la proposada en aquest treball. Però la presència d'un determinat element en un lloc concret no depèn únicament de la solubilitat dels complexos corresponents sinó que cal considerar també:

- a) L'abundancia d'aquest element a les solucions mineralitzants. Aquesta condició explicaria l'absència de mi nerals de/amb Sn en tota l'àrea estudiada, o l'abundancia d'arsenopirita.
- b) Reaccions de precipitació local donades per disminucions brusques de temperatura, pressió, pH per reacció amb la roca encaixant formant compostos insolubles. Aquest és el cas de la precipitació del W en el contacte de roques calcàries, degut a la formació de scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ).
- c) Oxidació dels complexos sulfurats a les proximitats de la superfície. L'absència de sulfats a la ganga de les concentracions estudiades, àdhuc als filons més distals, suggereix que l'emplaçament tingué lloc a profunditat suficient com per a evitar l'oxidació.

- d) La presència de minerals d'AS (gersdorffita, tenantita) a la zona del Sb, a la localitat de GU, és d'explicació difícil, però podria ésser deguda a la presència d'un focus calorífic suplementari que ha permès d'augmentar localment la solubilitat de certs elements ("telescoping").

Malgrat l'existència d'algunes observacions que resten sense explicació i d'altres sense confirmació suficient, creiem que el model de deposició mineral a partir de dissolucions hidrotermals, que transporten ions en forma de complexos sulfurats i clorutats, explica el conjunt d'observacions de les mineralitzacions de la Vall de Ribes.

Les temperatures de formació no s'han pogut establir de forma sistemàtica per a tota l'àrea estudiada. A la localitat TE, considerada com pertanyent a la zona més interna, la temperatura mínima de formació ha estat de 200°C, temperatura confirmada per l'existència d'una solució sòlida de 10% molar de matildita (AgBiS) en galena (apartat 4.1.4.d.). El límit superior de temperatura, probablement massa alt, es situa en 400°C aproximadament, donat per la existència estable de kobellita (cosalita amb Sb, apartat 4.2.3.2.c.), a la localitat S, també pertanyent a la zona interna. A partir de la paragènesis és de suposar una disminució de temperatures cap a les zones més externes, riques en Sb. Paragènesis semblants a aquestes darreres han donat temperatures de formació de 150°C aproximadament, i fins i tot de 100°C (apartat 4.2.4.7.). Els dipòsits de la Vall de Ribes podrien classificar-se doncs, com a meso-termals-epitermals, segons la classificació clàssica de LINDGREN (1933). Donada la manca de dades sistemàtiques sobre temperatures de formació es proposa de mantenir la zonació química-paragenètica de l'àrea, en lloc d'una zonació a partir de temperatures de formació.

Resta per establir l'origen de les solucions mineralitzants. La zonació de minerals metàl·lics sembla tenir com a centre la inclusió granítica tardiherciniana del Costabona,



que produeix una zona de skarn amb scheelita com a dipòsits immediats. La disposició de la mineralització, posterior respecte les estructures de deformació hercinianes, i llur associació clara a zones de fractura, completaria un model coïncident amb la bibliografia consultada de concentracions metàl·liques semblants (apartat 6.6.). No obstant la inversió de temperatures d'homogeneïtzació (apartat 5.5.), la presència de W (molt poc mòbil) a la localitat TE, i la mateixa existència d'una zona amb Bi (menys mòbil que l'As), més externa que la d'As, fan pensar en l'existència d'un àpex subterrani de la mateixa intrusió granítica, més propera a TE i localitats adjacents que a d'altres geogràficament més pròximes a Costabona (ST).



## 7. RESUM

### 7.1. PRINCIPALS RESULTATS OBTINGUTS

Des del punt de vista cartogràfic:

- s'ha realitzat una cartografia a escala 1:12.500

Des del punt de vista petrològic:

- s'ha descrit amb més detall els materials d'associació volcànica de la formació Cavà.
- s'ha establert una possible nova hipòtesi sobre l'origen de la intrusió de Ribes de Freser.

Des del punt de vista tectònic:

- s'ha confirmat amb certs detalls algunes de les idees exposades per en SANTANACH (1972)

Des del punt de vista de les mineralitzacions:

- s'han classificat les concentracions metàl·liques com epigenètiques: filonianes i de reemplaçament.
- s'han posat de manifest certs controls estructurals i de roca de caixa.
- s'ha establert una edat de les mineralitzacions posterior a la fase 2 (SANTANACH, 1972) de la formació herciniana.
- s'ha descartat l'alteració de la roca de caixa com a guia de prospecció.

Des del punt de vista mineralògic:

- s'han descrit els minerals metàl·lics presents i llurs textures.
- s'han analitzat quantitativament aquestes fases, tant llurs elements majoritaris com minoritaris més característics.
- s'han citat minerals nous en la zona estudiada: sche-elita, gersdorfita i la majoria de sulfossals, tots ells amb composicions químiques de possible interès econòmic.
- s'han estudiat amb més detall els diversos grups de sulfossals, fent aportacions noves a llur composició, especialment en el cas de la robinsonita.

Des del punt de vista metal·logenètic:

- s'ha determinat la successió temporal i zonació espacial dels diferents minerals metàl·lics, la variació de llurs composicions químiques, així com l'associació estreta de certs minerals i/o elements químics, que pot ésser d'interès en llur prospecció (ex: Bi-Ag-Au),
- s'han establert condicions físico-químiques de formació mineral amb l'estudi d'inclusions fluides, encara que únicament en dues localitats
- s'ha elaborat un possible model genètic de deposició mineral en zones de fractura, a partir de dissolucions mineralitzants relacionades amb la intrusió granítica del Costabona.

## 7.2. PROBLEMES CONCRETES QUE RESTEN PENDENTS

Des del punt de vista geològic:

- cal resoldre l'edat caradociana o tardiherciniana de la roca intrusiva de Ribes

- hi manca conèixer la possible topografia en profunditat dels afloraments plutònics de la zona, en concret, la possible continuació del granit del Costabona.

Des del punt de vista mineralògic:

- cal la síntesi mineral de la robinsonita amb la nova composició trobada, i la determinació posterior de la seva estructura i camp d'estabilitat.

Des del punt de vista metal·logenètic:

- l'elaboració d'una possible font dels metalls, en dar rera instància, i l'elaboració d'una estratègia de prospecció, cal realitzar-les a escala regional o de província metal·logenètica, de la qual, el present estudi n'és una part.

## 8. BIBLIOGRAFIA

ARNOLD, R.G. (1962)

Equilibrium relations between pyrrhotite and pyrite  
from 325 to 743°C.

Econ. Geol., 57, 72-90

---

AUTRAN, A; FONTEILLES, M. i GUITARD, G. (1970)

Relations entre les intrusions de granitoïdes, l'ana  
textia et le métamorphisme régional considérées princi  
palement du point de vue du rôle de l'eau: cas de la  
chaîne hercynienne des Pyrénées orientales.

Bull. Soc. Géol. France, (7), XII, n.4, 673-731

---

BARNES, H.L. i CZAMANSKE, G.K. (1967)

Solubilities and transport of ore minerals

en BARNES, H.L. (Ed.): Geochemistry of hydrothermal ore  
deposits,

Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, U.S.A.,  
334-381.

---

BARTON, P.B.Jr. (1970)

Sulfide petrology

Mineral. Soc. Am. Spec. Pap., 3, 187-198

---

BERRY, L.G. (1965)

Recent advances in sulfide mineralogy  
Am. Mineral., 50, 301-313

---

BERRY, L.G.; FAHEY, J.J. i BAILEY, E.H. (1952)

Robinsonite, a new lead antimony sulphide  
Am. Mineral., 37, 438-446

---

BLOEMRAAD, J. (1969)

Intern. Report. Geol. Min.  
Inst. Leiden

---

BOUDALON, J. (1960)

Sur les mineralizations en plomb-zinc et antimoine de  
la périphérie du Mont Lozère  
Bull. Soc. Géol, France, (2), VII, 906-914

---

BRUMBY, G. i SHEPHERD, T.J. (1976)

Sample preparation for fluid inclusions studies  
Min. Mag., 40, 647-648

---

BUERGER, M.J. (1934)

The pyrite-marcasite relation  
Am. Mineral., 19, 37-61

---



CAVET, P. (1957)

Le paleozoique de la zone axiale des Pyrenées orientales  
françaises entre la Roussillon et l'Andorre

Bull. Serv. Carte Géol, France, LV, n.254-255

---

CHANG, L.L.Y. i BEVER, J.E. (1973)

Lead Sulphosalt minerals: crystal structures, stability  
relations and paragenesis.

Miner. Sci. Engng., 5, n.3, 181-191

---

CHANG, L.L.Y. i KNOWLES, C.R. (1977)

Phase relations in the systems  $PbS-Fe_{1-x}S-Sb_2S_3$  and  
 $PbS-Fe_{1-x}S-Bi_2S_3$

Can. Miner., 15, 374-379

---

CHAURIS, L.; FOUQUET, Y. i MOËLO, Y. (1977)

Les ocurrences antimonifères de L'Ile de Sein et du Cap  
Sizun (Finistère). Leur place dans la metallogénie armo  
ricaine.

Bull. Soc. Fr. Min. et Crist., 100, 208-213

---

CLARK, LL. (1960)

The Fe-As-S system: phase relations and applications

Econ. Geol., 55, 1345-1381 i 1631-1652

---

CRAIG, J.R. (1967)

Phase relations and mineral assemblages in the Ag-Bi-Pb-S  
system

Min. Dep., 1, 278-306

---

CRAIG, J.R. (1974)

Sulfosalts

en RIBBE, P.H. (Ed): Sulfide Mineralogy  
Min. Soc. Am., Short Course Notes, v.1, Blacksburg,  
Virginia, U.S.A., CS 91-98

---

CRAIG, J.R. i BARTON, P.B. Jr. (1973)

Thermochemical approximations for sulfosalts  
Econ. Geol, 68, 493-506

---

CRAIG, J.R.; CHANG, L.L.Y. i LEES, W.R. (1973)

Investigation in the Pb-Sb-S system  
Can. Mineral., 12, 199-206

---

CRAIG, J.R. i LEES, W.R. (1972)

Thermochemical data for sulfosalt ore minerals: forma-  
tion from simple sulfides.  
Econ. Geol., 67, 373-377

---

CRAIG, J.R. i SCOTT, S.D. (1974)

Sulfide phase equilibria

en RIBBE, P.H. (Ed): Sulfide Mineralogy  
Min. Soc. Am., Short Course Notes, V.1, Blacksburg, Vir-  
ginia, U.S.A. CS1-104

---

CUEVAS, M.A. (1979)

Diversos modos de asociación en las soluciones sólidas entre diácidos pares normales. Estudios cristalográfico y energético.

Tesis Doctoral. Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona

---

DESBOROUGH, G.A. i CARPENTER, R.H. (1965)

Phase relations of pyrrhotite

Econ. Geol., 60, 1431-1450

---

FLEISCHER, M. (1955)

Minor elements in some sulfide minerals

Econ. Geol., 50th. anniversary vol., pt.2, 980-1024

---

FONTBOTÉ, J.M. (1949)

Nuevos datos geológicos sobre la cuenca alta del Ter

An. Inst. Est. gerundenses, IV, 129-185

---

FUJII, T. (1970)

Unmixing in the system sphalerite and chalcopyrite

en TATSUMI, T. (Ed): Volcanism and ore genesis

University of Tokyo Press, Tokyo, Japan, 357-366

---

GARVIN, P.L. (1973)

Phase relations in the Pb-Sb-S systems  
Neues. Jahrb. Mineral. Abh., 118, 235-267

---

GOODELL, P.C. (1975)

Binary and ternary sulphosalt assemblages in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ -  
 $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{PbS}$ - $\text{As}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  System  
Can. Mineral., 13, 27-42

---

GUITARD, G. (1954)

Classification, position et âge des gîtes métallifères  
dans les Pyrénées-Orientales.  
C.R. Soc. Géol. France, 172-177

---

GUITARD, G. (1970)

Le métamorphisme hercynien mésozonal et les gneiss cei-  
llés du massif du Canigou (Pyrénées Orientales): pétro-  
logie et structure: (Thèse).  
Mém. B.R.G.M. France, 63

---

GUITARD, G. (1970)

Sur les relations entre la sidérite, l'ankerite et la  
dolomie dans les gisements de fer métasomatiques du Ca-  
nigou (Pyrénées Orientales).  
C.R. Acad. Sci. Paris, 271, D, 1233-1236

---

GUITARD, G. i LAFFITTE, P. (1956)

Sur l'importance et la nature des manifestations volcaniques dans le Paléozoïque inférieur des Pyrénées Orientales.

C.R. Acad. Sci. Paris, 242, 2749-2752

---

HARRIS, D.C. ; JAMBOR, J.L. ; LACHANCE, G.R. i THORPE, R.I. (1968)

Tintinaite, the antimony analogue of Kobellite  
Can. Mineral., 9, 371-382

---

HARTEVELT, J.J.A. (1970)

Geology of the Upper Segre and Valira Valleys, Central Pyrennees, Andorra-Spain.

Leidse. Geol. Med., 45, 167-236

---

JAMBOR, J.L. (1967)

New lead sulphantimonides from Madoc, Ontario. Part. I  
Part II: mineral descriptions. Part III: sytheses, para  
genesis, origin.

Can. Mineral., 9, 7-24, 191-213, 505-521

---

JAMBOR, J.L. (1975)

Sunthetic copper-free meneghinite

Geol. Surv. Can. Paper, 75-1, pt. B, 71-72

---

HODA, S.N. i CHANG, L.L.Y. (1975)

Phase relations in the pseudo-ternary system  $PbS-Cu_2S-Sb_2S_3$  and the synthesis of meneghinite  
Can. Mineral, 13, 388-393

---

HUARD, M. (1972)

Etude géologique du district à fluorine et sidérite de la bordure septentrionale du massif Canigou-Carança (Pyrénées Orientales)  
Bull. B.R.G.M., (2), II, n.4, 1-43

---

KULLERUD, G. (1953)

The FeS-ZnS System, a geological thermometer  
Norsk. Geol. Tidsskr., 32, 61-147

---

LINDGREN, W. (1933)

Mineral deposits  
Mc. Graw.Hill, New York, U.S.A.

---

MCKINSTRY, H.E. i KENNEDY, G.C. (1957)

Some suggestions concerning the sequence of certain ore minerals  
Econ. Geol., 52, 379-390

---



NIIZEKI, N. i BUERGER, M.J. (1957)

The crystal structure of jamesonite,  $\text{FePb}_4\text{Sb}_6\text{S}_{14}$ .  
K. kristallogr., 109, 161-183

---

NOWACKI, W. (1969)

Zur klassifikation und kristall chemie der sulfosalze  
Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 49, 109-156

---

PARK, C.F. i MACDIARMID, R.A. (1975)

Ore deposits. (3th. Edition)

W.H. Freeman and Co., San Francisco, U.S.A.

---

PAULING, L. i NEUMAN, E.W. (1934)

The crystal structure of binnite  
Z. Krist. 88, 54-62

---

POTTER, R. (1977)

Pressure corrections for fluid inclusions homogeneization  
temperatures based on the volumetric properties of the  
system  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ .  
Jour. Research U.S. Geol. Survey, 5, 603-607

---

RAMDOHR, P. (1969)

The ore minerals and their intergrowths  
Pergamon Press, Oxford, U.K..

---

ROBERT, J.F. i THIÉBAUT, J. (1976)

Découverte d'un volcanisme acide dans le Caradoc de la  
région de Ribas de Freser (Province de Gerone)  
C.R. Acad. Sci. Paris, 282, D, 2049-2050

---

ROEDDER, E. (1967)

Fluid inclusions as samples of ore fluids  
en BARNES, H.L. (Ed): Geochemistry of hydrothermal ore  
deposits  
Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, U.S.A.,  
515-574

---

ROGER, G. (1967)

Quelques observations sur les rapports des filons a an-  
timoine des environs du Collet de Dèze (Lozère) avec leur  
environnement géologique  
Bull. Soc. Géol. France, (7), VIII, 577-584

---

ROGER, G. (1969)

Sur la mineralogie et le mode de gisement des filons à  
antimoine du district de Brioude-Massiac (Haute Loire,  
Cantal), Massif Central français.  
Bull. Soc. Fra. Min, et Crist., 92, 76-85

---

SALANCI, B. i MOH, G.M. (1970)

The pseudobinary join galena-antimonite,  $PbS-Sb_2S_3$   
 Neues. Jahrb. Mineral. Monash., 11, 524-528

---

SANTANACH, P. (1972)

Estudio tectónico del Paleozoico inferior del Pirineo  
 entre la Cerdanya y el rio Ter.  
 Mem. Tesis Doctoral. Dpto. de Geomorfología y Tectónica  
 Univ. de Barcelona

---

SCOTT, S.D. (1974)

The Fe-S system  
 en RIBBE, P.M. (Ed): Sulfide mineralogy  
 Min. Soc. Am., Short Course Notes, v.1, Blacksburg, Vir-  
 ginia, U.S.A., CS21-40

---

SEN GUPTA, P.R. (1965)

Pyrrhotite geothermometry and its application to the sul-  
 fide ores of the Mosaboni mines, Singhbhum, Bihar, India  
 Econ. Geol., 60, 175-180

---

SPRINGER, G. (1969)

Naturally occurring compositions in the solid-solutionn  
 series  $Bi_2S_3-Sb_2S_3$   
 Min. Mag., 37, 294-296

---

SPRINGER, G. (1969)

Electronprobe analyses of tetrahedrite  
Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1, 24-32

---

SPRINGER, G. i LAFLAMME, J.H.G. (1970)

The system  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ - $\text{Sb}_2\text{S}_3$   
Can. Mineral., 10, 847-857

---

TAKEUCHI, Y. (1970)

On the crystal chemistry of sulphides and sulphosalts  
en TATSUMI, T. (Ed): Volcanism and ore genesis  
University of Tokyo Press, Tokyo, Japan, 395-420

---

TAKEUCHI, Y. i SADANAGA, R. (1969)

Structural principles and classification of sulfosalts  
Z. Krist., 130, 346-368

---

THOS, S. (1904)

Exploración y explotación de los criaderos metalíferos  
del Valle de Ribas.

Minas y Minerales, Gironés i Henrich, Barcelona

---

TOLLON, F. (1972)

Zonalité metallogénique dans la région de Salsigne  
(Versant Sud de la Montagne-Noire, France).

24th. Int. Geol. Congres, 4, 180-187

---

TOULMIN, P. BARTON, P.B. Jr. (1964)

A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite

Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 641-671

---

UYTENBOGAARDT, W. i BURKE, E.A.J. (1971)

Tables for microscôpic identification of ore minerals.  
2th. Edition.

Elsevier Pub. Co., Amsterdam, The Netherlands.

---

VAN HOOK, H.J. (1960)

The ternary system  $Ag_2S$ - $Bi_2S_3$ - $PbS$

Econ. Geol., 55, 759-788

---

VERGELY, P. (1970)

Etude tectonique des structures pyrenéennes du versant  
Sud des Pyrennées orientales entre le rio Llobregat et  
le rio Ter (provinces de Barcelone et Gerone, Espagne).  
Thèse 3ème cycle, Montpellier, France.

---

VEKALOVICH, M.P. i ALTUNIN, V.V. (1965)

Teplofizicheskiye voystva dvouodisi ugleroda

Atomizdat, 7, 243-244, Moscow, U.R.S.S.

---

WANG, N. (1973)

A study of the phases on the pseudobinary join  $PbS-Sb_2S_3$   
Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 2, 79-81

---

WEAST, R.C. (Ed) (1971-72)

Handbook of Chemistry and Physics

The Chemical Rubber Co., Ohio, U.S.A.

---

WHITE, D.E. (1955)

Thermal Springs and epithermal ore deposits

Econ. Geol., 50th. Anniv. vol., 99-154

---





APÈNDIX: MÈTODES D'ANÀLISI

## APÈNDIX I

ANÀLISI MINERAL: MICROSONDA ELECTRÒNICA

L'aparell que s'ha fet servir per a l'anàlisi de fases minerals ha estat una microsonda electrònica GEOSCAN MARK II, fabricada per Cambridge Instruments Co., amb un angle de reflexió electrònica de  $75^\circ$ , situada al Departament de Ciències Geològiques de la Universitat de Durham (Anglaterra).

Les mostres utilitzades han estat seccions polides o làmines primes-polides, cobertes al buit amb una fina capa de carboni, per a fer possible la conducció elèctrica. La microsonda ha estat operada sota un alt buit de  $0.1 \mu$  Hg, una diferència de potencial de 15-20 kV., i una intensitat en la mostra de  $0.04 \mu$ A. El raig electrònic s'ha mantingut enfocat resultant una zona analitzada de  $2-5 \mu$  de diàmetre.

Totes les mostres han estat analitzades en condicions similars de l'aparell, canviant en alguns casos els patrons. En aquest sentit cal esmentar que s'ha emprat  $\text{FeS}_2$  i  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  com a patró del S per als sulfurs i sulfossals respectivament. La proporció en S del PbS ha resultat massa minça per a l'anàlisi de sulfossals, usant-se únicament aquest patró per a l'anàlisi de galenes.

Els raigs X produïts per l'excitació de la mostra, patró i problema, per un raig electrònic, han estat analitzats per un cristall analitzador. S'han fet servir tres d'ells fonamentalment (LiF,  $2d = 2.348$ ; PET,  $2d = 8.742$ ;  $2d = 2.652 \text{ \AA}$ ). L'ús alternatiu d'aquests analitzadors ha permès de destriar longituds d'ona molt properes provi

nents de diferents elements. La detecció de la radiació analitzada s'ha produït per mitjà d'un detector de flux de 90% Ar i 10% CH<sub>4</sub>, amb finestra de Ni.

La marxa analítica de cada element es realitzà amb un mínim de 5 períodes de comptatge de 10 seg, per cada pic i fons del patró i mostra problema. El fons s'ha mesurat a  $\pm 2\sigma$  de cada pic. En el cas d'interferències amb pics d'altres elements, només s'ha considerat com a fons els comptatges d'un costat del pic (+ 2σ ó - 2σ).

Els comptatges detectats per la microsonda han sofert un procés de correcció dels efectes del número atòmic Z ("stopping factor" i "retardation factor"), absorció de massa A, i generació de fluorescències secundàries F. Per aquest procés de correcció s'ha fet servir un minicomputador VARIAN 620-100 i el programa inèdit del Dr. A. Peckett del departament esmentat al començament. Com l'aparell només permet l'anàlisi d'elements de pes atòmic igual o superior a 11, l'oxigen dels silicats ha estat recalculat, a partir dels cations presents a l'anàlisi.

Les condicions d'anàlisi per cada element apareixen a la taula A.1.. Els límits de detecció dels elements traça d'aquesta taula són de l'ordre de 200-300 ppm., calculats amb la fórmula:

$$LD (\%) = \frac{3}{P} \sqrt{F/T_f}$$

on: LD= límit inferior de detecció; P= comptatge del pic més important/segon; F= id. del fons/segon; T<sub>f</sub>= temps de comptatge en el fons.

Han estat considerades com acceptables les anàlisis amb una suma de percentatges d'elements igual a 100  $\pm$  2%. Els resultats es mostren a les taules dels capítols corresponents.

TAULA A.1 Condicions òptimes i patrons per a l'anàlisi de fases minerals amb microsonda electrònica.

<u>Número atòmic</u>	<u>Element</u>	<u>Línia analitzada</u>	<u>Cristall analitzador</u>	<u>2θ del pic</u>	<u>Pons (respecte 2θ)</u>	<u>Patró</u>
16	S	K α <sub>1</sub>	PET	75° 36'	+2°	FeS <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , PbS
25	Mn	"	LiF	62° 59'	±1° 30'	MnSiO <sub>3</sub>
26	Fe	"	"	57° 31'	±2°	FeS <sub>2</sub>
27	Co	"	"	52° 44'	±2°	Co
28	Ni	"	"	48° 37'	±2°	Ni
29	Cu	"	"	45° 00'	±2°	Cu
30	Zn	"	"	43° 51'	±2°	Zn
33	As	L α <sub>1</sub>	KAP	42° 23'	±2°	As
34	Se	K α <sub>1</sub>	LiF	31° 57'	±2°	ZnSe
47	Ag	L α <sub>1</sub>	PET	56° 26'	±2°	Ag
48	Cd	"	"	53° 27'	±1° 30'	Cd
50	Sn	"	"	48° 16'	±2°	Sn
51	Sb	"	LiF	117° 19'	±2°	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
52	Te	"	"	109° 39'	±2°	Te
79	Au	M α <sub>1</sub>	PET	83° 35'	±2°	Au
80	Hg	"	"	80° 48'	±2°	HgTe
82	Pb	"	"	74° 07'	±2°	PbS
83	Bi	"	"	71° 22'	±2°	Bi

TAULA A.1 (CONTINUACIÓ)

<u>Número atòmic</u>	<u>Element</u>	<u>Línia analitzada</u>	<u>Cristall analitzador</u>	<u>2θ del pic</u>	<u>Fons (respecte 2θ)</u>	<u>Patró</u>
11	Na	K	KAP	52° 59'	± 2°	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
13	Al	"	"	36° 16'	± 2°	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
14	Si	"	PET	108° 19'	± 2°	CaSiO <sub>3</sub>
19	K	"	"	50° 17'	± 2°	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
20	Ca	"	LiF	113° 06'	± 2°	CaSiO <sub>3</sub>

TAULA 4.1.1 Anàlisis químiques d'arsenopirites

número de l'anàlisi	secció polida	% pes									
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb	TOTAL	
287	BA-1	20.378	n.d.	34.296	0.189	0.007	n.d.	44.833	n.d.	99.703	
288	BA-1	20.576	0.016	35.127	0.271	n.d.	n.d.	45.096	0.036	101.122	
289	AB-06	20.294	0.002	35.945	0.181	n.d.	n.d.	42.633	0.020	99.075	
290	AB-06	19.929	n.d.	35.928	0.083	n.d.	n.d.	43.666	0.020	99.626	
291	IM-01	21.772	0.008	35.020	0.162	0.027	n.d.	42.553	n.d.	99.548	
292	IM-01	20.321	n.d.	34.363	0.088	0.030	n.d.	43.428	0.064	98.294	
293	LF-01A	19.854	n.d.	35.394	0.131	0.083	n.d.	43.648	0.031	99.142	
295	CO-6	20.250	0.133	35.731	0.174	n.d.	0.196	45.290	n.d.	101.775	
296	SJ-6	21.641	0.065	34.617	0.231	0.092	0.106	42.403	0.107	99.262	
297	Z-1	20.591	n.d.	34.513	0.235	0.151	0.285	42.739	0.125	98.639	
298	Z-4	21.620	0.034	35.543	0.066	0.016	0.060	42.295	0.066	99.699	
299	Z-4	21.169	0.009	35.255	0.152	0.028	0.073	43.604	0.332	100.622	
300	S-06B	21.207	n.d.	34.914	0.056	0.018	0.042	42.412	0.020	98.670	
301	S-03	21.943	n.d.	35.673	0.121	n.d.	n.d.	43.072	n.d.	100.809	
302	S-03	20.072	n.d.	35.238	0.371	0.066	n.d.	43.184	0.031	98.960	
304	TE-01	19.970	n.d.	35.201	0.110	0.056	0.096	44.243	n.d.	99.426	



TAULA 4.1.1 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb			
306	TE-06C	19.892	n.d.	34.861	0.091	0.055	n.d.	44.156	n.d.	99.055		
307	TE-06C	20.371	n.d.	35.141	0.059	0.023	n.d.	44.944	0.051	100.588		
308	HO-3	20.139	n.d.	35.467	n.d.	n.d.	0.087	43.629	n.d.	99.323		
309	HO-3	21.520	n.d.	35.220	0.077	0.069	0.073	43.805	0.040	100.804		
310	F-3	20.233	n.d.	34.797	0.137	0.129	n.d.	43.071	0.051	98.418		
311	F-3	20.167	n.d.	36.304	0.156	0.015	0.009	43.387	n.d.	100.037		
312	F-5	21.006	n.d.	35.120	0.145	n.d.	n.d.	44.019	n.d.	100.290		
313	EP3-04A	21.063	n.d.	35.160	0.066	0.053	n.d.	42.980	0.043	99.366		
314	EP3-04A	20.279	0.017	35.334	0.062	n.d.	0.011	43.099	0.066	98.868		
315	EP2-04	20.774	n.d.	35.358	0.067	n.d.	0.084	43.025	0.054	99.361		
316	EP2-04	20.965	n.d.	34.719	0.103	0.016	n.d.	42.901	0.149	98.853		
317	EP3-05C	21.707	n.d.	35.313	0.057	0.049	0.040	42.912	0.218	100.297		
319	V1-01	21.579	0.035	34.290	0.135	0.008	n.d.	40.370	3.579	99.805		
320	V1-01	21.553	n.d.	34.154	0.079	n.d.	n.d.	39.375	3.325	98.486		
321	CP2-4	23.469	n.d.	34.947	0.074	n.d.	n.d.	40.537	0.391	99.537		
322	CP2-4	23.249	n.d.	35.244	0.101	n.d.	0.020	40.097	0.165	98.875		

TAULA 4.1.1 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	% pes								TOTAL
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb	
323	OP2-3	22.631	n.d.	35.046	0.054	n.d.	n.d.	40.819	0.154	98.705
329	ST-5	19.704	n.d.	35.036	0.215	0.156	0.295	45.481	0.047	100.935
330	ST-6	19.566	0.088	34.753	0.214	0.176	0.269	45.721	0.012	100.799

n.d. : no detectat

TAULA 4.1.2 Anàlisis químiques de pirites y marcasites

número de l'anàlisi	secoló polida	% pes										TOTAL
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb			
325	EB-3	52.660	n.d.	45.939	0.166	0.004	n.d.	0.979	n.d.	n.d.	99.747	
328	ST-5	53.189	n.d.	46.893	0.144	n.d.	0.019	0.998	n.d.	n.d.	101.243	
331	AB-06	52.988	n.d.	47.189	n.d.	n.d.	n.d.	1.625	n.d.	n.d.	101.803	
332	1M-01	52.291	0.009	46.440	n.d.	n.d.	n.d.	1.273	n.d.	n.d.	100.013	
333	LF-04A	52.702	n.d.	46.888	0.124	0.009	n.d.	1.335	n.d.	n.d.	101.058	
334	LF-04A	52.672	n.d.	46.834	0.019	n.d.	n.d.	1.377	n.d.	n.d.	100.902	
335	LF-01	51.385	n.d.	46.772	0.084	0.016	n.d.	1.737	n.d.	n.d.	99.994	
336	LF-01	52.396	n.d.	46.674	0.127	0.078	0.118	1.373	n.d.	n.d.	100.765	
338	GO-6	53.069	n.d.	47.317	n.d.	n.d.	n.d.	1.309	n.d.	n.d.	101.695	
339	SJ-6	51.761	0.034	46.234	0.127	0.020	n.d.	1.391	n.d.	n.d.	99.567	
340	Z-1	52.788	n.d.	45.300	0.063	0.021	n.d.	1.205	n.d.	n.d.	99.375	
342	Z-4	52.740	n.d.	45.929	0.339	n.d.	0.049	1.026	n.d.	n.d.	100.083	
345	S-05A	52.875	n.d.	46.514	0.145	0.043	0.025	1.444	n.d.	n.d.	101.046	
347	S-03	51.858	n.d.	46.653	0.022	n.d.	0.032	1.189	n.d.	n.d.	99.754	
349	TE-06C	52.582	n.d.	46.005	0.100	0.039	n.d.	1.902	n.d.	n.d.	100.632	
351	F-3	51.498	n.d.	46.215	0.094	0.077	0.012	2.076	n.d.	n.d.	99.972	

TAULA 4.1.2 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb			
355	H0-3	52.338	0.016	46.332	0.044	0.020	n.d.	2.178	n.d.	100.929		
357	RI-4	53.540	0.008	45.517	0.197	n.d.	n.d.	1.418	n.d.	100.680		
359	PB1-06	53.070	n.d.	42.069	0.074	3.960	n.d.	0.963	n.d.	100.137		
361	EP2-04	52.169	n.d.	46.552	0.174	0.049	0.088	1.694	n.d.	100.716		
365	EP3-04A	51.787	n.d.	46.219	n.d.	n.d.	n.d.	2.093	n.d.	100.099		
366	GU-07	52.918	n.d.	44.571	0.004	0.636	n.d.	1.645	n.d.	99.774		
369	GU-03A	52.056	n.d.	45.589	0.174	0.038	0.008	0.949	n.d.	98.813		
374	CE-01	52.735	0.057	45.972	0.090	0.082	0.057	1.153	n.d.	100.147		
376	AN-3	52.823	n.d.	45.507	0.177	n.d.	0.031	1.111	n.d.	99.649		
379	V2-05	52.396	0.037	46.651	0.016	n.d.	n.d.	1.677	0.160	100.938		
385	RS2-02	52.341	n.d.	46.001	0.140	0.079	n.d.	2.115	n.d.	100.676		
387	RS2-02	51.174	n.d.	46.004	0.133	n.d.	n.d.	2.957	n.d.	100.268		
(A) 401	SP-10	50.079	0.012	46.124	0.129	n.d.	0.002	1.175	n.d.	97.520		
(A) 402	ST-10	51.246	n.d.	46.249	0.026	n.d.	0.035	1.103	n.d.	98.659		
(A) 404	ST-10	50.451	n.d.	45.086	0.072	n.d.	n.d.	1.157	n.d.	96.766		
(A) 405	ST-10	50.856	n.d.	45.213	0.095	n.d.	n.d.	1.022	n.d.	97.186		

TAULA 4.1.1.2 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb			
(A) 408	ST-6	35.405	0.010	45.892	0.073	n.d.	n.d.	1.293	n.d.	n.d.	82.679	
(A) 410	ST-6	49.799	n.d.	46.170	0.088	n.d.	n.d.	1.170	n.d.	n.d.	97.226	
(M) 272	GU-03A	50.163	n.d.	44.567	0.086	0.050	n.d.	3.274	2.597	n.d.	100.737	
(M) 273	GU-03A	48.627	n.d.	44.181	0.148	0.025	0.013	5.341	1.665	n.d.	99.999	
(M) 380	V2-05	50.482	n.d.	44.995	0.065	0.019	0.104	0.982	2.439	n.d.	99.085	

n.d.: no detectat.

(A): fases d'alteració incipient de pirrotines (apartat 4.1.6).

(M): anàlisis de marcassites.

TAULA 4.1.3 Anàlisis químiques de calcopirites

número de l'anàlisi	secció polida	S	Mn	Fe	Co	% pes		As	Sb	TOTAL
						Ni	Cu			
274	EB-3	35.087	n.d.	31.549	0.136	n.d.	33.493	0.735	n.d.	101.000
276	SJ-6	34.399	0.122	31.604	0.117	0.083	33.850	0.954	n.d.	101.129
277	LF-04A	34.752	n.d.	31.777	0.109	0.035	32.608	0.636	n.d.	99.923
278	Z-4	34.527	0.055	30.485	0.008	n.d.	34.093	0.783	n.d.	98.950
279	Z-4	34.658	n.d.	30.608	0.075	n.d.	34.151	0.484	n.d.	98.972
280	S-05A	33.219	n.d.	30.979	0.093	n.d.	34.271	0.749	n.d.	100.131
281	F-5	34.398	n.d.	31.386	n.d.	n.d.	34.650	0.992	n.d.	101.426
282	PB1-06	33.776	n.d.	29.475	0.006	n.d.	34.909	0.779	n.d.	98.946
283	PB1-06	33.598	n.d.	29.409	0.121	n.d.	34.991	0.760	n.d.	98.879
284	RI-4	33.863	0.039	30.619	0.048	n.d.	34.704	0.738	n.d.	100.012
285	RI-4	33.684	0.028	30.448	0.037	n.d.	34.778	0.758	n.d.	99.734
286	GU-12	33.495	0.058	30.372	0.104	0.056	34.138	0.976	n.d.	99.199
326	ST-6	33.472	0.011	30.197	0.099	0.058	33.711	0.933	n.d.	98.481
327	ST-5	33.974	0.019	31.630	0.161	0.040	34.631	0.895	n.d.	101.350

n.d.: no detectat



TAULA 4.1.4 Anàlisis químiques de galenes

número de l'anàlisi	secció polida	% pes											TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Se	Sb	Bi		
12	GP34-02	12.312	0.754	0.475	1.016	0.067	83.884	n.d.	n.a.	n.d.	0.283	98.791	
13	SJ-3	12.724	0.613	1.397	0.645	0.177	83.134	n.d.	n.a.	n.d.	0.407	99.237	
25	TE-02	12.708	1.368	0.297	0.318	2.246	75.942	0.443	n.a.	n.d.	5.626	99.047	
26	TE-03	13.837	0.202	n.d.	n.d.	5.174	70.117	n.d.	n.a.	0.014	9.714	99.058	
135	TE-03	13.642	0.620	0.004	n.a.	4.757	69.614	0.075	n.d.	n.d.	9.641	98.354	
211	JU-07	13.088	n.d.	0.193	n.d.	0.384	84.461	n.d.	n.d.	0.061	1.639	99.826	
212	RI-12	13.211	n.d.	n.d.	0.072	0.015	85.599	n.d.	n.d.	0.255	0.346	99.498	
213	RI-12	13.364	0.022	n.d.	0.041	0.068	86.820	n.d.	n.d.	0.183	0.379	100.876	
214	EPX-2	13.611	0.016	0.037	0.034	0.087	84.859	n.d.	n.d.	0.117	0.523	99.283	
215	GU-08	13.517	n.d.	n.d.	0.189	n.d.	85.590	n.d.	n.d.	0.097	0.630	100.663	
216	GU-10	13.352	0.019	n.d.	0.096	n.d.	86.804	0.057	n.d.	n.d.	0.430	100.757	
217	Z-6	13.313	0.102	n.d.	n.d.	n.d.	85.852	n.d.	n.d.	0.132	0.288	99.686	
218	Z-6	13.371	0.051	n.d.	0.091	n.d.	86.414	n.d.	n.d.	0.028	0.300	100.255	
219	EB-3	13.090	0.003	0.075	n.d.	0.557	83.490	n.d.	1.224	n.d.	2.676	101.116	
220	EB-3	12.767	n.d.	n.d.	n.d.	0.831	81.439	n.d.	1.730	n.d.	3.619	100.387	

TAULA 4.1.4 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Se	Sb	Bi	
221	DL-3	13.583	0.038	0.027	n.d.	0.375	83.934	n.d.	n.d.	n.d.	1.951	99.908
222	DL-3	13.507	n.d.	n.d.	n.d.	0.678	83.883	n.d.	n.d.	n.d.	2.597	100.665
223	TE-02	13.598	0.090	n.d.	0.108	2.632	77.390	0.338	n.d.	n.d.	5.315	99.470

n.d.: no detectat.

n.a.: no analitzat



TAULA 4.1.5 Anàlisis químiques d'estibines

número de l'anàlisi	secció polida	S	Fe	Cu	Zn	% pes					TOTAL
						AG	Pb	As	Sb	Bi	
1	V3-06	27.086	0.783	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	71.338	n.d.	99.206
2	V2-08	28.035	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	71.945	n.d.	100.250
3	V2-06	27.739	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	71.662	n.d.	99.401
4	V3-04	27.172	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	72.187	n.d.	99.359
5	V3-07	27.931	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.232	n.d.	70.969	n.d.	99.034
6	CP11-01	28.052	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	70.978	n.d.	99.029
154	RS1-05	28.026	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	71.354	n.d.	99.380

n.d.: no detectat.

TAULA 4.1.6 Anàlisis químiques de pirrotines

número de l'anàlisi	secció polida	S	% pes							TOTAL
			Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb	
388	CO-6	38.435	n.d.	60.178	0.196	0.018	n.d.	1.851	n.d.	100.679
389	SJ-6	38.981	0.013	60.828	0.132	0.126	n.d.	1.767	n.d.	101.849
390	S-06B	37.380	n.d.	58.689	0.156	0.016	0.046	1.676	0.032	97.996
391	SJ-6	37.638	n.d.	59.945	0.139	0.132	n.d.	1.769	n.d.	99.144
392	SJ-6	38.034	0.021	60.515	0.089	0.094	0.255	1.524	n.d.	100.531
393	LF-04A	38.388	n.d.	59.639	0.222	n.d.	n.d.	1.529	n.d.	99.777
394	ST-5	38.175	0.016	59.523	0.146	n.d.	0.085	1.314	n.d.	99.259
395	ST-5	38.146	0.037	60.204	0.142	n.d.	0.037	1.593	n.d.	100.157
396	ST-5	38.394	n.d.	60.383	0.164	n.d.	0.111	1.603	n.d.	100.654
397	ST-5	38.415	0.011	60.071	0.160	n.d.	0.091	1.648	n.d.	100.397
400	ST-10	37.566	0.010	60.793	0.170	n.d.	0.030	1.583	n.d.	100.152
403	ST-10	38.014	n.d.	59.820	0.154	0.004	0.079	1.411	n.d.	99.483
406	ST-10	38.397	0.017	60.200	0.094	n.d.	0.064	1.556	n.d.	100.228
407	ST-6	38.459	0.008	59.922	0.169	0.026	0.126	1.558	n.d.	100.269

n.d.: no detectat.

TAULA 4.1.7 Anàlisis químiques d'esfalerites

número de l'anàlisi	secció polida	% pes								TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Hg		
230	EB-1	33.077	6.551	0.134	59.956	0.229	n.d.	n.d.	99.947	
232	S-050	33.272	3.547	n.d.	63.859	0.312	n.d.	n.d.	100.990	
233	Z-12	33.360	3.724	n.d.	63.325	0.200	n.d.	n.d.	99.609	
234	Z-12	32.934	4.600	n.d.	62.941	0.158	n.d.	n.d.	100.633	
235	TU1-01	32.482	0.254	n.d.	66.550	n.d.	n.d.	0.168	99.454	
236	TU1-01	33.035	0.167	n.d.	65.913	n.d.	n.d.	0.218	99.332	
237	RI-3	33.106	1.454	0.036	64.968	n.d.	n.d.	n.d.	99.563	
238	RI-3	33.571	1.420	n.d.	65.690	n.d.	n.d.	n.d.	100.690	
243	RS2-03	33.261	0.963	n.d.	66.358	n.d.	n.d.	n.d.	100.581	
245	RS2-03	33.037	0.831	n.d.	65.878	n.d.	n.d.	n.d.	99.745	
246	V2-08	33.232	1.810	n.d.	65.351	n.d.	n.d.	n.d.	100.393	
247	V2-08	33.240	2.167	n.d.	65.375	0.391	n.d.	n.d.	101.174	
248	V3-03	32.677	0.603	n.d.	66.326	n.d.	n.d.	n.d.	99.605	
249	V3-03	32.760	0.601	n.d.	65.835	n.d.	n.d.	n.d.	99.196	
251	CP2-3	32.600	1.283	n.d.	66.519	0.162	n.d.	n.d.	100.564	
252	CP2-3	32.754	1.247	n.d.	66.003	0.027	n.d.	n.d.	100.061	
254	GU-08	32.464	0.779	n.d.	66.618	n.d.	n.d.	n.d.	99.861	

TAULA 4.1.7 (CONTINUACIO)

número de l'anàlisi	secció polida	% pes							TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Cd	Sn	Hg	
255	GU-08	32.956	0.546	n.d.	67.018	n.d.	n.d.	n.d.	100.520
256	GU-08	32.840	0.622	n.d.	66.742	n.d.	n.d.	n.d.	100.203
257	Z-4	33.124	5.150	n.d.	60.778	n.d.	n.d.	n.d.	99.052
258	CP41-02	33.017	0.229	n.d.	67.030	n.d.	n.d.	0.084	100.361
259	CP41-02	33.103	0.266	n.d.	67.132	n.d.	n.d.	0.064	100.564
261	CP3-04	33.106	1.191	n.d.	65.860	n.d.	n.d.	n.d.	100.157
264	CP3-05	32.998	1.561	n.d.	65.152	n.d.	n.d.	n.d.	99.711
265	EB-1	32.734	6.477	n.d.	59.472	n.d.	n.d.	n.d.	98.683

n.d.: no detectat.

La recerca de Sb, As, Bi, Ag y Pb en algunes anàlisis ha donat resultats negatius.



TAULA 4.1.8 Anàlisis químiques de gersdorfites

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	As	Sb			
266	GU-13	19.191	n.d.	3.394	1.593	31.589	0.019	45.548	n.d.	101.334		
267	GU-13	18.070	n.d.	2.724	1.072	32.336	0.116	46.228	n.d.	100.546		
268	GU-07	16.870	0.009	3.181	1.174	32.017	0.125	46.311	0.137	99.825		
269	GU-07	17.054	n.d.	4.072	1.645	30.931	0.090	45.051	n.d.	98.844		
270	GU-07	18.100	n.d.	3.979	1.334	31.439	0.217	46.210	0.138	101.416		
271	GU-07	17.360	n.d.	4.399	2.276	29.431	0.132	45.774	0.074	99.416		

n.d.: no detectat.

TAULA 4.2.1 Anàlisis químiques dels termes del sistema  $Sb_2S_3 - Bi_2S_3$

número d'anàlisi	secció pòlida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi		
7	H0-1	17.057	0.147	0.128	n.d.	n.d.	0.270	n.d.	1.923	80.630	100.154	
8	F-9	18.101	0.108	0.117	n.d.	n.d.	0.236	n.d.	2.666	80.418	101.645	
9	F-8A	18.862	1.609	0.199	n.d.	0.004	0.129	n.d.	0.851	79.359	101.014	
10	EP3-02	21.699	2.632	0.322	0.286	n.d.	0.123	n.d.	10.678	65.137	100.878	
11	EP3-02	23.155	1.974	0.145	0.293	n.d.	0.152	n.d.	9.999	64.417	100.136	
115	EP3-02	21.819	2.768	0.117	n.d.	n.d.	0.063	0.117	10.480	65.376	100.740	

Els resultats per a Se, Te i Au han estat negatius en algunes de les anàlisis anteriors.

n.d. : no detectat.

TAULA 4.2.3. Anàlisis químiques de les fases ternaries del sistema  $Sb_2S_3 - Bi_2S_3 - PbS$

número d'anàlisi	secció polida	% pes											TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Au	Pb	As	Sb	Bi		
14	S-01	16.701	2.275	1.964	0.167	0.449	n.a.	40.306	n.d.	6.360	31.344	99.566	
15	S1-03	17.884	0.608	2.410	0.197	0.416	n.a.	32.022	0.467	10.127	36.726	100.858	
16	S1-03	17.739	2.953	4.747	n.d.	0.876	n.a.	30.710	1.605	10.648	31.158	100.898	
17	TE-04	16.847	0.375	1.335	n.d.	2.765	n.a.	34.010	n.d.	2.205	42.808	100.346	
18	EPX-1	18.584	0.047	2.758	0.107	0.282	n.a.	38.059	n.d.	27.199	11.917	98.954	
20	TE-04	16.605	0.233	0.671	n.d.	2.765	n.a.	33.763	n.d.	1.704	44.313	100.055	
21	S1-04	16.302	1.601	2.752	0.082	1.539	n.a.	42.272	0.868	7.429	27.585	100.428	
22	S-09	17.054	0.791	0.778	n.d.	0.415	n.a.	35.065	n.d.	6.400	39.711	100.257	
23	HO-3	18.343	0.155	0.401	n.d.	7.273	n.a.	25.841	n.d.	1.950	47.849	101.857	
24	TE-03	16.672	0.208	n.d.	n.d.	8.960	n.a.	32.080	n.d.	0.014	43.091	100.995	
27	EP2-04	19.678	1.323	2.439	0.423	0.322	n.a.	35.358	0.140	23.088	17.559	100.331	
28	EP2-04	18.945	0.742	2.028	n.d.	0.350	n.a.	35.254	n.d.	23.901	18.116	99.336	
116	EP3-02	17.746	3.854	1.631	n.a.	0.426	n.d.	31.417	2.449	17.107	26.062	100.691	
117	EPX-1	19.605	2.038	1.534	n.a.	0.083	n.d.	37.584	n.d.	28.546	11.817	101.207	
119	S-01	16.126	1.401	1.275	n.a.	0.929	n.d.	42.378	n.d.	8.256	31.112	101.478	
120	S-01	15.735	1.379	1.366	n.a.	0.632	n.d.	42.237	n.d.	7.173	32.185	100.708	
121	S-02	16.579	1.005	0.944	n.a.	1.053	n.d.	35.137	n.d.	2.365	42.212	99.294	
122	S-02	16.213	0.818	0.993	n.a.	3.889	n.d.	30.300	n.d.	1.831	45.556	99.600	

TAULA 4.2.3. (CONTINUACIÓ)

número d'anàlisi	secció polida	S	Fe	Cu	Zn	% pes		Pb	As	Sb	Bi	TOTAL
						Ag	Au					
123	S-02	16.170	0.920	1.731	n.a.	2.265	n.d.	35.262	0.512	2.499	40.731	100.098
124	S1-03	17.148	0.762	2.364	n.a.	0.463	n.d.	35.507	n.d.	9.175	34.651	100.070
125	S1-03	18.072	1.660	2.660	n.a.	0.406	n.d.	31.965	n.d.	9.468	36.703	100.993
126	S1-04	15.682	1.421	3.080	n.a.	1.880	n.d.	40.947	0.251	7.120	28.554	98.853
127	S1-04	15.655	0.459	1.430	n.a.	1.064	n.d.	44.522	n.d.	6.609	30.650	100.389
128	S-09	16.967	1.544	1.224	n.a.	0.252	n.d.	34.374	n.d.	7.272	33.661	100.295
129	H0-3	19.109	0.495	0.276	n.a.	7.092	n.d.	25.668	0.176	2.453	43.261	98.511
130	H0-3	16.096	0.227	0.700	n.a.	3.225	n.d.	25.660	n.d.	2.566	49.925	98.399
131	H0-3	17.996	0.358	3.638	n.a.	0.025	n.d.	10.241	n.d.	1.668	67.216	101.142
133	TE-03	16.355	0.078	0.194	n.a.	7.100	n.d.	33.695	n.d.	1.316	43.045	99.782
134	TE-03	15.998	0.290	n.d.	n.a.	7.485	n.d.	32.455	n.d.	1.230	43.331	100.788
136	TE-04	17.124	0.691	1.623	n.a.	1.879	n.d.	34.547	n.d.	1.565	44.206	101.636
137	TE-04	16.935	0.993	1.194	n.a.	1.859	n.d.	33.777	n.d.	2.260	42.997	100.011

n.d. : no detectat

n.a. : no analitzat

TAULA 4.2.5. Anàlisis químiques de boulangérites

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi		
29	CP34-02	17.447	1.496	n.d.	0.228	n.d.	55.628	n.d.	24.286	n.d.	99.085	
30	CP34-02	17.501	0.337	0.010	0.222	n.d.	56.884	n.d.	23.265	n.d.	98.219	
31	SJ-2	18.429	0.083	0.113	n.d.	n.d.	56.028	n.d.	24.849	0.007	99.510	
32	SJ-2	17.419	0.039	0.074	n.d.	n.d.	55.929	n.d.	25.384	n.d.	98.846	
33	SJ-5	17.153	0.196	0.107	0.046	0.070	56.641	n.d.	24.247	0.312	98.772	
34	PB2-01	17.075	0.104	0.167	0.247	0.130	56.999	n.d.	25.769	0.184	100.675	
35	PB2-01	17.463	0.066	0.220	0.111	0.123	55.444	n.d.	25.748	0.217	99.393	
36	SJ-5	17.620	0.157	0.185	n.d.	0.042	55.948	0.833	23.949	0.547	99.312	
145	PB2-01	18.777	0.057	0.136	0.082	0.127	54.268	n.d.	25.970	n.d.	99.416	
146	PB2-01	17.896	0.033	0.148	n.d.	0.025	56.048	n.d.	26.093	n.d.	100.237	
190	V-24	17.811	0.016	n.d.	n.d.	n.d.	54.788	n.d.	25.635	n.d.	98.250	
205	SJ-5	18.357	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	57.110	n.d.	24.230	n.d.	99.697	
209	SJ-3	17.923	n.d.	0.195	n.d.	n.d.	56.544	n.d.	24.979	n.d.	99.641	
210	SJ-3	18.040	n.d.	0.097	n.d.	n.d.	57.474	n.d.	24.165	n.d.	99.777	

n.d. : no detectat

TAULA 4.2.6 Anàlisis químiques de robinsonites

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi		
43	V3-02	19.459	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42.048	n.d.	36.889	n.d.	n.d.	98.396
44	V3-02	20.131	0.022	n.d.	n.d.	n.d.	43.953	n.d.	35.505	n.d.	n.d.	99.612
52	V3-03	19.994	n.d.	0.098	n.d.	0.036	41.666	n.d.	36.527	n.d.	n.d.	98.321
61	CP23-01	19.444	0.031	0.178	n.d.	n.d.	42.236	n.d.	36.605	n.d.	n.d.	98.496
63	CP23-01	20.108	0.048	n.d.	n.d.	n.d.	41.840	n.d.	37.067	n.d.	n.d.	99.063
64	CP23-01	19.734	0.157	0.185	n.d.	0.006	44.844	n.d.	36.719	n.d.	n.d.	101.377
150	CP23-01	20.223	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	43.173	n.d.	35.377	n.d.	n.d.	98.773
152	CP23-01	20.416	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	43.243	n.d.	36.089	n.d.	n.d.	99.748
153	CP23-01	21.084	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	41.241	n.d.	36.732	n.d.	n.d.	99.057
157	V3-02	20.547	0.054	n.d.	0.418	n.d.	42.870	n.d.	36.302	n.d.	n.d.	100.191
158	V3-02	19.935	0.077	0.053	0.118	n.d.	43.003	n.d.	35.628	n.d.	n.d.	98.814
159	V3-02	20.546	0.057	n.d.	0.058	0.040	42.187	n.d.	35.559	0.016	0.016	98.461
160	V3-03	20.568	0.018	0.016	0.037	n.d.	41.952	n.d.	36.548	n.d.	n.d.	99.176
161	V3-03	20.600	0.079	0.193	0.356	0.037	43.496	n.d.	36.331	n.d.	n.d.	101.094
162	V3-03	20.109	0.061	n.d.	0.044	n.d.	42.090	n.d.	35.962	n.d.	n.d.	98.265
176	V-21	20.128	0.038	0.062	n.d.	n.d.	42.973	n.d.	36.256	n.d.	n.d.	99.457



TAULA 4.2.6 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció pèlida	S	Fe	Cu	Zn	% pes				Bi	TOTAL
						Ag	Pb	As	Sb		
178	V-21	20.486	0.007	0.185	n.d.	n.d.	42.118	n.d.	36.238	n.d.	99.035
180	V-21	20.654	n.d.	0.077	0.042	n.d.	42.822	n.d.	35.786	n.d.	99.380
184	V-23	20.196	n.d.	0.021	n.d.	n.d.	41.627	n.d.	36.947	n.d.	98.791
185	V-23	20.595	0.045	0.083	n.d.	n.d.	43.239	n.d.	36.145	n.d.	100.107
186	V-23	20.404	n.d.	n.d.	0.075	n.d.	43.352	n.d.	36.107	n.d.	99.938
187	V-23	20.583	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42.383	n.d.	36.194	n.d.	99.160
191	V-24	20.827	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42.604	n.d.	37.120	n.d.	100.551
192	V-24	20.929	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42.586	n.d.	36.803	n.d.	100.317
193	V-24	20.232	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42.733	n.d.	36.554	n.d.	99.519

n.d. : no detectat

TAULA 4.2.7 Anàlisis químiques de zinkenites

número de l'anàlisi	secció polida	S	Fe	Cu	Zn	% pes			Sb	Bi	TOTAL
						Ag	Pb	As			
40	V3-04	22.231	n.d.	n.d.	0.126	n.d.	31.644	0.147	45.788	n.d.	99.937
41	V3-07	22.535	n.d.	0.067	0.042	0.114	31.201	n.d.	44.397	n.d.	98.356
42	CP2-4	21.818	n.d.	n.d.	n.d.	0.013	33.061	0.178	46.189	n.d.	101.323
45	V3-01	20.742	n.d.	0.302	0.054	n.d.	33.780	n.d.	44.203	n.d.	99.080
47	CP41-01	20.578	0.063	0.245	0.580	0.013	32.721	n.d.	45.832	0.060	100.090
48	CP63-02	22.161	0.003	0.096	n.d.	n.d.	31.498	n.d.	45.716	n.d.	99.474
50	CP11-01	21.961	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28.995	n.d.	47.132	n.d.	98.088
51	CP41-01	20.982	0.150	0.259	0.603	0.078	32.484	n.d.	46.520	0.127	101.154
54	CP63-02	22.905	n.d.	0.253	n.d.	n.d.	31.891	n.d.	45.864	n.d.	101.033
55	CP63-02	22.511	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30.127	0.120	46.862	n.d.	99.620
58	CP23-02	21.894	n.d.	0.052	n.d.	0.032	31.493	n.d.	46.282	n.d.	99.753
59	CP23-02	21.233	0.029	n.d.	n.d.	0.048	30.824	n.d.	46.577	n.d.	98.714
60	CP23-02	20.903	n.d.	0.097	n.d.	0.063	32.946	n.d.	45.535	0.101	99.645
147	CP11-01	21.891	0.139	0.116	n.d.	n.d.	31.414	n.d.	44.486	0.021	98.266
148	CP11-01	23.198	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	32.669	n.d.	44.469	n.d.	100.337
149	CP11-01	22.494	0.052	0.171	n.d.	0.029	31.476	n.d.	44.572	n.d.	98.794

TAULA 4.2.7 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció Polida	% pes											TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi			
163	CP23-02	22.480	0.025	0.007	0.003	0.012	31.960	n.d.	45.183	n.d.	99.671		
164	CP23-02	22.456	0.014	n.d.	0.296	n.d.	29.753	n.d.	46.060	n.d.	98.580		
165	CP23-X	23.562	0.019	0.098	0.046	n.d.	30.013	n.d.	46.257	n.d.	99.993		
166	CP23-X	22.978	0.032	n.d.	n.d.	n.d.	30.076	n.d.	47.079	n.d.	100.166		
167	CP23-X	22.232	0.081	n.d.	0.080	n.d.	29.841	n.d.	46.146	n.d.	98.381		
168	CP23-02	22.517	0.060	n.d.	0.108	n.d.	31.145	n.d.	44.627	n.d.	98.457		
169	CP63-04	22.323	0.090	n.d.	0.159	n.d.	30.913	n.d.	45.592	n.d.	99.077		
170	CP63-04	22.541	0.144	0.052	n.d.	n.d.	29.616	n.d.	46.272	n.d.	98.625		
171	CP63-04	22.777	0.123	n.d.	0.220	n.d.	29.062	n.d.	47.701	n.d.	99.888		
172	V-20	23.009	n.d.	0.033	n.d.	n.d.	30.032	n.d.	46.307	n.d.	99.381		
174	V-20	22.459	0.220	0.005	n.d.	0.097	30.964	n.d.	44.694	n.d.	98.440		
175	V-20	23.086	0.282	n.d.	0.207	0.183	31.055	n.d.	45.530	n.d.	100.342		
181	V-22	22.703	n.d.	0.028	n.d.	n.d.	30.389	n.d.	45.411	n.d.	98.531		
182	V-22	22.794	n.d.	0.028	n.d.	n.d.	32.022	n.d.	46.467	n.d.	101.311		
183	V-22	22.903	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	31.216	n.d.	46.210	n.d.	100.329		
188	V-24	22.281	0.056	0.747	n.d.	n.d.	31.570	n.d.	44.891	n.d.	99.553		

TAULA 4.2.7 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	S	Fe	Cu	Zn	% pes			Sb	Bi	TOTAL
						Ag	Pb	AS			
189	V-24	21.885	n.d.	0.184	n.d.	n.d.	n.d.	33.452	44.095	n.d.	99.617
194	V3-01	22.529	n.d.	0.064	0.060	n.d.	n.d.	32.585	44.854	n.d.	100.092
195	V3-01	22.249	n.d.	0.172	n.d.	n.d.	n.d.	32.529	45.749	n.d.	100.699
196	V3-01	22.461	n.d.	0.279	n.d.	n.d.	n.d.	32.820	45.190	n.d.	100.750
197	V3-01	22.375	n.d.	0.120	n.d.	n.d.	n.d.	33.122	45.169	n.d.	100.786
200	V-27	22.298	0.026	0.008	0.331	0.008	0.008	32.153	45.488	n.d.	100.312
201	V-26	22.356	n.d.	0.422	n.d.	n.d.	n.d.	32.797	43.801	n.d.	99.377
203	V-26	22.448	n.d.	0.463	n.d.	n.d.	n.d.	33.782	43.803	n.d.	100.496
204	V-26	22.183	n.d.	0.479	n.d.	n.d.	n.d.	33.046	44.074	n.d.	100.783

n.d. : no detectat

TAULA 4.2.9. Anàlisis químiques de meneghinites

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi		
37	SJ - 5	16.908	0.197	1.918	0.611	0.065	61.744	n.d.	18.314	0.446	100.202	
207	SJ - 5	17.142	0.073	1.560	0.095	n.d.	61.083	n.d.	18.524	n.d.	98.478	
208	SJ - 5	17.069	n.d.	1.482	n.d.	n.d.	62.673	n.d.	18.566	n.d.	99.791	

n.d. : no detectat

TAULA 4.2.10 Anàlisis químiques de bourmonites

número de l'anàlisi	secció pòlida	S	Fe	Cu	Zn	% pes		As	Sb	Bi	TOTAL
						Ag	Pb				
76	CP3-04	17.916	0.252	11.190	0.751	0.041	42.249	n.d.	25.289	0.373	98.061
77	CP3-04	17.877	0.111	13.165	0.875	0.075	43.242	n.d.	26.052	0.301	101.697
78	CP3-03	18.587	0.679	13.136	0.598	0.079	42.706	n.d.	23.613	0.308	99.705
80	SJ-3	17.850	0.144	13.244	0.076	0.012	43.753	n.d.	24.137	n.d.	99.215
81	SJ-5	17.881	0.226	12.744	0.973	n.d.	43.150	n.d.	23.641	n.d.	98.615
82	EPX-1	17.882	n.d.	13.112	n.d.	n.d.	42.950	n.d.	24.526	0.363	98.774
83	SJ-2	17.736	0.006	12.936	n.d.	n.d.	42.813	n.d.	25.433	n.d.	98.925
114	EP2-07	17.602	0.820	13.566	n.d.	n.d.	42.904	n.d.	24.574	n.d.	99.466

n.d. : no detectat



TAULA 4.2.II Anàlisis químiques de jamesonites

número de l'anàlisi	seció polida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi		
65	PL1-01B	20.649	2.454	0.067	n.d.	0.139	41.150	n.d.	34.291	0.106	98.859	
66	PL1-01B	19.559	2.515	0.031	n.d.	0.061	42.933	n.d.	34.686	n.d.	99.784	
67	PL1-01B	20.616	2.539	0.220	n.d.	0.043	41.688	n.d.	34.343	0.064	99.513	
68	PB2-01	20.875	2.631	n.d.	n.d.	0.048	41.024	0.360	34.317	0.067	99.341	
69	PL1-02A	20.463	2.658	0.178	0.290	0.089	39.450	n.d.	35.724	n.d.	98.852	
70	PB2-01	20.249	2.604	0.048	n.d.	0.103	41.620	n.d.	35.227	0.187	100.038	
71	PB2-01	19.426	2.641	0.048	n.d.	0.086	41.159	n.d.	34.792	0.120	98.274	
73	PL1-01A	20.222	2.473	0.050	0.008	0.046	40.919	n.d.	34.864	n.d.	98.583	
75	EPX-6	19.674	2.667	n.d.	n.d.	n.d.	40.412	n.d.	35.951	n.d.	98.704	
139	PL1-01B	21.188	2.420	n.d.	n.d.	n.d.	39.881	n.d.	36.154	n.d.	99.642	
140	PL1-01B	20.933	2.601	n.d.	n.d.	n.d.	40.106	n.d.	34.914	n.d.	98.553	
141	EPX-6	21.522	2.550	0.036	n.d.	n.d.	39.375	n.d.	35.994	n.d.	99.426	
142	EPX-6	21.182	2.659	0.149	n.d.	n.d.	40.025	n.d.	36.427	n.d.	100.449	
143	PB2-01	21.377	2.505	n.d.	n.d.	n.d.	41.197	n.d.	34.403	n.d.	99.482	
144	PB2-01	21.302	2.336	0.031	n.d.	0.004	40.174	n.d.	34.206	n.d.	98.054	
155	EP2-02	21.982	2.563	n.d.	0.059	n.d.	40.398	n.d.	35.343	n.d.	100.344	
156	EP2-02	21.272	2.552	0.189	0.106	0.014	41.569	n.d.	35.002	n.d.	100.705	

TAULA 4.2.12 Anàlisis químiques de berthierites

número de l'anàlisi	secció polida	S	Fe	Cu	Zn	% pes			Sb	Bi	TOTAL
						Pb	As				
84	V3-06	28.445	12.314	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	57.933	n.d.	98.692
85	V3-06	28.453	12.550	n.d.	0.144	n.d.	n.d.	n.d.	57.975	n.d.	99.123
86	V3-06	28.768	11.618	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	58.545	n.d.	98.931

n.d. : no detectat

TAULA 4.2.13 Anàlisis químiques de minerals de la serie tetraedrita-tenantita

número de l'anàlisi	secció polida	% pes										TOTAL
		S	Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi		
87	S1-03	24.334	5.555	35.268	2.011	3.242	n.d.	0.201	28.489	n.d.	99.099	
89	S1-03	24.893	6.084	33.696	1.660	3.292	n.d.	4.299	25.294	n.d.	99.219	
90	S-10	24.443	6.679	31.437	0.279	6.412	n.d.	5.957	25.164	n.d.	100.714	
91	EP2-04	24.768	5.304	35.630	3.812	1.662	n.d.	2.295	26.814	0.182	100.466	
92	EP2-04	24.395	6.715	36.162	3.499	1.172	n.d.	4.315	24.996	0.169	101.424	
93	EPX-2	23.807	2.792	35.500	4.410	4.574	n.d.	0.386	29.005	0.382	100.856	
95	EPX-1	24.675	3.795	37.122	2.309	1.142	n.d.	n.d.	29.387	n.d.	98.429	
97	PL1-02A	23.319	2.460	31.769	4.665	9.518	0.171	0.059	28.448	n.d.	100.409	
98	PL1-02A	22.815	2.187	29.935	4.351	10.478	n.d.	n.d.	29.336	n.d.	99.103	
99	GU-02	24.303	1.328	36.989	6.653	1.634	0.146	n.d.	29.675	0.160	100.887	
100	GU-02	24.149	1.489	37.808	6.186	1.864	n.d.	0.091	29.817	0.360	101.764	
101	GU-08	23.976	1.188	37.276	5.964	1.922	n.d.	0.268	29.897	0.240	100.731	
103	GU-08	23.720	1.594	37.129	5.721	1.471	0.128	3.108	26.846	0.118	99.835	
104	GU-10	27.500	2.875	41.829	5.211	0.209	0.328	15.277	7.141	0.082	100.452	
105	GU-10	28.004	4.095	40.843	4.827	0.179	0.211	15.258	6.929	0.114	100.461	
106	GU-10	26.759	3.390	42.306	4.350	0.179	n.d.	18.209	4.309	0.136	99.638	

TAULA 4.2.13 (CONTINUACIÓ)

número de l'anàlisi	secció polida	S	% pes								TOTAL
			Fe	Cu	Zn	Ag	Pb	As	Sb	Bi	
108	F-11	24.289	4.592	31.985	2.380	7.273	n.d.	0.707	27.447	0.470	99.143
109	F-11	24.122	5.248	35.599	2.601	3.440	n.d.	0.710	27.415	0.342	99.477
111	F-8B	23.821	4.957	37.156	2.453	1.269	n.d.	0.937	29.083	0.109	99.785
112	RI-2	23.121	3.378	29.297	3.481	12.326	0.329	0.273	27.866	0.063	100.128
113	RI-2	22.985	3.247	29.570	3.782	11.588	0.249	0.301	28.075	0.111	99.900

n.d. : no detectat



TAULA 4.3.1 Anàlisis químiques d'or nadiu

número de l'anàlisi	secció polida	% pes								TOTAL
		Fe	Cu	Zn	Ag	Au	Hg	Pb	Bi	
224	LF-08B	0.572	0.429	n.d.	35.112	59.272	2.188	n.d.	0.510	98.084
225	TE-04	0.680	n.d.	n.d.	20.479	76.262	3.211	n.d.	0.468	101.100
226	TE-04	0.599	n.d.	n.d.	22.017	74.882	3.497	n.d.	0.426	101.421
227	EP3-05C	0.271	0.248	n.d.	4.433	93.007	2.201	n.d.	0.539	100.700
228	EP3-05C	0.666	0.189	n.d.	4.265	92.235	3.402	n.d.	0.714	101.740

n.d. : no detectat

## APÈNDIX 2:

ANÀLISI DE ROCA: FLUORESCÈNCIA DE RAIGS X.

Les mostres de roca han estat trencades en fragments de menys de 5 cm. de diàmetre (aproximadament), mitjançant un trencador hidràulic. Els fragments s'han reduït a mida de grava amb un triturador Sturlevant Roll Jaw. Després del quarteig han estat molturats 100 gr. de la mostra en molí de disc Tema Laboratory, model T.100, de carbur de tungstè. La pols s'ha amagatzemat en bosses de plàstic hermètiques. Amb una part s'han confeccionat pastilles fent servir una premsa hidràulica (8 Tm/polzada<sup>2</sup>), afegint unes gotes d'un aglomerant orgànic inert, Mowiol, abans de la compressió.

Les pastilles s'han analitzat en un espectròmetre automàtic de fluorescència de raigs X PHILIPS PW 1400, del Departament de Ciències Geològiques de la Universitat de Durham (U.K.). La font de radiació ha estat un tub de Cr en el buit, excepte en el cas del Mn, on s'ha utilitzat un tub de W. Les condicions rutinaries d'anàlisi es troben a la taula A.2.. S'han emprat patrons de roques (ígnies i carbonatades) de composició coneguda. Els comptatges de les mostres problema s'han acumulat en un comptador de temps fixe, el qual ha minimitzat les desviacions donades per la inestabilitat electrònica.

La correcció d'absorció de massa es realitza amb estadis successius: a) Regressió linial de la composició respecte els comptatges per cada element dels patrons; b) Correcció d'absorció de massa per la composició do-



nada de cada patró i aplicada als comptatges de cada element per a obtenir el valor de comptatges corregit; c) Regressió linial de composicions respecte els comptatges corregits; d) Per cada element de la mostra problema es calcula la composició aproximada a partir de la línia regressió obtinguda en a.; e) Es calcula la correcció d'absorció de masses aproximada a partir de la composició aproximada de d. que es pot aplicar als comptatges de mostra problema, i aquests comptatges corregits s'utilitzen en la segona recta de regressió c, per a obtenir la composició corregida; f) El procés es repeteix un nombre determinat d'iteracions fins atényer el límit de convergència i aquest és el valor final corregit. El programa ha estat confeccionat pel Dr. G. Holland i Mr. R. Hardy del departament esmentat abans. Els valors de les anàlisis de  $\text{CO}_2$  obtinguts per Mr. R. Lambert, han estat introduïts al programa de correcció d'absorció de massa.

Per a obtenir regressions correctes s'han dividit les anàlisis en tres blocs: I) roques ignies intermitges; II) roques ignies àcides; III) roques carbonatades. S'ha comprovat la validesa del mètode fent servir com a mostres problema patrons de composició coneguda.

TAULA A.2 Condicions d'anàlisi de l'espectròmetre de fluorescència de raigs X

<u>Número atòmic</u>	<u>Element</u>	<u>línia analitzada</u>	<u>Filtre</u>	<u>Colimador</u>	<u>Detector</u>	<u>KV.</u>	<u>m.A.</u>	<u>Angle 2θ del pic</u>	<u>Fons (respecte a 2θ)</u>
11	Na	K <sub>α</sub>	No	"coarse"	Fluxe	50	60	55.235	+ 3.50
12	Mg	"	"	"fine"	"	"	"	45.220	+ 2.40
13	Al	"	"	"coarse"	"	"	"	145.090	---
14	Si	"	"	"	"	"	"	109.225	---
15	P	"	"	"	"	"	"	89.550	+ 2.32
16	S	"	"	"	"	"	"	75.890	+ 1.20
19	K	"	"	"fine"	"	"	"	136.820	---
20	Ca	K <sub>β</sub>	"	"coarse"	"	"	40	100.35	---
22	Ti	K <sub>α</sub>	"	"	"	"	60	86.290	---
25	Mn	"	Si	"fine"	"	"	"	95.320	+ 2.00
26	Fe	"	No	"coarse"	"	"	40	57.635	---

TAULA 2.1.- Anàlisis químiques modals de les roques ígnies de Ribes de Freser: (28,30) roca microdiorítica de la formació Cavà; (48,82) quarzqueratòfirs de la formació Cavà; (36,38) intrusió granofírica.

	<u>28</u>	<u>30</u>	<u>48</u>	<u>82</u>	<u>36</u>	<u>38</u>
SiO <sub>2</sub>	49.83	51.84	67.89	67.64	72.03	71.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.08	14.33	12.65	12.92	14.19	13.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	12.06	11.01	7.13	6.55	3.04	3.75
MgO	8.32	7.11	0.56	0.70	0.59	0.50
CaO	7.29	6.44	2.63	3.06	0.54	0.67
Na <sub>2</sub> O	4.03	4.79	5.52	4.23	2.85	2.35
K <sub>2</sub> O	0.20	0.97	1.13	1.08	4.37	4.92
TiO <sub>2</sub>	1.44	1.38	0.56	0.48	0.26	0.19
MnO	0.24	0.16	0.08	0.12	0.07	0.07
S	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.23	0.22	0.06	0.01	0.01
CO <sub>2</sub>	2.21	1.06	1.08	2.86	0.95	1.07
TOTAL	99.86	99.31	99.45	99.69	98.90	98.67

n.d.: no detectat. Els continguts de H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> i H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> no han estat analitzats.

TAULA 2.2.- Anàlisis químiques de les plagiòclasis de la roca microdiorítica de la formació Cavà.

	<u>% en pes dels òxids</u>		<u>cations per 8 oxígens</u>		
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	
SiO <sub>2</sub>	68.440	68.835	Si	2.987	3.013
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.649	19.422	Al	1.011	1.003
CaO	0.237	0.160	Ca	0.011	0.008
Na <sub>2</sub> O	11.742	10.844	Na	0.994	0.921
K <sub>2</sub> O	0.038	0.044	K	0.002	0.003
TOTAL	100.106	99.306			

Taula 3.2. Anàlisis químiques de roques carbonatades, de caixa de filons i regionals (% en pes).

MOSTRA	DISTÀNCIA AL FILO (m.)	DISTÀNCIA			FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O			TiO <sub>2</sub>	MnO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	TOTAL
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O				Na <sub>2</sub> O								
S-6	0.1	25.67	0.61	20.42	1.50	25.50	n.d.	n.d.	n.d.	0.01	0.86	0.49	0.01	24.47	99.54	
S-6R	1	3.53	0.13	4.83	16.43	31.00	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.51	n.d.	0.01	42.52	98.98	
S-7	2	1.29	0.50	4.84	17.28	31.50	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.44	0.32	0.02	43.17	99.38	
S-8	3	5.20	0.73	3.22	17.46	30.20	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.41	0.01	0.02	42.36	99.63	
S-9	4	1.38	0.36	2.84	16.10	33.10	n.d.	0.02	0.01	0.01	0.38	n.d.	0.03	45.01	99.23	
S-10	6	0.80	0.47	3.68	17.44	32.40	0.01	0.09	0.01	0.01	0.38	0.16	0.02	44.97	100.43	
S-11	10	1.65	1.20	2.72	18.58	30.50	0.03	0.26	0.02	0.02	0.40	n.d.	0.01	44.07	99.44	
PA-2	0.1	9.11	0.05	24.95	0.57	33.60	n.d.	n.d.	0.01	0.01	1.13	1.26	0.03	28.89	99.60	
PA-3	3	2.10	0.15	8.28	15.23	31.20	n.d.	n.d.	0.01	0.01	0.70	0.19	0.02	41.68	99.56	
PA-4	7	2.65	0.47	3.62	17.42	30.70	0.02	0.09	0.02	0.02	0.36	0.01	0.02	43.65	99.03	
PA-5	15	1.01	0.04	2.81	18.32	31.10	0.02	n.d.	0.01	0.01	0.38	n.d.	0.01	45.20	98.90	
PA-6	25	1.00	0.07	2.91	18.35	31.50	0.01	0.01	0.02	0.02	0.35	0.01	0.04	44.96	99.23	
72	∞	0.56	0.44	3.24	17.98	31.60	0.01	0.11	0.01	0.01	0.36	n.d.	0.01	45.25	99.57	
59	∞	n.d.	0.03	2.80	18.96	32.00	0.01	n.d.	0.01	0.01	0.43	n.d.	0.01	46.07	100.32	
61	∞	0.31	0.13	2.12	18.70	32.53	0.03	0.02	0.01	0.01	0.37	n.d.	0.01	45.03	99.26	

Taula 3.2. (CONTINUACIÓ)

MOSTRA	DISTÀNCIA AL FILÓ (m.)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	TOTAL
64	∞	0.20	0.08	3.35	17.85	31.90	0.02	0.01	0.01	0.41	n.d.	0.12	45.97	99.92
60	∞	1.55	0.01	4.85	16.85	30.60	0.02	n.d.	0.01	0.45	0.01	0.01	44.82	99.18
65	∞	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55.60	n.d.	n.d.	0.01	0.04	n.d.	0.02	42.76	99.33
73	2	0.23	0.15	0.61	n.d.	55.10	n.d.	0.04	0.01	0.10	0.04	0.02	42.81	99.16
74	4	n.d.	0.02	n.d.	n.d.	55.60	n.d.	n.d.	0.01	0.03	n.d.	0.02	43.27	98.95

n.d.: no detectat. Hi manquen les anàlisis de H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> i H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>.

(∞): roca regional sense proximitat filoniana coneguda.

## APÈNDIX 3:

DIFRACCIÓ DE RAIGS X

L'existència de certs minerals ha estat comprovada per difracció de raigs X, en els casos en que s'ha disposat de quantitat suficient de substàncies. Els diagrames de pols s'han obtingut amb un difractòmetre PHILIPS, PW-1010 equipat amb tub PW-1016 amb ànode de Cu i de Co, que disposa d'un goniòmetre vertical PW-1050 amb comptador proporcional PW-1065/10 i d'un registrador PW-1057.

S'ha utilitzat NaCl i quars com a patrons interns, per a corregir la desviació dels pics als diagrames obtinguts.

Les condicions d'utilització del difractòmetre, per a la majoria de diagrames han estat:

radiació:  $\text{CuK}\alpha$

filtre: Ni

angles límit de "scannig":  $5^\circ$ - $90^\circ$  (fins a  $120^\circ$  als diagrames de scheelita i gersdorffita).

velocitat del goniòmetre:  $1^\circ/\text{min}$ .

Factor de multiplicació:  $4 \times 10^2$ ,  $1 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^3$  c.p.s.

A les determinacions sobre l'estructura de la pirrotina les condicions han estat:

radiació:  $\text{CoK}\alpha$

filtre: Fe

angles límit al "scanning":  $50^\circ$ - $52^\circ$

velocitat del goniòmetre:  $1/8^\circ/\text{min}$

factor de multiplicació:  $1 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^3$  c.p.s.



La determinació de les fases minerals ha estat realitzada per comparació amb les fitxes ASTM corresponents. En el cas de la robinsonita, degut a la seva importància qualitativa s'han obtingut diversos diagrames amb bona reproductibilitat, un dels quals es troba llistat a la taula 4.2.8, les condicions d'obtenció han estat:

radiació:  $\text{CuK}_\alpha$   
 monocromador de grafit  
 angles de "scanning": 7-60°  
 velocitat del goniòmetre:  $1/4$  °/min  
 factor de multiplicació:  $1 \times 10^3$  c.p.s.

Després de la indexació dels vint pics més importants (a partir de dades de BERRY et al., 1952), s'ha realitzat el càlcul de la malla cristal·lina amb un programa de càlcul per ordinador, cedit pel Laboratori de Cristal·lografia de la Universitat de Burdeus. El programa afina la malla per cicles successius donant al final de cada cicle la malla recalculada amb la desviació-standart de cadascun dels paràmetres cristal·lins (veure CUEVAS, 1979). El resultat després de tres afinaments es troba a la taula 4.2.8.bis..

TAULA 4.1.6.bis.- Determinacions estructurals de pirrotines, segons el mètode descrit per KISSIN (1974, en SCOTT, 1974).

<u>MOSTRA</u>	<u>2θ (Co Kα)</u>	<u>λ(Å)</u>	<u>hkl</u>	<u>Δλ</u>	<u>Estructura</u>
ST-3	{ 51.43 51.72 }	2.0629 2.0522	408 } 408 }	0.0107	Monoclínica
ST-1	{ 51.30 51.37 51.65 }	2.0679 2.0652 2.0548	102 408 } 408 }	0.0104	Exagonal Monoclínica
ST-10	51.25	2.0689	102		Exagonal
ST-11	{ 51.30 51.36 51.70 }	2.0678 2.0648 2.0529	102 408 } 408 }	0.0119	Exagonal Monoclínica
ST-15	51.27	2.0687	102		Exagonal

TAULA 4.2.8 Diagrames de difracció raigs X de robinsonites sintètiques i naturals.

<u>MOSTRA V-21 (present estudi)</u>			<u>SÍNTESI X de ROBINSON</u> (1947, en BERRY et al, 1952)			<u>ROBINSONITA NATURAL</u> de RED BIRD MINE, NEVADA (BERRY et al, 1952)			<u>SÍNTESI de</u> JAMBOR I LACHANCE(1968)		
$d\lambda$	$I/I_0$	$hkl$	$d\lambda$	$I/I_0$	$hkl$	$d\lambda$	$I/I_0$	$d\lambda$	$I/I_0$	$d\lambda$	$I/I_0$
8.21	1	200	---	---	---	---	---	---	---	---	---
7.52	1/2	2 $\bar{1}0$	7.4	1/4	2 $\bar{1}0, 210$	7.4	1/4	7.51	2	7.51	2
---	---	---	---	---	---	---	---	7.36	1	7.36	1
7.21	1	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
6.10	1	2 $\bar{2}0$	6.1	1/2	2 $\bar{2}0, 220$	6.0	1/2	6.10	2	6.10	2
5.45	1	300, 130	5.44	1/2	300, 130	5.44	1/2	5.47	2	5.47	2
---	---	---	5.16	1/2	310	---	---	---	---	---	---
4.38	1	040	4.40	1	040	4.35	1/2	4.38	2	4.38	2
---	---	---	---	---	---	---	---	4.26	1/2	4.26	1/2
4.07	6	400, 3 $\bar{3}0$	4.08	7	400, 3 $\bar{3}0$	4.04	8	4.06	4	4.06	4
3.97	5	410	3.97	7	1 $\bar{2}0$	---	---	3.96	4	3.96	4
3.92	3	330, 001, 0 $\bar{1}1$	---	---	---	3.92	8	3.92	3	3.92	3
3.81	5	240	3.80	5	240	3.79	6	3.81	3	3.81	3
3.75	1	4 $\bar{2}0, \bar{1}11, 011$	---	---	---	---	---	3.72	2	3.72	2
3.71	4	101, 1 $\bar{2}1, \bar{2}01$	---	---	---	---	---	3.71	6	3.71	6
3.67	5	420	3.68	6	201, 2 $\bar{1}1, 420$	3.66	6	3.66	4	3.66	4
3.58	2	1 $\bar{2}1$	---	---	---	---	---	3.57	1/2	3.57	1/2

TAULA 4.2.8 (CONTINUACIÓ)

$\frac{d\lambda}{\text{Å}}$	SÍNTESI X de ROBINSON' (1947, en BERRY et al, 1952)			ROBINSONITA NATURAL de RED BIRD MINE, NEVADA (BERRY et al, 1952)			SÍNTESI de JAMBOR i LACHANCE(1968)		
	$\frac{I}{I_0}$	hkl	$\frac{d\lambda}{\text{Å}}$	$\frac{I}{I_0}$	hkl	$\frac{d\lambda}{\text{Å}}$	$\frac{I}{I_0}$	$\frac{d\lambda}{\text{Å}}$	$\frac{I}{I_0}$
3.50	3	050	3.49	3	050, 340, 150	3.47	5	3.51	2
---	---	---	---	---	---	---	---	---	1/2
3.41	10	$\bar{1}31, 4\bar{3}0, 150, \text{etc.}$	3.41	10	$4\bar{3}0, 150, 2\bar{1}1, 201, \bar{3}01$	3.39	10	3.41	7
3.25	2	$211, \bar{2}31, 250, \text{etc.}$	3.28	1/2	$\bar{1}31, 121, 211, \bar{2}31, 250$	---	---	3.25	1
3.21	5	510	3.19	6	510, 250	3.18	6	3.20	3
3.04	6	$4\bar{4}0, 520, 3\bar{1}1$	3.04	6	$221, 4\bar{4}0, 520, 301, \bar{3}31$	3.03	8	3.04	8
3.01	3	$\bar{2}31, \bar{4}01$	---	---	---	---	---	3.01	1/2
2.97	1	$\bar{2}41$	2.96	1	---	---	---	---	---
2.901	1	$350, 5\bar{3}0, \bar{4}21, \text{etc.}$	2.89	1	---	2.88	2	2.909	2
---	---	---	2.82	1/2	---	2.81	2	2.835	3
2.771	7	$2\bar{6}0, 321, 041, \text{etc.}$	2.74	8	---	2.75	8	2.767	10
2.689	6	$141, 610, 401$	2.68	7	---	2.67	8	2.677	5
2.670	5	$501, 540$	---	---	---	---	---	---	---
2.587	3	$5\bar{2}1, 620, 540$	2.59	3	---	2.59	1	2.581	2
2.540	1	360	---	---	---	---	---	2.534	1
2.529	1	$4\bar{3}1, \bar{3}51$	2.53	1/2	---	---	---	2.527	1/2

TAULA 4.2.8 (CONTINUACIÓ)

<u>MOSTRA V-21 (present estudi)</u>		<u>SÍNTESE X de ROBINSON</u> (1947, en BERRY et al, 1952)		<u>ROBINSONITA NATURAL</u> <u>de RED BIRD MINE, NEVADA</u> (BERRY et al, 1952)		<u>SÍNTESE de</u> <u>JAMBOR i</u> <u>LACHANCE (1968)</u>		
<u>dÅ</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>	<u>hkl</u>	<u>dÅ</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>	<u>dÅ</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>	<u>dÅ</u>	<u>I/I<sub>0</sub></u>
2.483	1/2	170,051	---	---	---	---	2.481	1/4
2.440	1/2	630,251	---	---	---	---	2.435	1/2
2.414	1/2	460,270,441	---	---	---	---	2.415	1/2
2.371	1	601,270	---	---	---	---	2.373	1
2.345	2	351,700	2.34	3	2.33	2	2.342	1
2.307	1	710,621,370	---	---	---	---	2.304	1/2
2.279	2	720,531	2.26	1/2	2.27	2	2.274	3
2.192	1	171,650	2.19	1/2	2.18	1	2.195	1
2.173	1/2		---	---	---	---	2.172	1/2
2.163	1/2		---	---	---	---	2.156	1/4
2.129	1/2		---	---	---	---	2.131	1/2
---	---		---	---	---	---	2.122	1
2.109	2		---	---	2.11	4	2.105	2
2.089	1		2.09	3	---	---	2.083	1/4
2.057	2		2.04	1	2.05	3	2.056	1
2.025	1		---	---	2.01	1/2	2.017	1/4

TAULA 4.2.8 (CONTINUACIÓ)

<u>MOSTRA V-21 (present estudi)</u>		<u>SÍNTESI X de ROBINSON (1947, en BERRY et al, 1952)</u>		<u>ROBINSONITA NATURAL de RED BIRD MINE, NEVADA (BERRY et al, 1952)</u>		<u>SÍNTESI de JAMBOR I LACHANCE (1968)</u>	
$d\lambda$	$\frac{I}{I_0}$	$d\lambda$	$\frac{I}{I_0}$	$d\lambda$	$\frac{I}{I_0}$	$d\lambda$	$\frac{I}{I_0}$
			hkl		hkl		
1.977	1	1.973	1/2	1.969	3	1.983	4
1.962	1	---	---	---	---	1.962	1/4
1.943	1	---	---	---	---	1.940	1/2
1.918	1	---	---	---	---	---	---
1.915	1	---	---	---	---	---	---
1.911	1	---	---	---	---	1.911	1
1.882	4	---	---	---	---	1.884	3
1.871	3	1.862	2	1.862	6	1.870	2
1.831	1	---	---	---	---	1.826	1/4
---	---	---	---	---	---	1.816	1/2
1.797	3	1.791	2	1.787	4	1.796	2
1.784	1/2	---	---	---	---	1.775	1/4
1.748	1/2	---	---	---	---	1.746	1/4
1.724	2	1.725	1	---	---	1.720	2
1.720	2	---	---	---	---	---	---
1.700	1	---	---	---	---	1.702	1/4



TAULA 4.2.8 (CONTINUACIÓ)

<u>MOSTRA V-21 (present estudi)</u>		<u>SÍNTESE X de ROBINSON</u> (1947, en BERRY et al, 1952)		<u>ROBINSONITA NATURAL</u> de RED BIRD MINE, NEVADA (BERRY et al, 1952)		<u>SÍNTESE de</u> JAMBOR i LACHANCE(1968)	
$\frac{dA}{\dots}$	$\frac{I/I_0}{\dots}$	$\frac{dA}{\dots}$	$\frac{I/I_0}{\dots}$	$\frac{dA}{\dots}$	$\frac{I/I_0}{\dots}$	$\frac{dA}{\dots}$	$\frac{I/I_0}{\dots}$
---	---	---	---	---	---	1.685	1/4
---	---	---	---	---	---	1.668	1/4
1.667	1	1.661	1/2	1.656	1/2	1.661	1
---	---	---	---	---	---	1.656	1/4
---	---	---	---	---	---	1.637	1/4
---	---	---	---	---	---	1.621	1/4
1.590	1/2	---	---	---	---	1.594	1
1.584	1/2	1.588	1	1.583	1	1.582	1/4
---	---	---	---	---	---	1.541	1/4
---	---	---	---	---	---	1.535	1/4
---	---	---	---	---	---	1.524	1/4
1.516	1/4	---	---	---	---	1.514	1/2
1.497	1/4	---	---	---	---	1.497	1/4
---	---	---	---	---	---	1.473	1/4
1.463	1/4	---	---	---	---	1.462	1/4
1.442	1/4	---	---	1.449	2	1.449	1/4

TAULA 4.2.8 (CONTINUACIÓ)

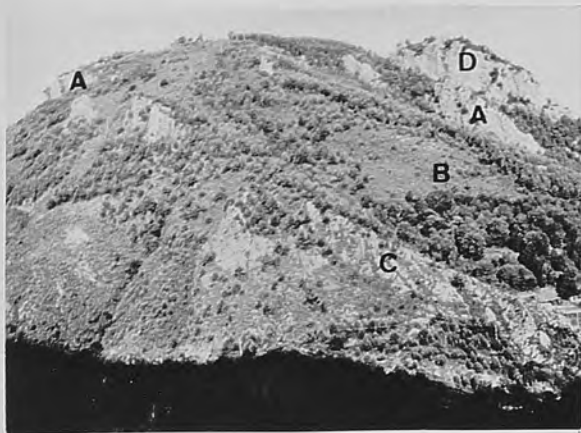
<u>MOSTRA V-21 (present estudi)</u>			<u>SÍNTESI X de ROBINSON</u> (1947, en BERRY et al, 1952)			<u>ROBINSONITA NATURAL</u> de RED BIRD MINE, NEVADA (BERRY et al, 1952)			<u>SÍNTESI de</u> <u>JAMBOR i</u> <u>LACHANCE(1968)</u>		
$d\lambda$	$I/I_0$	hkl	$d\lambda$	$I/I_0$	hkl	$d\lambda$	$I/I_0$	hkl	$d\lambda$	$I/I_0$	hkl
1.434	1/4		---	---		---	---		1.431	1/4	
1.415	1/4		---	---		---	---		1.416	1/2	
---	---		---	---		---	---		1.401	1/4	
1.393	1/4		---	---		---	---		1.394	1/4	
---	---		---	---		---	---		1.376	1/4	
---	---		---	---		---	---		1.365	1/4	
---	---		---	---		---	---		1.354	1/4	
1.348	1/2		---	---		---	---		1.349	1/4	
1.341	1/2		1.342	1		1.342	2		1.339	1/2	
---	---		---	---		---	---		1.331	1/4	
1.309	1/4		1.310	1/2		1.305	1		1.310	1/2	
1.276	1/4		1.279	1/2		1.276	1		---	---	
1.244	1/2		---	---		1.248	1		---	---	
1.205	1/4		---	---		1.199	2		---	---	
---	---		---	---		0.955	1		---	---	
0.939	1/4		---	---		---	---		---	---	
---	---		---	---		0.907	1/2		---	---	

TAULA 4.2.8.bis Paràmetres de la cel.la fonamental de diferents robinsonites sintètiques i naturals

	compost sintètic (BERRY et al. 1952))	compost sintètic (JAMBOR i LACHANCE, 1968)	mostra V-21 (present estudi)
a	16.51 Å	16.49 Å	16.51 (1) Å
b	17.62 Å	17.62 Å	17.61(1) Å
c	3.97 Å	3.976 Å	3.99(1) Å
$\alpha$	96.07°	95.70°	95.77(11)°
$\beta$	96.37°	96.18°	95.64(12)°
$\gamma$	91.20°	96.23°	91.41(07)°
contingut de la cel.la	7PbS.6Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	7PbS.6Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4PbS.3Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>

LÀMINES

- FOTO 1.- Aflorament d'una part de la formació Cavà i de l'intrusiu a la muntanya de Sant Antoni de Ribes: (A) gressos quars-feldspàtics i microconglomerats; (B) esquistos feldspàtics; (C) quars-queratòfir i tobres associades; (D) Intrusiu de Ribes de Freser.
- FOTO 2.- Un aspecte de la complicació estructural que produeix la gran massa de roques calcàries al Barranc de l'Estremera.
- FOTO 3.- Microplecs isoclinals simètrics de la fase 1 de formació herciniana, en roques calcàries pertanyents a l'aflorament del Barranc de l'Estremera (Coma de Batet).
- FOTO 4.- Fragment d'un filó d'arsenopirita-pirita, amb ganga de quars, pertanyent a la zona interna de l'àrea estudiada (localitat:CO) Dimensió de l'escala: 3 cm.
- FOTO 5.- Detall d'un filó d'arsenopirita-pirita, mostrant la textura mena-ganga. Localitat de procedència:EP. Dimensió de l'escala: 2 cm.
- FOTO 6.- Filonet distal d'estibina barrejada íntimament amb quars. Localitat de procedència: V. Dimensió de l'escala: 3cm.
- FOTO 7.- Aspecte d'una concentració metàl·lica en una bretxa de fractura: fragments de roca encaixant en una matriu de quars i estibina. Localitat de procedència:RS2. Mida de l'escala: 3cm.
- FOTO 8.- Aspecte d'una concentració metàl·lica de reemplaçament de roques calcàries: petites vetes de galena en dolomia. Localitat de procedència: RI. Mida de l'escala: 3 cm.



1



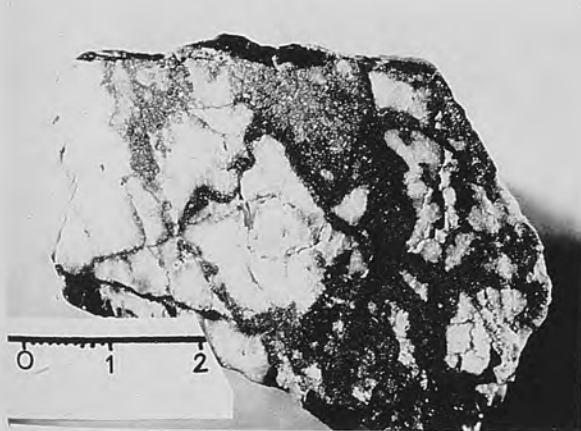
2



3



4



5



6



7



8



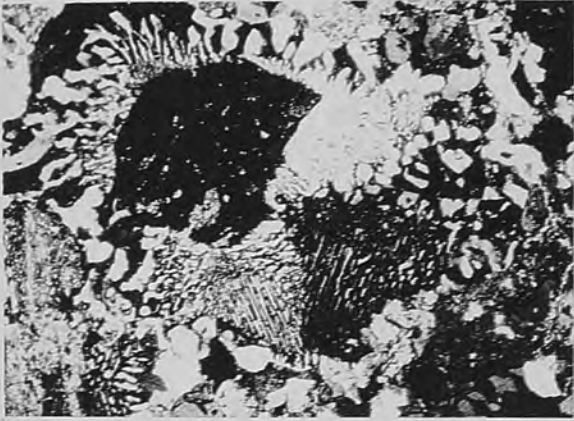
- FOTO 9.- Altre aspecte d'una concentració metàl·lica de reemplaçament de roques calcàries: galena disseminada en dolomia alterada. (Localitat de procedència: Z. Mida de l'escala: 3cm.).
- FOTO 10.- Roca microdiorítica de la formació Cavà: cristalls de feldspat alterats i hornblenda reemplaçada per clorita a partir de les línies d'exfoliació. (Mostra 31, secció prima, nicols  $0^\circ$ , augment x 38.5).
- FOTO 11.- Intrusiu de Ribes: quars i feldspat amb textura granofírica. (Mostra 37, secció prima, nicols  $\pm 90^\circ$ , augment x 24.1).
- FOTO 12.- Filó de la mina Saragossa (localitat S) mostrant la seva estructura (1) dolomia de la form. Canavelles encaixant; (2) massa de sulfurs i sulfosals amb poc quars; (3) òxids de Fe, procedents de l'alteració de siderita; (4) quars.
- FOTO 13.- Filó de quars estèril (3) en marbre de la formació Canavelles (1), amb una zona d'alteració a calcària dolomítica (2). Localitat: Rialp, a la via del tren cremallera).
- FOTO 14.- Esquistos de Canavelles: esquistositat  $S_1$  amb plecs de crenulació, tot tallat per una veta d'arsenopirita. (Localitat JU, Mida de l'escala: 3 cm).
- FOTO 15.- Esquistos de Canavelles: plecs de crenulació de l'esquistositat  $S_1$ , tallats per una veta de quars, amb un poc de mineral metàl·lic. (Mostra JU-6, secció prima, nicols  $\pm 90^\circ$ , augment x 24.1).
- FOTO 16.- Esquistos de Canavelles: cristall d'arsenopirita creixent sobre els plecs de crenulació de l'esquistositat  $S_1$ . (Mostra JU-5, secció prima, nicols  $\pm 90^\circ$ , augment x 24.1)



9

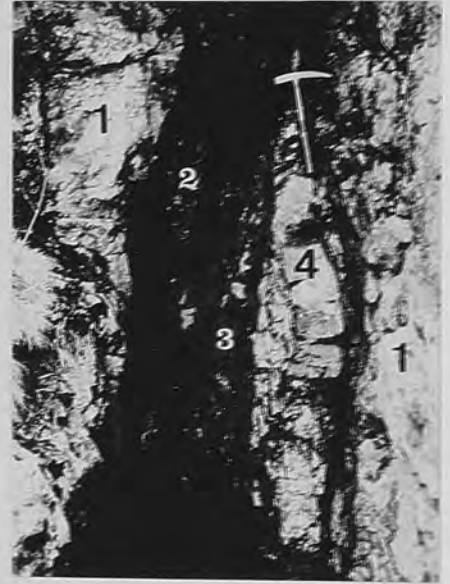


10



11

13



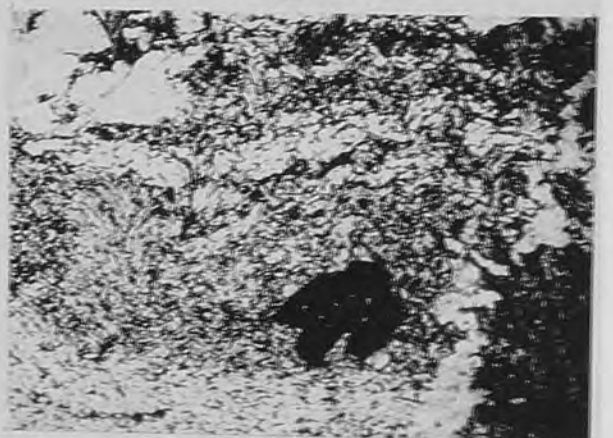
12



14

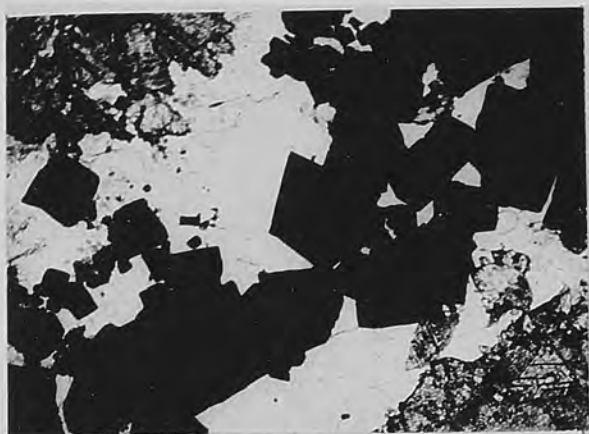


15

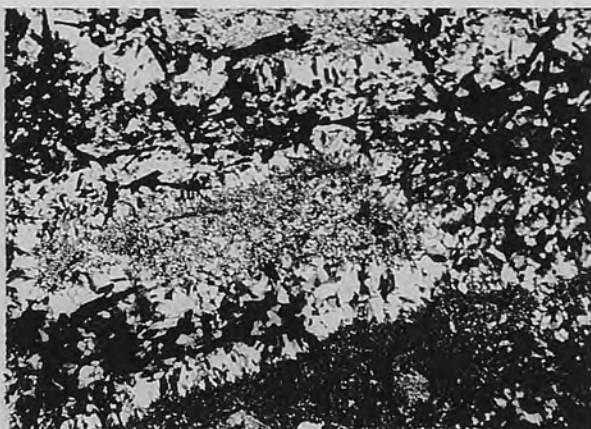


16

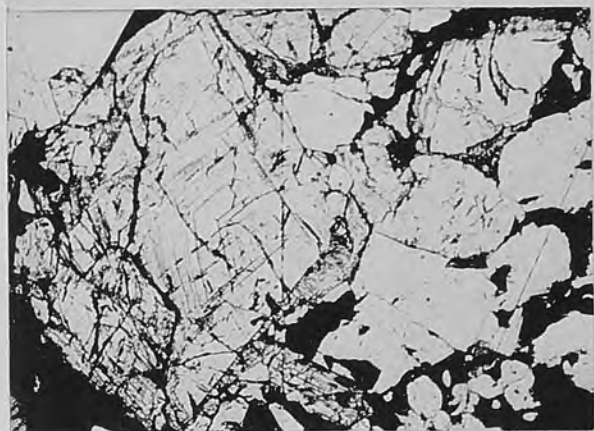
- FOTO 17.- Veta de quars amb pirita-arsenopirita en dolomia de la formació Canavelles. (Mostra S-07, secció prima, nicols 0º, augment x 24.1).
- FOTO 18.- Vetes de quars i estibina o sulfoantimoniurs en gresos feldspàtics de la formació Cavà. (Mostra CP23-02, secció prima, nicols + 15º, augment x 24.1).
- FOTO 19.- Arsenopirita gravada per una dissolució de  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HBr}$  al 50%, i mostrant possibles bandes de creixement preferencial. La pirita roman sense atacar. (Mostra EP3-01A, secció polida, nicols 0º, augment x 154.2).
- FOTO 20.- Agregat radial de cristalls d'estibina en quars. (Mostra CP41-02, secció polida, nicols + 90º, augment x 77.1)
- FOTO 21.- Textura típica d'estibina, probablement deguda a una re<sub>cr</sub>ystal·lització orientada (Mostra TUI-02, secció polida, nicols + 3º, augment x 77.1).
- FOTO 22.- Pirrotina: tinció diferencial dels grans segons llur orientació, i adhuc segons l'orientació de les macles, per una suspensió de ferro col·loidal. (Mostra ST-6, secció polida, nicols 0º, augment x 77.1).
- FOTO 23.- Alteració de la pirrotina (A) a pirita (B,C): textura en "bird eyes". (Mostra ST-10, secció polida, nicols 0º, augment x 77.1).
- FOTO 24.- Alineacions d'inclusions primàries del tipus I (cristalls negatius) en quars. (Mostra TE-C, secció prima-polida, nicols 0º, augment x 38.5).



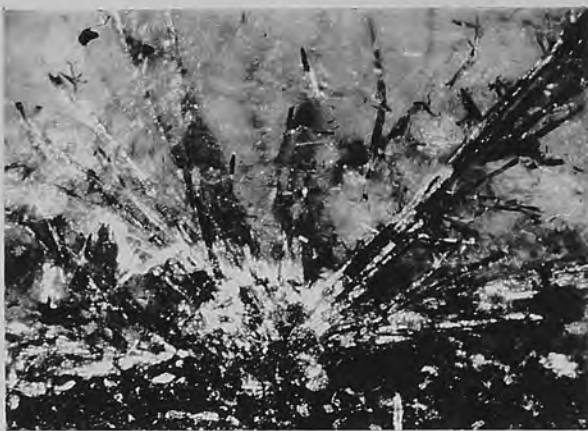
**17**



**18**



**19**



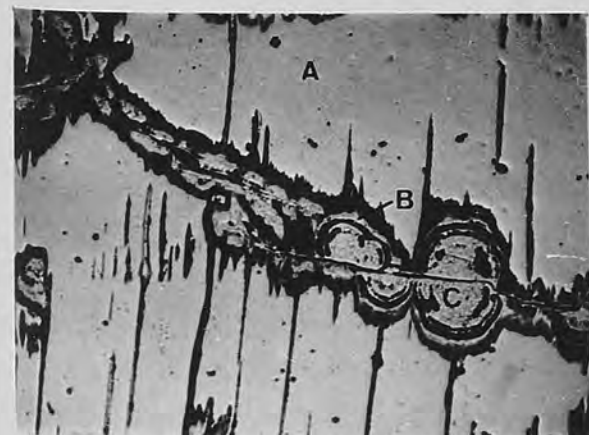
**20**



**21**



**22**



**23**



**24**



FOTOS 25, 26, 27, 28, 29, 30.- Evolució d'una inclusió del tipus I (bifàsica), en quars, amb l'augment de temperatura des de la congelació:

F. 25:	-57.8°C	
F. 26:	-36.0°C	Reordenació eutèctica
F. 27:	-18.2°C	
F. 28:	-14.7°C	Punt de fusió de la dissolució
F. 29:	+204.4°C	
F. 30:	+207.4°C	Temperatura d'homogeneització

(Mostra TE-D, secció prima-polida, nícols 0°, mida de la inclusió: 160 $\mu$ ).

FOTOS 31, 32.- Evolució d'una inclusió del tipus II (trifàsica), en quars, amb l'augment de temperatura:

F. 31:	0.0°C	
F. 32:	+5.2°C	Temperatura d'homogeneització a líquid de les fases de CO <sub>2</sub> de la bombolla

(Mostra TE-B, secció prima-polida, nícols 0°, mida de la inclusió: 20x40 $\mu$ ).



**25**



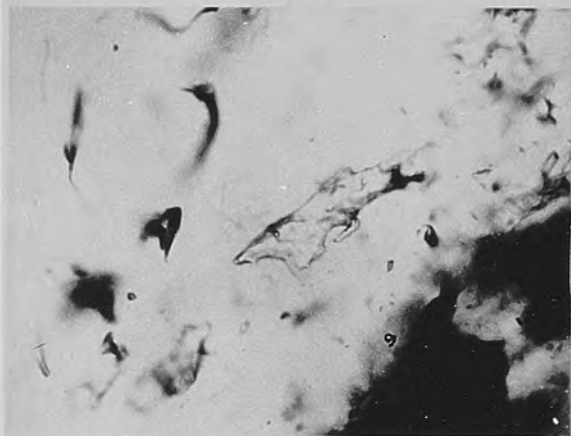
**26**



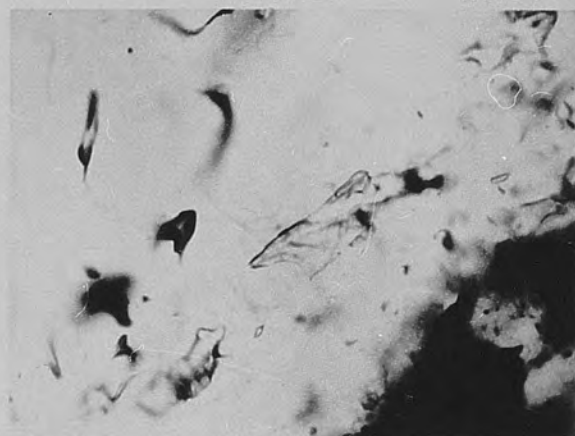
**27**



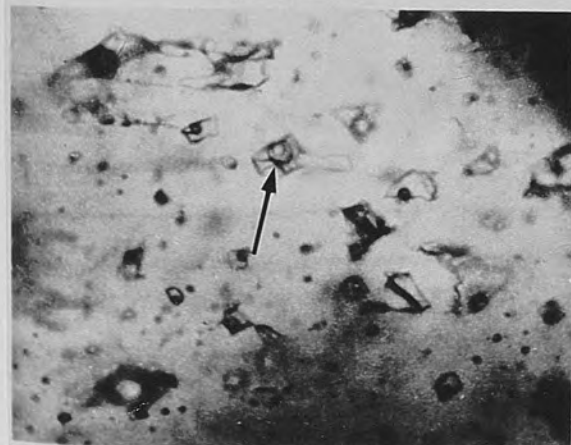
**28**



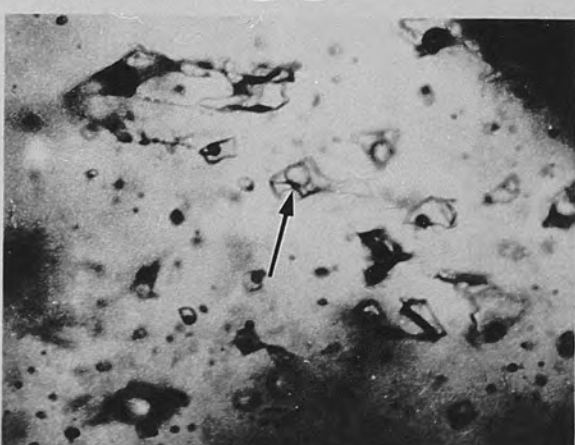
**29**



**30**



**31**



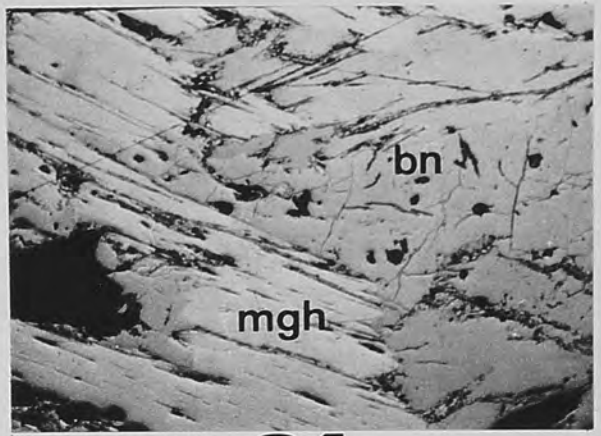
**32**



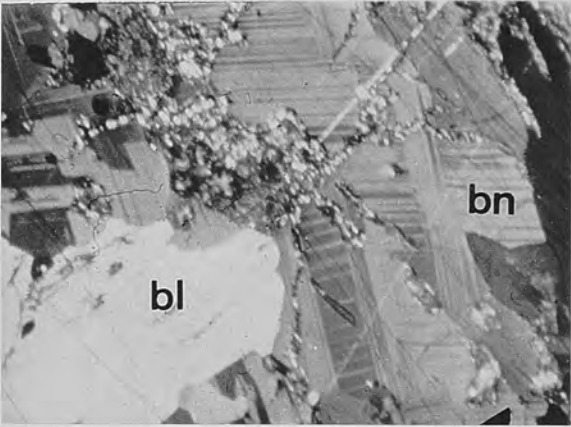
- FOTO 33.- Exsolució de calcopirita en esfalerita. (Mostra EB-1, secció polida, nícols 0º, augment x 9636, immersió en oli).
- FOTO 34.- Textura de contemporaneïtat de maneghinita (mgh) i bournonita (bn). (Mostra SJ-5, secció polida, nícols 0º, augment x 77.1).
- FOTO 35.- Textura de contemporaneïtat de boulangierita (bl) i bournonita (bn). Aquest darrer mineral mostra les macles polisintètiques característiques. (Mostra SJ-2, secció polida, nícols + 90º, x 77.1, llum de Hg).
- FOTO 36.- Textura de contemporaneïtat de boulangierita (bl) i jamesonita (jm). Llurs textures respectives (grans arrodonits amb punts triples i grans elongats amb tendència fluidal) pot ésser un criteri diferenciador constant a tota l'àrea estudiada. (Mostra PB2-01, secció polida, nícols + 45º, augment x 77.1).
- FOTO 37.- Textura amb grans interpenetrats de diferent orientació de la robinsonita. (Mostra V-24, secció polida, nícols + 45º, augment x 77.1).
- FOTO 38.- Boulangierita (bl) coexistent amb zinkenita (zk). (Mostra V-24, secció polida, nícols + 45º, augment x 77.1).
- FOTO 39.- Possible intercreixement d'agulles d'estibina (stb) amb zinkenita (zk). (Mostra V-20, secció polida, nícols + 45º, augment x 77.1).
- FOTO 40.- Cristall elongat d'ilmenita (ilm) reemplaçat per arsenopirita (apy). (Mostra LF-03, secció polida, nícols 0º, augment x 77.1).



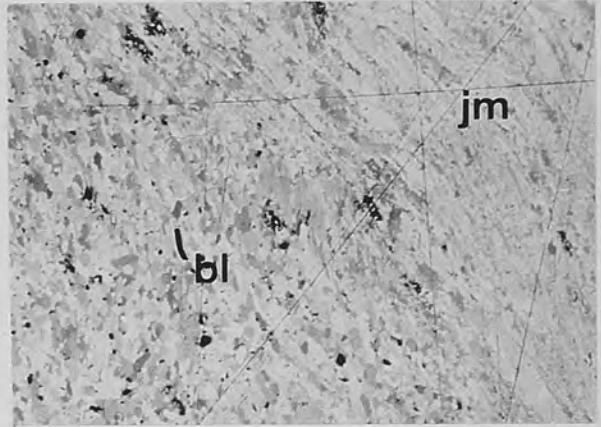
**33**



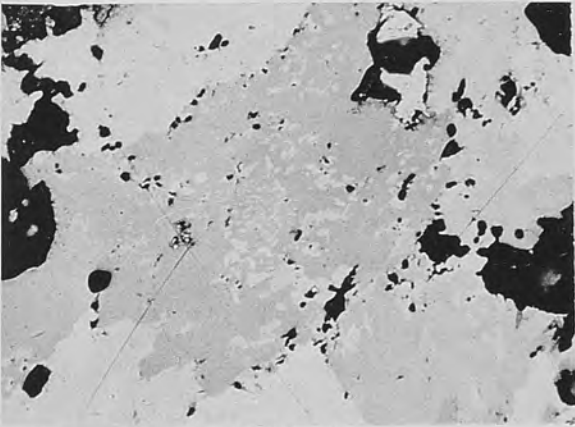
**34**



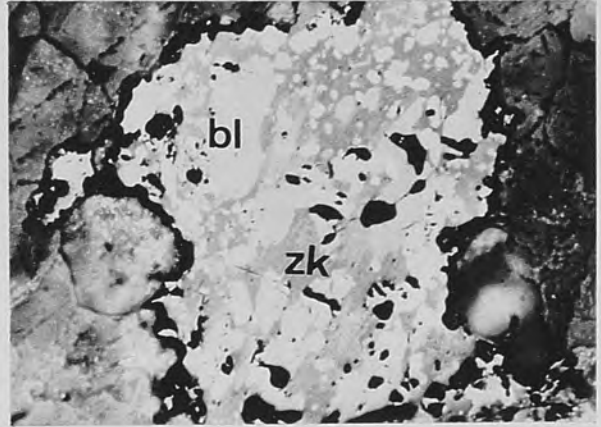
**35**



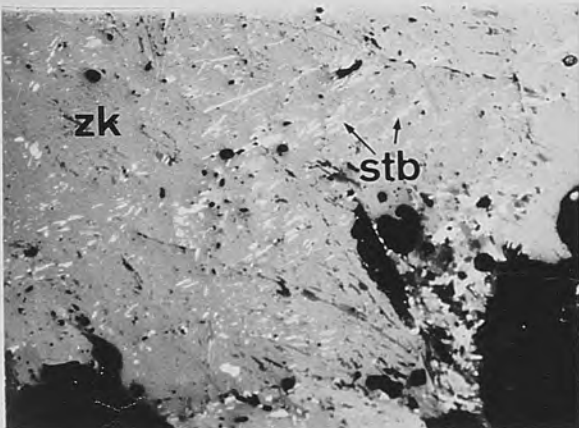
**36**



**37**



**38**

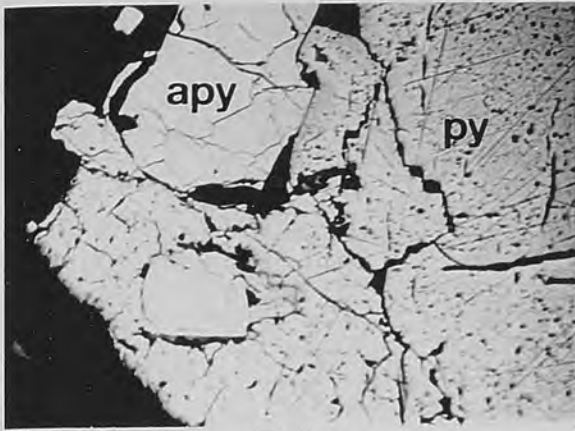


**39**

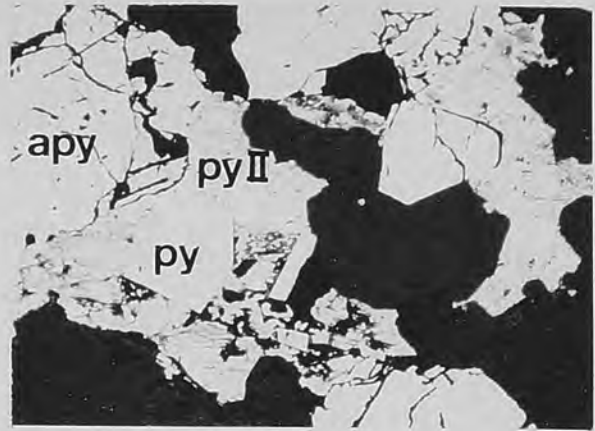


**40**

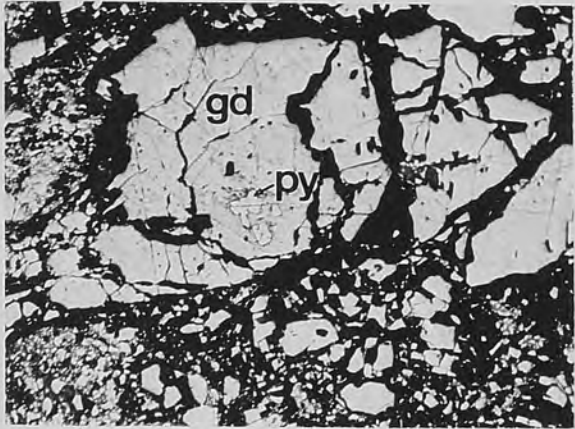
- FOTO 41.- Pirita (py) englobant fragments d'arsenopirita (apy).  
(Mostra CO-6, secció polida, nícols 02, augment x 77.1)
- FOTO 42.- Arsenopirita (apy) i pirita (py) reemplaçades per pirita II. (Mostra LF-01, secció polida, nícols 02, augment x 77.1).
- FOTO 43.- Restes de pirita (py) englobats en gersdorffita (gd).  
(Mostra GU-13, secció polida, nícols 02, augment x 77.1).
- FOTO 44.- Fragments de cristalls d'arsenopirita (apy) i pirita (py) reemplaçats per calcopirita (cpy) i tetraedrita (th). (Mostra S1-03, secció polida, nícols 02, augment x 77.1).
- FOTO 45.- Fragments de cristalls d'arsenopirita (apy) i pirita (py) reemplaçats per tetraedrita (th) i tintinaita (ti)  
(Mostra S1-03, secció polida, nícols 02, augment x 77.1).
- FOTO 46.- Bismutinaita (bi) reemplaçant fragments de pirita (py).  
(Mostra HO-01, secció polida, nícols 02, augment x77.1).
- FOTO 47.- Fragments d'arsenopirita (apy) reemplaçats per pirita II (pyII), i calcopirita (cpy) amb or natiu (au) associat. (Mostra LF-01, secció polida, nícols 02, augment x77.1).
- FOTO 48.- Fragments d'arsenopirita reemplaçats per calcopirita (cpy), tintinaita (ti) i or natiu (au). (Mostra S-02, secció polida, nícols 02, augment x 77.1).



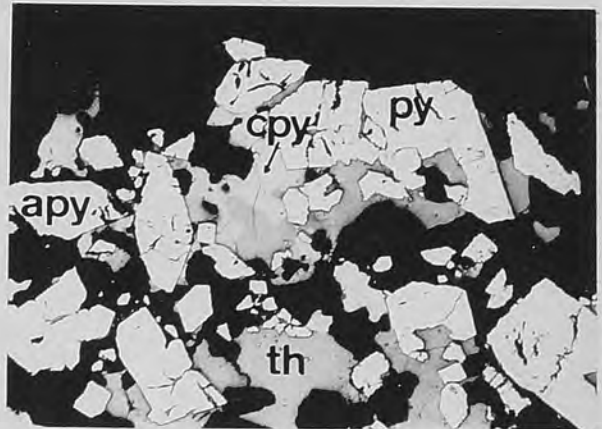
41



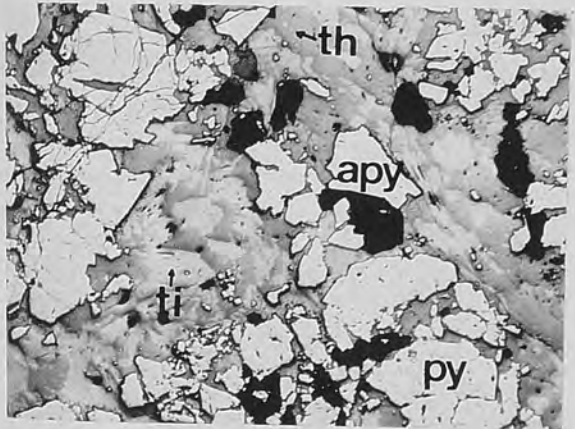
42



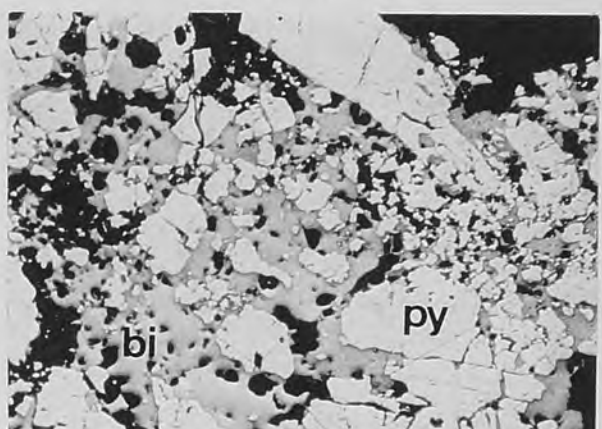
43



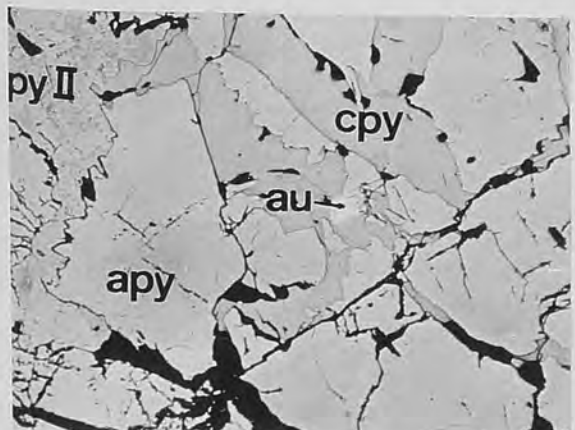
44



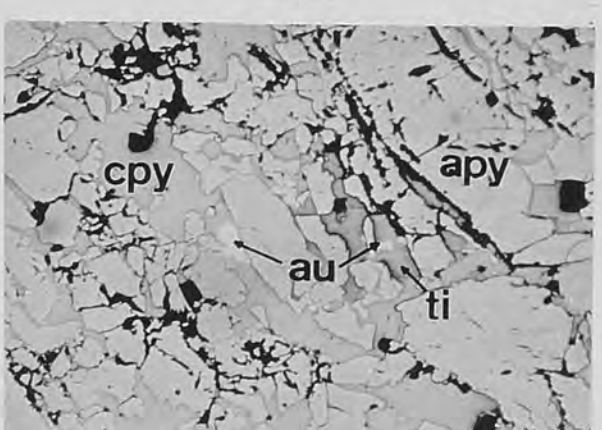
45



46



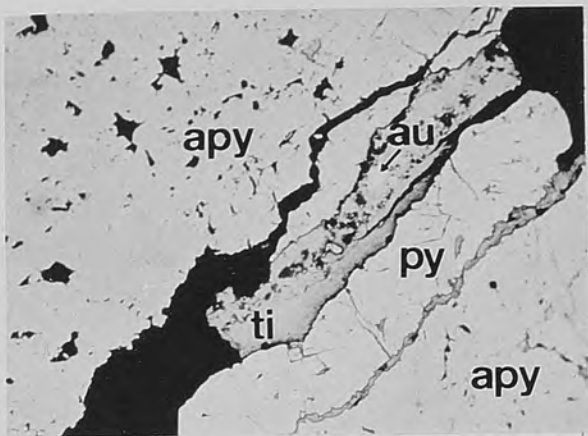
47



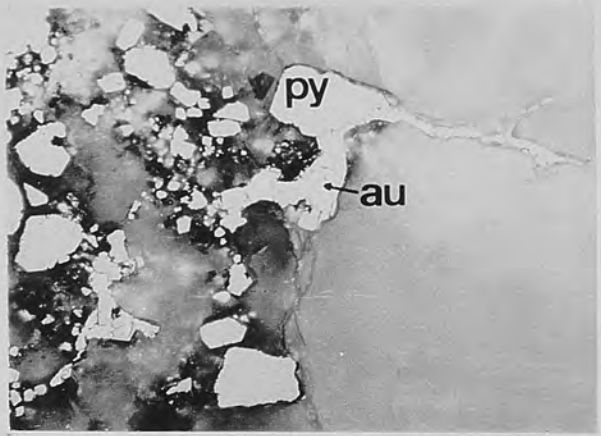
48



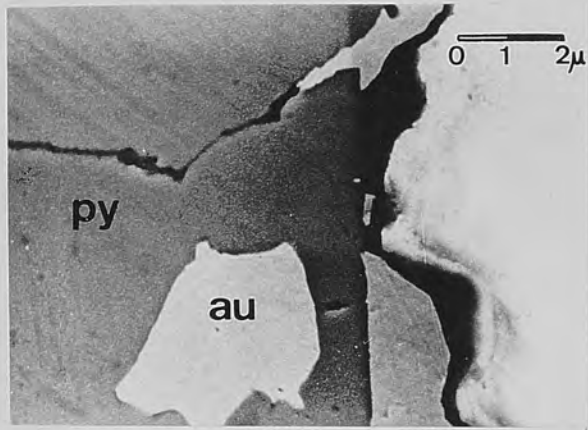
- FOTO 49.- Pirita (py) en una esquerda en l'arsenopirita (apy), posteriorment reomplerta per tintinaita (ti) i or natiu (au). (Mostra TE-04, secció polida, nícols 0º augment x 154.2).
- FOTO 50.- Or natiu (au) reomplint esquerdes del quars de la ganga i reemplaçant fragments de pirita (py). (Mostra EF3 -05A, secció polida, nícols 0º, augment x 154.2).
- FOTO 51.- Or natiu reomplint una fractura en un gra de pirita (py). (Mostra EP3-05C, secció polida, microscopi electrònic, escala incorporada a la fotografia).
- FOTO 52.- Distribució de concentracions ("Mapping") de l'Au per a les fases de la foto 51, realitzat amb sistema EDAX. Els punts aïllats a la pirita i quars corresponen al fons de l'aparell.
- FOTO 53.- Cristall de pirita (py) reemplaçat per galena (ga) donant la típica "textura en càries". La galena reemplaça també fragments de dolomita (més foscos) de la roca encaixant. (Mostra Z-5, secció polida, nícols 0º, augment x 77.1).
- FOTO 54.- Esfalerita (sph) i tetraedrita (th) reomplint fractures de la calcopirita (cpy). (Mostra GU-12, secció polida nícols 0º, augment x 116.8).
- FOTO 55.- Tetraedrita (th) reemplaçada per galena (ga). (Mostra GU-08, secció polida, nícols 0º augment x 77.1).
- FOTO 56.- Galena (ga) reemplaçant esfalerita (sph) i tetraedrita (th). (Mostra GU-08, secció polida, nícols 0º, augment x 77.1).



49



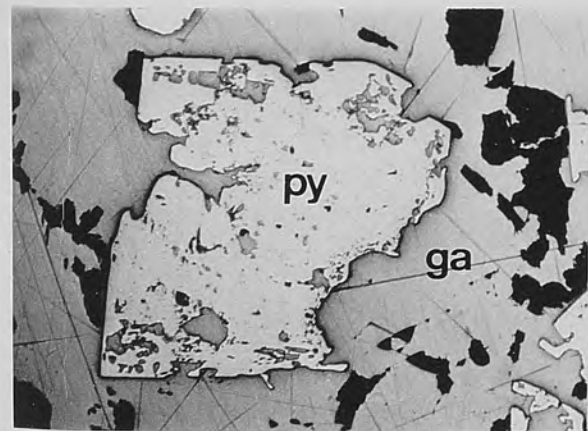
50



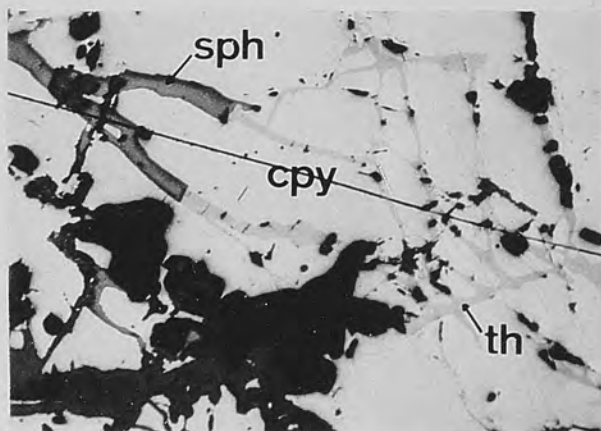
51



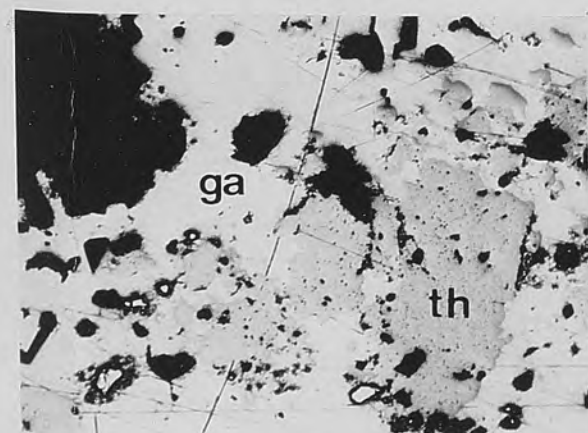
52



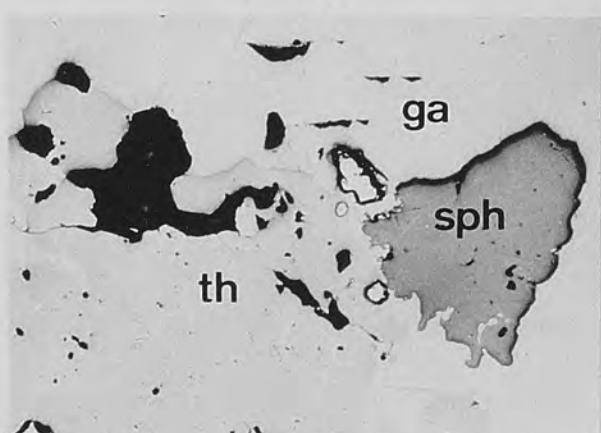
53



54



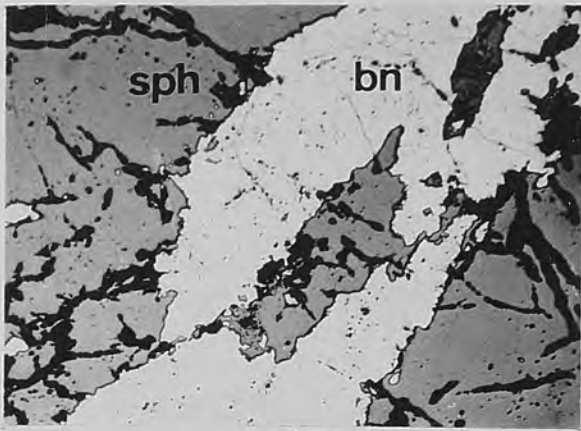
55



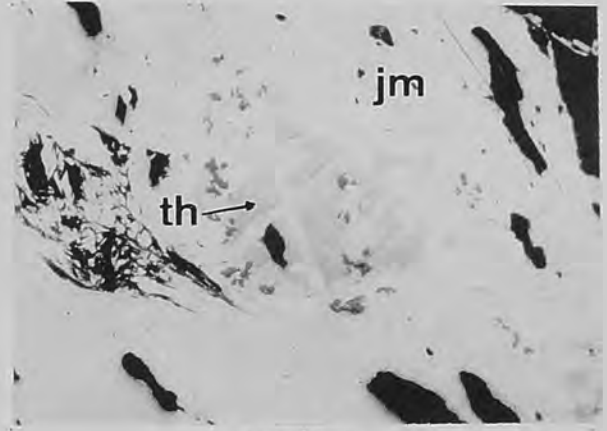
56



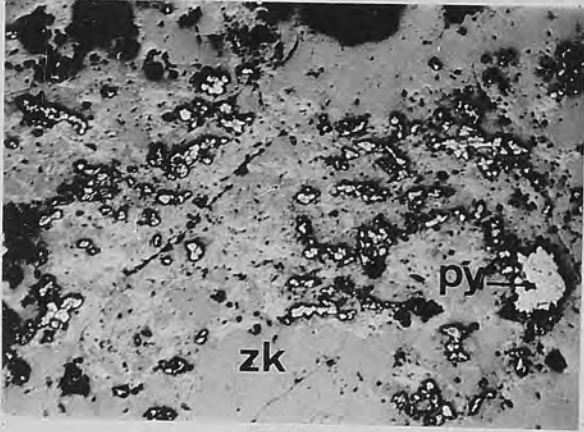
- FOTO 57.- Bournonita (bn) reemplaçant l'esfalerita (sph).  
(Mostra CP3-04, secció polida, nícols 0<sup>o</sup>, augment  
x 38.5).
- FOTO 58.- Jamesonita (jm) reemplaçant la tetraedrita (th).  
(Mostra PL1-02A, secció polida, nícols 0<sup>o</sup>, augment  
x 154.2).
- FOTO 59.- Restes de fragments de pirites (py) reemplaçats  
per zinkenita (zk). (Mostra V3-07, secció polida,  
nícols 0<sup>o</sup>, augment x 77.1).
- FOTO 60.- Robinsonita (rb) reemplaçant l'esfalerita (sph).  
(Mostra V3-03, secció polida, nícols 0<sup>o</sup>, augment  
x 77.1).
- FOTO 61.- Estibina (stb) reemplaçant cristalls de pirita  
(py). (Mostra V2-05, secció polida, nícols 0<sup>o</sup>,  
augment x 77.1).
- FOTO 62.- Esfalerita (sph) reemplaçada per berthierita (bt),  
(mostra V3-06, secció polida, nícols 0<sup>o</sup>, augment  
x 154.2).
- FOTO 63.- Fragments de pirita envoltats d'una recristal·  
lització posterior de pirita-marcassita. (Mostra  
GU-03A, secció polida, nícols 0<sup>o</sup>, augment x 38.5).
- FOTO 64.- Covellina (cv), amb textura col·loforme, d'altera-  
ció de tetraedrita (th). (Mostra GU-12, secció po-  
lida, nícols 0<sup>o</sup>, augment x 77.1).



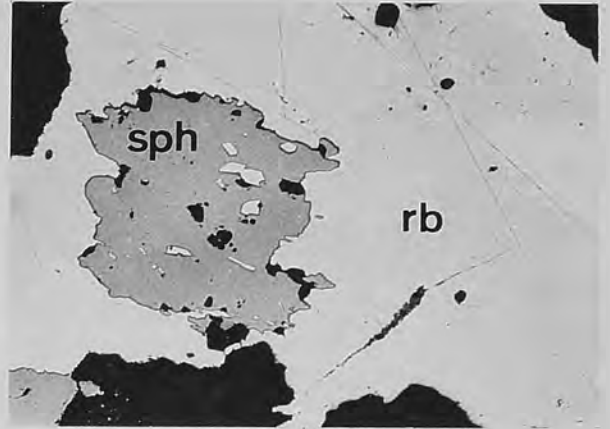
**57**



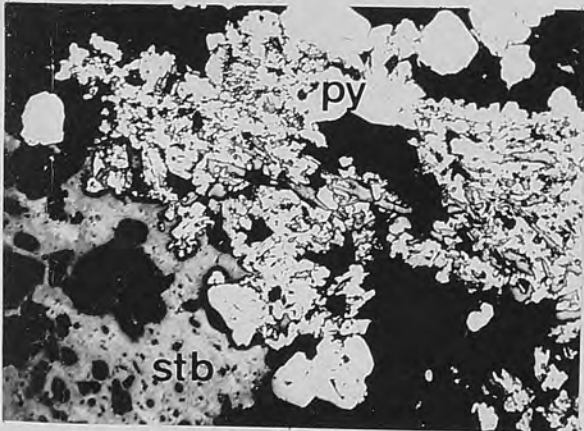
**58**



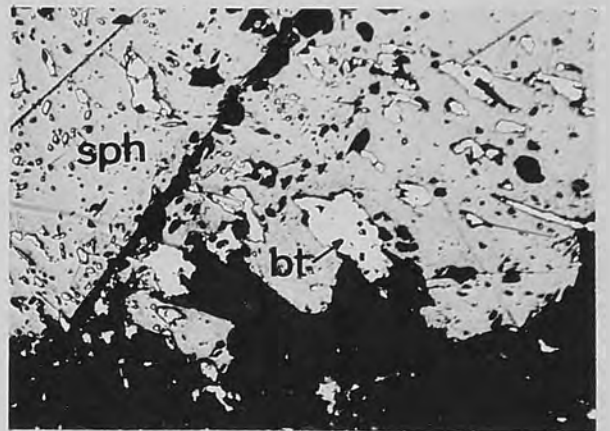
**59**



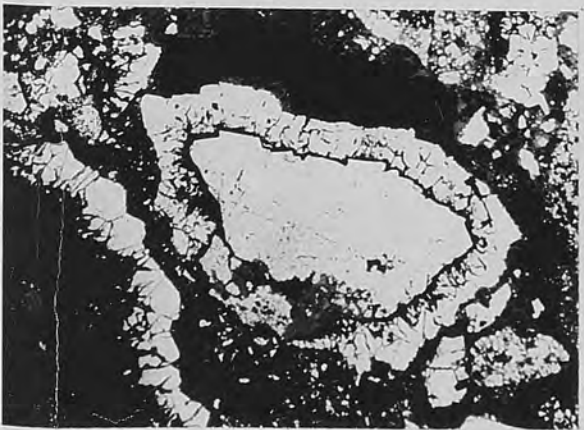
**60**



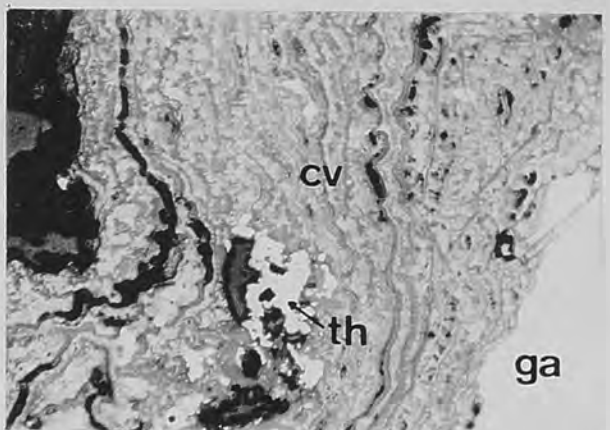
**61**



**62**



**63**



**64**