

LA MINERALIZACION DE BARITINA DE PURROY (ZARAGOZA, ESPAÑA)

M^a C. OSACAR SORIANO*, J. BESTEIRO RAFALES* Y A. POCOVÍ JUAN**.

Dpto. de Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias. 50009-Zaragoza.

* Area de Cristalografía y Mineralogía.

** Area de Geodinámica.

RESUMEN

La mineralización de baritina de Purroy está situada en el extremo septentrional de la Unidad de Herrera (rama aragonesa de la Cordillera Ibérica), en la Zona Estructural de Morata, enclavada en las areniscas y pizarras del Ordovícico. Se compone fundamentalmente de baritina y cuarzo con goethita y hematites, aunque también se ha detectado la presencia de fluorita asociada a pirita, cuarzo y minerales de alteración de una mena de cobalto situada en sus proximidades.

Su morfología es fundamentalmente filoniana, con algún caso de relleno de cavidades. Los filones, de dirección predominante N110E, presentan un marcado control estructural, con abundantes rasgos de deformaciones mecánicas contemporáneas del depósito, en relación con fases distensivas prealpinas. La baritina presenta aspectos muy variados en función de sus condiciones de formación, y pone de manifiesto la existencia de varias etapas de relleno de baritina en los filones en relación con actividad tectónica.

El análisis del contenido de Sr a escala centimétrica revela un aumento del mismo con el transcurso de la precipitación; este proceso no es tan claro en la variación a escala de filón, donde la secuencia está alterada por la existencia de deformaciones mecánicas, disoluciones y reprecipitaciones, en relación con la formación polifásica de la baritina. El análisis de elementos traza sugiere la existencia de una influencia geoquímica del entorno durante la formación de la baritina. Fe, Co y Mn son los elementos traza característicos de esta mineralización de baritina, y su distribución está relacionada en parte con el ambiente de depósito de la baritina.

Palabras clave: baritina, estroncio, fluorita, Cordillera Ibérica Oriental, Unidad de Herrera.

ABSTRACT

The barite mineralization of Purroy (Zaragoza) is located in the Ordovician slates and sandstones, in the Structural Zone of Morata, the northern part of Unidad de Herrera (Eastern Iberian Chain). It is mainly composed of barite, quartz, goethite and hematite; fluorite and pyrite with quartz and some Co-ore alteration minerals have also been recognized nearby.

Although there is some filling-cavities barite, it occurs mainly in N110E veins, with an evident structural control; they present features of contemporaneous mechanical deformation, related to prealpine distensive events. Barite occurs in a wide variety of aspects, very likely depending on the deposit conditions, and they bring out that at least some veins were filled in several stages, related with deformation events.

Sr analysis in a cm scale shows an increase of Sr-content during the course of deposition; in a vein scale this pattern is altered by mechanic deformations, disolutions and reprecipitations, related with a polyphasic deposit process. Analysis of trace elements suggest a geochemical influence of the environment on the formation of the barite deposit. Fe, Co & Mn are the most characteristic trace elements in this barite mineralization, and their patterns are partially linked to barite precipitation conditions.

Key words: barite, strontium, fluorite, Eastern Iberian Chain, Unidad de Herrera.

INTRODUCCION

La mineralización de Purroy es una de las numerosas mineralizaciones de baritina existentes en el Paleozoico de la Cordillera Ibérica. Está situada entre Morata de Jalón y Purroy (provincia de Zaragoza), a ambas orillas del río Jalón (Fig.1). Actualmente la explotación minera se reduce a las cuarcitas del Paleozoico, aunque anteriormente se extrajo la baritina; incluso existen noticias de una antigua mina de cobalto, citada en el Mapa Metalogenético 1:200000 (Hoja n.º 32 - Zaragoza), cuyo acceso fue cerrado por las obras del ferrocarril.

El estudio de esta mineralización se encuadra dentro del estudio del conjunto de las mineralizaciones de la Unidad de Herrera. Sin embargo Purroy presenta algunas características específicas: desde el punto de vista morfológico una gran variedad de aspectos de la baritina correlacionados con una deformación mecánica acaecida parcialmente durante el depósito; desde el punto de vista geoquímico, su particular localización en las proximidades de una mineralización de Co.

En este trabajo se pretende establecer las relaciones entre la composición geoquímica de la baritina, especialmente su contenido en Sr, sus rasgos morfológicos, proceso de formación y características del entorno de la mineralización. Para ello se ha realiza-

do una descripción sistematizada de los tipos morfológicos que presenta la baritina y a partir de éstos se ha planteado el análisis de los elementos traza de la baritina que presentan relación espacial con la mineralización de Purroy o con otras mineralizaciones de la Unidad de Herrera.

La composición de la mineralización se ha estudiado mediante difracción de rayos X. El estudio textural de la baritina se ha realizado por microscopía de transmisión en lámina delgada. El análisis de elementos traza en la baritina se ha realizado por F.R.X. y el Sr, debido a la importancia de su significado para el estudio de las condiciones de formación de la baritina, se ha analizado también por D.R.X., aplicando el método descrito en Osácar et al. (1991), que se basa en principios semejantes a los de Goldish (1989); para el estudio estadístico de los resultados se utilizó un programa de cálculo de clúster en Fortran para P.C., obtenido a partir de Davis (1973) que aplica el «weighted-pair method» para el proceso de jerarquización.

CONTEXTO GEOLOGICO

El área mineralizada se halla dentro de la Unidad de Herrera, que es la unidad estructural más oriental del zócalo de la Cordillera Ibérica, separada del resto

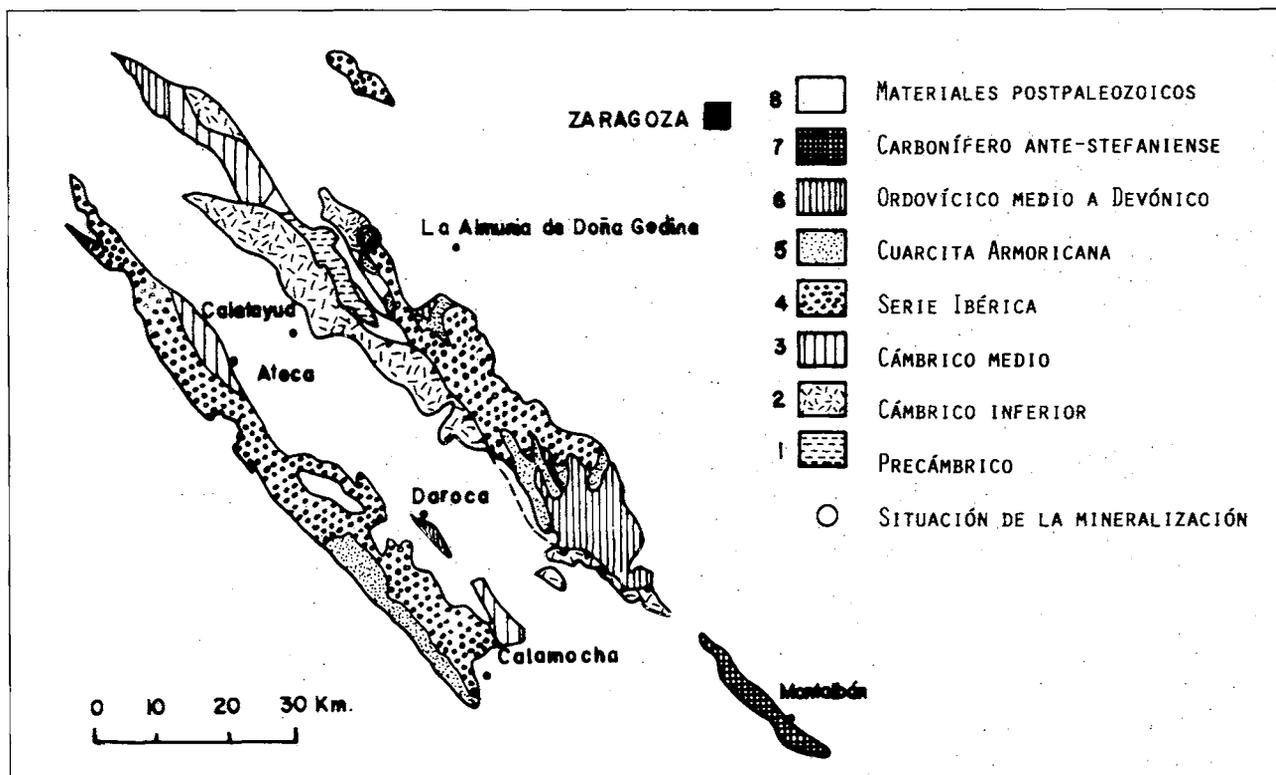


Figura 1. Situación geológica del área de la mineralización de Purroy. Mapa tomado de Capote et al. (1983).

Figure 1. Geological sketch of the studied area (from Capote et al. 1983).

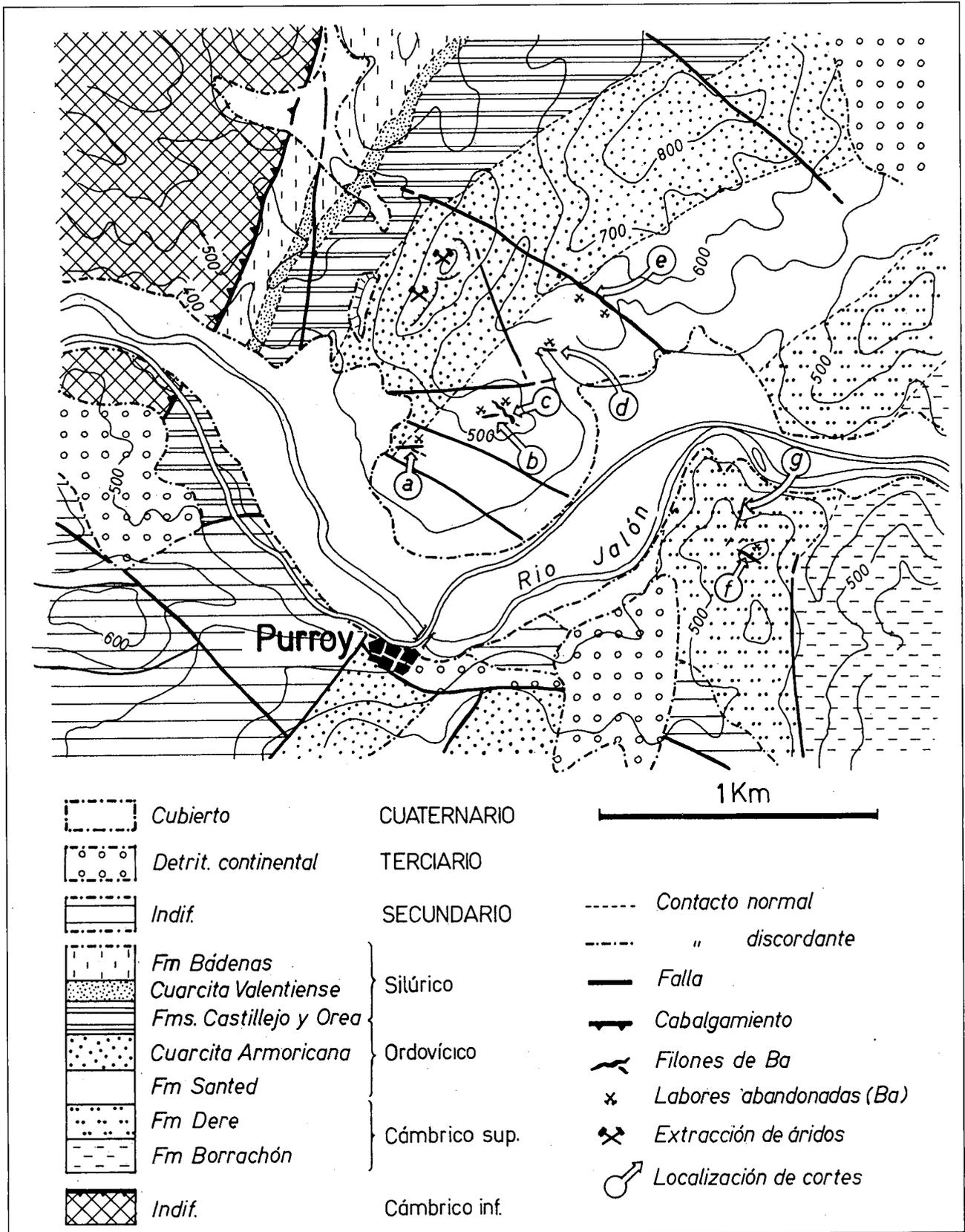


Figura 2. Esquema geológico de la mineralización de Purroy y situación de los filones estudiados.
 Figure 2. Geological sketch of Purroy mineralization and localization of the studied veins.

de los afloramientos de materiales paleozoicos por un gran cabalgamiento y caracterizada por presentar deformaciones hercínicas más débiles que el resto. A su vez la Unidad de Herrera se subdivide en zonas o bloques con peculiaridades estructurales (Capote y González Lodeiro, 1983). La mineralización de Purroy se sitúa en el extremo NO de la Unidad de Herrera, precisamente en la zona estructural de Morata, que presenta un bloque elevado limitado por fallas (falla de Purroy y falla de Río Grío), entre los materiales mesozoicos de la Fosa de Morés, al N, y los de la zona de Ricla, al SE. La citada Falla de Purroy representa el extremo NO del gran accidente que delimita la Unidad de Herrera, y que aquí se manifiesta como un cabalgamiento de más de 4000 m de salto y vergencia E, de edad hercínica (Aragonés Valls et al., 1981). El bloque occidental, constituido por materiales cámbricos, cabalga sobre el Ordovícico, donde se enclava el área mineralizada, el Silúrico y el Devónico (Fig. 2).

El encajante lo forman las areniscas y pizarras de la Fms Dere y Santed, y las cuarcitas de la Fm Cuarcita Armoricana, todas ellas del Ordovícico. Este encajante presenta diaclasas cuyas direcciones se expresan en la Fig. 3.

DESCRIPCION DE LA MINERALIZACION

La mineralización de baritina, que abarca un área aproximada de unos 3 km², presenta una morfología fundamentalmente filoniana, aunque la existencia de variaciones de potencia a lo largo de algunos filones puede darle un aspecto arrosariado. Existe también

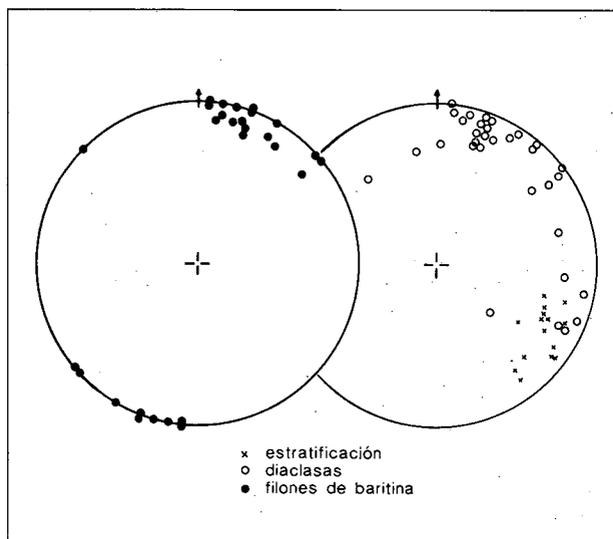


Figura 3. Representación estereográfica de los filones de baritina, las diaclasas y la estratificación medidos en la mineralización de Purroy.

Figure 3. Stereographic projection of baritine veins, joints and bedding in the Purroy mineralization.

baritina rellenando pequeñas fracturas y como matriz de brechas de elementos de la roca encajante, ocupando cavidades debidas a grietas sigmoidales e incluso pequeñas bolsadas. Los tamaños de los filones son muy variados; el mayor (Fig. 4), subvertical, alcanza en algunos puntos una potencia de 2.5 m y se ha observado una corrida de unos 200 m. En otros casos varía tanto la potencia como la dirección del filón, de forma que se puede seguir durante unos 40 m pero de forma discontinua (Fig. 5). El máximo desarrollo vertical observado fue de unos 30 m en un filón (Fig. 2, filón f) en el que se observó su límite superior, de aspecto irregular, situado dentro del encajante ordovícico. Hay hasta una decena de filones cuyas potencias oscilan alrededor de 1 m., que son los que fueron explotados.

Los filones de mayor tamaño ocupan frecuentemente fracturas del encajante, y los contactos se efectúan a veces por planos de falla, que pueden haber actuado posteriormente a la formación de la baritina (Fig. 4). Frecuentemente el encajante está ferruginizado e incluso existe una capa de óxidos e hidróxidos de hierro entre la baritina y el encajante; también es abundante la silicificación.

Las terminaciones de los filones pueden ser brechoideas, más o menos irregulares; a veces están constituidas por retículos entre bloques paralelepípedicos delimitados por fracturas conjugadas -fracturas R y R' de las zonas de cizalla- (Fig. 2, filón d), asociadas a ferruginización.

El emplazamiento e historia de los filones está estrechamente ligado a procesos de deformación frágil. Las direcciones de los filones se agrupan en un máximo ONO-ESE a NO-SE que coincide con el máximo de diaclasas (Fig. 3) y con el máximo de filones del conjunto de la Unidad de Herrera (Osácar, 1989). Asociados a las mineralizaciones se han observado algunos rasgos de deformación frágil que se pueden suponer simultáneos a la formación del depósito. El análisis estructural de estos rasgos fue objeto de un estudio previo (Pocoví et al., 1990) en el que la aplicación del método de los diedros rectos y del diagrama y-R, mostró que el régimen de esfuerzos contemporáneo al depósito correspondía a un tensor triaxial, próximo a uniaxial, con un eje de máxima extensión NNE-SSO (perpendicular a los filones de baritina) y una compresión máxima próxima a la vertical, coincidiendo a grandes rasgos con la presión litostática ejercida por la capa de sedimentos mesozoicos cercanos. El ambiente era distensivo y con un eje de estiramiento horizontal.

Este resultado puede corresponder a una fase distensiva del inicio del ciclo alpino, en una situación en la que al menos a nivel de zócalo hercínico domina la deformación frágil.

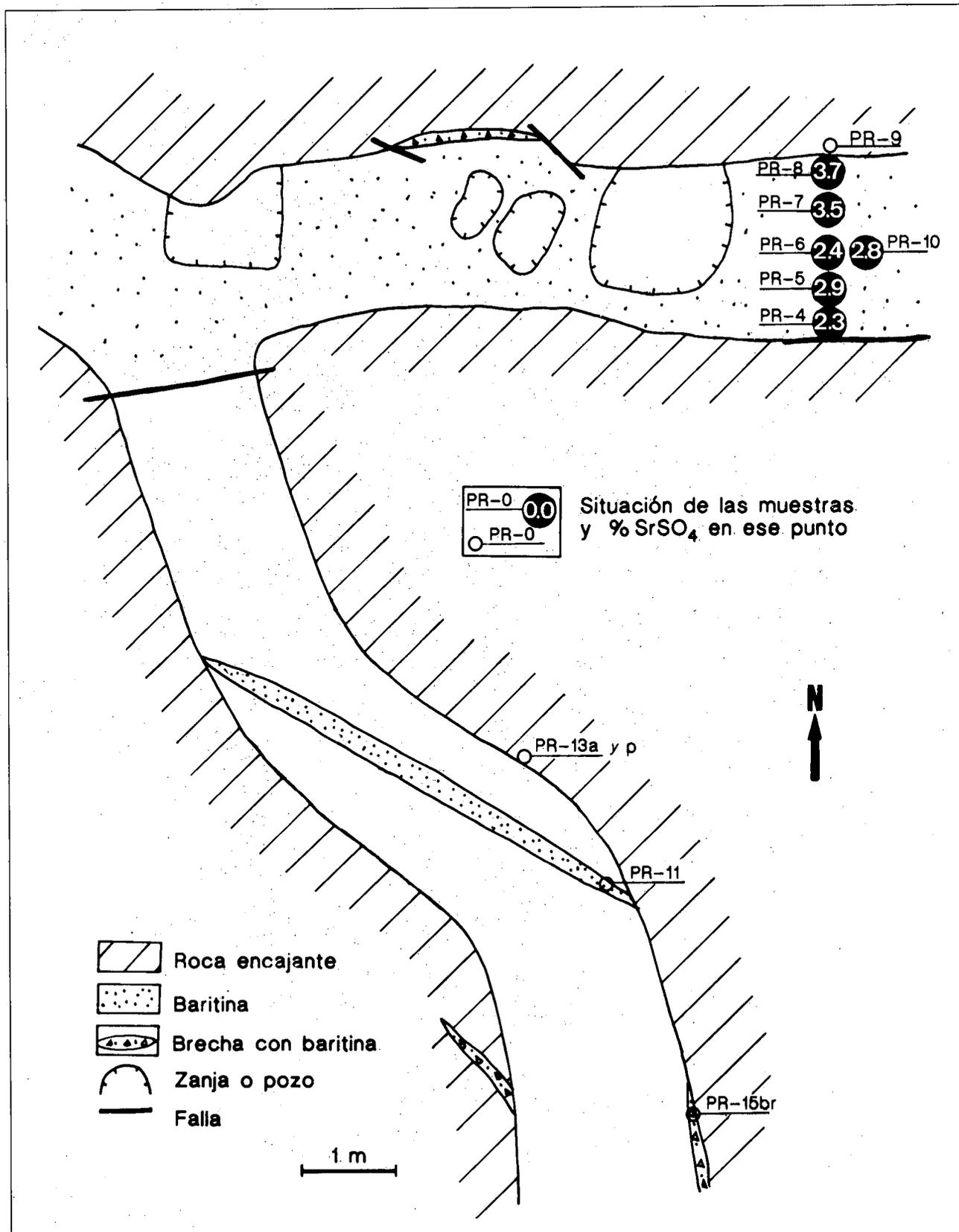


Figura 4. Esquema del filón a) de la Fig. 2, situación de las muestras analizadas y contenidos de Sr determinados por D.R.X. en baritinas de ese filón.

Figure 4. Sketch of vein (a) from Fig. 2, localization of the analyzed samples and Sr content in baritine (determined by XRD).

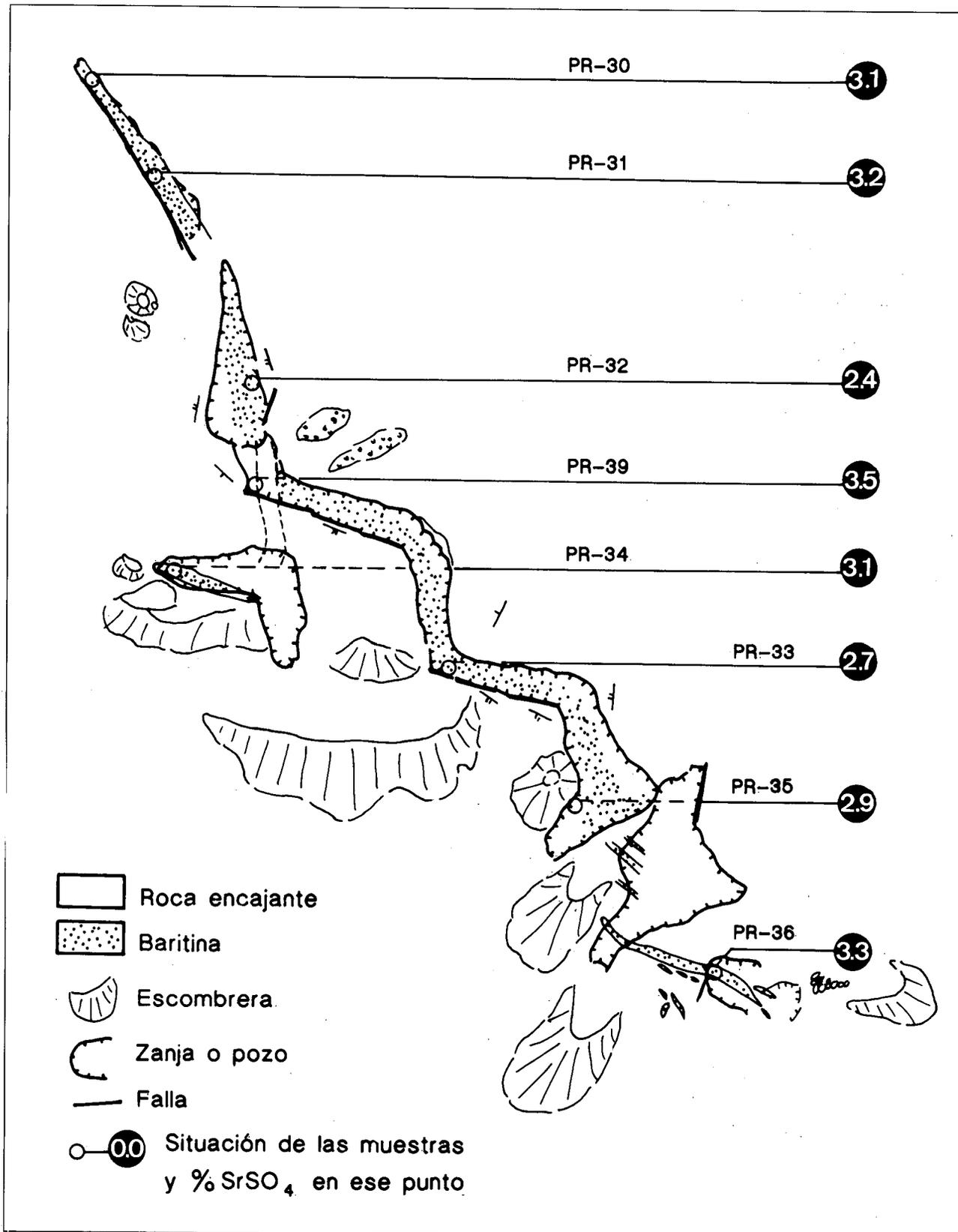


Figura 5. Esquema del filón (c) de la Fig. 2, situación de las muestras analizadas y contenidos de Sr determinados por D.R.X. en baritinas de ese filón.

Figure 5. Sketch of vein (c) from Fig. 2 and Sr contents in baritines (determined by XRD).

COMPOSICION MINERALOGICA

Los filones se componen fundamentalmente de baritina con cantidades variables de cuarzo y óxidos de hierro: goethita asociada a la baritina y goethita y hematites en el encajante. En un filón se observó en el contacto la presencia de bandas de ágata blanca (Fig. 7F), cristales de cuarzo rojizo y cuarzo masivo verdoso con natroalunita, todo ello asociado a abundantes óxidos de hierro (Fig. 2, filón c). En la escombrera de la antigua explotación se han encontrado masas de piritita con cuarzo. A ella se asocian pequeñas cantidades de fluorita, determinada por difracción de rayos X y sobre la que se observó fluorescencia azulada con rayos ultravioleta. Esta es una de las escasas referencias de fluorita que existen en la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica, si se exceptúa la citada en Tobed (Zaragoza) y en La Zoma (Teruel) (Calvo et al., 1988).

DESCRIPCION MORFOLOGICA DE LA BARITINA

La baritina filoniana de la Unidad de Herrera se presenta mayoritariamente en cuatro aspectos: masiva, radiada, en «nido de abeja» y espática, que suelen aparecer en todas las mineralizaciones y en algunas de ellas la baritina se puede describir en función únicamente de estos cuatro tipos. Sin embargo en la mineralización de Purroy la baritina presenta aspectos mucho más variados que en otras localidades: cristales aislados, que pueden ser excepcionalmente gruesos (2cm.) cuando aparece en bolsadas, baritina «en crestas», texturas en escarpela. Estos tipos morfológicos están en relación con el momento y la intensidad del proceso de deformación sufrido por la mineralización en ese punto.

Baritina masiva: presenta una textura sacaroidea, sin rasgos aparentes de su estructura cristalina; suele ser bastante compacta y no se disgrega por exfoliación de cristales sino que se rompe mediante fractura irregular. Al microscopio aparece a menudo como baritina silicificada y se observan diferentes grados de cataclisis: la baritina puede haber quedado reducida a granos de muy pequeño tamaño (respecto al de los cristales intactos) y de forma irregular; pueden quedar algunos fragmentos mayores de los cristales originales que presenten maclado lamelar de origen tectónico, bien desarrollado o con límites confusos entre las láminas individuales (Fig. 7A). Cuando la deformación sufrida es menos intensa los fragmentos de baritina más deformada están englobados en baritina de generación posterior. Es frecuente sobre todo en el interior de los filones de mayor potencia.

Baritina radiada: está formada por un entramado de agregados radiales de cristales de baritina tabula-

res a laminares. Su tamaño puede alcanzar ocasionalmente algunas decenas de cm, pero más generalmente no suele superar los 5 cm de longitud y 0.5 cm de grosor. La amplitud de los abanicos de los agregados radiales puede variar, llegando a ser a veces simples haces de cristales subparalelos, incluso con cristales aislados. En el entramado de abanicos pueden quedar espacios ocupados por cristales de baritina o por cuarzo, goethita o hematites (Fig. 7B), o huecos, lo que confiere una cierta porosidad al conjunto de la masa de la baritina. Puede aparecer sin rasgos de deformación o presentar indicios de brechificación o maclado lamelar; existen todas las gradaciones a baritina masiva. Este tipo, que es el más habitual en otras mineralizaciones de la Unidad de Herrera, donde suelen constituir la mayor parte del volumen de los filones, en Purroy se asocia normalmente a filones de pocos centímetros de potencia o a texturas concretas: en «escarpela», en bolsada o en zonas que presenten escasa deformación.

Baritina en «nido de abeja»: está constituida por cristales de baritina individualizados, laminares, en general de poco más de 1 cm de longitud, que se entrecruzan al azar dejando cavidades de paredes planas entre ellos. Estos espacios pueden estar total o parcialmente ocupados por cristales de cuarzo y óxidos e hidróxidos de hierro (hematites y goethita) que recubren las superficies de los cristales de baritina (Fig. 7C). Es frecuente en filones de potencia escasa (de pocos cm como máximo) y no presenta rasgos de deformación. En el caso de Purroy excepcionalmente llega a alcanzar tamaños que oscilan entre unos pocos mm. hasta 3 ó 4 cm (Fig. 5).

Baritina espática: la masa de la baritina presenta en superficies de exfoliación patentes, dando elementos paralelepípedicos. En Purroy es muy escasa y se presenta ocasionalmente asociada a la baritina masiva.

Otras texturas: la influencia de los procesos de deformación en la mineralización se manifiesta en la presencia de tipos morfológicos característicos de esta mineralización, como son la baritina «en crestas» y «en escarpela».

En la baritina «en crestas» se observan en superficie las terminaciones prismáticas de cristales tabulares de baritina, dispuestas formando «crestas», de tamaño aproximado de 2 a 3 cm., de color pardo oscuro o rojizo, a veces translúcida y zonada, en continuidad con la baritina masiva. Al microscopio se distingue una estructura en capas con una gradación en la intensidad de los rasgos de deformación aparentes (Fig. 8,2):

- exterior: la «cresta» propiamente dicha consta de una zona más exterior sin estructura y una interior

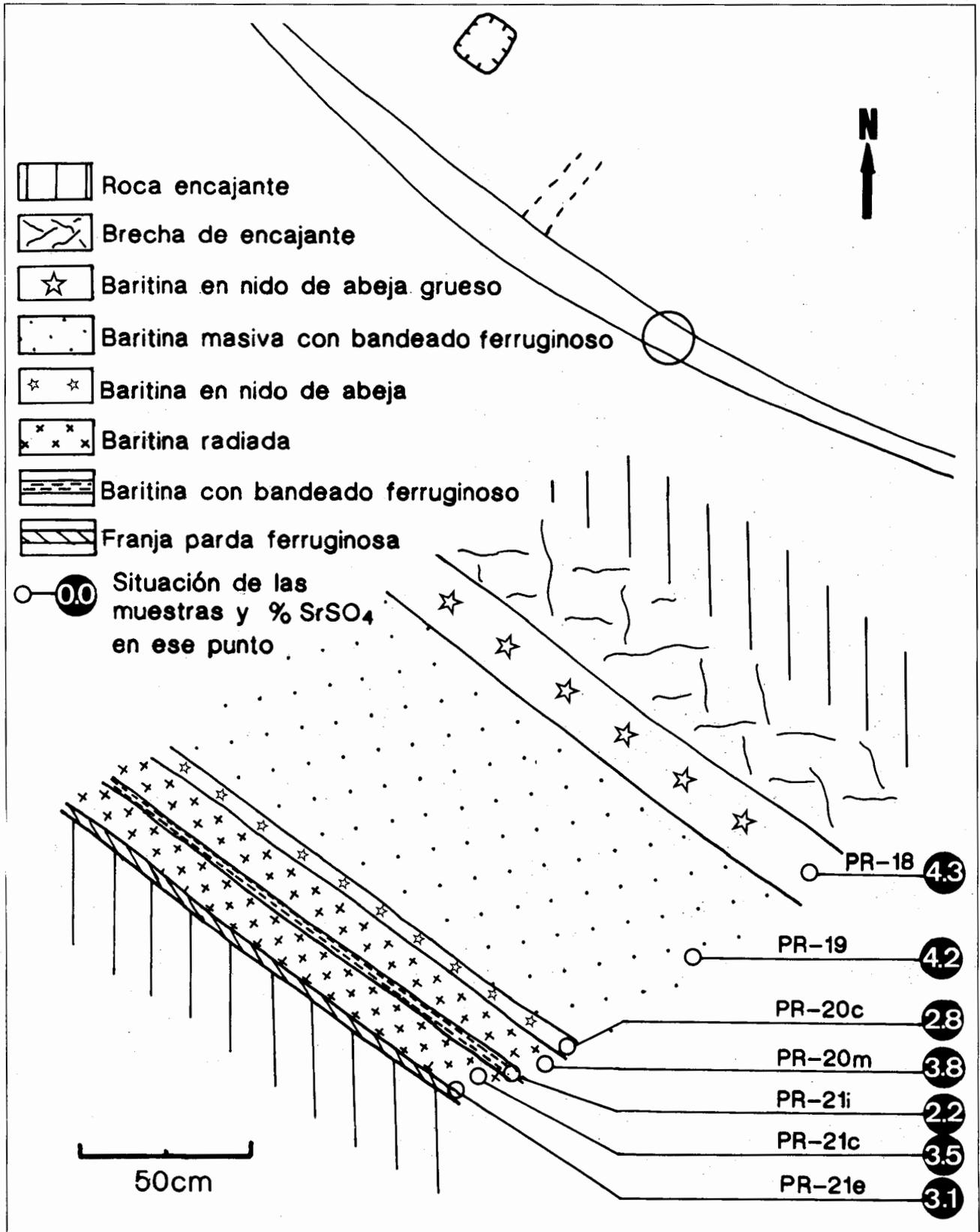


Figura 6. Esquema del filón (f) de la Fig. 2, situación de las muestras analizadas y contenidos de Sr determinados por D.R.X. en baritinas de ese filón.

Figure 7. Sketch of vein (f) from Fig. 2. Localization of the analyzed samples and Sr contents in baritines determined by XRD.

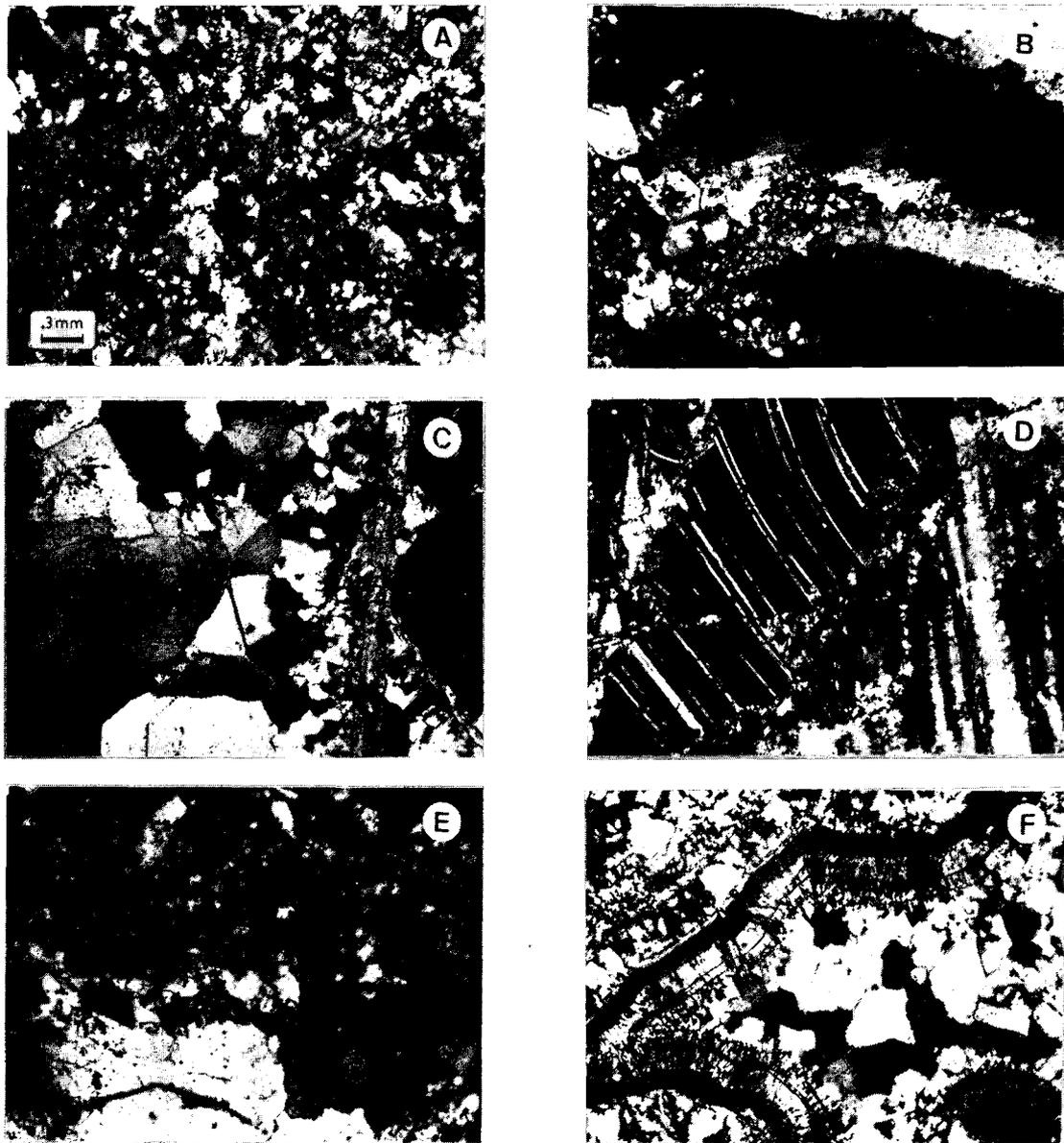


Figura 7. Aspectos de la mineralización al microscopio. Todas las fotografías están tomadas con nícoles cruzados y la escala es la misma en todas.

A: Cataclasis de los cristales de baritina apreciable en la baritina masiva (PR-4).

B: Agregados radiales en la baritina radiada. Se observan las secciones hexagonales de los cristales de cuarzo situados entre los agregados de baritina.

C: Aspecto microscópico de la baritina en «nido de abeja». Los cristales de baritina (a la derecha de la fotografía), muy delgados, se entrecruzan, y los espacios intermedios se rellenan de cuarzo. En éste se observan unos cristales mayores, zonados (a la izquierda de la fotografía) y otros más pequeños que tapizan los cristales de baritina (PR-18).

D: Un aspecto de la baritina «en crestas». A la izquierda se ve la parte brechificada con maclado lamelar de límites netos y a la derecha una zona menos deformada, con un maclado lamelar que presenta unos límites más difusos.

E: Cristales de baritina corroídos por cuarzo. Se observa que una parte de los cristales ha quedado separada de su núcleo por los cristales de cuarzo, pero conserva la orientación original (PR-21).

F: Aspecto del cuarzo agatiforme (PR-43).

Figure 7. Microscopic photographs of the mineralization (crossed polars; same scale in all pictures).

A: Cataclastic massive baritine. (PR-4).

B: Radiate aggregates of baritine. Hexagonal quartz crystals are also observed.

C: Bee's nest baritine. Baritine crystals are interweaven and cavities are filled by quartz (PR-18).

D: "Crest" baritine. To the left breccious baritine with lamellar twinning and definite boundaries, to the right less deformed baritine with diffuse boundaries.

E: Baritine crystals corroded by quartz. This mineral separates in two parts the baritine, but original orientation is preserved (PR-21).

F: Agate quartz (PR-43).

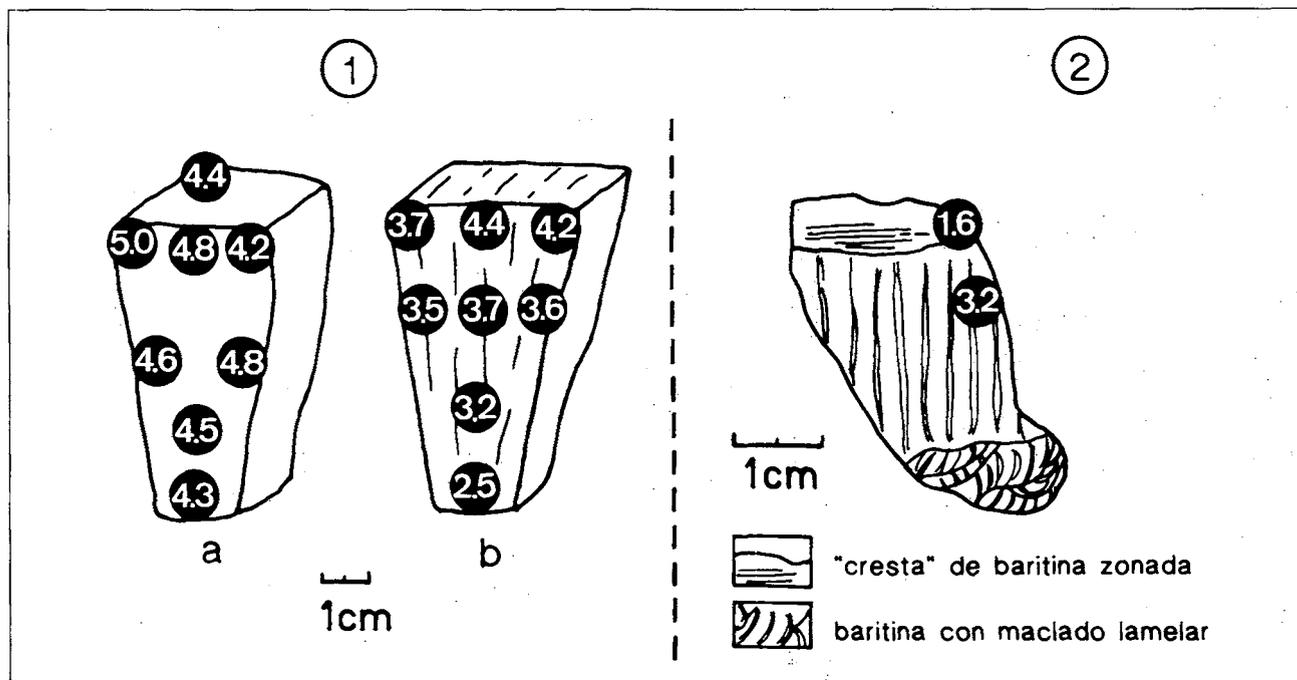


Figura 8. Perfiles de contenidos en Sr a escala centimétrica en: 1) una cristal (a) y un agregado radial (b) en baritina en bolsada (PR-39); 2) baritina «en crestas». Los contenidos aparecen expresados en % SrSO_4 y corresponden al punto sobre el que se sitúa la cifra.
 Figure 8. Sr content profiles at centimetric scale in 1) a crystal (a) and a radiate aggregate (b) (PR-39); 2) "Crest" baritine. Contents of Sr in % SrSO_4 .

zonada sin deformación aparente;

- intermedia: adherida a la anterior existe una masa de baritina con maclado lamelar algo difuso pero muy apretado, en el que las láminas individuales se alargan perpendicularmente a la zonación;

- interior: zona de deformación más intensa, formada por cristales de baritina con maclado lamelar bien definido, rodeadas por granos pequeños de baritina muy cataclásica.

Cuando la deformación es fundamentalmente anterior al depósito de la baritina, ésta puede rellenar brechas de encajante, como en el caso de la baritina «en escarapela», que consiste en baritina radiada con cristales de hasta 4 cm que engloba nódulos y fragmentos de roca encajante ferruginizada. Al microscopio se observan cristales de baritina grandes con indicios de maclado lamelar e incluyendo pequeños cristales idiomorfos de cuarzo. Los nódulos presentan una estructura concéntrica consistente en una orla de cristales de cuarzo entre el borde exterior más ferruginoso y la zona interior formada por una masa de cuarzo y goethita.

En Purroy, con más frecuencia que en otras mineralizaciones de encajante silíceo, pueden observarse caras libres de cristales de baritina e incluso cristales individualizados que denotan un proceso de depósito en ausencia de deformaciones. Aparecen asociados a la baritina en «nido de abeja» y a la baritina «en

crestas», donde el relleno no es completo y existen espacios vacíos que permiten el desarrollo de caras libres; las formas más habituales son (001), (101), (011) y (210), y los cristales son a localmente, completamente transparentes. También se ha encontrado baritina en bolsadas donde aparecen agregados radiales y cristales tabulares muy gruesos, opacos, de hasta 7 u 8 cm, de longitud y 2 cm de grosor, englobados en una matriz rojiza compuesta de cuarzo, goethita, illita y caolinita. En este caso no existen rasgos de deformación simultánea o posterior a la formación de la baritina.

Cuarzo: asociado casi siempre a la baritina en mayor o menor cantidad, aparece formando granos o cristales idiomorfos, de tamaño menor que la baritina, dispersos en ella o agrupados a lo largo de fracturas en la baritina, a veces selladas posteriormente; en algunos casos el cuarzo se dispone sobre los cristales de baritina como una orla; este cuarzo corroe a la baritina y engloba fragmentos de cristales que a veces conservan la orientación original (Fig. 7E). También el cuarzo ha sufrido deformaciones e incluso cataclasis. Si la deformación sufrida por el conjunto ha sido escasa aparece también cuarzo inalterado en huecos y cavidades en la masa de baritina.

En general se puede señalar que la morfología es más variada cuando se desarrolla en cavidades pequeñas que en los filones grandes, y que la disposición de los diferentes tipos observados no sigue

ninguna clase de secuencia regular, sino que existen filones con perfil asimétrico respecto a la morfología que ostenta la baritina (Fig. 6). La presencia de baritina radiada, constituida por cristales de baritina sin rasgos de deformación junto a baritina cataclásica indica que hubo varias fases de crecimiento de la baritina separadas por procesos de deformación mecánica. El cuarzo, en cuyo crecimiento también pueden observarse fases, es, al menos en algunos casos posterior a la baritina.

ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE SR DE LA BARITINA

El contenido de Sr presente en la baritina se ha determinado, además de por F.R.X., mediante un método difractométrico, basado en la disminución del valor de los espaciados de la red de la baritina al ser sustituido el Ba por Sr. Se obtiene así exclusivamente la cantidad de Substitución de Ba por Sr en la red de la baritina. El procedimiento utilizado (Osácar et al., 1991), con un error de $\pm 0.5\%$ SrSO_4 , es aplicable al análisis de cantidades pequeñas de baritina, por lo que permitió el estudio de la distribución de Sr tanto a escala de perfil filoniano (métrica) como a escala de perfil de cristal o agregado radial (centimétrica).

Los análisis de los perfiles se han efectuado sobre muestras de mano, por lo que, dada la posibilidad de variación del contenido de Sr incluso a escala centimétrica, el resultado es un valor promedio. Se han estudiado tres perfiles, dos transversales y uno longitudinal. Los resultados aparecen en las Figs. 4 a 6.

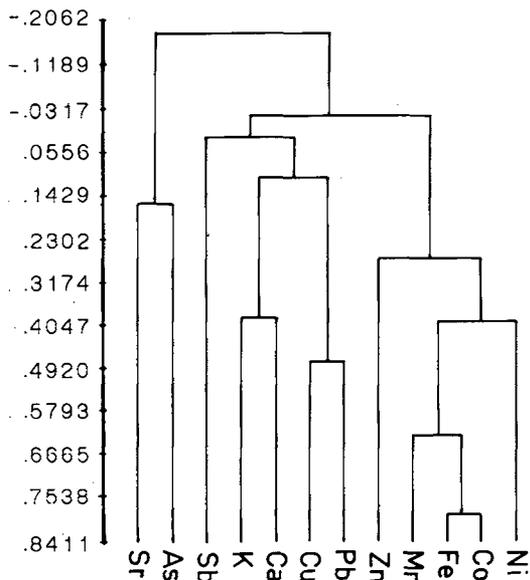


Figura 9. Dendrograma de variables realizado con los coeficientes de correlación de la Tabla 4.

Figure 9. Variable dendrogram done from table 4 correlation coefficients.

Perfiles transversales

- PERFIL 1 (Fig. 4): el filón tiene una potencia de 1.5 m aproximadamente en el punto donde se ha realizado el perfil y uno de los contactos con el encajante es una fractura. El contenido de Sr no presenta una secuencia clara, aunque parece aumentar desde el contacto en falla hacia la zona donde se observa una menor deformación.

- PERFIL 2 (Fig. 6): se trata de un filón de baritina de 110 cm. de potencia con gran variedad de texturas dispuestas asimétricamente. Los contenidos de Sr no siguen una evolución determinada ni tampoco existe una relación con el tipo de textura.

Perfil longitudinal

Se trata de un filón de dirección algo irregular que se muestreó sobre la ladera en que afloraba de modo casi continuo a lo largo de unos 100m (Fig. 5). Dicho filón incluye baritina «en bolsa» (PR-39), de la cual se han hecho análisis puntuales del contenido de Sr; el valor que aparece en la Fig. 5 es un promedio. Se puede observar que la variación del contenido de Sr no presenta una tendencia clara en sentido ascendente o descendente.

Contenido de Sr asociado a tipos texturales

Se ha estudiado también el contenido en Sr en la baritina de determinadas texturas:

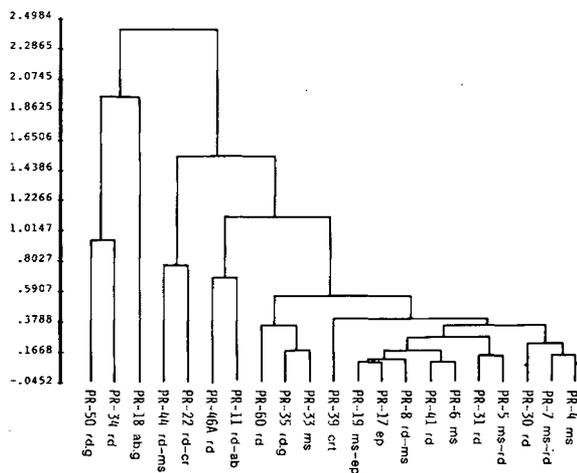


Figura 10. Dendrograma de casos realizado con el coeficiente de distancia euclídea y para 3 variables: Co, Mn, Fe.

Figure 11. Case dendrogram with euclidian distance coefficient and for three variables: Co, Mn, Fe.

	Ni	Zn	Co	Mn	Fe	Pb	Cu	Sb	As	K	Ca	Sr	morf.
error	16	14	11	17.4	139	24	5.4	17	29	41	74	455	
PR-4	0	7	12	22	5767	0	0	18	20	12	220	7810	ms
PR-5	5	12	21	16	3100	0	13	69	0	0	230	10313	ms-rd
PR-6	1	4	14	65	2624	0	0	19	6	4	271	6680	ms
PR-7	0	11	11	67	7918	0	0	41	0	15	1199	10991	ms-rd
PR-8	0	7	11	13	1891	0	4	3	12	0	60	10710	rd-ms
PR-11	4	8	21	361	19735	0	0	4	21	0	90	11191	rd-ab
PR-17	5	3	9	133	1451	0	9	10	13	0	70	6509	ep
PR-18	13	12	48	3922	58058	0	0	15	9	0	176	11222	ab.g
PR-19	0	3	10	106	660	0	0	3	13	0	57	12011	ms-ep
PR-22	0	8	25	2616	19072	0	0	3	20	0	161	9935	rd-cr
PR-30	0	10	11	354	8386	0	0	52	7	198	1005	5829	rd
PR-31	5	3	19	214	3075	0	5	26	30	10	77	10837	rd
PR-33	0	11	26	529	8620	0	0	188	0	13	164	8868	ms
PR-35	5	9	26	322	6849	0	6	79	0	11	80	7957	rd.g
PR-34	0	15	41	5653	33205	9	14	56	0	0	155	9626	rd
PR-39	0	7	3	120	1266	0	12	9	0	81	94	11875	crt
PR-41	0	9	13	130	3707	22	16	36	0	56	802	10359	rd
PR-44	6	9	43	3562	12997	14	3	24	0	20	594	9020	rd-ms
PR-46A	24	18	43	53	25838	1	0	0	0	11	674	10574	rd
PR-50	15	4	29	6436	18129	12	0	15	0	168	257	7569	rd.g
PR-60	6	1	20	684	2570	12	12	45	0	24	545	7898	rd

Tabla 1. Análisis cuantitativo por F.R.X. de elementos traza en baritinas expresados en ppm. En la segunda fila, los valores en cursiva corresponden al error máximo del análisis. En la columna de la derecha aparece el aspecto morfológico de cada una de las muestras analizadas según la descripción en el texto: rd.: radiada; ms.: masiva; ab.: «nido de abeja»; ep.: espática; cr.: baritina «en crestas»; crt.: cristales; ab.g.: «nido de abeja» en cristales grandes; rd.g.: radiada en cristales grandes. Las muestras analizadas se componen de baritina con cantidades variables de cuarzo y goethita.

Table 1. Quantitative FRX analysis of trace elements in baritine (in ppm). In right column morphological aspect of the baritine is specified: rd: radiated; ms: massive; ab: "bee's nest"; ep: spar; cr: in "crests"; crt: crystals; ab.g: big crystals in "bee's nest"; rd.g: radiated in big crystals. Analyzed samples are formed by baritine with variable proportions of quartz and goethite.

- baritina en "escarpela" los valores para la zona de agregados radiales de cristales de mayor tamaño son menores (2.23%) que en la masa (3.09%)

- baritina en "crestas" se ha encontrado que el valor obtenido para la zona deformada (3.2%) es semejante a los valores promedio de la mineralización, mientras que en la parte exterior, en las «crestas» es mucho menor (1.6%), situándose en torno a los valores que Starke (1964) obtiene para la baritina recristalizada (Fig. 8,2).

- baritina en "bolsada" se ha estudiado la variabilidad a escala centimétrica sobre un cristal y un agregado radial de baritina, de unos 6 ó 7 cm. (PR-39). Los resultados muestran una tendencia a aumentar el contenido en Sr conforme progresa el desarrollo de los cristales de baritina, particularmente patente en el agregado radial, (Fig. 8,1); en el caso del cristal

individual es más complejo determinar la dirección del crecimiento. En ambos casos los valores promedio son muy superiores a los de la baritina procedente de filones.

En otras mineralizaciones de la Unidad de Herrera se ha observado también una evolución semejante, no sólo a escala de agregado radial sino también de perfil filoniano, apreciándose un aumento gradual del contenido de Sr hacia el interior del filón; esta secuencia resultaba concordante con la morfología de la baritina, que era mayoritariamente radiada (Osácar & Besteiro, 1989). La ausencia de este tipo de secuencias a escala de filón, así como la presencia de tipos texturales distintos que no siguen tampoco ninguna pauta, se interpreta como ausencia de continuidad en el depósito, que en el otro caso (mineralización de Aladrén, Osácar et al., 1990) se manifestaba además por la monotonía textural de la baritina, mientras que aquí hay señales de aperturas repetidas de filones ya sellados que dan lugar a la entrada de aportes de nuevas soluciones. El tipo de depósito puede ser semejante, sin embargo, en cuanto al resto de las condiciones reinantes.

ANÁLISIS DEL CONTENIDO EN ELEMENTOS TRAZA

Se han analizado los elementos traza por F.R.X., cuantitativamente para la baritina y cualitativamente para la roca encajante. Los resultados cuantitativos aparecen en la Tabla 1 junto con el tipo morfológico de las muestras de baritina analizadas y los límites de error de los análisis para cada elemento, y en la Tabla 2 los análisis cualitativos de las rocas encajantes. La localización de las muestras aparece en las figuras 4, 5 y 6; las muestras PR-17 y PR-22 corresponden al

	Sr	Ba	Ca	Mg	S	Si	Al	K	Rb	Zr	Ti	Fe	Mn	Co	Ni	Pb	Cu	Zn	As	Sb	Nb	Y	P	Cl	otros
PR-9	m	m	t	-	m	A	m	m	t	m	t	m	-	-	t	t	-	-	-	t	t	-	-	-	-
PR-13p	m	t	t	t	t	A	A	A	m	t	A	-	-	t	t	-	-	-	-	t	t	t	-	-	Ga, Cr
PR-13a	t	t	t	t	t	A	m	m	t	m	t	A	t	-	-	t	-	-	-	-	t	t	t	t	-
PR-15br	m	t	t	t	t	A	A	A	t	t	t	A	t	t	-	-	-	-	-	t	t	t	t	t	Cr
PR-22n	m	A	t	t	m	A	m	m	t	m	t	A	A	m	t	-	m	t	t	t	-	t	t	t	-
PR-46B	t	m	A	t	m	A	A	m	-	t	t	A	m	m	t	-	t	t	-	-	-	-	-	-	-
PR-51	m	t	t	t	t	A	A	A	t	t	t	A	m	t	t	t	t	-	-	-	t	t	t	-	Cr

Tabla 2. Análisis cualitativo por F.R.X. de elementos traza en rocas encajantes de baritina. A: abundante; m: medio; t: trazas; -: no detectado. Las muestras analizadas se componen de cuarzo, moscovita, goethita y hematites, y ocasionalmente con cantidades menores de baritina, caolinita o calcita.

Table 2. Quantitative XRF of trace elements from baritine host rock. A: abundant; m: medium; t: trace; -: non detected. Analyzed samples are formed by quartz, muscovite, goethite and hematite. Locally minor amounts of baritine, kaolinite or calcite are found.

filón g) de la Fig.2, las muestras PR-41, PR-44, PR-46A y PR-46B corresponden al filón b) de la Fig. 2, las muestras PR-50 y PR-51 al filón d) y PR-60 al e) de la misma figura.

En la Tabla 3 aparecen los valores de los parámetros de las distribuciones normales calculadas para los distintos elementos analizados: media (\bar{x}), desviación típica (s) intervalo de variación ($2s$), límites del intervalo de variación ($x-2s$, $x+2s$) y coeficiente de variación ($s/\bar{x} * 100$). Los límites del intervalo de variación expresan el rango de variación del 95% de la distribución normal de probabilidad del elemento correspondiente. Se observa que sólo el Sr tiene un límite inferior positivo; en el resto de los elementos analizados dicho límite es negativo debido, o bien a la presencia de numerosos casos de no detección del elemento, o a su gran variabilidad, indicada por el coeficiente de variación. De hecho, la mayoría de las muestras de baritina analizadas no presentan Pb, As o Ni, y sólo ocasionalmente los valores registrados superan el límite de error del análisis. Lo mismo puede decirse de la mitad de los casos respecto a los contenidos en Cu y K. El Sb y el Zn se detectan en la mayoría de los casos, pero hay muchos valores por debajo del límite de error, sobre todo en el Zn, cuya distribución presenta una variabilidad mucho menor. Co, Mn, Fe, Ca y Sr aparecen en general con valores significativos. Tan sólo un valor de Sr (PR-30) se sitúa por debajo de su límite inferior de variación y dos de Mn (PR-34 y PR-50) y uno de Fe (PR-18) superan sus límites superiores respectivos, lo que se puede interpretar como anomalías positivas en dichos elementos dentro de la mineralización.

Entre los valores de los análisis se estableció una correlación por pares de variables y con estos coeficientes de correlación se construyó un clúster de variables, cuyo resultado se expresa en el dendrograma de la Fig. 9, y se encontró una agrupación clara de Co-Fe-Mn-Ni-(Zn), que son los elementos traza más característicos y abundantes del área mineralizada de Purroy. El resto de los elementos se asocian con coeficientes relativamente bajos y el grupo As-Sr lo hace a valores ya negativos (en este tipo de clúster los valores negativos de coeficientes son considerados como ausencia de correlación).

En función de los resultados anteriores se realizó también la correlación múltiple entre casos mediante clúster, pero utilizando el coeficiente de distancia euclídea que se expresa a continuación:

donde:

x_{ik} es el valor que toma la variable k en el caso j

x_{jk} es el valor que toma la variable k en el caso i

m es el número de variables

	media	desviación típica	intervalo variación	límites del intervalo		coef. var. %
Sr	9513.52	1740.28	3637.19	-5876	:13151	18.29
Ca	332.43	336.44	703.17	-370.7:	1035.6	101.21
K	29.14	55.24	115.46	-86.3:	144.6	189.57
As	8.52	9.23	19.30	-10.8:	27.8	108.36
Sb	34.05	42.10	88.00	-53.9:	122.1	123.66
Cu	4.48	5.72	11.96	-7.5:	16.4	127.87
Pb	4.00	6.74	14.10	-10.7:	18.1	168.63
Fe	11664.67	13923.66	29100.45	-17435.8:	40765.1	119.37
Mn	1208.95	1986.68	4152.15	-2943.2:	5361.1	164.33
Co	21.71	12.85	26.86	-5.1:	48.6	59.19
Zn	8.62	4.78	9.99	-1.4:	18.6	55.46
Ni	4.29	6.22	13.00	-8.7:	17.3	145.18

Tabla 3. Parámetros estadísticos estimados para los contenidos en elementos traza determinados (Tabla 1): media (\bar{x}), desviación típica (s), intervalo de variación ($2s$), límites del intervalo de variación ($x-2s$, $x+2s$) y coeficiente de variación ($100*s/\bar{x}$).

Table 3. Statistical parameters for the determined trace element content (table 1): mean (\bar{x}); standard deviation (s); variation intervals ($2s$); limits of variation intervals ($x-2s$, $x+2s$); variation coefficient ($100*s/\bar{x}$).

Las variables se homogeneizaron dividiendo el valor obtenido en cada caso por la media aritmética de los valores obtenidos para esa variable en el conjunto de la población.

Se aplicó al total de las muestras analizadas con los valores del grupo Co-Mn-Fe que, según se desprende de los resultados anteriores, constituye el bloque de elementos más característico de esta mineralización en el que los valores analíticos son significativos (clúster de 3 variables). En la Fig. 10 aparece el dendrograma correspondiente, en el que se observa una agrupación de algo más de la mitad de las muestras a distancias muy pequeñas, mientras que el resto se adhieren a este bloque progresivamente a distancias mayores. Si se clasifican las baritinas analizadas por su morfología se aprecia una tendencia a agruparse en el primer bloque los casos de aspecto masivo (baritinas que proceden de filones grandes), y en el segundo los de tipo radial, en «nido de abeja», y en general las que reflejan un depósito con menos perturbaciones (proceden de bolsadas o masas irregulares). Si se confecciona el clúster añadiendo el Sr a las tres variables anteriores el resultado es prácticamente idéntico.

Los resultados del análisis cualitativo por F.R.X. de rocas encajantes, compuestas fundamentalmente de cuarzo, moscovita, goethita y hematites, y ocasionalmente baritina, caolinita y calcita, revelan también la presencia de algunos de estos elementos asociados a aquellas rocas más ferruginosas y que presentan más brechificación.

Además se han realizado varios ensayos químicos sobre muestras de la mineralización metálica recogidas de la antigua escombrera, tanto sobre el mineral metálico como sobre costras de alteración asociadas a él. Sobre el primero se detectó la presencia de fluoruros, por formación de tetrafluoruro de Si, y de manganoso, por la aparición de color violeta con permanganato; sobre la segunda la presencia de fosfatos por la formación de un precipitado amarillo con molibdato amónico, arsénico, por el olor característico desprendido en caliente, y cobalto, por el precipitado verdoso con ferrocianuro.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

Los filones de baritina se asocian a fracturas de una orientación preferente, existente también en el encajante como simples diaclasas sin relleno, por lo que puede decirse que la mineralización presenta un control tectónico patente, que además es semejante al encontrado para otras mineralizaciones parecidas de la misma región (Osácar y Besteiro, 1984). En el caso de Purroy el régimen de deformación frágil desarrollado bajo los primeros sedimentos mesozoicos, soportando una columna variable de fluidos, pudo favorecer un régimen cíclico de fracturación, responsable de la reapertura de filones ya sellados observada en algunos casos (Pocoví et al., 1990).

La existencia de filones asimétricos manifiesta esfuerzos posteriores al sellado del filón, cuya componente de cizalla, al actuar sobre él, habría provocado la apertura del mismo a lo largo de las zonas más débiles y orientadas favorablemente, donde existiese una discontinuidad: los contactos con el encajante o los contactos entre bandas de baritina con distinta textura.

La presencia de baritina cataclásica indica que se han producido movimientos posteriores a su formación. Además hay baritina con maclado lamelar incipiente lo que sugiere que el movimiento fue al menos parcialmente simultáneo al depósito. Hay también baritina sin ningún rasgo de deformación, posterior al esfuerzo mecánico. Por otra parte estos tres tipos pueden hallarse uno sobre otro en el mismo punto (baritina «en crestas»), lo que indica que hubo varias fases de precipitación de baritina, separadas por fases de deformación de amplitud de acción desconocida, no pudiendo descartarse la existencia de fenómenos

de disolución por presión y posterior recristalización.

Respecto al contenido de Sr, los análisis de su variación a pequeña escala revelan que la tendencia es aumentar su contenido con el curso de la precipitación como se había observado ya en otros casos semejantes (Osácar & Besteiro, 1989). Se puede, por tanto, aplicar el mismo modelo de precipitación a partir de una solución en un sistema aislado de aportes exteriores y sin influencias por descenso de temperatura, de forma que la relación Sr/Ba del líquido aumenta progresivamente debido al fraccionamiento de dichos elementos. La ausencia de esta misma distribución de contenidos en Sr a escala de filón se achaca a la existencia de interrupciones en el proceso de relleno del filón, debidas a la reapertura de filones ya sellados, que da lugar a la superposición de distintas fases de formación de baritina, de manera que en un mismo punto pueden haber concurrido varias soluciones mineralizantes. Un buen ejemplo de esto es el filón f (Fig. 5), donde se observa la existencia de varias fases posibles diferenciadas por texturas, y los valores del contenido de Sr no presentan una gradación continua, sino que existen variaciones bruscas del mismo, asociadas a dichos cambios texturales. Una interpretación verosímil es que el relleno del filón se ha producido de forma pulsante y las nuevas fases de baritina se han intercalado entre las antiguas sin seguir una pauta fija. No existe, por tanto, una relación directa entre el tipo textural y el contenido de Sr, sino que ésta se establece por la posición secuencial que ocupa cada textura dentro del filón.

Existe también la posibilidad de que los procesos que han distorsionado la textura original de la baritina (procesos de cataclasis, disolución y recristalización) hayan alterado también la composición inicial de la baritina. En el filón a (Fig. 4) los resultados del perfil 1 parecen indicar una disminución del contenido de Sr asociada al contacto brechificado. Esto puede deberse tanto a la mayor antigüedad de dicho contacto, lo que justificaría un aumento del contenido en Sr hacia las partes más modernas (posteriores a la brechificación), relacionadas con un proceso de aumento del contenido de Sr con el curso de precipitación, como por una disolución y recristalización a partir de lo disuelto, es decir, de una solución con una relación Sr/Ba mucho menor. Este proceso parece ser el que da lugar a los contenidos de Sr observados en la baritina «en crestas».

En cuanto al contenido en elementos traza la asociación observada más claramente corresponde al bloque Co-Mn-Fe, que son los elementos que aparecen en el entorno cercano a la baritina (mina de Co y presencia de piritita). La importancia del Ni no ha podido comprobarse porque los contenidos son demasiado bajos para el límite de error del análisis; sin

embargo, en comparación con los valores obtenidos para mineralizaciones semejantes, como la de Aladrén (Osácar et al., 1990), los de Purroy son significativamente más altos. La ausencia de relación con el Sr puede deberse a que se localicen en una fase distinta de la baritina, los óxidos e hidróxidos de Fe tan abundantes en este área. La correlación encontrada entre la distribución de estos elementos traza y la morfología de la baritina está relacionada con la influencia de las condiciones del depósito de la baritina para la precipitación y preservación de los óxidos e hidróxidos que los contienen.

Los mismos elementos se encuentran con mayor abundancia en la roca encajante, particularmente cuando ha sufrido brechificación (PR-22 y PR-46B). La presencia de una mina de Co con pirita en las cercanías sugiere la existencia de un cierto parentesco geoquímico entre la baritina y la mineralización metálica. En cambio la ausencia de minerales comunes a ambas hace pensar en un enriquecimiento de la solución en los elementos de la mineralización metálica por lixiviado; la presencia de estos mismos elementos en la roca encajante podría deberse también a la misma solución mineralizante.

BIBLIOGRAFIA

- ARAGONES VALLS, E., HERNANDEZ SAMANIEGO, A., AGUILAR TOMAS, M.J. y RAMIREZ del POZO, J., 1981: *Mapa geológico de España. Escala 1:50000, 2ª serie, 409 (25-16): Calatayud*, I.G.M.E., Madrid, 48 pp.
- CALVO, M., BESTEIRO, J., SEVILLANO, E. y POCOVI, A., (1988): *Minerales de Aragón*. Mira Editores, Zaragoza, 142 pp.
- CAPOTE, R. y GONZALEZ LODEIRO, F., 1983: La estructura herciniana en los afloramientos paleozoicos de la Cordillera Ibérica. *Libro Jubilar J.M. Ríos*, Tomo I, Geología de España, 513-529.
- DAVIS, J.C., 1973: *Statistic and Data Analysis in Geology*. Wiley I.E., 550 p.
- GOLDISH, E., 1989: X-Ray Diffraction Analysis of Barium-Strontium Sulfate (Barite-Celestite) Solid Solutions. *Powder Diffraction*, 4 (4), 214-216.
- HANOR, J.S., 1966: *The origin of barite*. Ph. D. Tesis, Univ. Harvard, 157 pp.
- OSACAR, M.C. y BESTEIRO, J., 1984: Mineralizaciones de baritina situadas entre Herrera de los Navarros (Zaragoza) y Bádenas (Teruel). *I Congreso Español de Geología*, T II, 613-626.
- OSACAR, M.C., BESTEIRO, J. y POCOVI, A., 1986: Estudio de una mineralización de baritina en Aladrén (Zaragoza): descripción mineralógica y estructural. *Boletín Sociedad Española Mineralogía*, 9, 383-389.
- OSACAR, M.C., 1989: Las mineralizaciones de baritina de la Unidad de Herrera (rama aragonesa de la Cordillera Ibérica). Tesis doct., Univ. Zaragoza, inédita, 384 pp.
- OSACAR SORIANO, M.C., BESTEIRO RAFALES, J. y GONZALEZ MARTINEZ, J., (1990): Estudio geoquímico de la mineralización de baritina de Aladrén. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 13-1, *Resúmenes de Comunicaciones X Reunión de la S.E.M., Oviedo, 4-6 Julio 1990*, pp. 70-71.
- OSACAR SORIANO, M.C., BESTEIRO RAFALES, J. & GONZALEZ MARTINEZ, J. 1991: X-ray Diffraction Analysis of Strontium in Barite. *Powder Diffraction*, 6, en prensa.
- OSACAR, M.C. y BESTEIRO, J., 1989: Cálculo del contenido de SrSO₄ en baritinas filonianas por difracción de rayos X. Actas del II Seminario del Grupo Español de Cristalografía: Aplicación de la difracción al estudio de materiales sólidos. R.S.E.F. y R.S.E.Q., Mayo, 1989, 36-37 *Bol. Soc. Castellonense Cultura*, LXV(IV), 771-786.
- POCOVI, A., BESTEIRO, J., OSACAR, M.C., GONZALEZ, J. y LAGO, M. 1990. Análisis estructural de las mineralizaciones de baritina de la Unidad de Herrera (Cordillera Ibérica Oriental). *Geogaceta*, 8, 25-27.
- STARKE, R., 1964: Die Strontiumgehalte der Baryte, *Freib. Forsch. H*, C 150, 1-86.