

Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 5 (1982), págs. 149—157

ESTUDIO GEOQUIMICO EN LA ZONA MINERA DE "EL ENTREDICHO", ALMADEN (CIUDAD REAL)

E. de Bru de Sala, J. Genescá Llongueras, A. Alvarez Pérez

Dpto . Cristalografía y Mineralogía, Universidad Autónoma de Barcelona

RESUMEN. En la zona minera de "El Entredicho", Almadén, Ciudad Real, se ha llevado a cabo un estudio geoquímico de los elementos siguientes: Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb y Hg. Los resultados cuantitativos obtenidos han sido procesados por ordenador para establecer su significación geológica y genética respecto a la presencia de cinabrio de dicha zona.

ABSTRACT. A geochemical study of the following element: Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb and Hg at "El Entredicho", Almadén, Ciudad Real, mining district, has been carried out. Quantitative results have been computerized in order to establish their geological and genetical significance related to cinnabar in that area.

INTRODUCCION

Las explotaciones de cinabrio de Almadén, Ciudad Real, presentan en la actualidad un descenso muy notable en la ley media del mineral. Las reservas descubiertas recientemente en El Entredicho permiten, sin embargo, mantener el conjunto de la zona en el primer lugar mundial de producción y reservas. La finalidad del presente trabajo es un estudio geológico y geoquímico que proporcione criterios válidos para otros puntos de la zona y que permitan localizar y valorar nuevos yacimientos.

GEOLOGIA

Almadén está situado en la parte sur de la zona centro-ibérica. Sobre unos sedimentos precámbricos se asienta discordante (discordancia Sarda) un paleozoico de potencia variable que abarca desde el Arenigiense hasta el Viseense, faltando de un modo generalizado el Devónico medio (SAUPE, 1973).

La serie sedimentaria es típica de plataforma detrítica en la que los materiales carbonatados tienen poca importancia. Las cuarcitas de criadero son las que contienen la mineralización de cinabrio y pertenecen al Llandovery. La paleogeografía indica que la mineralización se encuentra en las zonas más potentes.

Existe un importante vulcanismo producido durante los tres períodos siguientes: Llandeilo, Llandovery—Wenlock y Devónico medio. En cada uno de estos periodos los productos volcánicos han sido similares, con la particularidad de que existen rocas Ácidas y básicas y en cambio no aparecen los términos intermedios. Explosiones volcánicas han dado lugar a rocas piroclásticas que constituyen interesantes indicadores batimétricos.

La tectónica ha originado plegamientos controlados estrechamente por un sistema de accidentes del zócalo y por la diferencia de comportamiento mecánico de los estratos, dando lugar a pliegues alargados de dirección este—oeste que terminan lateralmente en digitaciones

periclinales, formadas por pliegues cónicos que aparecen como consecuencia de una inflexión axial que produce en esta zona una elevación del eje (MARTINEZ, 1980).

LA MINERALIZACION Y LA ROCA DE CAJA

Las especies minerales observadas mediante el microscopio de luz incidente son principalmente cinabrio y pirita. La disposición estructural concuerda perfectamente con las teorías genéticas que relacionan la presencia de cinabrio con un intenso vulcanismo explosivo que se introduce aprovechando las fallas y depositando una toba de matriz arcillosa, denominada localmente " roca frailesca".

Las facies que presentan el cinabrio y la pirita son muy variadas y obedecen a mineralizaciones independientes. El cinabrio aparece en las cuarcitas en masas casi puras, en las fisuras de las rocas y en las cavidades donde, a veces, ha recrystalizado, así como entre los granos de la cuarcita. Fuera de las cuarcitas aparece principalmente en fisuras. La pirita, por su parte, presenta capas discontinuas paralelas a la estratificación y no es difícil observar piritas framboidales. A todo ello debemos añadir la presencia de mercurio metálico y de metacinabrio.

Dentro de las cuarcitas las mineralizaciones de cinabrio aumenta de potencia, en las cuarcitas inferiores, de muro a techo. En las cuarcitas superiores parece que este fenómeno no existe. Debido a efectos tectónicos y de plegamiento, hay zonas donde el cinabrio y la pirita han entrado en contacto mecánico y presentan diversa morfología.

De todos modos el control de la mineralización es estrictamente litológico y parece no haber relación macroscópica entre cinabrio y pirita, la cual, cuando presenta estructuras bandeadas, puede darse como singenética con la roca de caja.

Los diversos niveles de cuarcitas no presentan gran diferencia en cuanto a su mineralogía y el tamaño de grano es muy homogéneo (0.05—0.15 mm.). Existen minerales secundarios de carácter marcadamente detrítico: zircón, rutilo, turmalina y apatito. Se observa la presencia de cuarzo secundario de origen volcánico con inclusiones de cristales aciculares de apatito. En las cuarcitas mineralizadas el cinabrio ocupa los poros y las cavidades primitivas de la roca y posteriormente, como ya hemos indicado, es removilizado hacia fracturas de distensión.

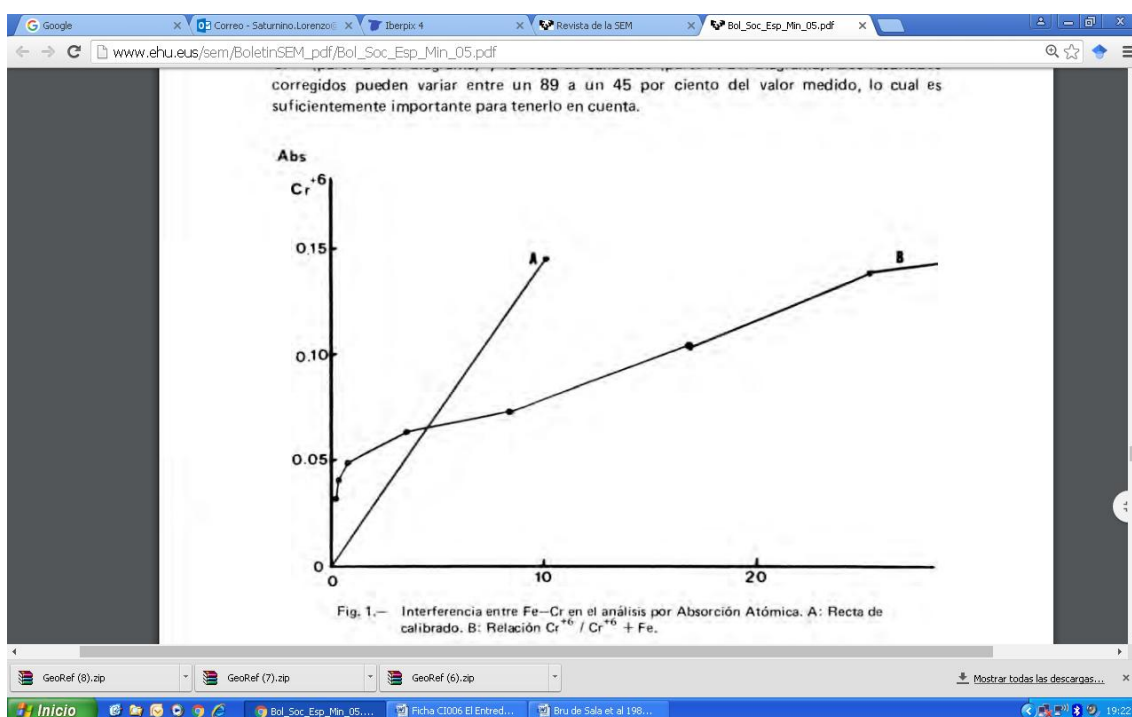
Las rocas volcánicas presentan en los fenocristales una alteración de antiguos anfíboles y piroxenos a carbonatos y además una cloritización y carbonatación más o menos intensa. En las rocas ácidas la matriz presenta cuarzo microcristalino procedente de la desvitrificación del vidrio. Existen enclaves máficos y ultramáficos bastante retrogradados a carbonatos y clorita.

GEOQUIMICA

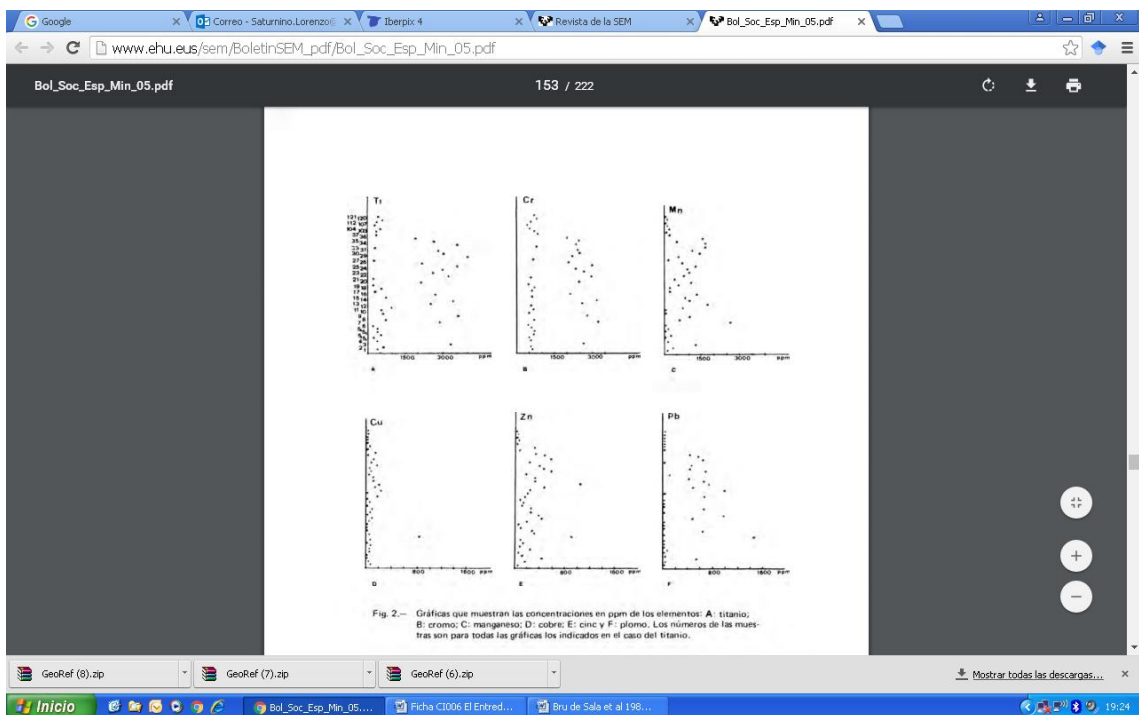
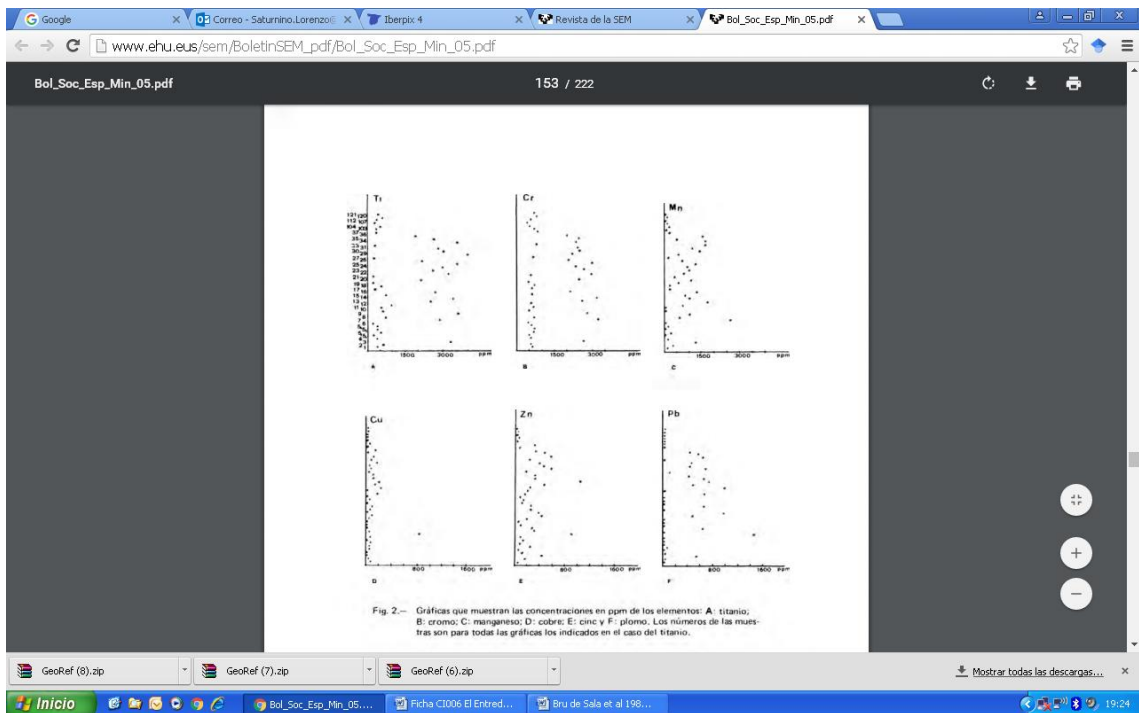
El análisis cualitativo, realizado mediante Fluorescencia de Rayos-X, nos da una amplia gama de elementos diversos, todos ellos presentes en la extensa bibliografía consultada (RANKAM A y SAHAMA, 1962; DONALD, 1967; GRDENIC y TUNELL, 1969; GOLDSCHMIDT, 1970). Para

proceder al análisis cuantitativo se seleccionaron, por criterios de tipo geológico y químico, los elementos: Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb y Hg.

El análisis cuantitativo se ha realizado, en todas las muestras, por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica. En este método es importante destacar, bajo el punto de vista analítico, la interferencia que sufre el Cr en presencia de grandes concentraciones de Fe, debida a la formación de enlaces Fe—Cr a temperaturas superiores a los 1.800°C. Esta interferencia fue calculada experimentalmente, por falta de referencias bibliográficas, preparando un patrón de 10 mgr/l de Cr⁺⁶ (único catión de Cr estable en el medio ácido empleado para disolver la muestra) al que se le fueron añadiendo cantidades conocidas de Fe. En la figura 1 se ha representado la interferencia en función de la absorbancia y del porcentaje de Cr⁺⁶ (parte B del diagrama) y la recta de calibrado (parte A del diagrama). Los resultados corregidos pueden variar entre un 89 a un 45 por ciento del valor medido, lo cual es suficientemente importante para tenerlo en cuenta.



Los resultados obtenidos quedan expuestos en las gráficas de las figuras 2, en las que se ha utilizado una escala proporcional, y en las gráficas de la figura 3, donde se ha empleado una escala semilogarítmica, debido a la gran dispersión de valores. En algunos casos (Ti, Cr, Pb) quedan evidenciados dos grupos bien diferentes que corresponden, uno a las cuarcitas y el otro a las rocas volcánicas y pizarras.



La relación Mn/Fe presenta en la mayoría de rocas volcánicas el valor constante de 0,02, de acuerdo con los datos ofrecidos por la bibliografía. En algunos casos estos valores oscilan entre 0,016 y 0,023, pero se mantienen cercanos al valor típico. En las rocas detríticas, debido a contaminaciones y alteraciones muy intensas presentan valores más diversificados, aunque, por lo general, mucho más bajos que en el caso de las rocas volcánicas (desde 0 a 10^{-3}).

El Hg fue analizado por vía seca en los laboratorios de análisis de las minas de Almadén, utilizando en algunas muestras la amalgamación sobre placa de oro. Todas las muestras señalan una anomalía positiva lo que indica que el fondo regional es más alto de lo normal.

En la Tabla I se han expresado los resultados de todos los análisis en ppm (gr/Tm). Las concentraciones que aparecen igual a cero no quiere decir que sean nulas sino que se hallan por debajo de la sensibilidad del método utilizado. El arsénico y el antimonio, en cuanto elementos contaminantes del mercurio, fueron analizados siguiendo un muestreo aleatorio, obteniendo siempre resultados nulos. También los análisis sobre plata dieron resultados nulos.

TABLA I

Muestra	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg
1	472	627	105	12569	58	79	0	79
2	711	549	320	45062	38	210	26	28
3	3385	2369	1386	69298	0	443	554	60
4	459	520	93	7939	0	123	26	40
5 ₁	374	525	0	1853	21	49	0	46
5 ₂	550	549	171	27548	32	222	69	85
5 ₃	488	659	0	4192	39	59	0	102
5 ₄	492	629	73	5310	0	113	0	210
5 ₅	351	501	0	1476	37	77	0	34
7	2889	3048	2637	131868	820	938	1465	45
8	752	635	512	73385	29	258	0	43
9	3638	2716	988	49385	0	230	656	77
10	606	519	0	2496	0	58	0	195
11	520	660	0	2445	0	46	0	89
12	900	623	629	44831	27	181	0	373
13	2423	2447	1893	81114	68	433	541	833
14	3538	2946	987	65824	0	362	987	283
15	722	620	731	64370	42	263	0	86
16	2496	1867	1333	77786	73	267	667	76
17	298	817	159	6307	0	100	0	178
18	457	634	169	21777	33	116	0	716
19	286	554	480	19340	0	93	0	412
20	2122	2332	1127	56358	180	146	676	209
21	274	578	226	9318	0	207	0	113
22	3234	2658	653	49000	235	278	980	84
23	2460	2275	1046	65365	141	471	523	933
24	2910	2365	2069	50440	202	227	757	112
25	3471	2706	1307	89561	137	1406	654	22100
26	2053	1814	676	86342	140	225	451	93
27	276	653	69	11745	36	130	68	17300
29	3811	1847	468	46761	61	561	701	97
30	3013	2067	1162	58119	51	418	465	121
31	2882	2028	943	47170	146	307	472	90
33	223	767	104	65842	44	190	0	17600
34	3605	1967	1365	79605	91	478	682	11600
35	2271	2104	268	14388	0	388	575	186
36	1860	1954	1310	43671	118	240	437	760
37	188	785	77	19908	0	26	0	27100
103	186	881	0	15704	41	224	0	117000
104	235	560	62	5651	0	23	0	148900
107	149	484	55	1858	0	37	0	299500
112	177	573	0	5414	0	15	0	99000
120	310	751	28	40861	0	13	0	2560
121	260	593	0	3840	0	6	0	14000

CALCULOS MATEMATICOS

A partir de los datos obtenidos se ha puesto en marcha un programa de análisis factorial de correlación entre variables, para lo cual no es necesario establecer ninguna hipótesis sobre las leyes de distribución de las variables (LAFFITTE, 1972; GUILLAUME, 1977).

El programa utilizado en primer lugar normaliza los datos y calcula la matriz de correlación entre las variables. Esta matriz es simétrica y viene expuesta en la Tabla II.

El programa utilizado en primer lugar normaliza los datos y calcula la matriz de correlación entre las variables. Esta matriz es simétrica y viene expuesta en la Tabla II.

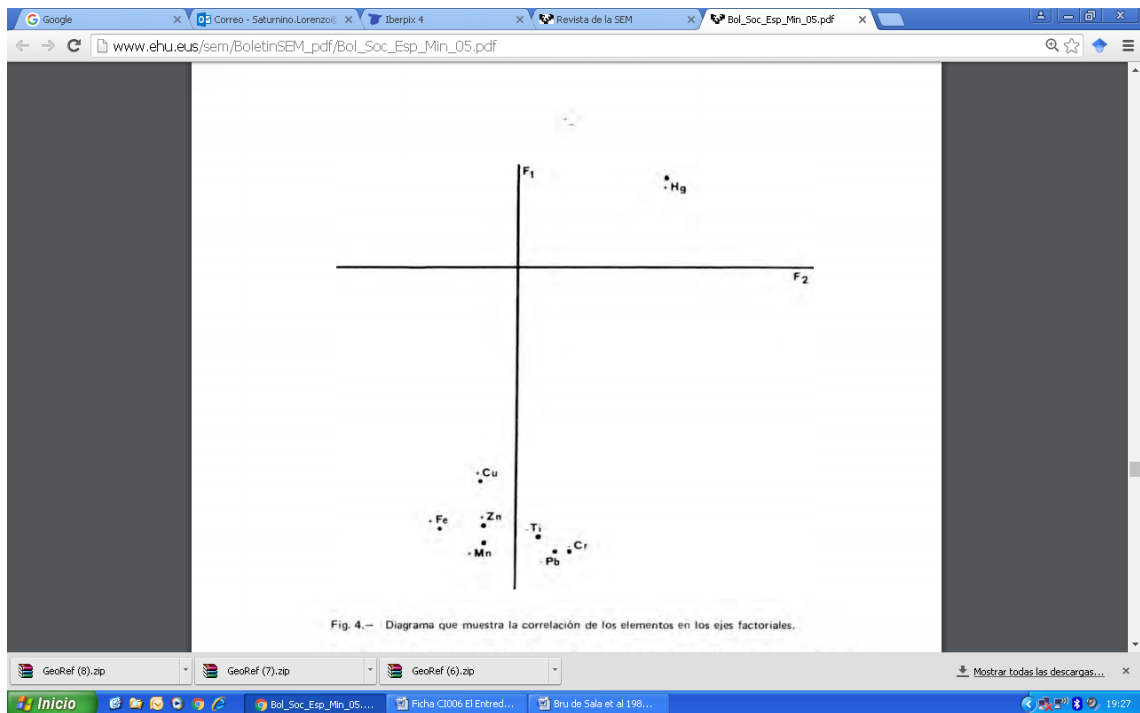
TABLA II

	<u>Ti</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Pb</u>	<u>Hg</u>
Ti	1	0,94	0,76	0,70	0,39	0,74	0,90	-0,28
Cr		1	0,84	0,74	0,53	0,75	0,95	-0,25
Mn			1	0,88	0,67	0,77	0,83	-0,25
Fe				1	0,62	0,79	0,74	-0,28
Cu					1	0,60	0,69	-0,14
Zn						1	0,74	-0,21
Pb							1	-0,23
Hg								1

A continuación el programa calcula los valores y los vectores propios de la matriz de correlación. Estos valores propios dan lugar a los ejes factoriales, que son los que mejor se adaptan a la nube de puntos y permiten, en cierto modo, describir su forma. Los valores propios, ordenados de mayor a menor, dan información sobre el número, reducidos al porcentaje acumulativo, de variables independientes en el sentido de que un número reducido de variables ofrece, en general, un tanto por cien muy elevado de información. En nuestro caso las cuatro primeras variables representan el 90,02 por ciento de información total. Ello quiere decir que conociendo solamente cuatro variables cualesquiera podemos, mediante fórmulas adecuadas, determinar el valor de las restantes con un error inferior al 10 por ciento.

El programa calcula finalmente el elipsoide de concentración, los ejes factoriales del elipsoide, las variables primitivas en función de los factores y la nube inicial de puntos expresada sobre los ejes factoriales.

La correlación entre variables y factores se realiza sobre un gráfico (Fig. 4) en el que se toman como ejes de coordenadas los factores más representativos y las variables vienen representadas por sus respectivas coordenadas factoriales. Las variables situadas cerca del origen no están correlacionadas de un modo significativo con los factores. La proximidad de los puntos representativos de las variables indica que éstas están bien correlacionadas (Ti, Pb y Cr; Mn, Fe y Zn). Las variables más alejadas del origen son las que experimentan una correlación mayor.



CONCLUSIONES

En este trabajo el muestreo ha quedado bastante limitado a una zona determinada y ello puede, en algunos casos, hacer que las afirmaciones que expresamos a continuación deban ser admitidas con cierta reserva o, cuanto menos, necesiten ser elaboradas con un acopio mayor de datos. En las rocas volcánicas, la transformación de asociaciones de alta temperatura (olivinos, piroxenos y plagioclasas intermedias) a paragénesis de baja temperatura (clorita, carbonatos, talco y sericita) hacen pensar en la presencia de fenómenos de alteración hidrotermal, que hicieron cristalizar primero los minerales de alta temperatura, causando posteriormente la abundancia de fluidos residuales la transformación de paragéneiss de baja temperatura.

La presencia de rocas ultrabásicas, englobadas en los "sills" basálticos y de acuerdo con los datos ofrecidos por CALVO y GUILLEMANY (1974), sobre la relación isotópica entre S^{32} y S^{34} presentes en el cinabrio, que indica un origen magmático del mismo, debemos pensar que las concentraciones anómalas de Hg son profundas incluso a nivel de manto.

De la matriz de correlación binaria (Tabla II) se puede deducir:

- el mercurio no está correlacionado con ningún elemento ya que presenta valores de correlación muy bajos (por debajo de 0,08);
- la mineralización de mercurio es independiente de la de plomo-zinc (correlaciones de 0,23 y 0,21);
- los elementos Ti, Cr y Pb están fuertemente correlacionados entre ellos (índice superior a 0,90);

— el hierro, si exceptuamos el mercurio, está correlacionado con los otros elementos, presentando una máxima correlación con el manganeso (0,88).

De los resultados del porcentaje acumulativo de los valores propios (62,54; 75,32; 85,26; 92,02; 95,58...) se deduce que cuatro factores cualesquiera determinan las propiedades de los restantes con un error del 7,98 por ciento. En muchos casos esto nos permitiría extrapolar los valores de algún elemento que por razones especiales, como podrían ser las dificultades analíticas, no hubiésemos calculado.

BIBLIOGRAFIA

— CALVO, F.A. y GUILLEMANY, J.M. (1974).— Mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén. I Congreso Internacional del Mercurio. T. I. pp. 189—200. Barcelona.

— DONALD, E. (1967).— Mercury and Base—Metal Deposits with Associated Thermal and Mineral Waters. Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits, pp. 575—626. Holt, Rinehart and Winston, Inc. U.S.A.

— GOLDSCHMIDT, V.M. (1970).— Geochemistry. Clarendon Press. Oxford.

— GRDENIC, D. y TUNELL, G. (1969).— Mercury. Handboo, of Geochemistry. Vol. 11/1. Board. New York.

— GUILLAUME, A. (1977).— Introduction à la géologie quantitative. Masson, Paris.

— MARTINEZ, A. (1980).— Estudio geométrico de pliegues cónicos y su aplicación a la terminación occidental del Sinclinal de Guadalmez. Tesina para el grado de licenciatura. Universidad Autónoma de Barcelona.

— LAFITTE, P. (1972).— Traité d'informatique géologique. Masson. Paris.

— RANKAMA, K. y SAHAMA, TH.G. (1962).— Geoquímica. Ed. Aguilar S.A. Madrid.

— SAUPE, F. (1973).— La géologie du gisement de mercure d'Almaden (province de Ciudad Real, Espagne). Sciences de la Terre. Mem N.º 29, Nancy. 15