

## Prospección geoquímica de fluor en las aguas superficiales del macizo del Montseny - Guillerics (Barcelona y Girona)

X. FONT y M. VILADEVALL

Dept. de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona. Zona Universitària de Predalbes. 08028 Barcelona.

### RESUMEN

En el Macizo Montseny-Guillerics se conocen antiguas explotaciones de fluorita y fluorita-baritina (Osor, Tagamanent, Espinelves, Sant Marçal, etc). Es por ello que se ha utilizado el método de prospección geoquímica de flúor en aguas superficiales para detectar posibles zonas de interés hasta ahora desconocidas.

Del resultado de esta prospección se deduce que el método es aplicable con un elevado porcentaje de garantía en zonas que reúnan condiciones similares a las del Montseny-Guillerics, ya que han quedado reflejadas la mayoría de mineralizaciones conocidas, permitiendo además detectar diversas anomalías hasta ahora desconocidas, así como agrupaciones de valores anómalos formando bandas de orientación ESE-WNW.

*Palabras Clave:* Prospección. Flúor. Anomalías. Hidrogeoquímica.

### ABSTRACT

In the Montseny-Guillerics Area (NE of Barcelona, Spain) there are some ancient mines of fluorite and fluorite-barite (the most important of which are Osor, Tagamanent, Espinelves and St. Marçal). Analysis of fluorine in surface waters was used for detecting unknown interesting zones with anomalous fluorine content.

After the exploration results it can be deduced that the method has a high guarantee level of succes in areas with conditions like Montseny-Guillerics Mountains. Most of the known mineralisations were detected with it, owing also to find new unknown anomalies, and high fluorine values groups delineating ESE-WNW trending bands.

*Key words:* Exploration. Fluorine. Anomalies. Hidrogeochemical.

### INTRODUCCIÓN

La técnica de utilización y determinación del flúor en aguas se utiliza en prospección hidrogeoquímica,

tanto por su valor intrínseco de indicador de mineralizaciones de fluorita, como de indicador de mineralizaciones de otros elementos a los que el flúor va asociado: Ba, Pb, Zn, Cu, en las de Sn, Mo y W, así como indicador de posibles déficits en extensas áreas de un elemento tan necesario para la salud humana, o sea, en sanidad ambiental.

En el Montseny-Guillerics se ha utilizado básicamente para prospección de mineralizaciones de fluorita y baritina-fluorita. De éstas, existen algunas antiguas explotaciones tales como: Osor, Tagamanent, Espinelves y Sant Marçal (actualmente en explotación); además de multitud de indicios ya conocidos o descubiertos durante la etapa de reconocimiento y cartografía. También se conoce la existencia de fluorita en los eskarnoides y niveles calcosilicatados del Cambro-Ordovicio de Sant Martí Sacalm, Gualba, Breda, etc.

Este conocimiento previo de las mineralizaciones del área permitía suponer, aparte de las condiciones idóneas para la aplicación del método, la existencia de ciertas zonas susceptibles de dar anomalías significativas, es decir, aplicar el método de retrospección. Posteriormente ha permitido la localización de anomalías en sectores en los que previamente no se conocía la existencia de mineralizaciones de esta tipología.

### ENCUADRE GEOLÓGICO Y METALOGÉNÉTICO

El macizo del Montseny-Guillerics, con una extensión de unos 1.144 Km<sup>2</sup>, se localiza a unos 70 km al NEE de la ciudad de Barcelona. Las características geológicas, fisiográficas y demográficas de este macizo son muy favorables para una prospección de este tipo: 1.



*FE DE ERRATAS*

págs. 62, 66 y 67



Figura 1.- Esquema geológico del Montseny-Guilleries (Font, 1983). Leyenda: 1. Basaltos; 2. Terciario-Cuaternario; 3. Triásico; 4. Carbonífero; 5. Silúrico-Devónico; 6. Cambro-Ordovícico (Serie superior); 7. Cambro-Ordovícico (serie inferior); 8. Gneises; 9. Pórfidos; 10. Dioritas; 11. Granodioritas; 12. Leucogranitos.

Figure 1.- Geological sketch of Montseny-Guilleries (Font, 1983). Legend: 1. Basalts; 2. Tertiary-Quaternary; 3. Triassic; 4. Carboniferous; 5. Silurian-Devonian; 6. Upper Cambro-ordovician materials; 7. Lower Cambro-ordovician materials; 8. Gneisses; 9. Porphyritic dikes; 10. Diorites; 11. Granodiorites; 12. Leucogranites.

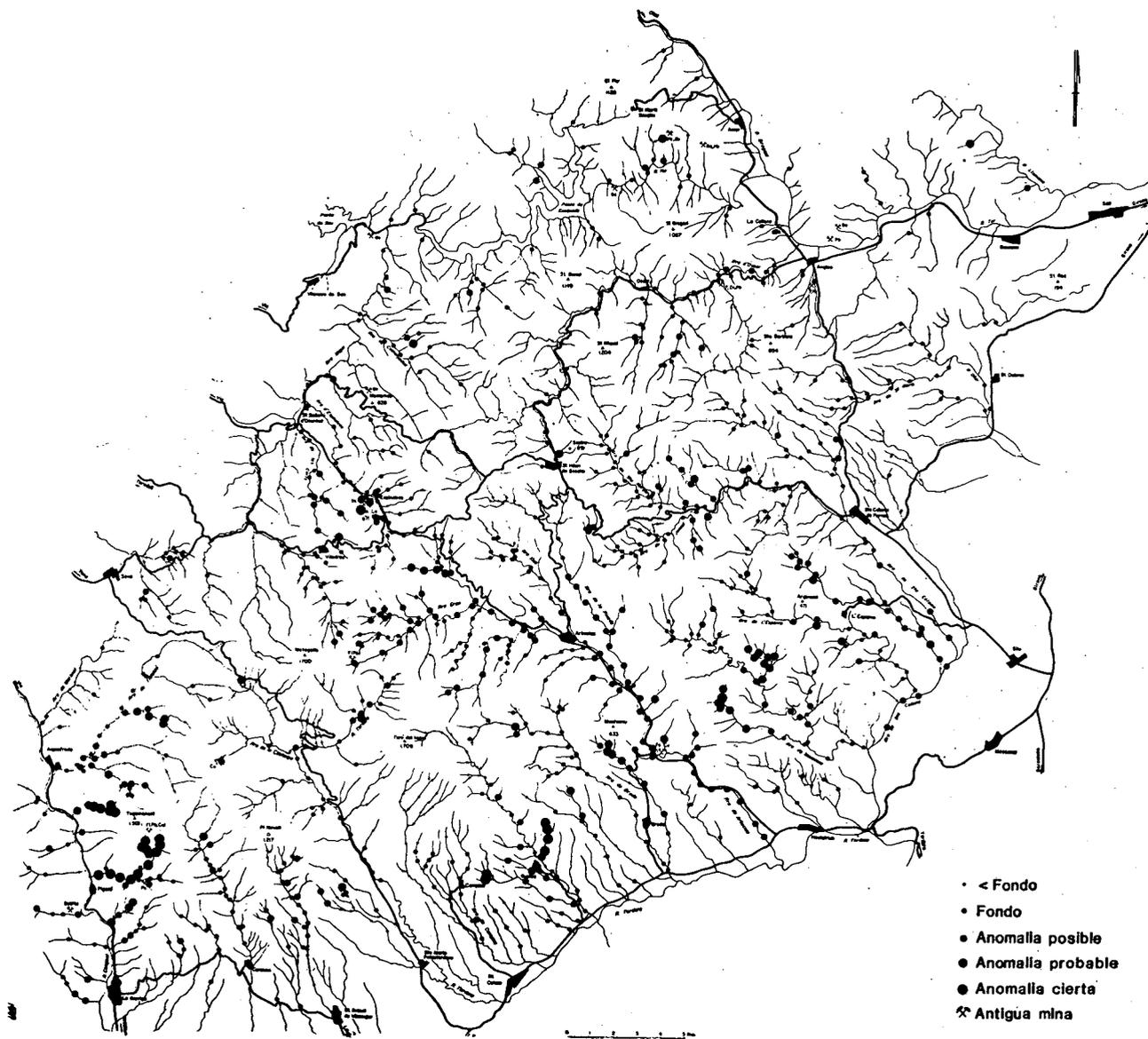


Figura 4.- Mapa de las anomalías de F en las aguas superficiales del Macizo Montseny-Guilleries.

Figure 4.- Fluoride content in stream waters of the Montseny-Guilleries area. Increasing radius of dots represent: 1) samples with values lower than background (b); 2) samples among b and b + s (s = standard deviation); 3) samples among b + s and b + 2s; 4) samples among b + 2s and b + 3s; 5) samples with values above b + 3s.

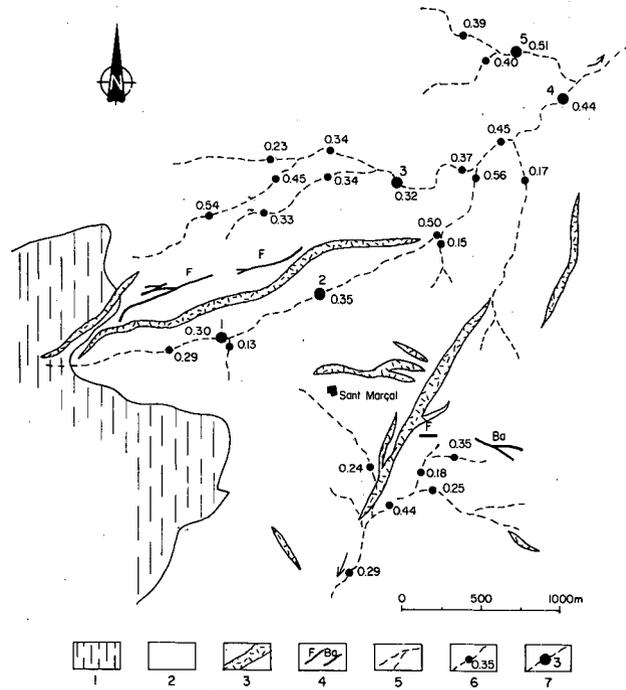


Figura 5.- Esquema geológico y contenido en F en las aguas de la zona de Sant Marçal-Matagalls. Leyenda: 1. Corneanas. 2. Granodioritas. 3. Diques porfídicos. 4. Filones de fluorita y baritina. 5. Cursos fluviales. 6. Punto de muestreo de aguas y contenido en flúor (ppm). 7. Punto de muestreo de bateas y número de la muestra.

Figure 5.- Geological sketch and F content of surficial waters of St. Marçal-Matagalls area. 1. Hornfels. 2. Granodiorites. 3. Porphyritic dikes. 4. Fluorite and barite lodes. 5. Streams. 6. Water sampling site and fluoride content in ppm. 7. Panning site and sample number.



Se han analizado los elementos mayores y menores de estas muestras, además de flúor, utilizando el procedimiento tradicional para análisis de aguas. A partir de los resultados obtenidos y mediante el tratamiento convencional (diagramas de Piper, Stiff, evolución de aniones y cationes, etc.), se han puesto de manifiesto los siguientes extremos: a) se trata de aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas; b) existe una evidente relación entre la mineralogía de las aguas y la litología atravesada (aumento de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+}$  y  $\text{CHO}_3^-$  en terrenos calcáreos, aporte de  $\text{Ca}^{+}$ ,  $\text{Xl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{CHO}_3^-$  por los terrenos triásicos, etc.).

Para estudiar las posibles relaciones que existen entre elementos mayores, menores y flúor se ha realizado un tratamiento estadístico multivariable de los resultados geoquímicos encontrados. Puede apreciarse en la figura 3 las saturaciones para cada una de las variables en los dos componentes. Aparte de la componente 1 que corresponde a un claro factor de mineralización, en la componente 2 se observa una correlación alta de flúor con el sodio y algo más baja con la temperatura el potasio y el calcio, lo cual podría explicarse por la afinidad del flúor a formar un ion complejo

con el sodio. A partir de la figura 2 en la que puede observarse la distribución de los contenidos de flúor a lo largo de toda la riera de Vallcàrquera, se deduce: 1) que la dispersión lineal del flúor es unos 3 km para cursos fluviales de orden 3 (según clasificación de Strahler), teniendo en cuenta que la mineralización del Tagamanent tiene las condiciones de afloramiento óptimas para dar una fuerte anomalía (filones de fluorita que cortan perpendicularmente el curso de Afrau d'en Coll). 2) que la dilución total de la concentración de flúor en esta riera representa un 48%. El efecto de dilución producido por el Sot del Socau (con un caudal semejante al del curso principal) se acerca en valores absolutos al 30%. 3) no parecen existir relaciones de dependencia entre elementos mayores y menores y el contenido en flúor, estimándose innecesario el realizar otras determinaciones analíticas, aparte del flúor. 4) que teniendo en cuenta todos estos factores y de acuerdo con la red de drenaje, se considera como óptima para la prospección hidrogeoquímica de flúor en el macizo, el realizarlo de forma dicotómica (con mayor énfasis en los cursos de orden 1 y 2) y tomar una muestra cada 600-700 m en los tramos sin tributarios.

## MUESTREO Y MÉTODOS ANALÍTICOS

La toma de muestras se realizó teniendo en cuenta las conclusiones deducidas de la exploración orientativa: muestreo dicotómico y en los tramos sin tributarios una muestra cada 600-700 m. Las aguas se han recogido en frascos de polietileno blando de 250 cm<sup>3</sup>, procurando tomarlas en las zonas del cauce en que la velocidad de la corriente era media, evitando las zonas de rápidos y de estagnación. El total de muestras recogidas ha sido de 1.521, con una densidad media de 1,3 muestra /km<sup>2</sup>.

Para el análisis se ha utilizado el método de electrodos específicos, que es el método más estandarizado para este tipo de prospecciones ya que presenta gran facilidad de operación, alta sensibilidad (50 ppb en medidas de rutina) y precisión (más del 5% relativo). Tanto las muestras como los patrones se mezclaron en la proporción 1:1 con TISAB y las medidas se realizaron en condiciones estándar, previa calibración de patrones de 0,1 1 10 ppm.

## TRATAMIENTO ESTADÍSTICO Y RESULTADOS OBTENIDOS

El contenido en  $\text{F}^-$  en las aguas superficiales del Montseny-Guilleries varía entre 0,05 y 5,5 ppm, a pe-

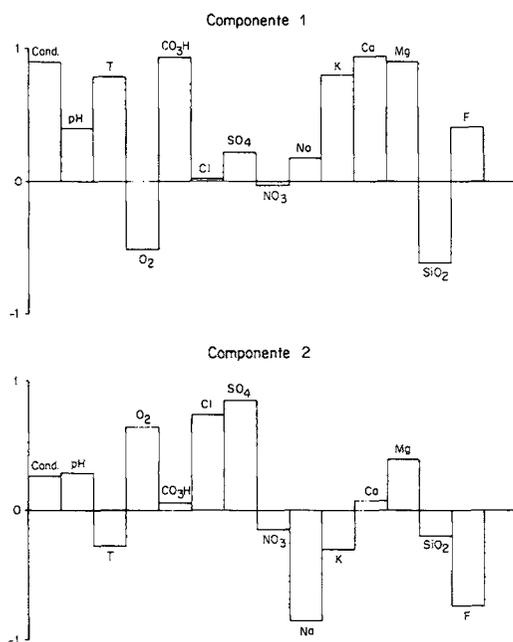


Figura 3.- Diagrama de barras correspondiente a las cargas componentes 1 y 2 del A.C.P. de las aguas de la Riera de Vallcàrquera.

Figure 3.- Histogram of the componential loading 1 and 2 for P.C.A. of the Riera de Vallcàrquera waters.

TABLA I.- Principales parámetros estadísticos del contenido en flúor de las aguas superficiales del Montseny-Guilleries.

TABLE I.- Main statistical parameters of fluoride content in stream waters of Montseny-Guilleries (in ppm).

	Granitoides	Pizarras	Terciario detrítico	Esquistos	Triásico (Buntsandstein)
Nº de muestras	865	289	182	128	48
rango	0.08 - 2.06	0.05 - 2.5	0.1 - 1.4	0.08 - 5.05	0.11 - 5.6
media ( $\bar{X}$ )	0.32	0.24	0.28	0.35	0.56
media geométrica ( $\bar{X}_g$ )	0.27	0.18	0.23	0.25	0.34
Fondo (diagrama Frec. acumulada)	0.24	0.15	0.23	0.20	0.24
Desviación estándar	0.24	0.30	0.18	0.51	0.89
Desviación geométrica	1.78	1.91	1.57	2.03	2.3
Coefficiente de desviación (diagrama frec. acum.)	1.62	1.73	1.6	2.15	1.7

sar de esta gran dispersión, los valores medios se sitúan en el intervalo comprendido entre 0,2 y 0,35 ppm (valores normales para las aguas de los ríos).

Para el tratamiento estadístico, así como la representación cartográfica, estos resultados se han agrupado según unidades litológicas: a) granitos s.l.; 2) pizarras (materiales de bajo grado metamórfico, incluyendo niveles calcáreos); 3) esquistos (materiales de grado metamórfico medio-alto); 4) Terciario detrítico; 5) Triásico indiferenciado, principalmente la facies Buntsandstein.

Los principales parámetros estadísticos para las distintas unidades litológicas consideradas se han calculado, tanto numérica como gráficamente, a partir del diagrama de frecuencias acumuladas (Lepeltier, 1969). En la Tabla 1, se presentan estos parámetros, tanto los que caracterizan la tendencia central: media aritmética, geométrica y fondo; como los valores que miden la dispersión de estos resultados: desviación estándar; valores que caracterizan las distribuciones normales.

## DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La aplicación del método ha dado como resultado un gran número de anomalías puntuales y agrupadas (Fig. 4). Destacan las áreas anómalas localizadas en los materiales graníticos, triásicos y en las pizarras; unidades litológicas que, por otra parte, contienen las principales mineralizaciones filonianas de F-Ba del sector.

Estas anomalías están, la mayoría de las veces, directamente relacionadas con áreas en donde se han rea-

lizado labores mineras con extracción de fluorita o donde, como consecuencia de la prospección sobre el terreno, se han localizado indicios filonianos: cuenca de la riera de Arbucies; área del Tagamanent-Figaró; área de Espinelves-Viladrau; sector de la Riera de Joanent, etc. No obstante, no siempre estas anomalías se corresponden a mineralizaciones conocidas, aunque teniendo en cuenta el contexto regional en que se encuentran, podría relacionarse con mineralizaciones filonianas similares a las descritas: el área de la Rra. de Massana-Rra. de la Esparra, área de la Rra. del Avencó, etc.

También son importantes las áreas anómalas que aparecen en la unidad litológica «esquistos». En ésta, además de algunas mineralizaciones filonianas de F-Ba, tienen especial significación los skarns y skarnoides de pirrotina-magnetita-sulfuros de metales base fluorita-scheelita, que llegan a constituir afloramientos de gran extensión espacial. Este último tipo de mineralización también se presenta en las «pizarras» pero sin fluorita.

En el mapa de la figura 4 pueden observarse las siguientes anomalías: sector Gualba-Breda; sector de Rra. de Osor; sector de St. Martí Sacalm-Ter, etc.

Aunque la mayoría de anomalías de flúor en aguas que aparecen tienen un carácter puntual o localmente restringido, en el mapa de la figura 4, puede apreciarse algunos rasgos o tendencias en la distribución de las muestras anómalas a pequeña escala.

Dejando aparte las anomalías asociadas con las mineralizaciones tipo skarn y karnoides, y considerando sólo la distribución de las anomalías de flúor en agua que por el contexto geológico están o podrían es-

tar relacionadas con mineralizaciones filonianas; se dibujan agrupaciones de valores elevados de flúor formando bandas orientadas ESE-WNW (prácticamente N110°E). Una de éstas iría desde Viladrau hasta La Esparra (Fig. 4), otra paralela a la anterior desde Espinelves hasta el Norte de Argimont, y aún otra en St. Hilari Sacalm.

Dentro de estas agrupaciones de anomalías formando bandas más o menos definidas, destacan unas acumulaciones de valores altos y anomalías que coinciden con la intersección de esta dirección de las bandas con una dirección prácticamente NE-SW. Esta última dirección coincide con la hipotética lineación que uniría 3 de los más importantes yacimientos de fluorita de la región: Tagamanent-St. Marçal-Osor (Fig. 4).

Según Routhier (1980) en las mineralizaciones de fluorita del SE de Europa, además de un control es-

tructural principal de dirección submeridiana ligado a la distensión tardi-hercínica, existen controles estructurales de segundo orden de direcciones ortogonales ESE-WNW. La dirección NE-SW podría tratarse de una orientación característica de los Catalánides, que incluso podría haber jugado un papel predominante en la sedimentación triásica (Marzo, comunicación oral).

#### ANOMALÍAS OCULTAS O NO MANIFESTADAS

Se consideran como tales los sectores con yacimientos o mineralizaciones conocidas de fluorita, que «a priori» deberían dar anomalías de flúor en agua y que en la campaña de prospección hidrogeoquímica subsiguiente, no han dado respuesta positiva o todo lo positiva que era de esperar. Las interpretaciones más usuales en la literatura geoquímica a este fenómeno apun-

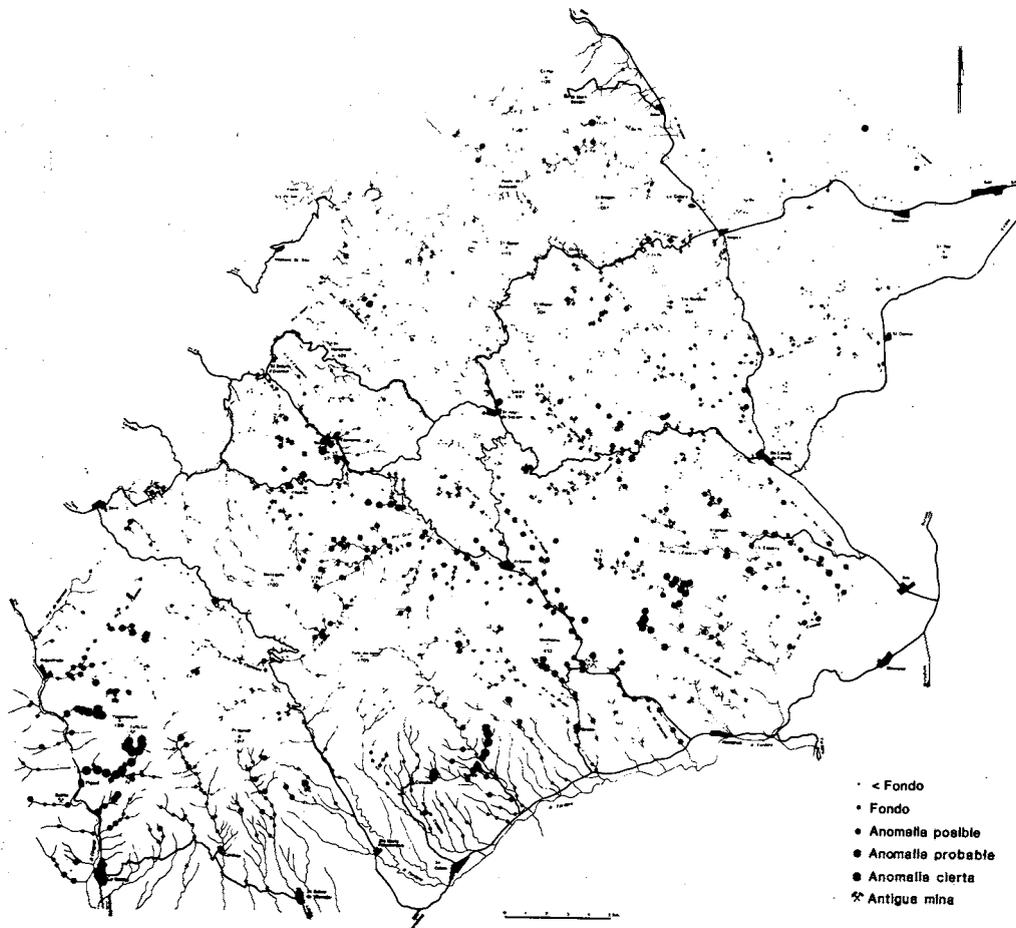


Figura 4.- Mapa de las anomalías de F en las aguas superficiales del Macizo Montseny-Guilleries.

Figure 4.- Fluoride content in stream waters of the Montseny-Guilleries area. Increasing radius of dots reflect: 1) samples with values lower than background (b); 2) samples among b and b + s (s = standard deviation); (3) samples among b + s and b + 2s; 4) samples among b + 2s and b + 3s; 5) samples with values above b + 3s.

tan al hecho de que la mineralización está cubierta por depósitos aluvionares, o bien a la existencia de niveles impermeables (arcillas, caliches, etc.) que impiden las dispersiones secundarias.

En el macizo del Montseny-Guilleries la prospección hidrogeoquímica de flúor ha confirmado en líneas generales su capacidad de revelar la existencia de anomalías en los sectores previstos, excepto en dos casos: la mineralización de Sant Marçal y la de Osor, ambas muy importantes en el contexto regional de la zona (Fig. 4).

A) En Sant Marçal (Fig. 5), las labores mineras están centradas en un filón de fluorita de dirección más o menos paralela al torrente de Rigrós, aflorando en su vertiente Norte y algunas decenas de metros por encima del nivel del torrente.

La muestra recogida debajo de la mina da un contenido de 0,30 ppm, valor que sólo correspondería a una anomalía posible. En el mismo curso, pero unos 1.500 m más abajo, este contenido es algo mayor y sólo en la parte baja del torrente los contenidos en flúor aumentan hasta valores claramente anómalos. En cambio, los resultados de la prospección aluvionar a la batea, realizados en esta zona (Llobet, trabajos en curso), muestra un comportamiento totalmente distinto: la muestra 1 (Fig. 5) presenta un alto contenido en granos de fluorita (40%), mientras en la muestra 2, este contenido desciende radicalmente a un 10%.

La interpretación de este fenómeno, estaría en el propio mecanismo de dispersión secundaria de las mineralizaciones de fluorita:

- 1) La dispersión química (las aguas freáticas que van lixiviando los filones de fluorita y se cargan de flúor), estaría limitada debido al efecto de pantalla producido por el dique de pórfido paralelo a la mineralización y que se encuentra entre ésta y el curso del torrente (Fig. 5). El aumento de contenido en flúor sólo se aprecia a partir de la terminación oriental del pórfido que coincidiría con el punto de desagüe de las aguas freáticas.
- 2) En cambio, la dispersión mecánica seguiría otras pautas distintas: elevado contenido en granos de fluorita en las muestras más cercanas al área fuente (escombreras de la mina) y rápido decrecimiento aguas abajo.

B) En Osor, el contexto geológico es distinto, pero la interpretación es idéntica: se trata también de un problema de tiempo de residencia. El filón de fluorita que aflora en superficie (Fig. 6), es cortado transversalmente por el torrente de la Grevolosa, no existe, además, ningún tipo de recubrimiento que enmascare el filón,

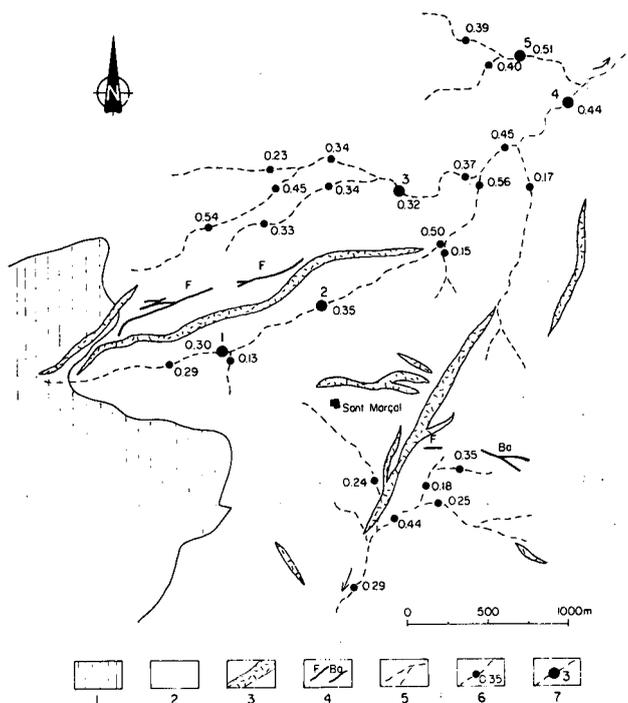


Figure 5.- Esquema geológico y contenido en F en las aguas de la zona de Sant Marçal-Matagalls. Leyenda: 1. Corneanas. 2. Granodioritas. 3. Diques porfídicos. 4. Filones de fluorita y baritina. 5. Cursos fluviales. 6. Punto de muestreo de aguas y contenido en flúor (ppm). 7. Punto de muestreo de bateas y número de la muestra.

Figures 5.- Geological sketch and F content of surficial waters of St. Marçal-Matagalls area. 1. Hornfels. 2. Granodiorites. 3. Porphyritic dikes. 4. Fluorite and barite lodes. 5. Streams. 6. Water sampling site and fluoride content in ppm. 7. Panning site and sample number.

éste puede observarse en el mismo lecho del torrente. La muestra recogida unos 100 m aguas abajo del afloramiento del filón da un valor de 0,15 ppm de flúor en aguas. En cambio la batea recogida en la riera de Osor, aguas abajo de la confluencia con el torrente de la Grevolosa (nº 4), presenta un aumento espectacular con respecto a la muestra 7 (Fig. 6).

La interpretación de este caso es análoga a la anterior, al estar el afloramiento del filón al mismo nivel del torrente, las aguas sólo están en contacto con la fluorita (componente mayoritario de la mineralización) el tiempo que tardan en cruzar el filón, y por tanto, no pueden enriquecerse en flúor, como sí ocurre con las aguas que circulan por las galerías del yacimiento y salen, aguas abajo de la mina, por la denominada



## CONCLUSIONES

La prospección hidrogeoquímica de flúor en las aguas superficiales ha tenido una buena respuesta en el macizo del Montseny-Guilleries, salvo en los dos casos anteriormente mencionados. Sin embargo, la validez global del método no queda disminuída. El método se puede aplicar con un elevado porcentaje de garantía en zonas que reúnan condiciones similares a las del Montseny-Guilleries, ya que han quedado reflejadas la mayoría de las mineralizaciones ya conocidas y han permitido detectar diversas anomalías hasta el momento desconocidas y que seguramente corresponden, o bien a mineralizaciones filonianas de F-Ba, o bien a skarns/skarnoides que contengan fluorita.

Como resultado del presente estudio y, teniendo en cuenta la finalidad de toda prospección geoquímica, se propone como época más favorable para el muestreo, las estaciones húmedas ya que permiten detectar las anomalías con idéntica fiabilidad y, además, es posible cubrir mayor extensión de territorio.

Para una mayor garantía en la aplicación del método y para evitar casos de anomalías ocultas o no manifestadas, éste debería complementarse con:

- 1) Determinación del flúor en sedimentos, aunque no se ha podido realizar el presente estudio es lógico esperar una buena correlación entre ambos métodos. En el peor de los casos posibilitaría el detectar las anomalías en zonas donde domine la dispersión mecánica sobre la química.
- 2) Prospección aluvionar a la batea. Este método ha permitido detectar anomalías que hubieran pasado desapercibidas con la prospección de flúor en aguas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha beneficiado, en parte, del Convenio Servei Geològic de la Generalitat - Universidad de Barcelona.

Los autores agradecen a Angel Llobet los datos suministrados sobre los contenidos mineralógicos de las bateas.

También agradecen la colaboración del personal de la Facultad de Geología, en especial a Julia Abad por el mecanografiado del original y a Joan Ros y a Berta Andrés, por las figuras.

## BIBLIOGRAFIA

- FERRER, A.; FONT, X. y VILADEVALL, M., 1985: «Tipología de las mineralizaciones de baritina de las Cadenas Costeras Catalanas (El ejemplo del sector del Congost, Barcelona)». *Rev. Inst. Geol. Diput. de Barcelona*. Universidad de Barcelona, 40: 103-113.
- FONT, X., 1983: «Estudio de las mineralizaciones del Macizo Montseny-Guilleries (Barcelona y Girona) y su aplicación en la prospección geoquímica de redes de drenaje». *Tesis Doctoral*. Edit. Dpto. de Prospección Geológica y Geofísica (Univ. de Barcelona), 2 vol, 534 pp, 14 mapas 1:50.000.
- FONT, X. y VILADEVALL, M., 1980: «Nota sobre las mineralizaciones de fluorita del Tagamanent (Barcelona)». *Acta Geol. Hispànica 15 (5)*: 135-136 pp.
- GIMENO, D. y VILADEVALL, M., 1983: «Las mineralizaciones estratiformes en Fe-Zn-Pb-F-Cu (W) y en Pb del Cambro-Ordovícico del macizo de Les Guilleries (Girona)». *Rev. Inv. Geol. Dip. de Barcelona*, Universidad de Barcelona, 36: 121-133.
- LEPELTIER, C., 1969A: «A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation». *Econ. Geol.*, v. 64, 538-550 pp.
- PIRISI, F. y VALERA, R., 1974: «La prospezione idrogeochimica per fluoro applicata in un contesto geomorfologico e climatico mediterraneo (Sulcis, Sardegna Sud-Occidentale)». *Atti Della Fac. di Ingegneria*, año 2, nº 1. Univ. Cagliari.
- ROUTHIER, P., 1980: *Où sont les métaux pour l'avenir*. Memoire du BRGM, nº 105. Orleans.
- SCHWARTZ, M.O. and FRIEDRICH, G.H., 1973: «Secondary dispersion patterns of fluoride in the Ossor area, province of Gerona, Spain. *Journal Geochem. Explor.*, 2: 103-114 pp.

Recibido, junio 1986