

# Elements traça en esfalerites i galenes del dipòsit de Cierco (Pb-Zn), Alta Ribagorça, Pirineu Central.

per M. LIESA i C. AYORA

Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona

## RESUM

El dipòsit consisteix en dos filons E-W, tallats per un altre N-S. El rebliment filonià és zonat amb esfalerita-galena-calcita als nivells profunds i galena-baritina als superiors. Els elements traça en esfalerites i galenes, plenament separades, han estat analitzats mitjançant fluorescència de raigs X. Els resultats mostren que l'esfalerita concentra la majoria d'elements traça, preferentment Fe, Co, Cd, Sn, Sb, Ga, Cu, Ge i Ag, amb una bona correlació entre els sis primers. La galena concentra únicament Sb, Ag i As, amb bona correlació entre els dos primers. Els continguts en elements traça estan homogèniament distribuïts en tot el dipòsit.

*Paraules clau:* Filó. ZnS. PbS. Elements traça. Fluorescència raigs X.

## ABSTRACT

The deposit consists of two E-W veins cut by another N-S one. Vein filling is zoned with sphalerite-galena-calcite at the deeper mining levels and galena-barite at the top. Trace element analysis of sphalerite and galena has been carried out by X-Ray Fluorescence Spectrometry. Results show that sphalerite preferably concentrates Fe, Cu, Cd, Sn, Sb, Ge, Co, Ga and Ag. Galena only concentrates Sb, Ag and As. Trace element contents are homogeneously distributed throughout the whole deposit.

## OBJECTIUS

Les galenes, i sobretot les esfalerites, presenten múltiples possibilitats d'albergar elements diferents en llurs xarxes. Aquests elements poden tenir, malgrat llur baixa concentració, interès econòmic, i ser l'única, o una part molt

important de certs metalls (Ge, Ga, Cd, In, Ag).

Aquest treball està dintre d'un pla d'anàlisi d'elements traça en galenes i esfalerites, minerals abundants als dipòsits del NE de la Península. Aquest pla cerca possibles enriquiments en alguns elements traça, que revaloritzen els dipòsits, actualment abandonats.

Aquesta és la primera mineralització estudiada després de posar a punt el mètode d'anàlisi mitjançant espectrometria de fluorescència de raigs X. S'ha triat la mineralització de Cierco perquè ofereix òptimes possibilitats de mostreig tant per la seva mineralogia, per l'orientació dels filons i les seves dimensions com pel fet d'estar en explotació en el moment de realitzar el treball de camp.

## EL DIPÒSIT DE CIERCO

### *Introducció*

La mina de Cierco està situada en els Pirineus Centrals, al S de la Zona Axial. Està ubicada al terme municipal de Bono, al vessant esquerre de la Vall de l'Alta Noguera Ribagorçana.

La mineralització ha estat estudiada prèviament per Traveria i Font (1969) i Cudey (1977). Mey (1967-1968), León (1978) i Zwart (1979) han completat els principals estudis de la geologia de la zona. Recentment, Castroviejo i Moreno (1983) han dut a terme un estudi exhaustiu de l'estructura i geologia de la mineralització a fi de calcular les reserves metàl·liques de la zona.

Malgrat tot, l'explotació, la darrera mina metàl·lica de Catalunya, resta tancada d'ençà de juliol de 1983.

### *Entorn geològic*

La mineralització filoniana de Cierco està encaixada en el Devònic de facies Baliera (Mey, 1967, 1968) i en una intrusió porfírica hercínica. Aquests materials estan limitats al N per l'encavalcament de Bono, que descriu un arc de NW a NE, i al S per l'encavalcament d'Estet, que descriu un arc semblant. Una escata de materials terrígens vermells permo-triàssics, pertanyents a l'encavalcament de Bono, tallen els nivells superiors dels filons, però presenten petites mineralitzacions de baritina.

Els materials devònics, fonamentalment calcaris, han perdut freqüentment llur caràcter litològic original, a causa de l'intens metamorfisme de contacte i metasomatisme que han sofert.

La zona es troba afectada per dos cicles orogènics: l'Hercinià i l'Alpí. En el cicle hercínic Mey (1967, 1968) i Zwart (1979) distingeixen quatre fases de deformació. La principal és causada per una compressió N-S, i és responsable d'una esquistositat de pla axial WNW-ESE, contemporània al metamorfisme regional. La tercera fase plega l'estructura amb eixos NNE i produeix fractures, omplertes subsequentment per fluids hidrotermals. La granodiorita de La Maladeta i els dics porfírics acompanyants intruïren després del plegament i produïren metamorfisme de contacte. L'efecte del metamorfisme de contacte, juntament amb l'alteració hidrotermal, en els porfirs i en els materials devònics, és conegut com el Complex Metamòrfic de Bono.

Castroviejo i Moreno (1983) relacionen la mineralització amb la intrusió de la granodiorita de La Maladeta. Nogensmenys, i comparant amb altres mineralitzacions semblants en el Pirineu Central, no ha de descartar-se, en futurs estudis metallogenètics, la influència de la paleosuperfície permo-triàssica.

El cicle alpí està caracteritzat per encavalcaments amb desplaçaments vers el S, tals com els de Bono i Estet (Mey, 1967, 1968; Zwart, 1979). Aquests encavalcaments aprofiten plans d'esquistositat pre-existents i són clarament posteriors a la mineralització, la qual és tallada pels mateixos.

### *Descripció de la mineralització*

El dipòsit de Cierco forma part d'una àrea amb molts indicis de Pb-Zn, tots ells amb la característica comuna de ser filons controlats per fractures N-S i E-W entre d'altres. El dipòsit de Cierco està format per tres filons: Rei, N-S i Obaga i Solana, E-W. El reblliment filonià està compost majoritàriament per galena i esfalerita, amb ganga de baritina, calcita i quars. Castroviejo i Moreno ((1983), citen quantitats accessòries de pirita, calcopirita, tetraedrita-freibergita, bournonita, ullmanita, gersdorffita, hauchecornita, millerita, argentita, pirargirita i marcassita.

L'esfalerita, quars i calcita contenen inclusions fluïdes bifàsiques que homogeneïtzen entre +140 i +190°C. Les temperatures en l'esfalerita i calcita mostren un lleuger descens cap a plantes superiors de la mina. Les temperatures de congelació de les solucions (-29 a -18°C) indiquen una salinitat de l'ordre de  $23 \pm 3\%$  en pes de sals dissoltes dintre del sistema  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-NaCl (KCl) - H}_2\text{O}$ . Més detalls en Licsa (1983).

La potència dels filons és variable, amb una mitjana de 2 m per Obaga i Solana i 1 m per Rei. Els filons d'Obaga i Solana cabussen 45°N i presenten la mineralització tectonitzada, mentre que el filó Rei cabussa 80°E i presenta els minerals ben cristallitzats.

### *Mostreig i preparació de mostres*

La mina de Cierco ofereix bones condicions mineralògiques i geomètriques per dur a terme un mostreig sistemàtic: deu plantes diferents en 300 m verticals, 2500 metres de longitud horitzontal explotada total i persistència dels minerals a mostrejar, esfalerita i galena. En la recollida de mostres s'ha pres com a base topogràfica la cartografia d'explotació de l'empresa MIPS. S'han mostrerjat els filons Rei i Solana, en cada planta i cada 100 metres en horitzontal. El filó Obaga no ha estat accessible pel mal estat de les galeries.

Les fases esfalerita i galena per analitzar han estat separades òpticament sota el binocle, després d'experiències negatives de separació mitjançant mètodes de separació magnètica, líquids densos i flotació (aquest darrer mètode contamina, a més, en Cu). Les mostres han estat triturades i tamissades i s'han usat únicament les fraccions inferiors a 0.063 mm. Igual quan-

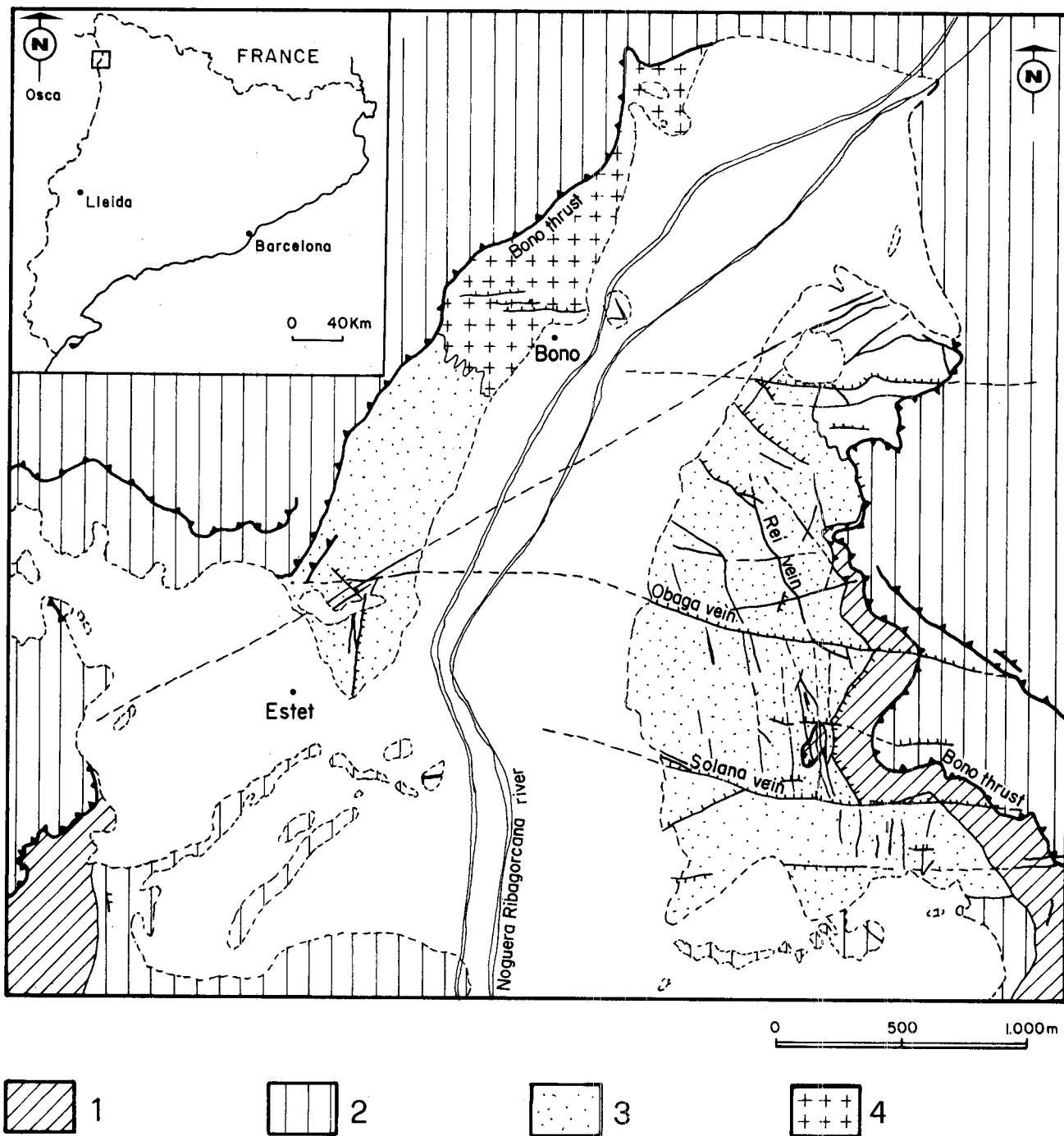


Figura 1.—Entorn geològic del dipòsit de Ciervo (Castroviejo i Moreno, 1983). Llegendra: 1) Permo-triàsic, 2) Paleozoic indiferencial, 3) Complex de Bono, 4) Granodiorita.

Figure 1.—Geological setting of Ciervo mine (Castroviejo and Moreno, 1983). Conventional symbols: 1) Permo-triassic, 2) Undifferentiated Paleozoic, 3) Bono Complex, 4) Granodiorite.

titat de mostra (5 g) s'ha utilitzat per a construir les pastilles amb àcid bòric i per a les esfalerites, a més, aglomerant orgànic inert (Mowiol), sota pressió constant (10 Ton × 32 seg per a la galena i 7 Ton × 32 seg per a l'esfalerita).

S'ha realitzat un estudi microscòpic mitjançant llum reflectida de mostres preses a l'atzar. Algunes mostres contenen calcita, baritina, quars i quantitats menors de piritita, marcassita i calcopiritita. La influència d'aquestes fases serà corregida i comentada més endavant. No s'han observat altres fases minerals, i tant l'esfalerita com la galena són homogènies al microscopi.

## MÈTODE D'ANALISI

Les mostres han estat analitzades mitjançant Espectrometria de fluorescència de raigs X, amb mètode d'estàndards externs. Els estàndards s'han realitzat amb una barreja d'òxids d'elements traça en una matriu de ZnO+S o PbO+S.

Prèviament a l'anàlisi s'ha avaluat detalladament la qualitat d'aquests estàndards i la precisió del mètode (Liesa, 1983). D'aquesta avaluació s'ha pogut comprovar que l'error total és determinat quasi exclusivament per l'error de comptatge. L'error de comptatge augmenta progressivament, a mida que les concentracions dels elements són més baixes, de manera que el mètode esdevé no recomanable per a l'anàlisi de certs elements en matrius molt absorbents (com el PbO) ja que el límit de detecció és proper a les 50 ppm, i per a un espectròmetre com l'utilitzat en aquest treball (Philips, PW 1410).

L'error introduït per la utilització d'uns estàndards de diferent composició que les mostres analitzades i per l'efecte del diferent coeficient d'absorció entre la mostra i l'estàndard, en el cas de l'esfalerita, ha estat corregit mitjançant el mètode matemàtic de càlcul de coeficients d'absorció (Bertin, 1970). Per a tal fi s'ha elaborat un programa BASIC (ABS-SP) per a microordinador (16 K).

L'error d'homogeneïtzació dels patrons, així com l'error produït per la manipulació de l'aparell i la precisió d'aquest són pràcticament despreciables.

S'han detectat la majoria de línies espectrals

desitjades en l'esfalerita. En la galena, a causa de la forta absorció de la matriu, no s'han pogut detectar algunes línies. Cal destacar la impossibilitat d'analitzar el Bi per aquest mètode a causa de la interferència entre les seves línies espectrals i les del Pb.

## CORRECCIÓ DE CONTAMINACIÓ D'ALTRES FASES MINERALS

L'única contaminació rellevant que cal considerar en les mostres analitzades és produïda per la diferent separació entre esfalerita i galena, no solament pels respectius continguts en Zn i Pb sinó pels elements traça que tenen en comú. Les anàlisis de calcites, baritines i quars (Liesa, 1983) mostren que només el Mn i Fe de les calcites poden contaminar certes anàlisis de mostres mal separades.

És important destacar que el Pb i el Zn no es substitueixen mútuament en les xarxes de l'esfalerita i de la galena. (Hall et al., 1971; Bethke i Barton, 1971; Rai, 1978); per tant la presència d'un d'aquests elements en l'anàlisi de l'altre mineral és atribuït a contaminació. Un programa en BASIC (SEP-SP) cerca l'anàlisi de galena més propera en el filó, dintre de l'arxiu d'anàlisis de galenes (GAC-CIE) i subtrau, de l'anàlisi de l'esfalerita, els continguts de traces proporcional al contingut de Pb de la dita galena. Un procés paral·lel es realitza per a les galenes (SEP-GA).

Finalment, la suma de cations de cada mostra s'ha fet igual a 67,10 % (total de metall en l'esfalerita) o a 86,60 % (total de metall en la galena) per permetre comparances i tractaments estadístics posteriors.

## RESULTATS I CONCLUSIONS

Els resultats finals de les anàlisis han rebut un tractament estadístic senzill (Liesa, 1983). Els paràmetres més importants dels calculats es troben a les taules I i II. Els coeficients de correlació binaris entre parells d'elements i amb les coordinades de situació de les mostres són a les taules III i IV.

Taula I.— Límit de detecció i alguns paràmetres estadístics dels elements traça (en ppm) analitzats en esfalerites (60 mostres).

Table I.— Detection limit and main statistical parameters of analyzed elements in sphalerite, in pm. (60 samples).

Element	Límit detec	Mitjana	Desv. est	Mediana
Zn	—	629067	13373	629572
Mn	5	65	100	3
Fe	129	30888	11510	30382
Co	6	400	144	413
Ni	4	11	25	2
Cu	11	3795	1473	3456
Ga	44	244	79	238
Ge	13	435	81	436
As	63	< 63	—	31
Se	19	< 19	—	9
Mo	22	< 22	—	—
Ag	22	176	98	147
Cd	38	3406	834	3306
In	42	< 42	—	24
Sn	27	534	237	508
Sb	26	463	200	452
Tl	67	< 67	—	33

### Conclusió general

El repartiment dels elements traça a tot el conjunt del dipòsit és homogeni. No s'ha observat cap variació de les composicions de les esfalerites i galenes entre les mostres dels filons de Solana - Rei ni amb els filons analitzats més petits del voltant (Estet, Els Negres, etc.). Des del punt de vista geoquímic tot el dipòsit sembla haver-se format en una mateixa fase mineralitzant, durant la qual també es formaren les altres mineralitzacions menors, dades que confirmen altres similituds geològiques i metal·logènètiques (Castroviejo i Moreno, 1983).

### Galena: discussió i conclusions

— Co, Ni, Mo, Cd, Sn presenten la mitjana de concentracions per sota o molt propera al límit de detecció i els resultats no són significatius. Es pot afirmar que les galenes de Cierco no concentren cap d'aquests elements. Aquests resultats coincideixen en general amb les referències bibliogràfiques (Ivanov, 1969, citat en Ivanov i Yushko-Zakharova, 1977; Blackburn i Schwendeman, 1977; Arribas, 1981). La presèn-

cia ocasional de Co i/o Sn en alguna anàlisi (Liesa, 1983) és atribuïble a contaminació de pirites i/o calcopirites (alta correlació Co-Fe-Cu) o d'esfalerites (contenen Sn).

— Mn, Fe, Cu presenten uns valors alts de la desviació estàndard, i llurs histogrames mostren una gran dispersió de valors (Liesa, 1983). Aquesta irregularitat s'ha atribuït a contaminacions per altres minerals de la paragènesi no separats: calcopirita i/o esfalerita en uns casos (alta correlació i valors alts de Cu-Fe), i calcita en d'altres (alta correlació Fe-Mn, i valors absoluts alts d'ambdós elements).

— As, Ag i Sb es troben en major quantitat en les anàlisis de galenes. En els histogrames, llurs distribucions són normals o gaussianes (Liesa, 1983) amb diferències petites entre mitjanes i medianes. Aquests elements han estat interpretats com pertanyents a la xarxa de la galena i juntament amb el Bi, que no ha pogut ser analitzat, són citats a la literatura com els elements més abundants a la galena (Blackburn i Schwendeman, 1977). L'alta correlació Sb-Ag indica la tendència d'aquests elements a presentar-se associats a la galena, probablement com a solució sòlida de AgSbS<sub>2</sub> (miargirita) en PbS (Boyle, 1968, citat en Vincent, 1974), cas semblant al de AgBiS<sub>2</sub> (matildita) en PbS, més referit a la bibliografia (Van Hook, 1960,

Taula II.— Límit de detecció i alguns paràmetres estadístics dels elements traça (en ppm) analitzats en galenes (71 mostres).

Table II.— Detection limit and main statistical parameters of analyzed elements in galena, in ppm (71 samples).

Element	Límit detec	Mitjana	Desv. est	Mediana
Pb	122	863005	6457	864798
Mn	5	134	381	12
Fe	8	1056	3380	141
Co	12	< 12	—	6
Ni	19	< 19	—	10
Cu	8	317	1099	4
As	58	76	47	65
Mo	10	< 10	—	5
Ag	41	145	112	120
Cd	78	< 78	—	—
Sn	1	2	6	1
Sb	15	253	281	145

Craig, 1967 citats en Blackburn i Schwendeman, 1977; Ayora i Phillips, 1981).

— En qualsevol cas les galenes de Cierco no són argentífers, per la qual cosa l'Ag contingut en alguns concentrats de Cierco deu procedir d'altres minerals d'Ag, com tetraedrita, argentita o piragirita, presents ocasionalment a la paragènesi (Castroviejo i Moreno, 1983). Aquest plantejament pot ser aplicable a moltes de les mineralitzacions catalanes de galena, suposadament argentífera (Ayora i Phillips, 1981; Melgarejo, 1983).

### *Esfalerita: discussió i conclusions*

— Ni, As, Se, Mo, In, Tl mostren una mitjana de concentracions per sota del límit de detecció, així es pot deduir que les esfalerites de Cierco no contenen quantitats significatives d'aquests elements.

— Mn mostra una mitjana per sobre del límit de detecció, però les concentracions de Mn són molt baixes respecte a les referides a la bibliografia, normalment entre 500 i 5000 ppm (Fleischer, 1955). La seva distribució és molt irregular, amb una desviació estàndard gran,

Taula III.— Matriu de correlació dels elements traça analitzats en esfalerita i paràmetres de situació (60 mostres)

Table III.— Correlation coefficient matrix of analyzed elements in sphalerite. Abs, Ord, Alt: meaning abscissa, ordinate and height respectively.

	<u>Abs</u>	<u>Ord</u>	<u>Alt</u>	<u>Zn</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Tl</u>	
Abs	1.00																			
Ord	0.97	1.00																		
Alt	-0.26	-0.28	1.00																	
Zn	-0.03	-0.10	0.58	1.00																
Mn	-0.06	0.01	-0.31	-0.35	1.00															
Fe	0.06	0.14	-0.59	-0.99	0.37	1.00														
Co	0.06	0.13	-0.55	-0.81	0.25	0.83	1.00													
Ni	-0.01	-0.07	-0.03	-0.02	-0.01	0.14	0.14	1.00												
Cu	-0.10	-0.14	-0.11	-0.32	-0.02	0.19	0.13	0.23	1.00											
Ga	-0.16	-0.17	-0.31	-0.58	0.14	0.54	0.43	0.18	0.32	1.00										
Ge	0.01	0.05	0.28	0.21	-0.16	-0.21	-0.29	-0.32	-0.12	-0.24	1.00									
As	-0.07	-0.03	-0.15	-0.26	0.67	0.26	0.17	-0.04	0.10	0.17	-0.36	1.00								
Se	-0.07	-0.03	-0.15	-0.26	0.67	0.26	0.17	-0.04	-0.10	0.17	-0.36	1.00	1.00							
Ag	-0.02	-0.03	0.09	0.13	0.22	-0.12	-0.30	-0.08	-0.12	-0.04	0.26	0.07	0.07	1.00						
Cd	-0.17	-0.14	-0.17	-0.62	0.04	0.56	0.27	-0.04	0.35	0.49	-0.04	0.03	0.03	-0.03	1.00					
In	-0.12	-0.11	-0.07	-0.18	-0.06	0.13	-0.02	-0.15	0.22	0.26	0.07	-0.07	-0.07	0.02	0.50	1.00				
Sn	-0.10	-0.12	-0.46	-0.50	-0.06	0.45	0.30	-0.00	0.23	0.55	-0.10	-0.12	-0.12	-0.14	0.68	0.52	1.00			
Sb	-0.05	-0.04	-0.38	-0.57	0.09	0.54	0.58	0.19	0.35	0.38	-0.19	0.32	0.32	-0.10	0.37	-0.04	0.27	1.00		
Tl	-0.02	-0.04	0.12	0.14	-0.03	-0.14	-0.18	-0.07	0.01	0.00	0.15	0.08	0.68	0.07	-0.11	-0.11	-0.13	-0.08	1.00	

Taula IV.— Matriu de correlació dels elements traça analitzats en galena i paràmetres de situació (71 mostres).

Table IV.— Correlation coefficient matrix of analyzed elements in galena. Abs, Ord, Alt: meaning abscissa, ordinate and height respectively.

	<u>Abs</u>	<u>Ord</u>	<u>Alt.</u>	<u>Pb</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>As</u>	<u>Mo</u>	<u>Ag</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>
Abs	1.00													
Ord	-0.23	1.00												
Alt	-0.37	-0.31	1.00											
Pb	-0.21	0.12	0.26	1.00										
Mn	0.16	-0.10	-0.33	-0.57	1.00									
Fe	0.20	-0.08	-0.24	-0.99	0.47	1.00								
Co	0.21	-0.05	-0.12	-0.80	0.09	0.84	1.00							
Ni	0.07	-0.06	-0.15	-0.40	0.73	0.34	0.02	1.00						
Cu	0.18	-0.15	-0.20	-0.95	0.38	0.95	0.87	0.17	1.00					
As	-0.10	-0.02	0.16	0.28	-0.31	-0.27	-0.07	-0.18	-0.23	1.00				
Mo	0.05	-0.01	-0.21	-0.08	-0.05	-0.10	-0.07	-0.09	-0.05	0.34	1.00			
Ag	0.23	-0.25	-0.04	-0.14	0.51	0.02	-0.14	0.30	0.04	0.05	0.13	1.00		
Sn	0.08	-0.07	0.02	-0.07	-0.06	0.08	-0.04	-0.06	0.02	-0.10	-0.08	0.16	1.00	
Sb	0.21	-0.20	-0.29	-0.42	0.69	0.32	0.05	0.50	0.26	-0.16	0.10	0.68	0.15	1.00

per tant s'ha interpretat com a contaminació d'altres fases minerals, possiblement calcita, que és la ganga que acompanya més comunament a l'esfalerita.

— Fe, Co, Cu, Ga, Ge, Ag, Cd, Sn, Sb són relativament abundants a les anàlisis d'esfalerites de Cierco. La població de tots aquests elements és unimodal i la distribució normal, amb una diferència molt baixa entre mitjana i mediana i un coeficient de biaix també baix (Liesa, 1983). Aquests elements no poden interpretar-se, doncs, com a contaminacions d'altres minerals de la paragènesi, i llur situació en la xarxa de l'esfalerita es discuteix tot seguit.

— Fe, Co, Ga, Cd, Sn, Sb mostren coeficients de correlació alts i negatius amb el Zn, per tant podrien considerar-se com a substitucions del Zn a la xarxa de l'esfalerita. Tots aquests elements mostren, a més, coeficients de correlació positius i relativament alts entre ells (sobre

tot Fe-Co-Sb i Fe-Cd-Sn-Ga), de manera que poden considerar-se dintre d'un grup (o dos subgrups) geoquímic, on l'atrapament d'un a la xarxa pot afavorir el dels altres. La relació directa Fe-Cd-Ga coincideix amb la referida per Chakrabarti (1967), en Mosier et al., 1975), però difereix de la majoria de referències: molts autors citen una relació inversa Fe-Cd-Ga (Hall i Heyl, 1968), o no observen cap relació (Rai, 1978; McLimans et al., 1980). Aquesta indeterminació cristal·loquímica és palesa també a la literatura, sobretot en el cas del Ge (Vlasov, 1964-66), malgrat que aquest element tendeix a concentrar-se i és explotat en esfalerites, especialment de dipòsits hidrotermals (Geldron, 1983). Els continguts d'Ag són més alts a les esfalerites que a les galenes, relació aparentment característica dels dipòsits de Pb-Zn de baixa temperatura de tipus Mississippi Valley (Bauchau, 1971; Mercer, 1976).

## AGRAIMENTS

Els autors agraïm a la Companyia Minera MIPSÀ les facilitats de mostreig. Les anàlisis per FRX han estat realitzades al Dpt. de Metallúrgia (E.S.E.I., Univ. Politècnica de Catalunya), amb l'ajut i orientació de R. Vaquer (Univ. de Barcelona), A. Traveria i M. Font (C.S.I.C.). Les mostres han estat preparades al Servei d'Espectroscòpia de la Univ. de Barcelona. Agraïm a J.J. Pueyo (Univ. Barcelona) les seves suggerències i crítiques durant la realització del treball.

Aquest estudi ha estat finançat pels projectes C.A.I.C.Y.T. - 606/81 (M.E.C.) i C.I.R.I.T. - 1982 (Generalitat de Catalunya).

## BIBLIOGRAFIA

- ARRIBAS, A. 1981: «Distribución geoquímica de los elementos en trazas de los yacimientos españoles del tipo B.G.P.C.». Fundación Juan March, serie universitaria, 146.
- AYORA, C. i PHILLIPS, R. 1981: «Natural occurrences in the systems  $PbS_2S_3$ - $Sb_2S_3$  and  $PbS$ - $Sb_2S_3$  from Vall de Ribes, Eastern Pyrenees, Spain». *Bull. Mineral.*, 104: 556-564.
- BAUCHAU, C. 1971: «Essai de typologie quantitative des gisements de Pb et de Zn avec la répartition de l'argent». *Bur. Rech. Géol. Min. Bull.*, sec. 2, 3: 1-72; 4: 144.
- BLACKBURN, W.H. i SCHWENDEMAN, J. F. 1977: «Trace element substitution in galena». *Can. Mineral.*, 15: 365-373.
- BERTIN, E.P. 1970: «Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis». New York-London. Plenum Press.
- BETHKE, P.M. i BARTON, P.B. 1971: «Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals». *Econ. Geol.*, 66: 140-163.
- CASTROVIEJO, R. i MORENO, F. 1983: «Estructura y metalogenia del campo filoniano de Cierco (Pb-Zn-Ag) en el Pirineo de Lérida». *Bol. Geol. Min.*, XCIV: 291-320.
- CUDEY, C. 1977: «Sur quelques gisements métallifères du revers méridional de la Maladeta (province de Lérida-Huesca-Espagne)». *Bull. B.R.G.M. (II sér.)*, sect. II, 4: 251-258.
- FLEISCHER, M. 1955: «Minor elements in some sulfide minerals». *Econ. Geol.* 50th Anniversary vol. pt. 2, 970-1024.
- GELDRON, A. 1983: «Le Germanium: un élément valorisant des gisements hydrothermaux à Zn-Cu (Bb)». *Chron. Rech. Min.*, 470: 25-32.
- HALL, W.E. i HEYL, A.V. 1968: «Distribution of minor elements in ore and host rock, Illinois-Kentucky fluorite district and Upper Mississippi Valley zinc-lead district». *Econ. Geol.*, 63: 655-670.
- HALL, W.E.; ROSE, H.J. Jr. i SIMON, F. 1971: «Fractionation of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead-silver-zinc mine, Inyo county, California, and its significance in geothermometry». *Econ. Geol.*, 66: 602-606.
- IVANOV, V.V. i YUSHKO-ZAKHAROVA, O.E. 1977: «Deposits of dispersed elements», in V.I. Smirnov ed. *Ore deposits of the URSS*, pp. 479-491. London Pitman Pub.
- LEON, L.A. 1978: «Geología de la zona de cabalgamiento alpino entre los ríos Ribagorzana e Isábe-na - Pirineos Centrales - España». MSc Thesis. International Institute for Aerial Survey and Earth Sciences. Delft. Holanda (I.T.C.). Inèdita.
- LIESA, M. 1983: «Estudi d'elements traça en esfalerites i galenes. Aplicació a la mineralització de Cierco (Alta Ribagorça)». Mem. Tesi Llicenciatura, Dpt. Mineralogia. Univ. de Barcelona.
- McLIMANS, R.K., BARNES, J.L. i OHMOTO, H. 1980: «Sphalerite stratigraphy of the Upper Mississippi Valley Zn-Pb district, Southwest Wisconsin». *Econ. Geol.*, 75: 351-361.
- MERCER, W. 1976: «Minor elements in mineral deposits in sedimentary rocks - A review of the recent literature». in: K.H. Wolf. ed. *Handbook of stratatound and stratiform ore deposits*, V.2, pp. 1-27. Amsterdam. Elsevier.
- MELGAREJO, J.C. 1983: «Estudi metalogenètic del sector de Poblet». Mem. Tesi Llicenciatura, Dept. Mineralogia. Univ. de Barcelona. *Sci. & Ind.* Toulouse. En premsa.
- MEY, P.H.W. 1967: «The geology of the Upper Ribagorzana and Baliera Valleys, Central Pyrenees, Spain». *Leidse Geol. Med.*, 41: 153-220.
- MEY, P.H.W. 1968: «The geology of the Upper Ribagorzana and Tor Valleys, Central Pyrenees, Spain». *Leidse Geol. Med.*, 41: 229-292.
- MOSIER, E.L.; ANTWEILER, J.C. i NISHI, J.M. 1975: «Spectrochemical determination of trace elements in galena». *Journ. Res. U.S. Geol. Surv.* 3: 625-630.
- RAI, K.L. 1978: «Micromineralogy and geochemistry of sphalerite from Sulitjelma mining district, Norway. Norsk». *Geol. Tidsskr.*, 58, 17-31.
- TRAVERIA, A. i FONT, M. 1969: «Estudio mineralógico de galena y esfalerita de Cierco (Pont de Suert, Lérida)». *Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat.*, t. 67 (Geol.) 373-402.
- VINCENT, 1974: «Silver» in Wedepohl, K.H., ed *Handbook of Geochemistry*, vol. II Berlin, Springer Verlag.
- VLASOV, K.A. 1964-66: «Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits». Israel Prop. Sci. Trans., 3 vols.
- ZWART, H.J. 1979: «The geology of the Central Pyrenees». *Leidse Geol. Med.*, 50: 1-74.

Rebut: Desembre 1984.