

La mineralització kàrstica (Ba, Cu, Pb, Zn, Sb) de Rocabruna i de can Pubill, Pirineu Oriental: geologia, morfologia i gènesi.

Albert SOLER i Carlos AYORA

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

RESUM

La mineralització consisteix en el rebliment de cavitats mètriques de morfologia kàrstica, encaixades en dolomies Cambro-Ordovicianes. Les cavitats són plenes de baritina amb una aurèola centi a mil·limètrica de quars i sulfurs (tetraedrita-tennantita, calcopirita, galena, esfalerita). La mineralització és situada a prop i per sota d'una paleosuperfície sobre la qual es depositaren els red-beds, amb disseminacions de baritina, de fàcies garumniana (Cretaci superior-Paleocè). Les condicions de deposició són coherents amb una precipitació a partir de solucions, inicialment àcides, que omplien cavitats preexistents.

Paraules clau: Baritina, Cu Sb S, Karst, paleosuperfície.

ABSTRACT

The mineralization consists of the filling of metric cavities with karst morphology in Cambro-Ordovician dolomite. Cavities are filled by barite on a coat of earlier formed quartz and sulfides (tetrahedrite-tennantite, chalcopyrite, galena, sphalerite). The mineralization is situated under an erosive surface covered by a red beds sequence of Garumnian facies (Late-Cretaceous to Paleocene). The red beds also contain barite disseminations. Deposition conditions are consistent with precipitation from initially acidic solutions which filled previously formed cavities.

INTRODUCCIÓ

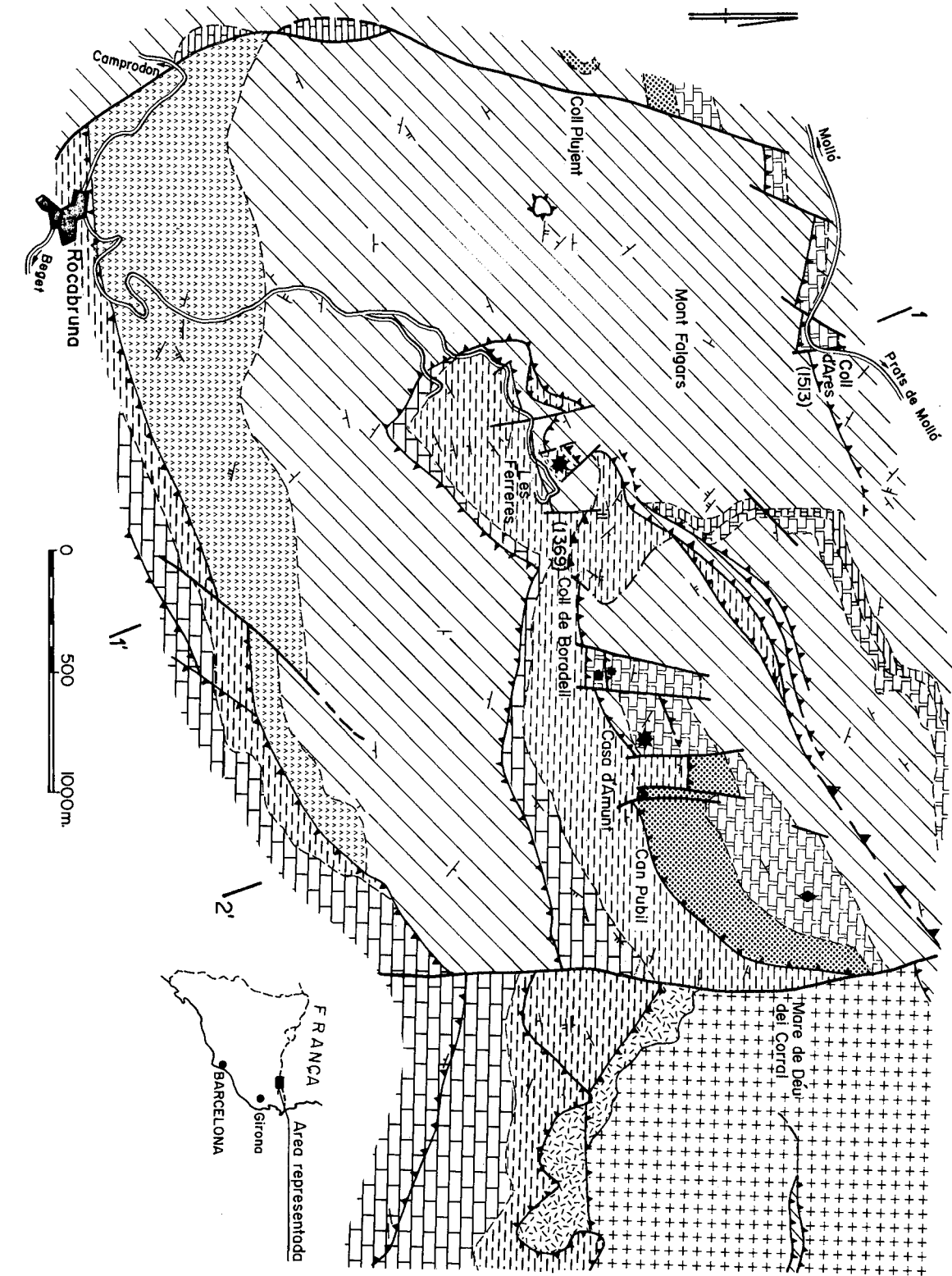
Es descriuen dos afloraments d'un mateix tipus de mineralització, el de les Ferreres, al sud, i el de can Pubill, al nord, ambdós situats al Pirineu Oriental i separats per pocs centenars de metres i per la frontera franco-espanyola. Els pobles més propers són Rocabruna (Garrotxa) i Prats de Molló (Vallespir).

La mineralització consisteix en masses irregulars de baritina, tetraedrita-tennantita i sulfurs de Cu-Pb-Zn, situades a les dolomies del Cambro-Ordovicià. A les rodalies de la mineralització can Pubill hi han petites masses irregulars d'hematites i d'hematites-baritina; aquestes masses estan situades també a les dolomies del Cambro-Ordovicià. La mineralització és situada entre dues àrees amb afinitats metal·logenètiques molt concretes com són la de la Vall de Ribes, a l'oest, amb mineralitzacions d'As-Sb-Metalls, i la de l'est, amb un grup de mineralitzacions de Ba, possiblement relacionades amb una paleosuperfície post-herciniana.

Aquesta mineralització ja era coneguda en els temps de Jaume I (any 1225), però no trobem les primeres licències d'explotació fins al segle XVIII (any 1736) (Grabolosa, 1973).

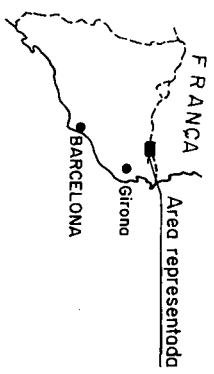
L'extracció del mineral va culminar fins a finals del segle passat, per tal de beneficiar el Cu. Pels voltants de 1945 va començar a beneficiar-se el Ba junt amb el Cu. L'explotació va seguir de forma discontinua fins als anys seixanta, en què foren abandonades definitivament. Les Ferreres va ésser l'explotació més important, i és l'indret on s'han realitzat la major part de les observacions d'aquest treball.

La tetraedrita-tennantita és la fase metàl·lica més important. En algunes localitats de la Vall de Ribes aquest mineral presenta alts continguts en Ag (Ayora, 1980); el seu contingut en Ag podria haver estat un criteri de revalorització de la mina, però, malauradament, els continguts que presenta són molt baixos.



12

- 1 [Pattern: Horizontal lines]
- 2 [Pattern: Vertical lines]
- 3 [Pattern: Diagonal lines (top-left to bottom-right)]
- 4 [Pattern: Diagonal lines (top-right to bottom-left)]
- 5 [Pattern: Stippled]
- 6 [Pattern: Horizontal lines with dots]
- 7 [Pattern: Vertical lines with dots]
- 8 [Pattern: Diagonal lines (top-left to bottom-right) with dots]
- 9 [Pattern: Diagonal lines (top-right to bottom-left) with dots]
- 10 [Symbol: T-shaped line]
- 11 [Symbol: Solid line]
- 12 [Symbol: Dashed line]
- 13 [Symbol: Dotted line]
- 14 [Symbol: Line with small circles]
- 15 [Symbol: Star]
- 16 [Symbol: Asterisk]
- 17 [Symbol: Diamond]



SITUACIÓ GEOLÒGICA

La mineralització estudiada és situada a la part oriental de la serralada pirinenca. La geologia d'aquesta zona es caracteritza per sèries paleozoiques deformades durant l'orogènia herciniana, intrusions granítiques tardihercinians i materials sedimentaris del trànsit Cretaci-Paleocè (fàcies garumniana). L'estructura regional és representada per nombrosos encavalcaments que afecten els materials esmentats (Figura 1). L'estratigrafia i l'estructura de les àrees occidentals adjacents han estat recentment descrites per Muñoz i Sabat (1982) i Muñoz *et al* (1983), i la continuació oriental de l'àrea estudiada ha estat descrita per Estévez (1972).

MATERIALS

Els materials paleozoics de l'àrea estudiada pertanyen a l'Ordovicià superior i a la sèrie si-



Figura 1.— Mapa geològic dels voltants de les mineralitzacions de les Ferreres i can Pubill. Llegendà: 1) Alternança de lutites i carbonats grisos, de fàcies garumniana; 2) Alternança de conglomerats gresos i lutites rojos de fàcies garumniana; 3) Cornubianites; 4) Granit calcoalcalí; 5) Conglomerats (a), andesites (b), materials detrítics d'associació volcànica (c), d'edat ordovícic superior; 6) Calcària; 7) Dolomia; 8) Grauvagues vulcanosedimentàries («gneiss granulé»); 9) Alternança milli a centimètrica de nivells de lutites, llims i arenas. Tots els materials anteriors són atribuïts al Cambro-Ordovicià; 10) Encavalcament; 11) Falla; 12) Contacte discordant; 13) Direcció i cabussament de l'estratificació; 14) Idem de l'esquistositat herciniana principal (S₁); 15) Mineralització de Ba-Cu-Pb-Zn-Sb; 16) Mineralització de Fe-Ba; 17) Mineralització de Fe.

Figure 1.— Geological schema of the surrounding area of les Ferreres and can Pubill mineralizations. Key: 1) Grey lutite marl and carbonate alternation, «Garumnian» facies; 2) Red Conglomerate, sandstone and lutite alternation, «Garumnian» facies; 3) Hornfelds; 4) Calcaline granite; 5) Conglomerate (a), Andesite (b), detritical materials of volcanic association (c), of Upper Ordovician age; 6) Limestone; 7) Dolomite; 8) Volcano sedimentary graywackes («gneiss granulé»); 9) Monotonous alternation of milli to centimetric mud, silt and sand layers. The former materials are attributed to Cambro-Ordovician; 10) Thrust; 11) Fault; 12) Conformable contact; 13) Bedding; 14) Cleavage; 15) Ba-Cu-Pb-Zn-Sb mineralization; 16) Fe-Ba mineralization; 17) Fe mineralization.

tuada per sota dels materials caradocians. La sèrie pre-caradociana és representada per una monòtona alternança mil·limètrica a centimètrica de gresos, pelites i lutites. Aquesta sèrie també presenta algunes intercalacions de grauvagues vulcanosedimentàries («gneiss granulé», segons Guitard, 1970), conglomerats, quarsites, calcàries, dolomies i pissarres. La mineralització descrita en aquest article se situa en una intercalació de dolomia massissa. Aquesta sèrie no és fòssilífera i ha estat normalment atribuïda al Cambro-Ordovicià, per comparació amb fàcies litològiques de la Montagne Noire (França).

La sèrie de l'Ordovicià superior està dipositada damunt d'una discordança (Santanach, 1974) i és representada per un conglomerat a la base, una colada andesítica i roques detrítics associades a vulcanisme. Els darrers sediments de la sèrie contenen fauna del Caradocià-Ashgillià.

Aquests materials han estat deformats i molt poc metamorfitzats (clorita) durant l'orogènia herciniana. Una intrusió tardiherciniana, de granit calcoalcalí desenvolupa una aurèola de metaforfisme de contacte a l'est de l'àrea estudiada.

Els sediments posthercinians estan representats per materials detrítics i carbonàtics del trànsit Cretaci i Paleocè (fàcies garumniana). Aquesta sèrie comença amb uns conglomerats silícics de color roig, i segueix amb una alternança de gresos i lutites del mateix color (red beds). Els gresos presenten ciment silícic i ocasionalment de baritina. La potència dels nivells de lutites augmenta cap a la part alta de la sèrie, on finalment presenten nòduls carbonàtics. La sèrie segueix amb una alternança de lutites grises i carbonats lacustres amb microcodium, i finalitza amb un estrat calcari massís.

ESTRUCTURA

La deformació herciniana consisteix essencialment, en el desenvolupament d'un clivatge associat a plecs. L'estructura herciniana ha estat modificada en gran part pels moviments alpins. La tectònica més rellevant que afecta els materials de l'àrea d'estudi són els encavalcaments alpins de direcció WSW-ENE, que, en desenvolupar-se, poden produir estructures associades, com ara rampes, plecs, clivatges, etc.

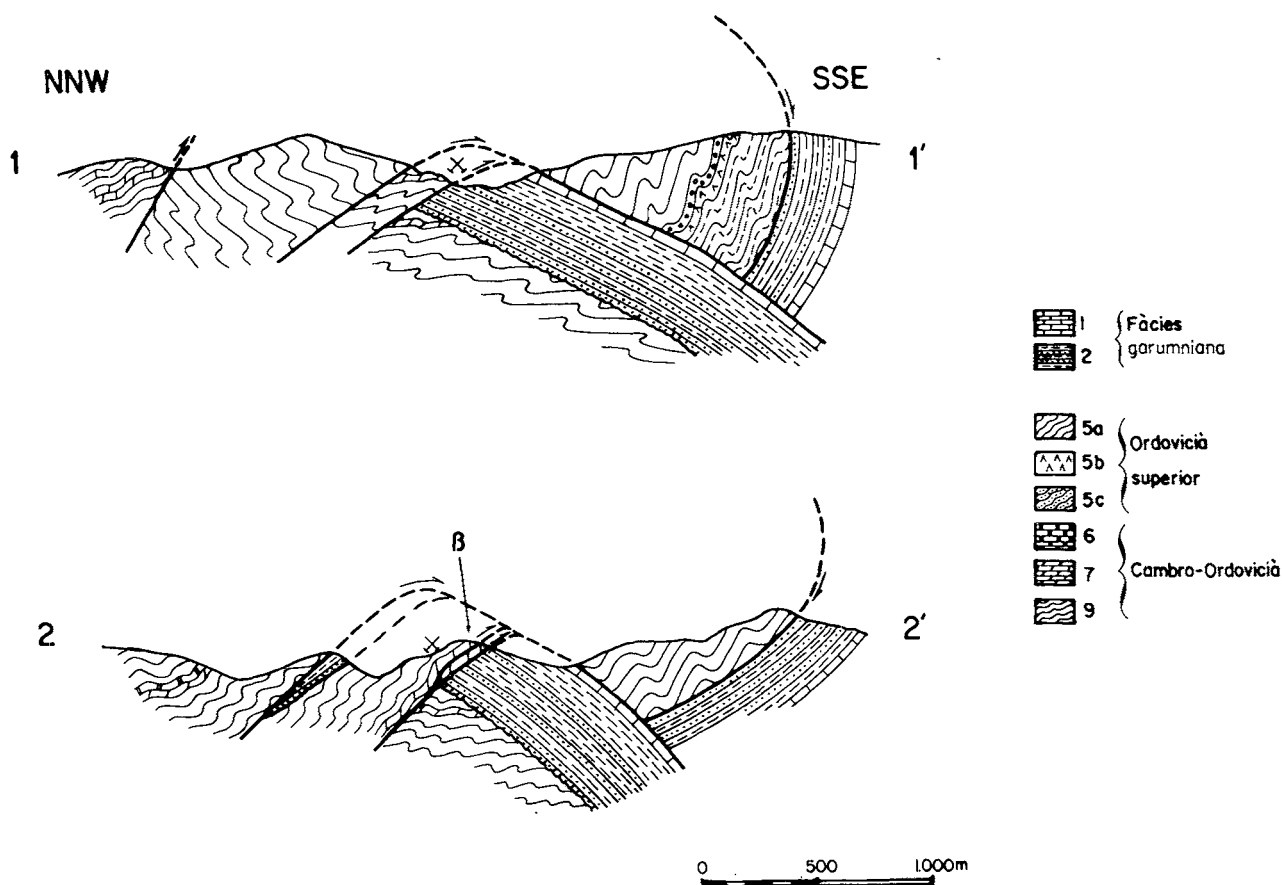


Figura 2. — Talls geològics en què es mostren els fets estructurals més importants de les mineralitzacions de les Ferreres i can Pubill. Llegendari i situació dels talls segons la figura 1.

Figure 2. — Geological sections showing the most important structural features of Les Ferreres and Can Pubill mineralization. Sections situation and key symbols according to figure 1.

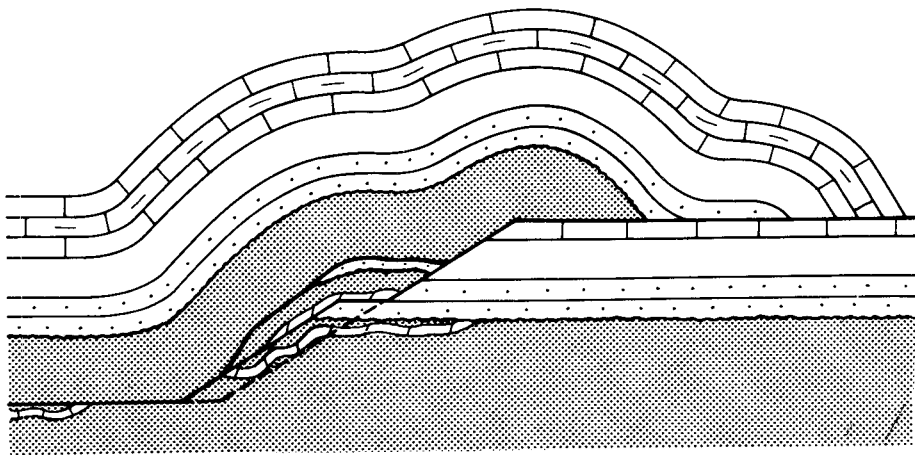
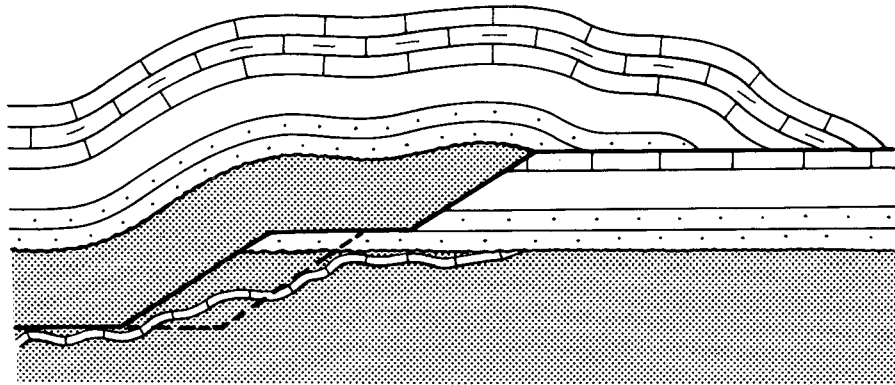
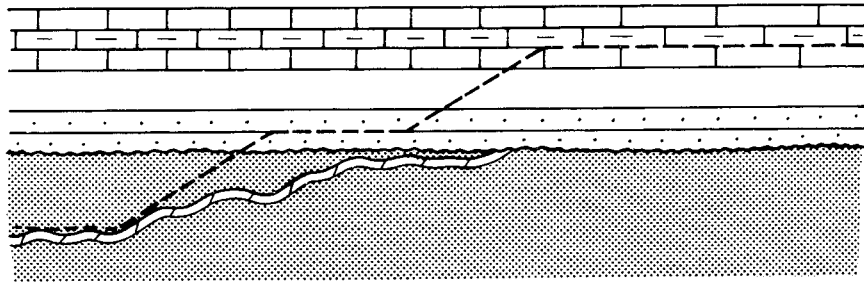
Els encavalcaments més antics són els situats actualment més al sud i han estat successivament plegats, en emplaçar-se els inferiors, és a dir, els situats actualment més al nord: s'ha desenvolupat així una seqüència de bloc inferior (*piggy-back*).

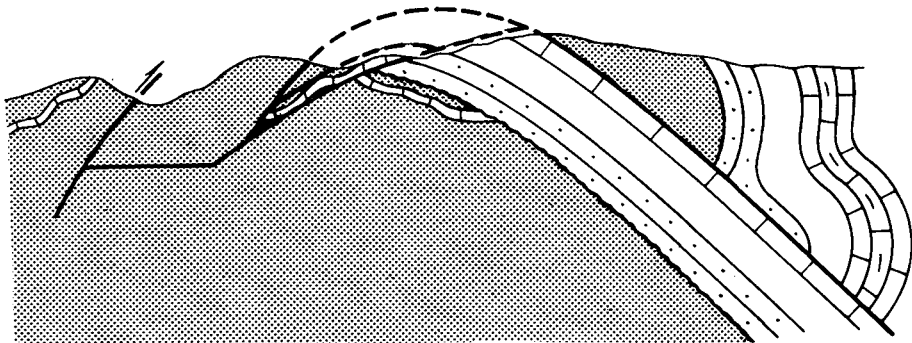
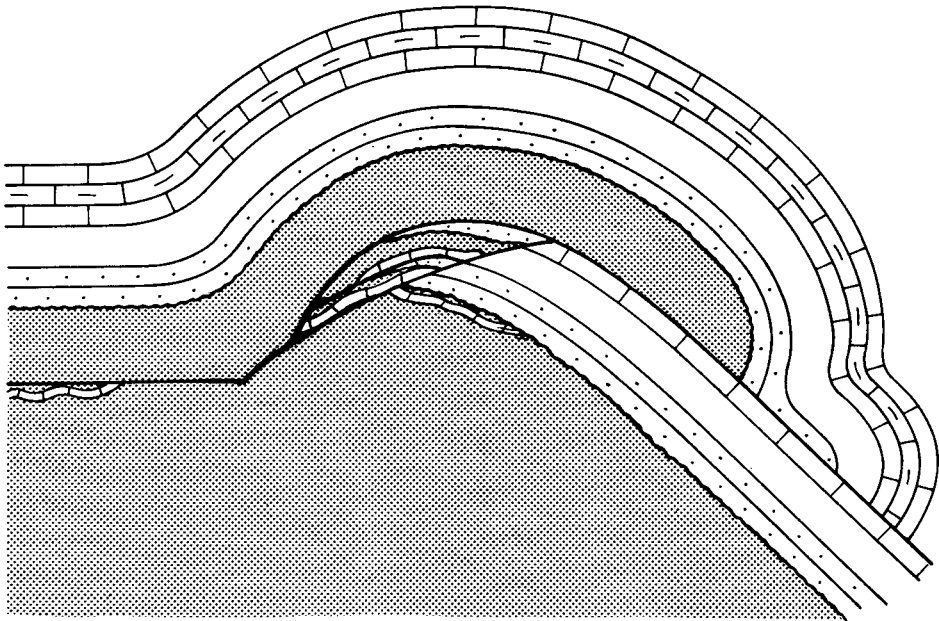
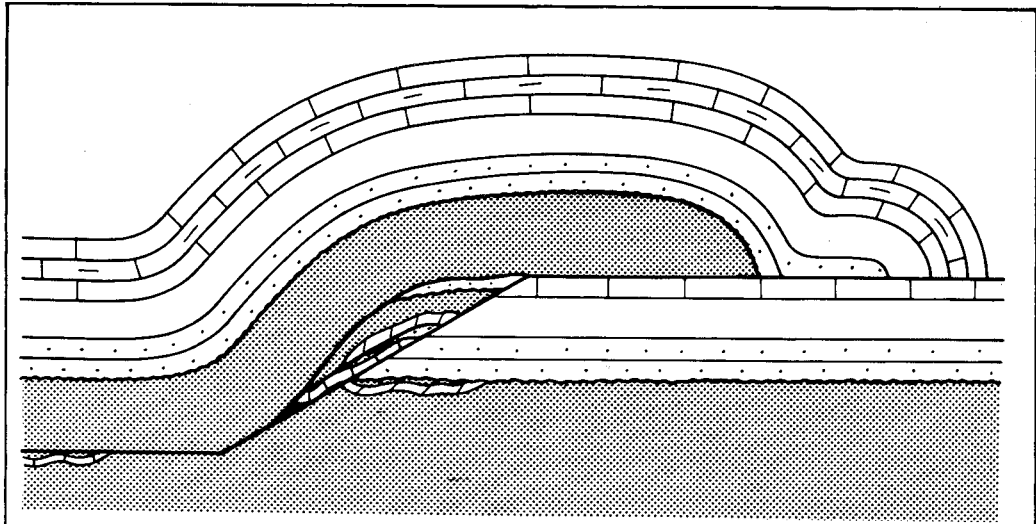
Descriurem, únicament, la semifinestra de les Ferreres en detall, ja que és interessant per a determinar la geometria subterrània de la dolomia i de la mineralització inclosa.

La semifinestra de les Ferreres està formada per l'auctòton relatiu de l'àrea d'estudi, els «red beds» de la fàcies garumniana, discordants sobre la dolomia mineralitzada i la resta de materials cambro-ordovicians. Aquests materials estan encavalcats per les ritmites del Cambro-Ordovicià, les quals ocupen la major part del mapa, i és aquest encavalcament el que poste-

riorment dona lloc a la semifinestra de «les Ferreres» (secció 1-1 a la fig. 2). Pel costat del Vallespir la semifinestra s'engrandeix cap al NE i és finalment interrompuda per la falla N-S de la Mare de Déu del Corral (prolongació de la falla de Marialles?).

La dolomia on es situen les mineralitzacions es relaciona amb un petit encavalcament associat a l'encavalcament principal esmentat. La dolomia i l'encavalcament petit són continus sota el coll de Boradell, i estan únicament afectats per falles normals. Ha estat realitzat un esquema de restitució dels encavalcaments per tal de mostrar la proximitat de la mineralització a la discordança pregarumniana (fig. 3). Així, hom pot pensar també que sota la discordança pregarumniana de dins de la semifinestra de





«les Ferreres» hi hagi la continuació de la dolomia mineralitzada.

Al sud del Montfalgars, i més a l'oest de les Ferreres, aflora una petita finestra tectònica, que és la continuació del pla d'encavalcament de les Ferreres, a l'interior de la qual els materials aflorants ja no són garumnians, sinó cambro-ordovicians, cosa que indica que l'encavalcament de les Ferreres secciona lateralment al pla de discordança garumniana, desapareix vers l'oest.

Finalment, l'encavalcament de les Ferreres presenta un abombament, produït ben segur per l'existència d'un encavalcament més profund, i que és el causant de la semifinestra. Aquest encavalcament involucra materials de fàcies garumniana, ja que a la falla del Coll Plujent (rampa lateral de l'encavalcament Ribes-Camprodon) afloren tascons de materials garumnians, pessigats dins la farina de falla.

MORFOLOGIA DEL DIPÒSIT

La mineralització consisteix en llentions i cossos irregulars d'ordre mètric a l'interior de les dolomies. Aquests cossos es desenvolupen preferentment seguint l'estratificació i les diàclasis (fig. 4), i estan interconnectats entre ells (fig. 5, 6). Els cossos mineralitzats presenten morfologia kàrstica amb extensió predominant segons l'estratificació («karts de couverture», segons Lagny i Rouvier, 1976).

Els cossos mineralitzats són irregulars i mostren una clara corrosió de la dolomia encaixant per les solucions mineralitzants. Els sulfurs i el quars estan distribuïts en una aurèola de potència mil·limètrica a centimètrica, quasi sempre present entre la dolomia encaixant i la baritina que ocupa la major part del volum de les



Figura 3. — Restitució de l'encavalcament de les Ferreres i de la posició relativa de la dolomia cambro-ordovicià respecte a la paleosuperfície pregarumniana. Llegenda: 1) Alternança de lutites i carbonats grisos, de fàcies garumniana; 2) Alternança de conglomerats gresos i lutites rojos de fàcies garumniana; 3) Dolomia, atribuïda al Cambro-Ordovicià; 4) Alternança mil·li a centimètrica de nivells de lutites, llims i arennes, atribuïda al Cambro-Ordovicià.

Figure 3. — Restitution of Les Ferreres thrust and of the relative site of Cambro-Ordovician dolomite with regards to the pre-garumnian paleosurface.

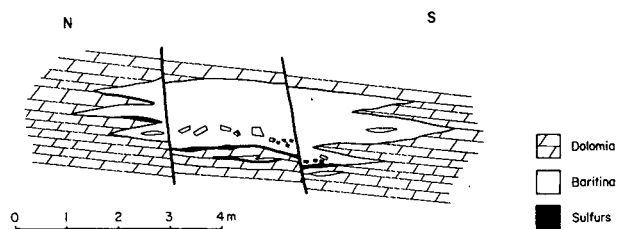


Figura 4. — Esquema de la morfologia lenticular d'un cos de baritina i el seu desenvolupament a partir de plans d'estratificació.

Figure 4. — Schema showing lenticular morphology of a baryte body and its development from bedding planes.

bossades (fig. 7). De vegades els sulfurs i el quars es concentren preferentment a la base dels cossos mineralitzats.

Els indicis de Fe, també, consisteixen en llentions i cossos irregulars d'ordre, centimètric a mètric situats a l'interior de les dolomies, presentant morfologia kàrstica.



Figura 5. — Mineralització seguint una diàclasi. La part inferior de la figura mostra la part superior d'una bossada de baritina ja explotada.

Figure 5. — Mineralization following a former diaclysis. Lower side of the picture shows the upper part of a baryte body.

MINERALOGIA

La mineralogia de les bossades és molt simple i persistent. Ha estat estudiada mitjançant microscòpia de llum reflectida, microsonda electrònica i difracció de raigs X pel mètode de pols.

Els minerals primaris observats, per ordre d'abundància, són: baritina, tetraedrita-tennantita, calcopirita, galena, pirita, esfalerita, marcassita i quars. Tomás (1919/20) cita també estibina, boulangerita i bournonita; aquests minerals, però, no han estat reconeguts en el present estudi.

La baritina és, en efecte, el mineral més important de les bossades, i es presenta en agregats radials de cristalls espàtics, fins a mida mètrica (fig. 8). Els cristalls tenen gran quantitat d'inclusions fluides molt petites (<1 micra), agrupades en «núvols» a l'atzar, amb aparença de ser primàries o pseudosecundàries. Presenten una sola fase líquida a 25° C, fet que suggereix la formació del mineral a temperatures inferiors als 50°. La mida de les inclusions no ha permès d'estudiar la salinitat de les solucions mineralitzants. El Ba i el Sr de les baritines han estat analitzats mitjançant espectrometria de fluorescència de raigs X. El contingut en Sr varia entre 2.500 i 25.000 ppm, amb una mitjana, per a 27 anàlisis, de 10.000 ppm, (Soler, 1983). No s'ha observat cap variació progressi-

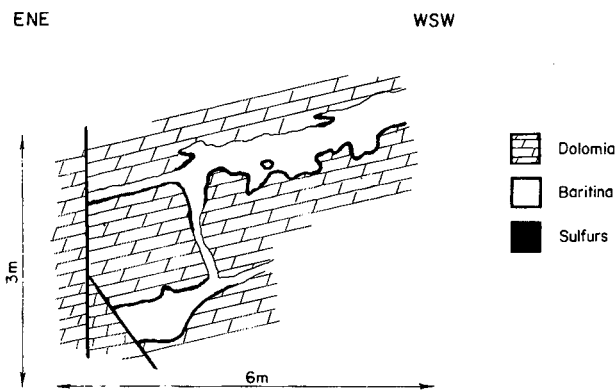


Figura 6. — Esquema en què es mostra la morfologia d'una cavitat i la interconnexió entre dos cossos de baritina mitjançant diàclases.

Figure 6. — Schema showing cavity morphology and interconnection between two baryte bodies from diaclases.

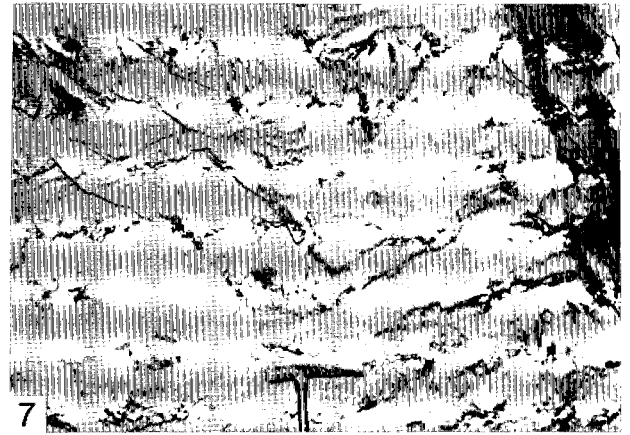


Figura 7. — Bossada de baritina en què es mostra les vores de corrosió de la dolomia encaixant i una halo de sulfurs. La corrosió s'ha desenvolupat a partir de plans d'estratificació i diàclases.

Figure 7. — Baryte body showing typical boundaries of corrosion of dolomite and a sulfide rim at the edge. Corrosion is developed from bedding planes and former structures such as diaclases.

va de la relació Sr0/Ba0 als diferents cossos mineralitzats, ni en diferents punts d'un mateix cos.

La tetraedrita-tennantita és el mineral metàl·lic més important. Ayora (1980) cita tetraedrites amb continguts variables d'Ag, fins un 12 % en pes, a la propera àrea de la Vall de Ribes. Malauradament, en 17 anàlisis de diversos indrets de la mineralització estudiada s'han trobat continguts d'Ag inferiors al 0,8 % en pes (Taula I). La relació atòmica As/Sb varia de 12/2 a 2/12; aquesta variació es presenta fins i tot en la mateixa secció polida. El contingut atòmic de (Zn, Fe) és sistemàticament més alt i el de (Cu, Ag) més baix que el de la fórmula teòrica: $(\text{Fe, Zn})_2 (\text{Cu, Ag})_{10} (\text{As, Sb})_4 \text{S}_{13}$ (Takeuchi (1970)), i $(\text{Cu, Fe, Zn, Hg})_2 (\text{Cu, Ag})_{10} (\text{As, Sb})_4 \text{S}_{13}$ (Charlat and Levy (1974)). La resta de sulfurs no presenten cap característica rellevant. La calcopirita i la poca esfalerita que hi ha estan íntimament relacionades amb la tetraedrita-tennantita. El contingut en Fe de les esfalerites és inferior al 0,1 % i el contingut en Cd pot arribar fins al 0,4 % en pes. La galena reemplaça la resta de sulfurs, i en les anàlisis realitzades per microsonda no presenta continguts en Ag, Cu, Sb, As, Fe. Es troben alguns cristalls de pirita aïllats (inclosos dins els altres sulfurs) que

Tabla I. — Anàlisis químiques de tetraedrites-tennantites zincíferes de Rocabrúna, mitjançant microsonda electrònica CAMEBAX. Condicions d'anàlisi: 15 KV; 0.1 mA; temps de comptatge: 10 sec.

Table I. — Chemical analyses of Zn-rich tetrahedritetennantite series of Rocabrúna. Electron microprobe CAMEBAX, 15 KV, 0.1 mA. Counting time: 10 sec.

	<u>2A6(2)</u>	<u>2A6(3)</u>	<u>3A3A(4)</u>	<u>3A3A(5)</u>	<u>3A3A(8)</u>	<u>2A6(9)</u>	<u>6X5B(12)</u>	<u>11B(2'')</u>	<u>2C3(3)</u>
% atòmic	S	25.8	26.3	27.6	27.1	27.1	25.6	26.7	27.3
	Fe	0.6	0.4	2.0	1.3	1.7	0.5	0.8	1.8
	Zn	7.8	7.0	7.0	7.1	7.0	7.9	7.6	7.6
	Cu	36.8	38.3	41.0	39.8	40.2	37.3	39.8	40.8
	Ag	0.5	0.6	0.0	0.2	0.3	0.8	0.3	0.0
	As	2.8	3.5	17.2	11.1	13.9	5.1	10.2	16.2
	Sb	26.7	23.9	4.5	13.8	8.9	22.5	14.5	7.0
	Total	101.0	100.0	99.3	100.4	99.1	99.7	99.9	100.7
% atòmic	S	45.3	45.9	44.9	45.3	45.0	45.0	45.1	44.4
	Fe	0.6	0.4	1.9	1.2	1.6	0.5	0.8	1.7
	Zn	6.7	6.0	5.6	5.8	5.7	6.8	6.3	6.1
	Cu	32.6	33.8	33.7	33.6	33.7	33.1	33.9	33.5
	Ag	0.3	0.3	0.0	0.1	0.1	0.4	0.2	0.0
	As	2.1	2.6	12.0	7.9	9.9	3.8	7.4	11.3
	Sb	12.4	11.0	1.9	6.1	3.9	10.4	6.4	3.0
	Fórmula estructural	(Fe,Zn)	2.10	1.81	2.16	2.03	2.12	2.11	2.04
(Cu,Ag)		9.43	9.64	9.75	9.66	9.77	9.68	9.82	9.80
(As,Sb)		4.45	3.85	4.03	4.02	3.98	4.12	3.98	4.18
S		13	13	13	13	13	13	13	13

	<u>6X5B(13)</u>	<u>3A1A(2)</u>	<u>3A1A(3)</u>	<u>3A1A(4)</u>	<u>11B(2)</u>	<u>11B(1)</u>	<u>11B(2')</u>	<u>2C3(5)</u>
% atòmic	S	25.6	26.3	26.5	26.6	26.9	27.1	26.8
	Fe	0.4	1.0	1.1	1.3	0.2	0.2	1.0
	Zn	8.5	8.2	7.6	8.3	8.8	8.5	8.1
	Cu	37.7	39.3	38.1	40.0	38.9	38.4	39.6
	Ag	0.2	0.3	0.2	0.0	0.3	0.0	0.0
	As	8.5	10.7	8.7	12.0	7.0	6.9	14.1
	Sb	17.1	14.3	16.9	11.9	18.8	19.5	9.7
	Total	98.0	100.1	99.1	100.1	100.9	100.6	101.2
% atòmic	S	44.7	44.5	45.4	44.4	45.6	46.0	44.7
	Fe	0.4	1.0	1.1	1.2	0.2	0.2	1.0
	Zn	7.3	6.8	6.4	6.8	7.3	7.1	6.6
	Cu	33.2	33.5	33.0	33.7	33.3	32.9	33.4
	Ag	0.1	0.2	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0
	As	6.4	7.7	6.4	8.6	5.1	5.0	10.1
	Sb	7.9	6.4	7.6	5.2	8.4	8.7	4.3
	Fórmula estructural	(Fe,Zn)	2.23	2.27	2.14	2.35	2.14	2.06
(Cu,Ag)		9.69	9.85	9.46	9.86	9.53	9.30	9.69
(As,Sb)		4.13	4.13	4.01	4.04	3.84	3.88	4.17
S		13	13	13	13	13	13	13

poden estar parcialment transformats a marçassita. També s'hi troben cristalls de carbonat coexistent amb els sulfurs, amb vores poc reactives entre ells (fig. 9).

El quars és escàs i alguns cops reemplaça el carbonat encaixant a les vores del cos mineralitzat. Es troba en agregats massissos microcristallins translúcids, que contenen nombroses inclusions sòlides de baritina. Com el cas de la baritina, les inclusions fluides del quars són de mida petita, i presenten una única fase líquida a 25° C.

La seqüència deposicional és representada a la fig. 10, i ha estat establerta a partir de la zonació dels cossos minerals, de mostres de mà i de textures microscòpiques.

La mineralogia dels indicis de Fe és molt monòtona, consistint en hematites de gra fi i agregats radials de baritina. Aquesta última pot no ésser present.

PROCÉS I CONDICIONS DE DEPOSICIÓ MINERAL

Els fets descrits aporten dades sobre les condicions de deposició dels minerals. En la discussió d'aquests fets cal considerar, si més no, de forma qualitativa, les relacions físico-químiques de deposició de les mineralitzacions de tipus Mississipi Valley referides per Anderson (1975), encara que ha de ser evitat el paralelisme en el context geològic.

Les solucions mineralitzants, de baixa temperatura i inicialment àcides, van corroir l'encaixament carbonàtic, però foren ràpidament tamponades per aquesta reacció. Així, el pH- $\log O_2$ de la solució augmentà fins al camp d'estabilitat de l'equilibri galena-calcopirita-pirita-esfalerita-carbonat, és a dir, pH = -6, $\log O_2$ = -51 (Anderson, 1975, fig. 1A). Els cristalls euhedrals de carbonat que coexisteixen amb els sulfurs (Fig. 9) mostren que l'equilibri carbonat-solució fou assolit ràpidament. Els fragments caiguts de dolomia no mostren corrosions posteriors a les vores del costat fresc, d'enganxament a la paret (Fig. 11), la qual cosa mostra també l'assoliment ràpid del tamponament de les solucions. La deposició de la baritina començà ja coexistent amb el quars de l'aureola externa, però la majoria de la baritina es diposità després dels sulfurs en condicions d'increment del $\log O_2$. Apart d'aquestes reaccions

químiques no tenim evidència d'altres mecanismes de deposició, com un descens de la temperatura, o reaccions amb el S de l'encaixant.



Figura 8.—Agregats radials de cristalls de baritina crescuts a partir de fragments de dolomia de la base d'una bossada.

Figure 8.—Radiated aggregate of baryte crystals grown upon dolomite fragment at the base of a baryte body.

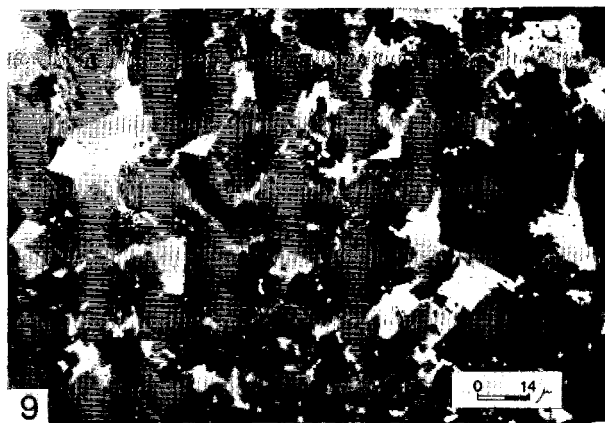


Figura 9.—Cristalls de carbonat (gris romboèdric) que coexisteixen amb tetraedrita-tenantita (blanca) de l'aureola externa d'una bossada. Llum reflectida, nícols paral·lels. Mostra 2A8.

Figure 9.—Carbonate crystals (grey, rhomboedrical) coexisting with tetrahedrite-tennantite massive aggregate (white) from the external rim of a mineral body.

Un altre problema plantejat és l'origen del sofre. El S i els metalls no poden coexistir en una mateixa solució mineralitzant, excepte en condicions extremadament àcides (Anderson, 1975), poc usuals en ambients naturals. Les dolomies encaixants no són organògenes i únicament contenen algunes pirites disseminades. L'altra possibilitat conceptual és l'aportació de SO_4 per aigües superficials descendents, i la seva reducció en cavitats confinades sota el nivell freàtic.

La deposició mineral tingué lloc en cavitats buides formades prèviament, com ho mostren els creixements radials de baritina, a partir de les parets i la presència de fragments de roca encaixant i de la mateixa baritina, en la base d'algunes bossades. Aquestes cavitats eren plenes de solució, com ho mostra la uniformitat de la dissolució del carbonat i de l'aurèola de sulfurs.

Finalment plantejem el problema de la generació de les cavitats. L'excavació de les cavitats pels fluids mineralitzants, suggerida per Bogacz *et al.* (1970) i Dzulynski i Sassgustkiewicz (1977) per als dipòsits triàsics de silèsia, pot explicar satisfactòriament la continuïtat de la dissolució i de l'halo de sulfurs. De tota manera, l'enorme volum de carbonat dissolt no està d'acord amb el poc gruix de l'halo de sulfurs. A més, caldria suposar una interrupció posterior a la deposició dels sulfurs, que hauria donat lloc a cavitats buides on creixeria la baritina. Aquesta possibilitat és conceptualment difícil, i no està d'acord amb la continuïtat de la deposició sulfurs-baritina. Hom pot suposar, alternativament, un sistema kàrstic envaït per solucions mineralitzants, i la deposició dels minerals controlada pel nivell freàtic i la química

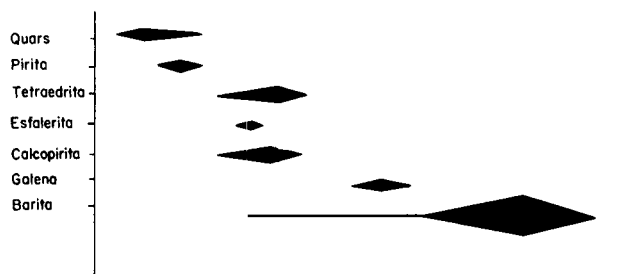


Figura 10. — Seqüència deposicional dels minerals.

Figure 10. — Depositional sequence of minerals.

de la roca encaixant. L'absència de sediments kàrstics originals planteja el problema del rentat de les cavitats, previ a la deposició dels minerals. Aquest rentat pot donar-se en nivells superiors de desenvolupament del karst amb modificacions del nivell de base, sota la influència d'aixecament tectònic.

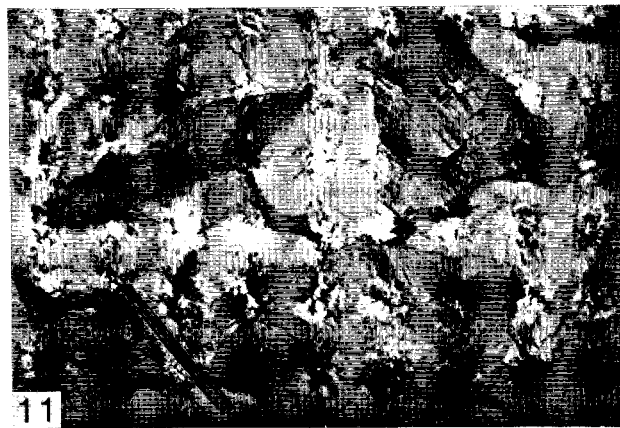


Figura 11. — Detall de fragments caiguts de dolomia en baritina. Observeu la manca de corrosió i d'aurèola de sulfurs en un costat dels fragments.

Figure 11. — Detached fragments of dolomite in baryte. Fragment in right upper hand corner shows no corrosion nor sulfide rim in one of its sides.

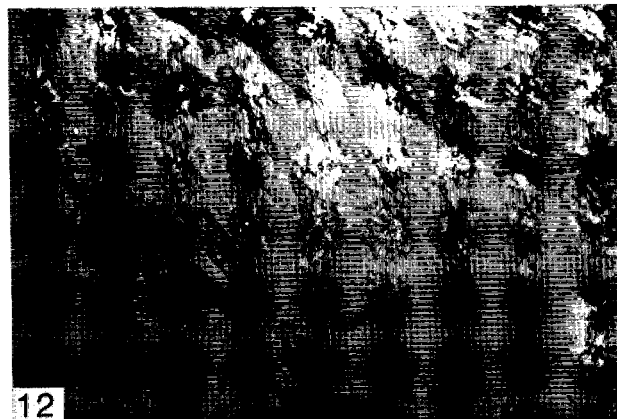


Figura 12. — Fragments caiguts de dolomia en la base d'una bossada de baritina. Els fragments es disposen paral·lelament als límits inferior i superior de la bossada. El límit inferior es troba immediatament per sota el cantó inferior esquerra de la figura.

Figure 12. — Detached fragments of dolomite at the base of a baryte body. Distribution of fragments is parallel to edges of baryte body. Lower limit of body does not appear in the picture, but is immediately below the left lower corner of the picture.

EDAT DE LA MINERALITZACIÓ

Algunes cavitats kàrstiques en carbonats càmbrics contenen dipòsits importants de baritina a Sardenya, amb gènesi relacionada amb una disconformitat cambro-ordoviciàna (Padalino *et al.*, 1972). Encara que hom pot suposar correlacions geològiques amb el Pirineu Oriental, no s'ha trobat cap paleosuperfície ni processos kàrstics prehercinians als carbonats cambro-ordoviciàns, tret de petites zones de bretxes calcàries cimentades per dolomia al coll d'Ares. A més, és difícil que les estructures penetratives de la deformació herciniana hagin preservat intactes les textures de cristallització de la bari-

tina i els sulfurs. Aquests fets indiquen una edat postherciniana de la mineralització.

Els fragments de dolomia encaixant es distribueixen homogèniament a tot el fons de les bossades (Fig. 12-13), i indiquen que la mineralització tingué lloc amb les capes de dolomia cabussant lleument. Com les bossades estan actualment més inclinades, un moviment posterior ha hagut d'afectar la mineralització. A més, s'ha observat un cos mineralitzat afectat per una fractura inversa de poc cabussament i amb estries de direcció NW (Fig. 13), que ha estat atribuïda al sistema d'encavalcaments alpins observable en tota la zona. Aquests encavalcaments han inclinat les capes de dolo-

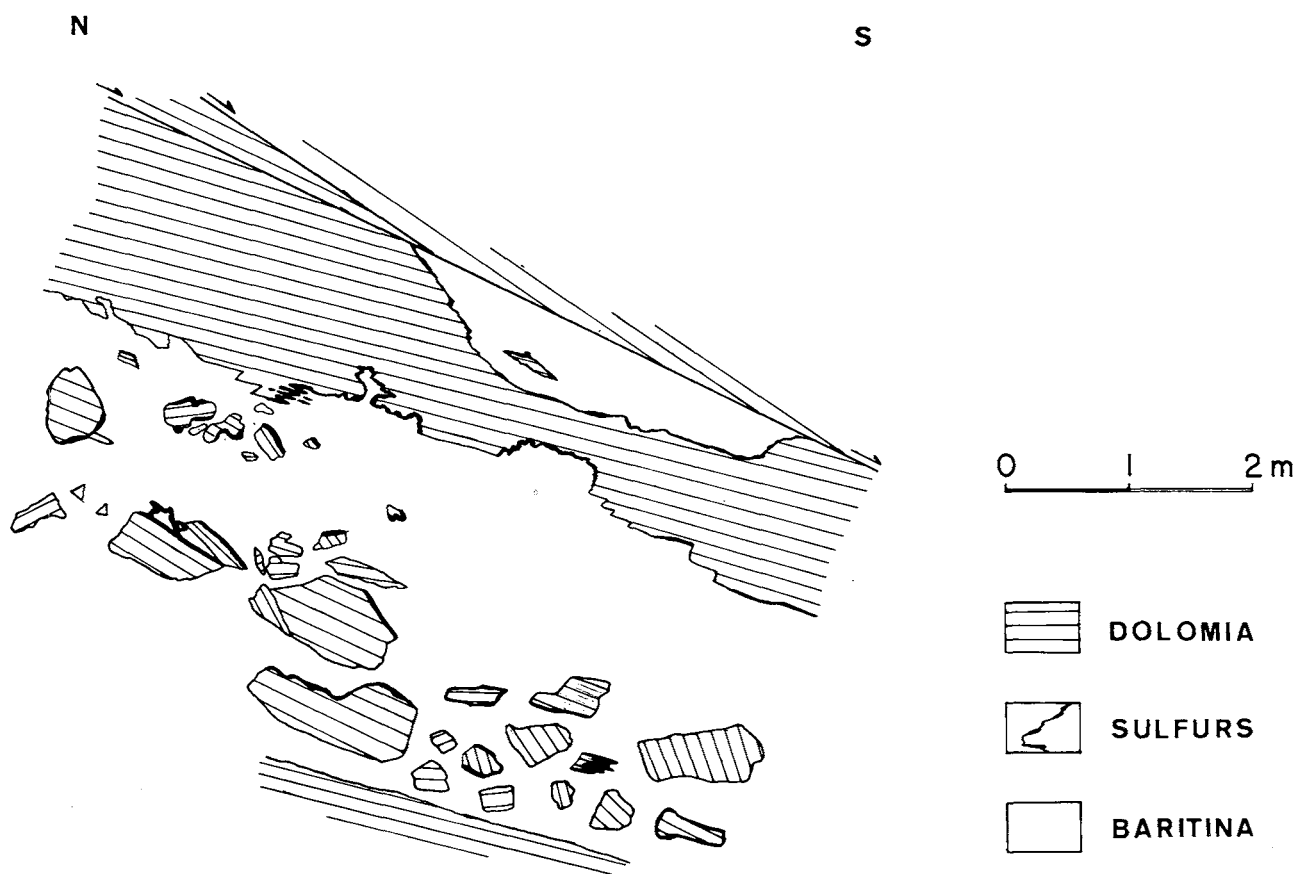


Figura 13. — Esquema en què s'exposen fragments caiguts de dolomia a la base d'una bossada de baritina (vegeu la figura 8). La bossada es troba actualment inclinada respecte a la posició del moment de la formació, més propera a la horitzontal. Un pla d'encavalcament limita la part superior de la bossada.

Figure 13. — Schema showing detached fragments of dolomite at the base of a baryte body (see Fig. 8). The body is now tilted with regards to its horizontal position at the moment of formation. A thrust plane caps an upper baryte body.

Tabla II. — Continguts en metalls dels carbonats cambro-ordovicianos dels voltants de Les Ferreres - Can Pubill. Les mitjanes han estat calculades eliminant els valors que excedeixen la mitjana més/menys la desviació estàndard.

Table II. — Metal content of the Cambro-Ordovician carbonate of the surrounding area of «les Ferreres-can Pubill». The means have been calculated without values exceeding the mean plus/minus the standard deviation.

		Pb	Zn	Cu	As	Sb
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
SOLUCIÓ	Variació	21 - 65	3 - 41	2 - 30	0,3- 44	0,034-5,4
	Mitjana	27,2	7,6	2	0,071	0,5
RESIDU	Variació	1 - 20	4 - 33	3 - 67	1 - 197	0 - 31
	Mitjana	5,8	7,6	5,8	2,3	0,17
WEDEPOHL (1974a)		~ 8	—	—	—	—
WARREN and DELAVAILT (1961) In Wedepohl (1972).		—	18	—	—	—
GRAF (1960). In Wedepohl (1972). Atac amb aigua regia.		—	26	—	—	—
WEDEPOHL (1974b)		—	—	6	—	—
ONISHI (1969a)		—	—	—	1	—
ONISHI and SANDELL (1955). In Onishi, H (1969b)		—	—	—	—	0,3
HARTHEF and and VEIZER(1982)	Calcaries	3,1	4,2	—	—	—
	Dolomies	3,1	6,1	—	—	—
LEVINSON (1974 i 1980)		8	25	15	2,5	0,2

mia i els cossos mineralitzats, preservant-ne la polaritat general.

A partir de les observacions anteriors hom pot concloure, doncs, que el procés mineralitzant tingué lloc després de l'orogènia herciniana i abans dels encavalcaments alpins.

GEOQUÍMICA DE LA ROCA ENCAIXANT

Es disposa únicament de dades geoquímiques molt parcials sobre el contingut en As, Pb, Sb, Zn i Cu dels materials encaixants de la mineralització. Com a primera aproximació s'ha realitzat l'anàlisi de 31 mostres de sis sèries diferents de carbonats i de 16 mostres de tres sèries diferents de pelites cambro-ordovicianes, totes elles allunyades d'àrees mineralitzades. Els continguts metàl·lics han estat analitzats per espectrometria d'absorció atòmica en solucions resultants de l'acció de HCl 1:1 sobre carbonat, i de l'acció d'aigua règia sobre el residu insoluble del carbonat (22 anàlisis) i sobre les pelites. Els resultats es troben a Soler

Tabla III. — Continguts en metalls de les pelites i ritmites cambro-ordovicianes dels voltants de Les Ferreres - Can Pubill. Les mitjanes han estat calculades eliminant els valors que excedeixen la mitjana més/menys la desviació estàndard.

Table III. — Metal contents of the Cambro-Ordovician shales of the «les Ferreres-can Pubill». The means have been calculated without values exceeding the mean plus/minus the standard deviation.

	Pb	Zn	Cu	As	Sb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Variació	10 - 31	9 - 57	7 - 82	3 -247	0.2- 6
Mitjana	18.1	27.9	18.5	17.7	0.6
WEDEPOHL (1974a)	21.6	—	—	—	—
WEDEPOHL (1972)	—	100	—	—	—
WEDEPOHL (1974b)	—	—	39	—	—
ONISHI (1969a)	—	—	—	13	—
ONISHI (1969b)	—	—	—	—	1 - 2
LEVINSON (1980)	20	100	50	15	1

(1983), i són resumits a les taules II i III. La manca de dades geoquímiques regionals fa difícil les comparances, però, malgrat tot, el contingut mitjà en Pb (27 ppm) del carbonat soluble en HCl, i el contingut mitjà d'As en pelites (17.7 ppm) són lleugerament superiors a les dades mitjanes de la bibliografia. Han estat trobats valors remarcablement alts d'As-Sb-Cu en algunes pelites, i residus insolubles de carbonats i de Pn-Zn-Cu en el carbonat soluble.

S'han pres 14 mostres de dues sèries diferents dels red-beds de fàcies garumniana de la semifinestra de les Ferreres, a l'entorn proper de la mineralització. S'ha analitzat el contingut en Ba d'aquestes mostres mitjançant espectrometria de fluorescència de raigs X. Els resultats es troben en Soler (1983) i un resum és a la taula IV. La mitjana (1300 ppm), així com alguns continguts molt alts (fins a 7000 ppm), confirmen el contingut anormal en Ba d'aquestes sèries en l'àrea estudiada.

GÈNESI DE LA MINERALITZACIÓ

Es coneixen molts indicis i mineralitzacions d'As, Pb, Sb, Zn i Cu en ritmites, pelites i dolomies del Cambro-Ordovicià del Pirineu Oriental (Ayora, 1980; Robert, 1980; Mata, 1981). Durant el present estudi s'han trobat cristalls d'arsenopirita disseminats en pelites a pocs metres de la mina «les Ferreres».

Tabla IV.—Contingut en Ba dels gresos rojos garum-nians als voltants de Les Ferreres - Can Pubill.

Table IV.—Ba contents of red sandstones in «Garum-nian» facies of the surrounding area of «les Ferreres-can Pubill».

	VARIACIÓ (ppm)	MITJANA (ppm)
Present estudi	200 - 7000	1300
PUCHELT (1972)	5 - 900	316

Al Pirineu Oriental també són conegudes abundants mineralitzacions de Ba, Ba-Cu, Ba-Pb (Mata, 1981). Es tracta de filons encaixats en materials paleozoics i granits tardihercínians, normalment propers a una paleosuperfície sobre la qual es disposen red-beds de fàcies garumniana. Aquests materials terrígens contenen, ocasionalment, disseminacions de baritina, tant al Pirineu Oriental com a l'àrea del Pedraforca, a l'oest de la zona estudiada (Masriera i Ullastre, 1981).

Una construcció detallada de l'evolució dels encavalcaments alpins de la zona (Fig. 3) ha permès de palesar la posició relativa de les dolomies i la proximitat de les cavitats kàrstiques de les Ferreres i can Pubill respecte a la paleosuperfície sobre la qual es dipositaren els red-beds garum-nians.

En aquesta restitució (Fig. 3) hom veu que per aconseguir una posició dels materials, com a Can Pubill (Fig. 14), on els materials detrítics del garumnià es troben atascats entre les dolomies del cambro-ordovicià, caldria que aquestes dolomies estiguessin molt pròximes als materials garum-nians. Ressaltem que és en aquest sector i molt pròxim a aquest encavalcament que inserta els materials garum-nians dins la dolomia on es troben les mineralitzacions de Fe i Fe-Ba.

Això ens porta a suposar que hi ha una zonació de la mineralització des de la boca del karst cap a les parts més profundes i aquesta començaria amb minerals de Fe, seguits de Fe i baritina, per acabar a les parts més profundes amb els sulfurs i la baritina (Fig. 15).

Aquestes mineralitzacions formen part, doncs, d'un conjunt de mineralitzacions de Ba i me-

talls relacionat, com a mínim geomètricament, amb una paleosuperfície. Durant l'ampli període de temps que comprèn la possible formació de la mineralització (apartat 6), cal destacar dos esdeveniments metal·logènètics possibles al Pirineu Oriental:

a) Erosió i sedimentació de red-beds permotriàsics, en un període distensiu posthercinià. Aquesta època metal·logènètica és representada amplament a les Cadenes Costeres Catalanes (Font, 1983; Melgarejo, 1983).

b) Erosió i sedimentació de red-beds garum-nians (Cretaci superior-Paleocè), en un període distensiu que precedeix la compressió alpina.

L'àrea estudiada està situada a l'indret geomètric on la paleosuperfície garumniana talla la paleosuperfície triàsica (F. Colombo com. per. Dep. Estratigrafia. Univer. Barcelona). Aquest fet no permet resoldre l'ambigüetat de quina de les dues paleosuperfícies està relacionada amb la gènesi de la mineralització.

La presència de guixos a la facies Buntsandstein del Triàsic i la seva absència a la facies ga-

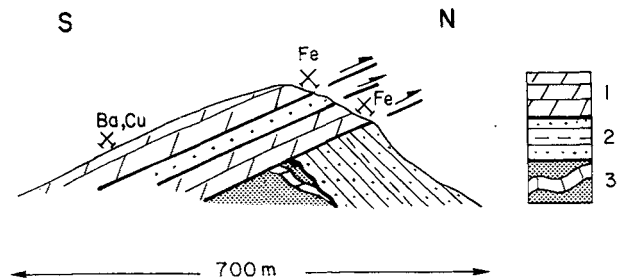


Figura 14.—Tall geològic on es mostra la relació de la dolomia mineralitzada i els materials detrítics garum-nians. Llegendes: 1) Dolomies d'edat Cambro-Ordovicià; 2) Gresos de la fàcies garum-niana; 3) Alternança mil·li a centimètrica de nivells de lutites, llims i arenas, d'edat Cambro-Ordovicià. Aquest tall és una ampliació del sector «β» situat en el all 2-2' de la figura 2.

Figure 14.—Geological section showing the relationship between the mineralized dolomite and the Garumnian detrital materials. Legend: 1) Dolomites of Cambro-Ordovician age; 2) Sandstones and lutites of the Garumnian facies; 3) Monotonous millimetric to centimetric alternation of the lutites, muds and sands of Cambro-Ordovician age. This section is an enlargement of the «β» area situated in section 2-2' in figure 2.

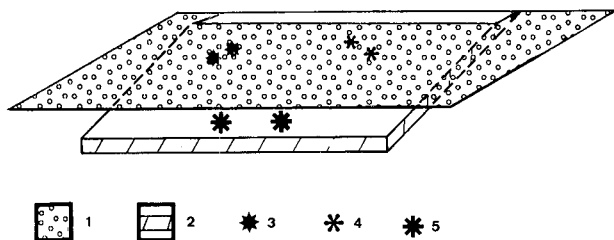


Figura 15. — Esquema simplificat on es mostra la possible relació entre les mineralitzacions de Fe, Fe-Ba, Ba-Cu-Pb-Zn-Sb contingudes a dolomia que aflora en casa d'Amuntcan Pubill. Llegend: 1) Paleosuperfície; 2) Dolomia mineralitzada d'edat Cambro-Ordovicià; 3) Mineralització Fe; 4) Mineralització Fe-Ba; 5) Mineralització Ba-Cu-Pb-Zn-Sb.

Figure 15. — Simplified schema showing the possible relationship between the Fe, Fe-Ba and Ba-Cu-Pb-Zn-Sb mineralizations contained in the cropping out dolomite in casa d'Amuntcan Pubill. Legend: 1) Paleosurface; 2) Mineralized dolomite of Cambro-Ordovician age; 3) Fe mineralization; 4) Fe-Ba mineralization; 5) Ba-Cu-Pb-Zn-Sb mineralization.

rumniana d'aquest sector, fa més probable el lligam genètic de la mineralització amb la primera.

Es coneixen moltes mineralitzacions associades a paleosuperfícies. Vegeu, per exemple, Lhegu *et al.* (1982), i d'altres referències al mateix volum. Una recopilació d'idees genètiques pot trobar-se en Samama (1980); aquestes idees consisteixen essencialment en una circulació d'aigües d'infiltració que mobilitzen i transporten el Ba i metalls de les roques travessades. Les solucions poden migrar amunt per fractures profundes i la deposició té lloc en ambients propers a la superfície per barreja amb aigües d'infiltració riques en SO_4 .

Un esquema similar pot aplicar-se a la mineralització de Rocabrúna (Fig. 16). Suposats moviments de blocs podien contribuir a la circulació profunda i l'ascensió de solucions, mitjançant fractures actives. La lixivació de Ba i metalls de granits (?) i de les sèries cambro-ordovicianes ha pogut enriquir les solucions en constituents mineralitzants. La deposició inicial tingué lloc en cavitats kàrstiques, sota el nivell freàtic, per tamponament de les solucions mineralitzants, per reacció amb les parets carbonàtiques (fins a $pH = 6$ i $\log O_2 = -51$). L'aigua-barreig, amb solucions riques en SO_4 , d'in-

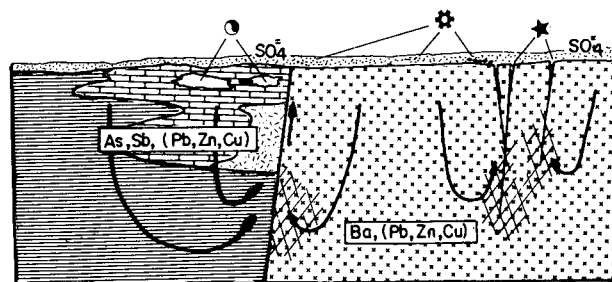


Figura 16. — Esquema en què es veu una possible idea genètica de la mineralització de Rocabrúna - Les Ferreres, en el context de les mineralitzacions de Ba del Pirineu Oriental. Llegend: 1) «Gneiss granulé»; 2) Carbonats Cambro-Ordovicià; 3) Ritmites i pelletes Cambro-Ordovicià; 4) Granits; 5) Red-beds permotriàsics o de fàcies garumniana; 6) Ba i metalls en cavitats de carbonats; 7) Ba i metalls en filons; 8) Disseminacions de baritina als red-beds.

Figure 16. — Schema showing a possible genetic idea of Eastern Pyrenean Ba mineralizations. Key symbols: 1) «Gneiss granulé»; 2) Cambro-Ordovician carbonate; 3) Cambro-Ordovician ritmites and shales; 4) Granites; 5) Red detrital series, «Garumnian» facies; 6) Ba-metals in carbonate cavities; 7) Ba-metals in veins; 8) Baryte pebbles and cement in red detrital series.

filtració a partir d'una superfície semiàrida, pot ser el responsable de l'aportació de la majoria del sofre i de la deposició de la baritina en un curt interval vertical i amb els estrats de dolomia propers a l'horitzontal. La sedimentació dels materials garumnians ha incorporat disseminacions de baritina com a ciment o com a constituents detrítics.

AGRAIMENTS

Agraïm a J. A. Muñoz, M. Viladevall, R. Vaquer, J. J. Pueyo, A. Andreu, J. C. Melgarejo i F. Colombo (Univ. de Barcelona) llurs suggeriments i comentaris durant la realització d'aquest treball.

Aquest estudi ha estat parcialment finançat pel contracte de la C.A.I.C.Y.T. 606/81 (M.E.C.) i un ajut a la investigació de la Caixa de Barcelona. Les anàlisis de microsonda han estat realitzades al Lab. de Minéralogie du Muséum d'Historie Naturelle de París, amb un ajut de la C.I.R.I.T. - 1983 (Generalitat de Catalunya). Les anàlisis de roca han estat realitzades al Servei d'Anàlisi Química de la Facultat, de Geologia (Universitat de Barcelona) i a l'Institut Jaume Almera (C.S.I.C.). El nostre agraïment també al Servei de Cartografia i dibuix de la Facultat de Geologia (Univ. de Barcelona).

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON, G. M. (1975). — Precipitation of Mississippi Valley-Type Ores. *Econ. Geol.*, 70, 937-942.
- AYORA, C. (1980). — Les concentracions metàl·liques de la Vall de Ribes. Memoria Tesi Doctoral. Dpt. de Cristallografia i Mineralogia. Universitat de Barcelona. Inèdit, 253 p.
- BOGACZ, K., DZULYNSKI, S., HARANCZYK, C. (1970). — Ore filled hydrothermal karst features in the Triassic rock of the Cracow-Silesian region. *Acta Geol. Polonica*, XX/2, 247-265.
- CHARLAT, M., LEVY, C. (1974). — Substitutions multiples dans la sèrie Tennantite-Tétraédrite. *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.*, 97, 241-250.
- DZULYNSKI, S. i SASS-GUTKIEWIZ, M. (1977). — Comments on the Genesis of the Eastern-Alpine Zn-Pb Deposits. *Mineral Deposita* 12, 219-233.
- ESTEVEZ, A. (1972). — La vertiente meridional del Pirineo Catalán al N del curso medio del río Fluvia. Tesis doctoral. Public. Universidad de Granada, 44, 519 p.
- FONT, X. (1983). — Estudio de las mineralizaciones del Macizo del Montseny-Guilleries (Barcelona i Girona) y su aplicación a la prospección geoquímica de las redes de drenaje. Memoria Tesis Doctoral. Dpto. Prospección Geológica y Geofísica, Universidad de Barcelona. Inèdit.
- GRABOLOSE, R. (1973). — Besalú un país aspre i antic, 209 pp. Ed. Montblanc-Martín. Barcelona.
- GUITARD, G. (1970). — Le métamorphisme hercynien mésozonal et les gneiss oeilés du Massif du Canigou (Pyrénées Orientales): Pétrologie et structure. Thèse. Mem. B.R.G.M. France, 63, 353 p.
- HARTREE, R. i VEIZER, J. (1982). — Lead and zinc distribution in carbonate rocks. *Chemical Geology*, 37, 351-365.
- LAGNY, P., ROUVIER, H. (1976). — Les gisements Pb-Zn en roches carbonatées sous inconformité: gisements paléokarstiques ou gisements dans des paléokarsts? *Mém. H. Ser. Soc. Géol. France*, 7, 538-550.
- LEVINSON, A. A. (1974 i 1980). — Introduction to Exploration Geochemistry. Applied Publishing Ltd. Maywood, Illinois, 924 p.
- LHEGU, J., JERBRAK, M., TOURAY, J. C. i ZISERMAN, A. (1982). — Les filons de fluorine et de barytine du Massif central français. *Bull. B.R.G.M.* (2), Secc. 2, núm. 2, 165-177.
- MASRIERA, A. i ULLASTRE, J. (1981). — Contribution des minéraux lourds a la lithoestratigraphie du crétace terminal des Pyrénées Catalans et quelques conséquences paléogeographiques et tectoniques. *C.R. Acad. Scie. Paris*, 293, sec. II: 179-182.
- MATA, J. M. (1981). — Els minerals de Catalunya. Mem. Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona, 1541 p.
- MELGAREJO, J. C. (1983). — Estudi metallogenètic del sector de Poblet. Memoria Tesi de licenciatura, Dpt. de Cristallografia i Mineralogia. Universitat de Barcelona. Inèdit, 219 p.
- MUNOZ, J. A. i SABAT, F. (1981/82). — El paleozoic prehercinià de la Serra Cavallera (Ripollès). *Rev. Inst. Inv. Geol.*, 35, 43-59.
- MUNOZ, J. A., SABAT, F., SANTANACH, P. (1983). — Cisaillements alpins et hercyniens dans le versant meridional de la zone axiale des Pyrénées entre le Freser et le Ter. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 296, serie II, 1453-1458.
- ONISHI, H. (1969 a). — Arsenic. Abundance in Common Sedimentary Rocks. In Wedepohl, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*. Berlin. Springer-Verlag. T. II-3, 33, K, 4 pp.
- ONISHI, H. (1969 b). — Antimony. Abundance in Common Sedimentary rocks. In Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*. Berlin. Springer-Verlag. T. II-5, 51, K, 2 pp.
- PADALINO, G., PRETTI, S., TAMBURRINI, S., TOCCO, S., URAS, I., VIOLO, M. i ZUFFARDI, P. (1972). — Ore deposition in karst formations with examples from sardinia. In: AMSTUTZ, G.C. & BERNAT, A. J. (ed.), «Ores in Sediments». IUGS serie A, n.º 3, 209-220.
- PUCHELT (1972) en Wedepohl, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*. T. II-4, Cap. 56-K. Springer-Verlag. Berlin.
- ROBERT, J. F. (1980). — Etude géologique et métallogénique du Vall de Ribas sur le versant espagnol des Pyrénées Catalanes. Thèse. Faculté des Sciences et des Techniques de l'Université de Franche-Comté, France. Inèdit. 295.
- SAMAMA, J. C. (1980). — Les paléosurfaces et leur métallogenèse. *Mém. B.R.G.M.* n.º 104, 414 p.
- SANTANACH, P. (1974). — Estudi tectònic del Paleozoic inferior del Pirineu entre la Cerdanya i el riu Ter. Publicacions Fundació Salvador Vives Casajuana, 131 pp. Barcelona.
- SOLER, A. (1983). — Estudi metallogenètic del sector de Rocabrúna - La Menera (Pirineu oriental). Tesi de Llicenciatura, Dpt. de Cristallografia i Mineralogia. Universitat de Barcelona. Inèdit. 118 p.
- TAKEUCHI, U. (1970). — On the crystal chemistry of sulfides and sulphosalts. In: TATSUMI, T. (ed.): «Volcanism and ore genesis». University of Tokyo Press, Tokyo. Japan, 395-420.
- TOMAS, LL. (1919/20). — Els minerals de Catalunya. Treballs de l'Institut Català d'Historia Natural, 129-357. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona.
- WEDEPOHL, K.H. (1972). — Zinc. Abundances in Common Sediments and Sedimentary rocks. In Wedepohl K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*. Berlin. Springer-Verlag. T. II-3, 30, K, 13 pp.
- WEDEPOHL, K. H. (1974 a). — Lead. Abundance in Common Sediments and Sedimentary rocks. In Wedepohl, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*. Berlin. Springer-Verlag. T. II-5, 82, K, 9 pp.
- WEDEPOHL, K. H. (1974 b). — Copper. Abundance in Common Sediments and Sedimentary rocks. In Wedepohl, K. H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry*. Berlin. Springer-Verlag. T. II-3, 29, K, 10 pp.

Rebut, setembre 1985.