

# Las mineralizaciones filonianas de F-Zn-Pb de Las Marmoleras (Pirineo occidental, prov. Huesca): caracterización geológica, mineralógica y geoquímica.

I. Subías; I. Fanlo; C. Fernández-Nieto

Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza. Pl. San Francisco s/n. Zaragoza 50009.

## RESUMEN:

Las mineralizaciones filonianas de F-Zn-Pb de Las Marmoleras, situadas en el Alto Aragón Occidental (Valle de Tena) a unos 200 Km al norte de Zaragoza, encajan en las calizas de las facies Larrue o bien en el contacto entre éstas y los materiales detríticos de las facies Sia; ambas facies, pertenecientes al Devónico superior, están afectadas por metamorfismo de contacto. Algunos de estos filones cortan a diques diabásicos postpérmicos. Se han identificado dos fases paragenéticas en la mineralización, la primera de tipo BPG, y la segunda de tipo BGF. La formación de estos depósitos dio lugar a sericita y cloritas en los diques diabásicos, como productos de alteración hidrotermal.

Los estudios microtermométricos señalan la existencia de un descenso en las temperaturas de homogeneización acompañado de un aumento de la salinidad entre la esfalerita II y la fluorita. Los valores de  $fS_2$  y  $fO_2$  disminuyen de la primera a la segunda fase paragenética. En estas condiciones, y tomando en consideración los datos experimentales disponibles, se puede afirmar que los metales se transportaron en forma de complejos clorurados, mientras que el flúor lo hizo, principalmente, en forma de  $NaF^0$  o  $CaF^+$ .

La composición isotópica de las piritas diseminadas en la serie del Devónico superior es aproximadamente de +12 por mil, valor similar al encontrado en la columna paleozoica del Pirineo oriental. Los valores de  $\delta^{34}S_{CDT}$  de los sulfuros de los filones oscilan entre +1.0 y +8.8 %, mientras que los valores de  $\delta^{34}S_{H_2S}$  del fluido lo hacen entre +1.1 y +11.1 %, lo que indica un proceso de mezcla entre azufres de dos orígenes: magmático y sedimentario.

La geoquímica de REE permite diferenciar dos tipos de fluoritas: uno rico en LREE y otro en HREE, pudiéndose afirmar, además, que el segundo tipo se formó por removilización del primero.

**Palabras clave:** filones F-Zn-Pb, paragénesis, elementos traza, inclusiones fluidas, estabilidad mineral, REE, isótopos de azufre

## ABSTRACT:

The Marmoleras F-Zn-Pb mineralizations occur as vein developed in the facies Larrue limestones or in the contact between the former and the Sia facies; the quoted facies, Upper Devonian in age, suffered contact metamorphism. These veins are located in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees). Some of the veins crosscut diabasic dykes of permian age. Two different phases of ore deposition have been distinguished: phase I, definite sulphide assemblage, sphalerite + galena + pyrite + chalcopyrite; phase II, sphalerite + galena + tetrahedrite + green fluorite + white fluorite. Sericite and chlorite were formed as hydrothermal alteration in the diabasic dykes.

Fluid inclusions in sphalerite II homogenize at 272.2°C and have salinities of 9.2 wt %eq NaCl. Inclusions in fluorite homogenize at 167.3°C and have salinities of 14.9 wt %eq NaCl. Eutectic temperatures in both minerals are lower than -21.1°C, indicating that the trapped fluids are polysaline. There is a decrease in homogenization temperatures with increasing salinity from sphalerite II to fluorite. Moreover, salinity decrease from green fluorite to white one.

Mineral assemblages combined with fluid inclusion and geochemical data indicate that sulphur and oxygen fugacities decrease with increasing paragenetic time. Under these conditions, and as suggested by available experimental data, metals were most likely transported as chloride complexes while F did as  $NaF^0$  o  $CaF^+$ .

The sulphur isotopic compositions of disseminated pyrite in the upper Devonian metasediments is ca +12 per mil. These values are si-

milar to those from palaeozoic metasediments of the eastern Pyrenees. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of ore sulphides have a wide range between -1.0 and +8.8 per mil. The calculated  $\delta^{34}\text{S}$  values of ore fluid vary from +1.1 to +11.1 per mil, suggesting a mixing process which involves sulphur from the palaeozoic sedimentary rocks and sulphur from an igneous source.

Rare earth distribution studies allow us to define two different types of fluorite on the basis of their total REE content. The REE content of the first type is ca 100 ppm and its chondrite normalized curves illustrate strong LREE enrichment, suggesting an early crystallization. Type 2 fluorites display ligand rich REE normalized curves produced by an enrichment in HREE. The Tb/Ca and Tb/La ratios display an horizontal trend what it can be interpreted as a remobilization trend. In short, geochemical investigations on the fluorites from Las Marmoleiras allow us to deduce that type 1 fluorites can be considered as a precursor for the type 2 ones.

**Key words:** F-Zn-Pb veins, paragenesis, trace elements, fluid inclusions, mineral stability, REE, sulphur isotope.

## INTRODUCCIÓN

En la cabecera del Valle de Tena (Sallent de Gállego, Pirineo oscense) existen abundantes yacimientos de metales de base y flúor, situados en el entorno del macizo granítico de Panticosa y encajados en materiales margosos y carbonatados del Devónico o del Carbonífero inferior. El objeto del presente trabajo es la caracterización geológica, mineralógica y geoquímica de las mineralizaciones de F-Zn-Pb que afloran en las proximidades de las Marmoleiras y de los picos del Infierno (Fig. 1). Aunque se conoce la existencia de "vetillas de galena argentífera" (Mallada, 1898 y Dalloni, 1910) en esta zona desde principios de siglo, y que han sido objeto de algunas labores de reconocimiento minero, no existen en la bibliografía trabajos posteriores.

## MARCO GEOLÓGICO

El valle de Tena, lugar donde se localizan los filones objeto de estudio, pertenece a la Zona Axial Pirenaica; en concreto, se sitúa en el extremo suroccidental del Manto de Gavarnie, caracterizado desde un punto de vista litológico por la presencia de materiales marinos de edades comprendidas entre el Devónico y el Carbonífero inferior y rocas detríticas sinorogénicas (facies Culm del Carbonífero superior). Este conjunto litológico se vio afectado por la intrusión del batolito granítico de Panticosa. Posteriormente, y relacionados con el fenómeno de apertura de las cuencas molásicas permo-

triásicas, se desarrollaron una sedimentación fluvial de tipo "red bed" y un volcanismo bimodal (Bixel, 1984).

En el área de estudio se pueden distinguir dos formaciones pertenecientes al Devónico superior: las calizas de Larrue y la serie detrítica denominada facies Sia. Las primeras constan en su base de potentes bancos de calizas con alguna intercalación detrítica, mientras que la parte superior de las calizas de Larrue está constituida por una alternancia de calizas y niveles silíceos, dispuestos según ritmos milimétricos, que algunos autores citan como "calcaires rubannés" (Perret, 1976, Bixel et al., 1985). Las facies Sia, situadas por encima de la serie anterior, están constituidas por pizarras negras y areniscas grises con estructuras flaser y laminación cruzada en surco. Todos estos materiales sedimentarios constituyen la aureola de contacto del granito de Panticosa, lo que ha provocado, en algunas zonas, su transformación en mármoles y corneanas, respectivamente.

El conjunto de los materiales citados está intruido por diques diabásicos y en menor medida por lamprófidos que, según Debon (1975), forman parte del cortejo de rocas básicas asociadas al granito. Estas rocas básicas cortan a otras de composición andesítica y edad pérmica (Bixel, 1984) que afloran en el extremo occidental del Valle de Tena. Estas relaciones geométricas permiten deducir que las últimas manifestaciones magmáticas son postpérmicas, hecho que nos permitirá fijar la edad mínima del proceso mineralizador, como se verá más adelante.

Desde el punto de vista estructural, el área de Las Marmoleiras está caracterizada, al igual que el resto del Valle de Tena, por la presencia de pliegues de dirección E-W originados durante la fase hercínica principal, así como por cabalgamientos de dirección pirenaica, cuya adscripción a la Orogenia hercínica y/o a la alpina es problemática; todos ellos afectan a fracturas de dirección N-S. Sin embargo, existen algunas particularidades estructurales del área estudiada que conviene señalar; así, la existencia de pequeñas apófisis graníticas ocupando los núcleos de algunos de los pliegues citados, junto a la observación de "puntos triples" de esquistosidad, sugieren que el granito de Panticosa tiene un carácter sincinemático tardío. Observación que coincide plenamente con las conclusiones que Santana et al. (1992) obtienen del estudio de las estructuras magnéticas del mencionado granito. Por último, y a escala de afloramiento, se han reconocido bandas de cizalla E-W dextrales que podrían responder a los procesos de strike-slip tardihercínicos citados por Muller y Roger (1977).

## MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA DE LAS MINERALIZACIONES

Las mineralizaciones del entorno del Las Marmoleras tienen una morfología filoniana y encajan en las calizas marmorizadas de la serie de Larrue o en el contacto entre éstas y las corneanas de las facies Sia. Se han podido localizar 6 filones cuya dirección varía entre N070°E y N130°E, con una potencia que oscila entre 60 cm y 2 m, mientras que la máxima corrida observada es de unos 20 m (Fig. 2). Dos de estos filones cortan a diques diabásicos de dirección E-W que, como se ha señalado en un epígrafe precedente, son postpérmicos. El emplazamiento de estas mineralizaciones produce una alteración sericitica en los feldespatos potásicos de los diques mencionados, así como la formación de cloritas.

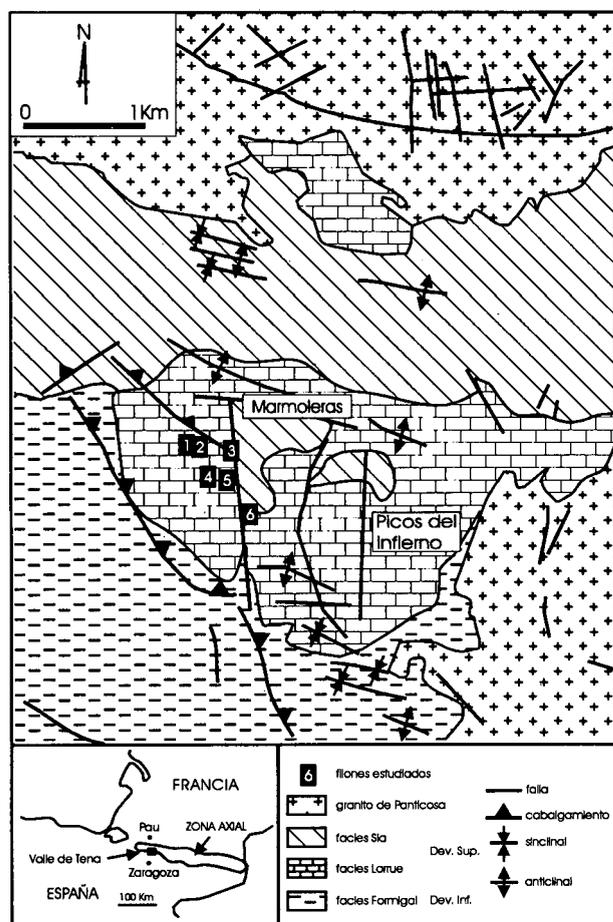


Figura 1. Situación geográfica y Mapa geológico de detalle del entorno de las marmoleras.

Figure 1. Geographical location and detailed Geological map of the Las Marmoleras area, showing the location of the study veins.

La mineralogía de estos filones está constituida por dos tipos de esfalerita, una oscura (esfalerita I) y otra acaramelada (esfalerita II), siendo esta última el sulfuro más abundante. Junto a la esfalerita aparece galena (asociada a cada uno de los tipos descritos de esfalerita) y cantidades minoritarias de pirita. Se observa la presencia de cantidades importantes de fluorita, que, en algunos filones, puede ser mayoritaria.

En general estos filones presentan una estructura común: en las cercanías de los hastiales se sitúa la esfalerita oscura, mientras que la esfalerita acaramelada ocupa, junto a la fluorita, las zonas de núcleo. La pirita está asociada a la esfalerita oscura y se localiza en el borde del filón o bien como diseminaciones en los hastiales. La galena se presenta como relleno de fracturas centimétricas, aunque ocasionalmente puede aparecer como bonanzas de dimensiones reducidas (14 x 8 cm).

La fluorita aparece en 4 de los filones estudiados, en los que se pueden encontrar tres variedades de color: verde, blanco-amarillenta (mayoritarias), y violeta, cuya presencia es ocasional. En algunos puntos la fluorita contiene tal cantidad de impurezas que presenta un aspecto negruzco. Únicamente en el filón n°2 se observa de forma ocasional que la variedad verde de fluorita es anterior a la de color blanco-amarillento.

## ASOCIACIÓN MINERALÓGICA

La variedad mineralógica en lo que se refiere a las menas es muy pequeña: las principales son fluorita y esfalerita y las demás están en cantidades minoritarias (pirita, galena), o como trazas, únicamente detectables al microscopio (calcopirita y tetradrita).

Esfalerita: es el sulfuro más abundante en la zona del Las Marmoleras. Al microscopio se han podido distinguir los dos tipos citados en el apartado anterior:

La esfalerita I, que presenta color oscuro debido a su relativamente alto contenido en Fe, reemplaza a la roca encajante, lo que origina que incluya gran cantidad de ganga, calcita y cuarzo preferentemente. Puede rellenar fracturas junto a pirita y calcopirita. En el interior de este mineral existen inclusiones de pirita y calcopirita y, con menor frecuencia, de galena que está relacionada con la esfalerita por ángulos de 120°, lo que parece indicar que ambos minerales son coetáneos.

La esfalerita II es posterior a la anteriormente descrita.

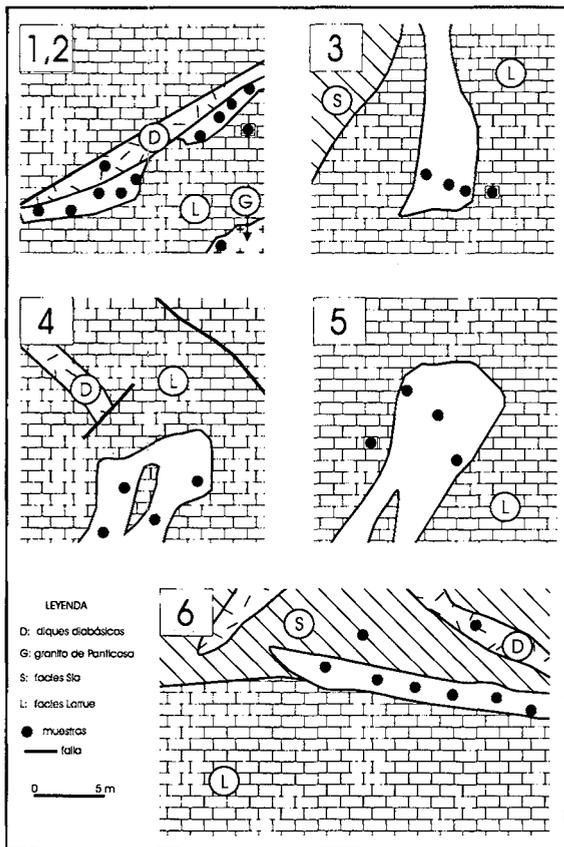


Figura 2. Esquema de los filones de las Marmoleras.

Figure 2. Sketch of the Las marmoleras veins, showing the positions of the studied samples.

Fácilmente identificable por su color claro (menor contenido relativo en Fe que la esfalerita I), es el tipo de esfalerita más abundante y llega incluso a ser la única mena en el filón n°3. Al igual que la esfalerita I reemplaza a la roca de caja, por lo que en su interior se observan numerosas inclusiones de calcita y en menor medida de cuarzo; por otra parte, contiene inclusiones de pirita de morfología irregular.

Galena: se han diferenciado dos tipos de galena, I y II, relacionados respectivamente con la esfalerita I y II. Galena I y esfalerita I son contemporáneas ya que, además de las relaciones angulares apuntadas anteriormente, se reemplazan mutuamente. En uno de los filones estudiados, galena I y pirita están concentradas en una pequeña bonanza; ambos minerales presentan texturas que pone en evidencia que la mineralización se vio afectada por procesos de deformación dúctil (Craig y Vaughan 1981). La galena II rellena fracturas de la esfalerita II o bien se presenta como inclusiones dentro de ésta.

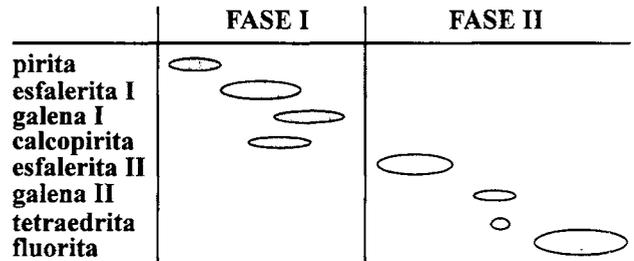


Figura 3. Asociación mineral y sucesión paragenética de los filones de Las Marmoleras.

Figure 3. Mineral assemblages and paragenetic sequence of veins at Las Marmoleras.

Pirita: es un mineral ubícuo, si bien es poco abundante. Se encuentra en forma de cristales cuhédricos de tamaño variable reemplazando al encajante y es reemplazada a su vez por el resto de los sulfuros. Ocasionalmente la pirita forma cristales alotriomorfos que contienen inclusiones de esfalerita cuyas morfologías indican que ésta ha sufrido un reemplazamiento parcial por aquella.

Tetraedrita: esta sulfosal es muy minoritaria y únicamente se puede observar en forma de pequeñas inclusiones redondeadas en el interior de la galena II.

Calcopirita: es muy poco abundante en toda el área estudiada. Forma nubes dispersas tanto en galena I como en esfalerita I, o bien sigue direcciones preferentes en ésta última. Ocasionalmente forma cristales de mayor tamaño junto a pirita y esfalerita.

Fluorita: es, junto con la esfalerita, el mineral más abundante y tiene carácter tardío. Generalmente, rellena fracturas irregulares de los sulfuros y/o ganga o los espacios no ocupados por el resto de los sulfuros. Al igual que éstos reemplaza a la roca encajante, si bien en el filón 2 ocupa el centro del filón, en bandeado simétrico, con los sulfuros junto a las paredes.

Con todos los datos obtenidos de los estudios estructurales y texturales, se propone, para las mineralizaciones de Las Marmoleras, el esquema paragenético recogido en la figura 3. Como se refleja en dicha figura, se han distinguido dos fases de mineralización, la primera constituida únicamente por sulfuros, en la cual la precipitación de los mismos se produce, en general, en condiciones de contemporaneidad, y la segunda, que re-

emplaza parcialmente a la primera, caracterizada por la presencia de fluorita y una sucesión temporal escalonada. El hecho de que, salvo en el filón n°3 (Fig. 1), en todos los filones estudiados se puedan identificar las dos fases descritas, parece indicar que su presencia no está condicionada por la situación espacial ocupada por los filones.

## INCLUSIONES FLUIDAS

El análisis microtermométrico se ha realizado utilizando una platina calentadora-refrigeradora CHAIX-MECA y objetivos de gran distancia focal LEITZ UMK 50x y OLYMPUS ULWD 80x. El calibrado se ha realizado utilizando una inclusión de CO<sub>2</sub> puro y H<sub>2</sub>O en las rutinas de enfriamiento y patrones comerciales de temperatura en los procesos de calentamiento.

Se han seleccionado 15 muestras de fluorita y 14 de esfalerita II procedentes de los distintos filones estudiados. A pesar del número de muestras estudiadas, la población de medidas microtermométricas realizadas no es muy elevada ya que la intensa fracturación a que han estado sometidos ambos minerales provocó que las inclusiones presenten fenómenos de fugas ("leakage"), por lo que el número de inclusiones fluidas susceptible de ser clasificadas como primarias (Roedder, 1984) es muy limitado. Por otra parte, el pequeño tamaño de la mayoría de las inclusiones de la esfalerita II (<5μ) ha sido otro factor condicionante de su estudio. Debido a que la representatividad de los resultados en la esfalerita II es prácticamente nula ya que únicamente se han podido estudiar tres inclusiones fluidas, tanto en los histogramas de frecuencia de las temperaturas de homogeneización (Th) y de fusión de hielo (Tmi), como en el diagrama de variación Th-salinidad, sólo se incluyen los resultados obtenidos para la fluorita.

Todas las inclusiones primarias son bifásicas a temperatura ambiente, con un fase líquida acuosa y una burbuja de gas que no supera el 5% del volumen total. Su tamaño oscila entre 5 y 10μ presentan formas redondeadas y se encuentran aisladas.

En todas las inclusiones estudiadas en la fluorita, la temperatura de inicio de la fusión del hielo (Te) es siempre inferior (-47.5 a -63.6 °C) al punto eutéctico del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O (-21.1°C), lo que indica la presencia de otras sales en disolución además del cloruro sódico. El rango de temperaturas de fusión del hielo (Tmi) oscila entre -9.3 y -12.5 °C, que corresponde, según la ecuación de

Potter y Brown (1977), a salinidades entre 12.8 y 19.2 % eq NaCl (Fig. 4a). Los valores correspondientes a la esfalerita II presentan un valor medio ligeramente inferior (-6.0°C) al obtenido para las inclusiones de fluorita; obviamente, la salinidad será también algo inferior para la esfalerita II.

La homogeneización de las inclusiones fluidas tiene lugar en fase líquida a unas temperaturas que oscilan entre 111 y 208°C para las fluoritas y entre 269.7 y 276.0°C para las esfaleritas II. La distribución de las temperaturas de homogeneización de las fluoritas es normal, con un máximo situado en torno a los 170°C (Fig. 4b).

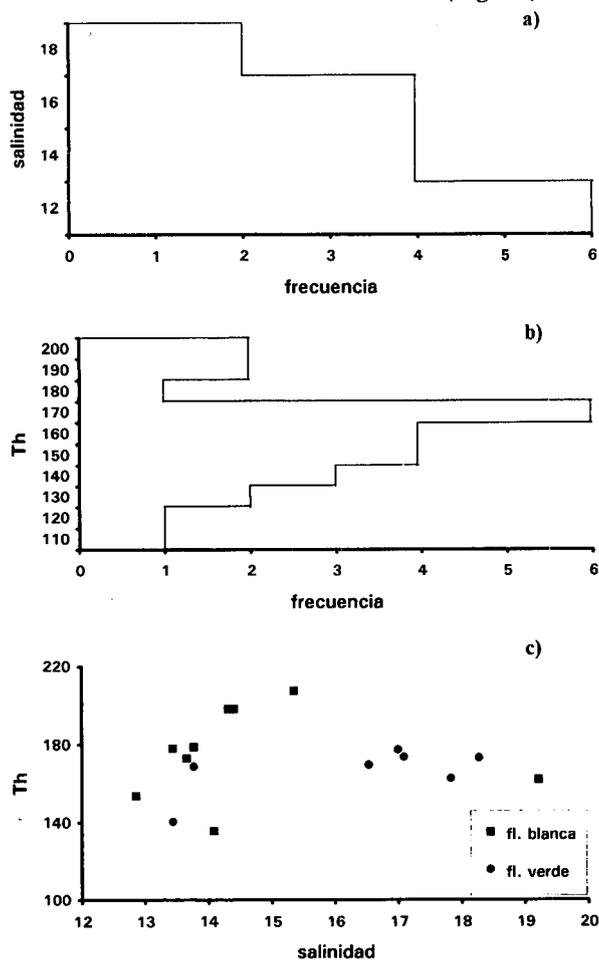


Figura 4. a) Histograma de salinidades de las inclusiones fluidas de las fluoritas de Las Marmoleras; b) histograma de temperaturas de homogeneización (Th) de las inclusiones fluidas de las fluoritas de Las Marmoleras; c) Diagrama temperatura de homogeneización-salinidad de las inclusiones fluidas de las fluoritas de Las Marmoleras.

Figure 4. a) Histogram of salinity for fluid Inclusions in the fluorites from the Infierno; b) Histogram of homogenization temperatures for fluid inclusions in the fluorites from the Infierno; c) Homogenization temperature versus salinity for fluid inclusions in the fluorites from Las Marmoleras

Tabla 1

	<b>esfalerita I</b> <b>(n = 14)</b>	<b>esfalerita II</b> <b>(n = 7)</b>	<b>galena I</b> <b>(n = 5)</b>	<b>galena II</b> <b>(n = 2)</b>	<b>pirita</b> <b>(n = 2)</b>	<b>pirita en facies</b> <b>Sia (n = 2)</b>
<b>S (%)</b>	32.4 ± 0.9	32.7 ± 1.1	13.4 ± 1.5	13.8 ± 0.4	54.1 ± 1.2	
<b>Zn (%)</b>	63.8 ± 1.9	66.3 ± 0.5				
<b>Fe (%)</b>	3.04 ± 1.3	0.40 ± 0.1			45.4 ± 0.9	
<b>Pb (%)</b>			87.0 ± 1.0	86.7 ± 0.9		
<b>Cd (ppm)</b>	910.9 ± 290.4	2105.9 ± 665.2	29.8 ± 4.3	635.9 ± 10.9		
<b>Mn (ppm)</b>	169.3 ± 50.0	87.5 ± 36.4	17.0 ± 6.5	59.0 ± 1.41		
<b>Ga (ppm)</b>	47.29 ± 14.8	176.43 ± 33.9				
<b>Ge (ppm)</b>	3.03 ± 1.49	4.64 ± 2.8				
<b>Sb (ppm)</b>			372.0 ± 273.4	1250.0 ± 70.7	27.5 ± 15.5	3.2 ± 2.7
<b>Bi (ppm)</b>			1.2 ± 0.8	3.05 ± 0.6	2.0 ± 0.01	17.0 ± 0.01
<b>Ag (ppm)</b>			36.7 ± 17.6	725 ± 21.2	2.4 ± 0.8	1.2 ± 0.05
<b>Ni (ppm)</b>					480.5 ± 339.5	68.5 ± 3.5
<b>Co (ppm)</b>					555.0 ± 335	20 ± 0.1
<b>As (ppm)</b>					250.0 ± 40.0	87.5 ± 0.5
<b>Au (ppb)</b>					29.0 ± 4.0	9.5 ± 4.5

De la relación existente entre la temperatura de homogeneización y la salinidad (Fig. 4c) de las inclusiones fluidas estudiadas en fluorita, se puede deducir que existe una variación significativa en los valores de salinidad entre las fluoritas de color verde y las de color blanco, de forma que las primeras, cuya posición paragenética es anterior, presentan, en general, mayores salinidades que las segundas; es decir, existe un proceso de dilución hacia las fluoritas paragenéticamente más tardías. Respecto a la esfalerita II cabe apuntar que el fluido que la originó tenía una salinidad ligeramente inferior y una temperatura superior al característico de las fluoritas, si bien como consecuencia de los escasos datos disponibles, esta observación debe considerarse como una mera aproximación.

## GEOQUÍMICA

La concentración de elementos mayores y menores de los distintos sulfuros se ha determinado mediante microsonda electrónica (CAMECA SX-50) en la Universidad de Oviedo. Las condiciones analíticas fueron: 30 Kv, 200 nA y tiempo de medida por elemento de 15 s. Por otra parte, la concentración de elementos traza en las distintas menas se determinó en los laboratorios Activation Laboratories, Ltd. (Ontario, Canadá), utilizando la

técnica que mayor sensibilidad presenta para cada elemento analizado. Los análisis de elementos de las tierras raras (REE) en fluoritas se realizaron en el Royal Holloway and Bedford New College de la Universidad de Londres, siguiendo el método propuesto por Walsh et al. (1981).

## Esfalerita

Se han analizado por vía química 21 muestras de este mineral (14 de esfalerita I y 7 de esfalerita II) y se han realizado numerosos análisis por microsonda electrónica de elementos mayores de los dos tipos de esfalerita descritos que presentan una distribución muy homogénea. En la tabla 1 se recogen los valores medios de los resultados obtenidos.

El tratamiento estadístico de los resultados confirma la existencia de dos tipos de esfaleritas, ya que tanto las poblaciones del Fe como la del Cd son bimodales. En la esfalerita I, el contenido en Fe y Cd es de 3.04% y 910 ppm, respectivamente, mientras que en la esfalerita II el contenido en estos elementos es 0.43% y 0.2%, estando siempre Cd y Fe correlacionados negativamente. Estos valores indican una mayor variabilidad en la esfalerita I que en la esfalerita II. En los elementos traza (Hg, Mn, Ga y Ge) existe una tendencia similar, observándose

Tabla 2

muestra	CaO (%)	Ba (ppm)	Sr (ppm)	V (ppm)	Zr (ppm)	Cr (ppm)	Sb (ppm)	Sc (ppm)
<b>T13</b>	70.78	18	24	22	6	15	0.2	0.3
<b>T41</b>	71.41	183	482	10	4	3	0.5	0.1
<b>T44</b>	73.09	111	124	14	7	4	0.3	0.1
<b>T63</b>	70.61	141	255	12	11	5	0.5	0.3
<b>T65</b>	71.33	104	133	12	6	5	0.2	0.2
<b>T69</b>	70.89	28	107	20	7	5	0.4	0.2

además que, salvo en el caso del Mn, la esfalerita II presenta un contenido superior en estos elementos que la I. Por otra parte existe una correlación negativa entre el Fe y el resto de los elementos analizados.

Se ha utilizado la relación Ga/Ge (Möller et al., 1983; Möller, 1985; Möller, 1987) para obtener las temperaturas de formación de los dos tipos de esfalerita descritos anteriormente. Los resultados medios obtenidos han sido 255°C para la esfalerita I y 275°C para la esfalerita II. Si se comparan los resultados de la esfalerita II con las temperaturas de homogeneización de sus inclusiones fluidas, se observa que los resultados son coincidentes. Esta coincidencia plantea la posibilidad de que la presión de formación del depósito fuera prácticamente nula y por lo tanto, la existencia de efervescencia durante la formación de los filones, lo que no ha quedado patente en el estudio de inclusiones fluidas. Como consecuencia, parece que la aplicación del geotermómetro Ga/Ge es discutible y que su utilidad es muy limitada.

### Galena

La escasez de este mineral y las dificultades que ha entrañado su separación de los otros sulfuros ha hecho que solamente se hayan analizado por vía química 5 muestras de galena I y 2 de galena II. En la Tabla I quedan patentes las grandes diferencias que existen entre ambos tipos de galena. En efecto, la concentración de todos los elementos traza en la galena II es muy superior a la de la galena I; así, mientras el contenido en Sb de ésta tiene un valor medio de 372 ppm, en la galena II es de 1200 ppm; la concentración de Ag pasa de 37,6 ppm a 725 ppm; el contenido en Cd oscila entre 29,8 ppm (galena I) hasta 635,9 ppm (galena II). En el caso del Mn y del Bi esta tendencia queda atenuada ya que solamente oscilan entre 17 y 59 ppm y 1 y 3 ppm, respectivamente.

Como se puede observar existe una evolución composicional entre las galenas y las esfaleritas de las dos fases paragenéticas definidas. Dicha evolución puede estar provocada por un cambio en el quimismo de los fluidos mineralizantes y/o por un removilización de los elementos contenidos en los sulfuros de la fase I durante el reemplazamiento parcial a que son sometidos por parte de los minerales de la fase II.

### Pirita

Debido a que en los análisis de microsonda electrónica únicamente se detectaron los elementos mayores, se analizaron por vía química dos concentrados de pirita de un filón y otros 2 de las rocas encajantes. Los resultados se muestran en la tabla 1, en la que se observa que las piritas de las mineralizaciones incorporan en su red un mayor contenido de los elementos trazas analizados, salvo el Bi y la Ag, que las piritas procedentes del encajante.

### Fluorita

Se han analizado 6 muestras de fluorita de los distintos filones de Las Marmoleras (Tabla 1); todas ellas tienen contenidos en CaO muy próximos al teórico de la fluorita, lo que significa que el grado de impureza no es determinante para variaciones composicionales.

La concentración de Ba presenta una distribución muy irregular originada por la existencia de dos muestras cuyo contenido en este elemento es muy inferior al resto. Por otra parte, la proporción de Sr en estas fluoritas es muy superior a la característica de otros yacimientos de fluorita del valle de Tena (Subías, 1993), siendo, además, mucho más abundante este elemento en las fluoritas ricas en lantánidos pesados (aspecto que se comenta-

rá en el apartado siguiente). Otro rasgo geoquímico propio de estas fluoritas, es la ausencia de ytrio, al contrario de lo que sucede en el resto de mineralizaciones de fluorita del Valle de Tena (Subías, op. cit.). Por último, las concentraciones del resto de elementos traza detectados es similar a las de otros yacimientos del área estudiada.

## CONDICIONES DE FORMACIÓN DE LA MINERALIZACIÓN

Las características texturales y los estudios geoquímicos de sulfuros, especialmente de esfalerita, junto con las aportaciones termodinámicas de otros autores, han permitido fijar de forma aproximada las condiciones físico-químicas de formación de las menas metálicas, así como conocer la evolución de los parámetros termodinámicos durante el proceso mineralizador. No obstante, no se ha podido calcular directamente el pH del fluido mineralizador. Al no disponer de otros datos, se ha calculado el valor del pH tomando en consideración el contenido en K, obtenido mediante la técnica Cryo-SEM-EDS (Ayora y Fontarnau, 1990), característico de las inclusiones fluidas de los yacimientos de Ruego y Parzán, mineralizaciones que se ubican en un contexto geológico similar al de los filones estudiados (Fanlo, 1994). Para las condiciones reseñadas en este trabajo, y mediante la aplicación de las ecuaciones de Pisutha-Arnold y Ohmoto (1983), se ha obtenido un pH que oscilaría entre 4,8 y 6,0.

Se ha calculado la actividad del FeS a partir de los valores medios de la fracción molar de FeS en la esfalerita I (5.21) y de la esfalerita II (0.64), mediante la aplicación de la ecuación de Craig y Scott (1974). A estos valores les corresponde un  $\log a_{\text{FeS}}$  de 0.88 y -1.78 para la esfalerita I y II, respectivamente. El  $\log f_{\text{O}_2}$  compatible con estos resultados para el campo de estabilidad de la pirita y el H<sub>2</sub>S, tiene un valor de -41.8 (esfalerita I) y -36.6 (esfalerita II).

Con el fin de conocer si el fluido mineralizador pudo transportar una cantidad de metales suficiente para la formación de las mineralizaciones, en las condiciones físico-químicas indicadas anteriormente, se ha calculado la solubilidad del Zn, el metal más abundante, mediante el procedimiento de Henley (1984). Se obtiene que la solución mineralizadora en el rango de pH supuesto, puede transportar entre 10 y 100 ppm de Zn, cantidad superior a 1 ppm, concentración que Hanor (1979) considera mínima para la formación de una mineralización. Si se valora el hecho de que a pH superior a 5,5 la solu-

bilidad del Zn en este fluido disminuye por debajo de 1 ppm y que el descenso de temperatura observado en estos filones también rebaja la solubilidad de los metales por debajo del umbral anteriormente citado, se puede admitir que ambos procesos intervinieron en el depósito de los filones objeto de estudio.

Respecto a la fluorita, y de acuerdo con Richardson y Holland (1979a), se puede afirmar que el fluido mineralizador puede transportar hasta 30 mgr CaF<sub>2</sub>/Kg de agua a las temperaturas y salinidades obtenidas en el estudio microtermométrico. Por otra parte, en relación con los tres posibles mecanismos de transporte y precipitación de la fluorita propuestos por Richardson y Holland (1979b), se puede indicar, en primer lugar, que ni los estudios de inclusiones fluidas ni los isotópicos han evidenciado pruebas de la existencia de mezcla de fluidos, por lo que puede considerarse que su aportación en la formación de estos depósitos es escasa o nula. Respecto al segundo mecanismo, si bien el paso de pH ácidos a básicos puede provocar la precipitación de importantes cantidades de fluorita, en el caso que nos ocupa, la variación del pH, que oscila entre 3.3 y 5.6, no es lo suficientemente importante como para provocar la precipitación de cantidades significativas de este mineral. El tercer mecanismo propuesto por los autores mencionados es la disminución de temperatura; en los filones de las Marmoleras se observa un amplio rango de temperaturas de homogeneización en las fluoritas, lo que puede hacer suponer que la variación de la temperatura puede ser responsable de la precipitación de la fluorita.

## MODELO DE DISTRIBUCIÓN DE REE EN FLUORITAS

Se han analizado los elementos de las Tierras Raras en 10 muestras de fluorita de los diferentes cuerpos mineralizados donde se ha observado la presencia de dicho mineral.

En los espectros normalizados para la condrita de Boynton (1984) se observa una clara evolución: las muestras procedentes de los filones 1 y 2 presentan un contenido en lantánidos de unos 100 ppm, con una relación LREE/HREE muy elevada, lo que produce un espectro decreciente al aumentar el número atómico. Sin embargo, las fluoritas recogidas en el resto de los filones tienen proporciones muy bajas de lantánidos, con sumas de LREE y de HREE similares, lo que da lugar a que los espectros de normalización presenten pendientes nulas o ligeramente crecientes con el número atómico (Fig. 5a).

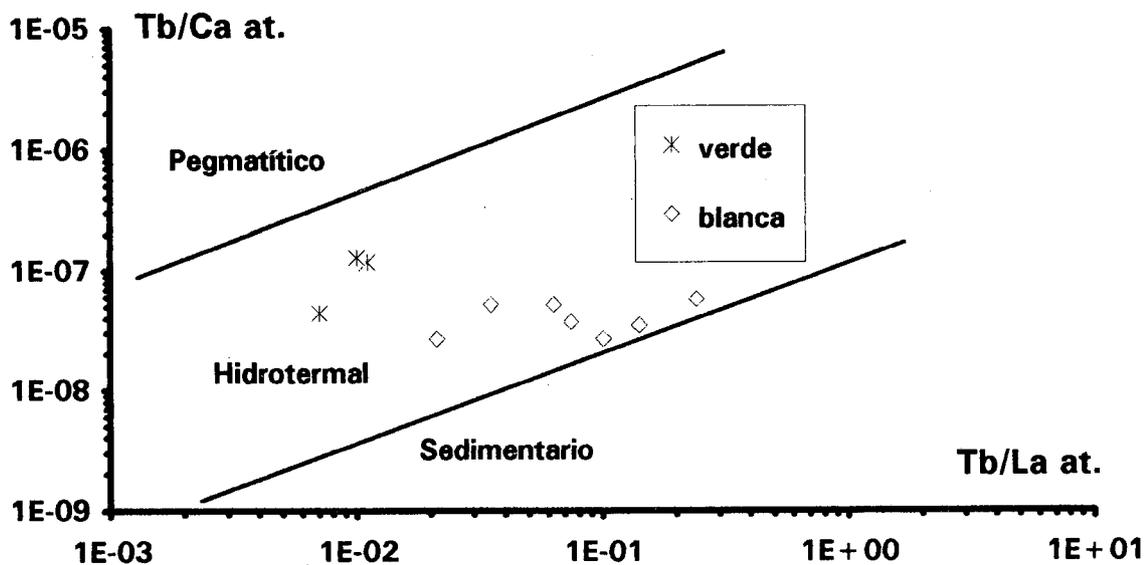
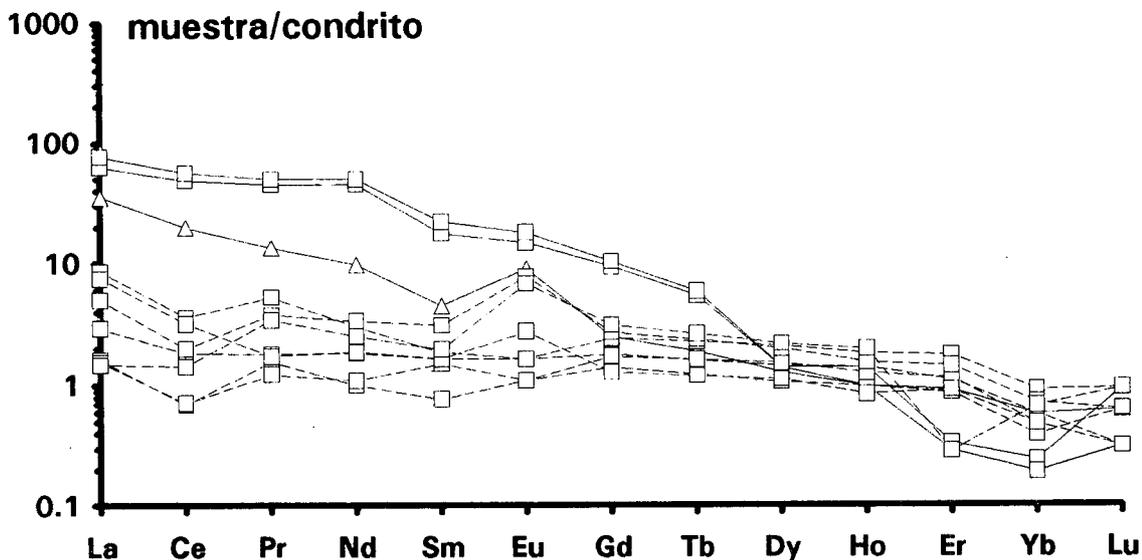


Figura 5. a) Espectros de distribución de REE (líneas continuas: fluoritas enriquecidas en LREE; líneas discontinuas: fluoritas enriquecidas en HREE) y b) Diagrama de variación Tb/Ca-Tb/La para las fluoritas de los filones de Las Marmoleras.

Figure 5 a) REE distribution patterns (bold lines: LREE-bearing fluorites; dashed lines: HREE-bearing fluorites) and b) Tb/Ca vs Tb/La variation diagram for fluorites from Las Marmoleras veins.

Todas las muestras tienen anomalías negativas en Ce ( $0.60 \pm 0.15$ ), mientras que la anomalía en europio presenta variaciones en función de cada filón; así, en el caso de los filones 1 y 2, el valor de la anomalía en Eu es 0.43; el filón 4 tiene un valor de  $0.82 \pm 0.14$ , y en el filón 6 la anomalía en este elemento tiene un carácter positivo ( $2.42 \pm 0.39$ ). Podría explicarse esta tendencia invocando un progresivo aumento de la  $fO_2$  desde el filón 1 al filón 6, en un fluido deficitario en Ce.

Utilizando los valores de las relaciones Tb/Ca y Tb/La se ha construido el diagrama de variación de Möller et al. (1976), que permite deducir las condiciones de formación de la fluorita (Fig. 5b); la situación de las muestras dibuja, a grandes rasgos, una línea horizontal, que pone de manifiesto la existencia de procesos de removilización tanto a nivel de cada filón en particular, como considerados en su conjunto. Por otra parte, existe una tendencia vertical poco definida en la distribución de las

muestras en el diagrama, que puede estar provocada por procesos de asimilación de la roca encajante. Este hecho explicaría los altos contenidos en Sr de las fluoritas del Infierno, en especial de aquellas con una relación LREE/HREE baja.

Se aprecia, por lo tanto, una tendencia evolutiva cuyo punto de partida serían las fluoritas enriquecidas en LREE, precipitadas a partir de "fluidos normales" Möller (1991), y el punto final, unas fluoritas que han perdido una parte importante de su contenido en LREE. Esta evolución se puede explicar aduciendo la presencia de fenómenos de removilización que provocaron un gran fraccionamiento; durante este proceso se produce la pérdida de LREE, (que forman complejos más inestables que los HREE), lo que permite explicar la variación en las curvas de distribución de fluoritas y la presencia de una componente horizontal en el diagrama Tb/Ca vs Tb/La. Este hecho queda corroborado por la variación de los valores de la relación La/Yb (fraccionamiento global) que oscila entre 392 para el filón 1 y 3 para el filón 6.

## GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Los análisis de los isótopos estables de azufre se realizaron en el Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca, utilizando las técnicas descritas por Robinson y Kusakabe (1975). Las relaciones isotópicas se determinaron en un espectrómetro de masas SIRA II. La precisión de los análisis es de 0.27 ‰ para los valores de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ . Los resultados se expresan en la notación "delta" habitual.

Se han analizado 2 muestras de pirita del filón 6, 13 de esfalerita I (filones 1, 2, 3, 4, 5 y 6), 4 de galena I (filones 1, 2 y 6), 6 de esfalerita II (filones 1, 3 y 5) y 2 de galena II del filón 3. Se han analizado, además, dos muestras de pirita procedentes de las facies Sia del Devónico superior. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.

La composición isotópica de las piritas asociadas a la serie paleozoica es de +11.4 y +12‰. Estas composiciones isotópicas son coincidentes con las aportadas por otros autores en el Pirineo (Ayora et al. 1992; Soler 1990). No obstante conviene señalar que la serie paleozoica, como apunta Delgado (1993), presenta un rango de variación muy amplio que oscila entre +5 y +17 ‰.

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros de los filones estudiados varían desde +1 a +8.8‰, con un valor medio de

+5.1±1.9‰. Los sulfuros de los diferentes filones presentan composiciones isotópicas medias similares, en torno al valor medio global citado, salvo la galena I que tiene una relación isotópica claramente superior (+8.3‰).

Según Ohmoto (1986) en el caso de que exista equilibrio isotópico entre las especies de azufre, la composición isotópica del fluido mineralizador viene expresada por la ecuación siguiente:  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \Delta\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S} (R/1+R)$ , siendo  $R = \text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ . Puesto que la  $f\text{O}_2$  calculada en un apartado anterior sitúa el nivel de oxidación de estos yacimientos en el campo de la pirita y del  $\text{H}_2\text{S}$ , el valor de R puede considerarse muy pequeño y por tanto se puede afirmar que  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ . Por este motivo se ha calculado, utilizando las ecuaciones de Ohmoto y Rye (1979), la composición isotópica del sulfhídrico en equilibrio con los sulfuros del Infierno a las temperaturas deducidas del estudio microtermométrico; los valores así obtenidos oscilan entre +1.1 y +6.7 por mil.

De los datos anteriores se deduce que tanto la composición isotópica de los sulfuros del Infierno como la del

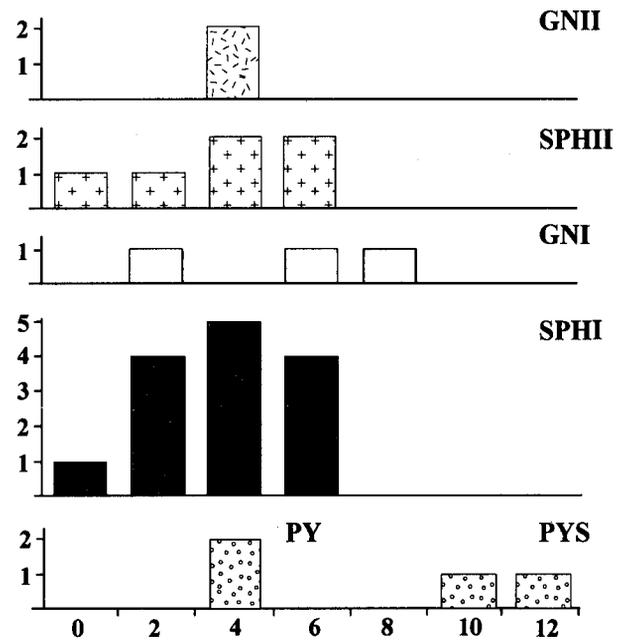


Figura 6. Composición isotópica de los sulfuros de Las Marmoleras en función de su situación paragenética (PYS: pirita en facies Sia; PY: pirita; SPHI: esfalerita I; GNI: galena I; SPHII: esfalerita II, GNII galena II)

Figure 6. Isotopic compositions of the Las Marmoleras sulphides, separated by paragenetic stage (PYS: pyrite hosted by facies Sia; PY: pyrite; SPHI: sphalerite I; GNI: galena I; SPHII: sphalerite II, GNII galena II)

sulfhídrico en equilibrio con ellos, arrojan unos valores intermedios entre los obtenidos para las piritas sedimentarias y los valores típicamente magmáticos.

Respecto al origen del azufre cabe plantearse dos hipótesis de partida: el azufre procede de una única fuente o bien de un proceso de mezcla de azufres de distinto origen. En lo que se refiere a la primera hipótesis es necesario recordar que no existen sulfatos en la zona de estudio ni en sus proximidades, por lo que no es probable que los sulfuros procedieran de aquellos. Por otra parte, la composición isotópica de los sulfuros estudiados es excesivamente pesada para invocar un origen exclusivamente magmático. Además, no es posible considerar que el azufre de los filones proceda totalmente de la lixiviación de las rocas sedimentarias paleozoicas, puesto que la relación isotópica de éstas últimas es más pesada. Por último, se puede despreciar la hipótesis de que el cambio en los parámetros físico-químicos del fluido favoreciera la modificación de la composición isotópica de dicho fluido mineralizador, puesto que ni la variación en la temperatura ni los cambios en el pH y la fugacidad de oxígeno, permiten explicar una variación superior al 2‰, siendo la estudiada de 7,8‰. Parece, por lo tanto, evidente que el azufre no procede de un único reservorio. En efecto, al comparar las relaciones isotópicas de las rocas que afloran en el entorno de los filones del Infierno y las de los sulfuros estudiados, se observa que los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de éstos se agrupan, en su mayoría, en el rango característico de la serie paleozoica, mientras que el resto lo hacen dentro de lo que se podrían considerar composiciones magmáticas. Esta distribución permite afirmar que la mayoría del azufre procede de las rocas sedimentarias. Por otra parte, y dado que las últimas manifestaciones magmáticas en la zona son anteriores a la formación de los filones del Infierno, parece probable que el azufre magmático proceda del lixiviado de sulfuros de este origen.

En la figura 6 se observa que los sulfuros de la primera fase son isotópicamente indistinguibles, lo que indica la inexistencia de equilibrio isotópico entre ellos. Esta observación queda confirmada al analizar galena y esfalerita coexistentes, puesto que la diferencia existente entre estos sulfuros es claramente inferior a la que correspondería, a la temperatura obtenida en los ensayos microtermométricos, al equilibrio entre este par de sulfuros; por lo tanto, no son coetáneos. Por otra parte, el ligero enriquecimiento en  $\delta^{34}\text{S}$  de galena I respecto de la esfalerita I, podría estar provocado por un aumento en el valor del pH. Respecto a la segunda fase, los resultados isotópicos muestran que el azufre de ésta es similar al de la pri-

mera, lo que indicaría que no existió variación en la fuente del azufre entre ambas fases. Aun así, conviene recordar que el reemplazamiento existente entre ambas fases pudo provocar una cierta removilización del azufre, lo que favorecería asimismo la homogeneidad isotópica entre fases.

## COMPARACION CON OTRAS MINERALIZACIONES DEL VALLE DE TENA

Si bien los filones del Infierno presentan una serie de rasgos comunes respecto a otros yacimientos filonianos del Valle de Tena como son: su localización en las proximidades del batolito de Panticosa, su relación geométrica con los diques diabásicos postpérmicos y su formación a partir de fluidos cuya temperatura oscila, en general, entre 150 y 200 °C mientras que su salinidad lo hace entre 10 y 20 % eq NaCl, existen ciertas particularidades mineralógicas y geoquímicas que confieren un interés especial a su estudio. En el primer grupo cabe descartar la existencia de dos fases en la mineralización, así como la presencia de distintas variedades de fluorita; sin embargo, y aun a riesgo de minimizar estas características, son sus particulares rasgos geoquímicos los que, a nuestro entender, proporcionan algunas evidencias importantes a la hora de avanzar en la interpretación de la metalogena de este área pirenaica. En efecto, la composición isotópica de los sulfuros del Infierno al abarcar todo el rango observado en el resto de los filones del Valle de Tena, permite postular que el azufre presente en los fluidos mineralizadores procedería de un proceso de mezcla de azufre magmático y azufre procedente del lixiviado de la serie paleozoica, en la que predominaría éste último. Por otra parte, el hecho de que la distribución de los REE ponga de manifiesto la existencia de un proceso de removilización indica que, también a escala de yacimiento, es posible identificar un proceso que, como apuntan Subías (1993), tiene una especial importancia en la hora de explicar la evolución de las distribuciones de lantánidos entre las fluoritas filonianas y las encajadas en calizas silicificadas carboníferas (minas del Portalet) presentes en el Valle de Tena.

## CONCLUSIONES

Los filones estudiados encajan en fracturas E-W que afectan a los materiales de las series de Larrue y de Sia pertenecientes al Devónico superior. Las mineralizaciones cortan a diques diabásicos en los que provocan procesos de alteración sericitica y clorítica poco desarrolla-

dos en feldespatos y minerales ferromagnesianos. Se han definido dos fases en la formación de estos depósitos, la primera, compuesta por sulfuros de metales de base, es reemplazada parcialmente por la segunda, caracterizada por la presencia de esfalerita, fluorita y cantidades minoritarias de galena.

Los datos geotermométricos (relación Ga/Ge en esfaleritas e inclusiones fluidas) parecen indicar que los sulfuros precipitaron a una temperatura superior a la de las fluoritas, a partir de un fluido cuya salinidad oscila entre 9.2 y 14.9 % eq. NaCl. El estudio de las condiciones de formación del yacimiento ha revelado que la especie de azufre dominante fue el H<sub>2</sub>S, así como que el log fO<sub>2</sub> aumenta de la fase I (-41.8) a la fase II (-36.6) de la mineralización, y que el pH varía entre 4.8 y 6.0. En estas condiciones, el fluido mineralizador fue capaz de transportar la suficiente cantidad de metales (hasta 100 ppm) y flúor (hasta 30 mgr de fluorita por kg de agua) para dar lugar al yacimiento. La variación en el pH y la temperatura parecen ser los principales responsables de la precipitación de las menas.

La geoquímica de isótopos estables ha permitido deducir que existe una mezcla de azufre procedente del lixiviado de sulfuros magmáticos y de la serie paleozoica.

Por otra parte, la distribución de los lantánidos ha puesto de manifiesto que existen dos tipos distintos de fluoritas: uno, característico de los filones 1 y 2, en el que predominan los LREE y otro, enriquecido en lantánidos pesados, producto de procesos de removilización que afectaron a las fluoritas del primer grupo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- AYORA,C. Y FONTARNAU,R., 1990: X-ray microanalysis of frozen fluid inclusions at -140°C. *Chem. Geol.*, 89:135-148.
- AYORA,C.; RIBERA,F.; CARDELLACH,E., 1992: The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes district, Eastern Pyrenees, Spain. *Econ. Geol.*, 87: 1877-1896.
- BIXEL,F., 1984: Le volcanisme stephano-permien des Pyrenees. Tesis Doctoral. Université Toulouse. 637 p.
- BIXEL,F.; Muller,J.; Roger,P., 1985: Carte geologique du pic du Midi d'Ossau et haut bassin du rio Gallego. E 1:25000. Laboratoire de Geodynamique. Université Bordeaux III. 54 p.
- BOYNTON,W.M., 1984: Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies. In: P. Henderson ed. *Rare earth element geochemistry*. Develops in Geochemistry 2. pp. 63-114. Amsterdam. Elsevier.
- CRAIG,J.R. Y SCOTT,S.D., 1974: Sulfide phase equilibria. In: P.H.Ribbe ed. *Reviews in Mineralogy*, 1. pp CS1-CS104. Michigan. Society of Economic Geology.
- CRAIG, J.R. Y VAUGHAN D.J., 1981: *Ore microscopy and ore petrography*. New York. Ed. John Wiley and Sons, 406 p.
- DALLONI,M., 1910: Pyrénées de l'Aragon. Tesis Doctoral. Fac. Sciences. Université Marseille. 444 p.
- DEBON,F., 1975: Les massifs granitoides à structure concentrique de Cauterets-Panticosa (Pyrénées occidentales) et leurs enclaves: une étude pétrographique et géochimique. Thèse Doct. Université Nancy I. 420 p.
- DELGADO,J., 1993: Caracterización geológica, fisico química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall d'Aran, Lleida). Tesis Doctoral. Universidad Barcelona. 412p.
- FANLO, I., (1994): Los yacimientos de Galena y Fluorita de Ruego y Parzán (Bielsa, Pirineo Aragonés). Tesis Doctoral. Univ. de Zaragoza. 225 p.
- HANOR,J.S., 1979: The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. In: H.L.Barnes ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. pp. 137-168. New York. John Wiley & Sons.
- HENLEY,R.W., 1984: Metals in hydrothermal fluids. In: J.M.Robertson ed. *Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems*. Reviews in Economic Geology 1, pp. 115.127.
- MALLADA,L., 1898: Descripción física y geológica de la provincia de Huesca. Mem. Com. Mapa Geol. de España. Huesca. Instituto de Estudios AltoAragoneses, 439 p.
- MÖLLER,P., 1985: Development and application of the Ga-Ge geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. *Monograph series on Mineral Deposits*, 25: 15-30.
- MÖLLER,P., 1987: Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures. *Chem. Geol.*, 61: 153-159.
- MÖLLER,P., 1991: REE fractionation in hydrothermal fluorite and calcite. In: M.Pagel y J.L.Leroy eds. *Source, Transport and Deposition of Metals*, pp. 91-94. Nancy. 25th years S.G.A. Anniversary meeting.
- MÖLLER,P.; DULSKI,P.; SCHNEIDER,H.J., 1983: Interpretation of Ga and Ge content in sphalerite from the Triassic Pb-Zn deposits of the Alps. In: H.J.Schneider ed. *Minerals deposits of the Alps and of the Alpine epoch in Europe*. pp. 213-222. Heidelberg. Springer-Verlag.
- MÖLLER,P.; PAREKH,P.P.; SCHNEIDER,J., 1976: The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluospar genesis. *Min. Dep.*, 11: 111-116.
- MULLER,J. Y ROGER,P., 1977: L'évolution structurale des Pyrénées (domaine central et occidental). *Géol. Alpine*, 53: 149-191.

- OHMOTO, H. (1986): Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: J.M.Valley; H.P.Taylor; J.R.O'Neill ed. Stable isotopes in high temperature geological processes. Reviews in Mineralogy 16, pp. 491-556. Michigan. Mineralogical Society America.
- OHMOTO, H. Y RYE, R.O., 1979: Isotopes of sulfur and carbon. In: H.L.Barnes ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, pp. 509-567. New York. John Wiley & Sons.
- PERRET, M.F., 1976: Une transgression dinantienne dans les Pyrénées: datation micropaléontologie et analogies. C. R. Som. Soc. Géol. Fr., 6: 257-259.
- PISUTHA-ARNOLD, V. Y OHMOTO, H., 1983: Thermal history, and chemical and isotopic compositions of the ore-forming fluids responsible for the Kuroko massive sulfide deposits in the Hokuroku district of Japan. Econ. Geol. Monograph 5: 523-558.
- POTTER, R.W. Y BROWN, D.L., 1977: The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. U.S. Geol. Surv. Bull., 1421-C: 1-36.
- RICHARDSON, C.K. Y HOLLAND, H.D., 1979a: The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1313-1325.
- RICHARDSON, C.K. Y HOLLAND, H.D., 1979b: Fluorite deposition in hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1327-1335.
- ROBINSON, B.W. Y KURAKABE, M., 1975: Quantitative preparation of sulfur dioxide for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  analyses from sulfides by combustion with cuprous oxide. Anal. Chem., 47: 1179-1181.
- ROEDDER, E., 1984: Fluid Inclusions. Reviews in Mineralogy 12. Michigan. Ed. Mineralogical Society America, 644 p.
- SANTANA, V.; BOUCHEZ, J.L.; GLEIZES, G.; TUBIA, J.M., 1992: Estructura del plutón granítico de Panticosa (Pirineos). III Congr. Geol. Esp. y VIII Congr. Latinamer. Geol. Simposios T. 2: 179-185.
- SOLER, A., 1990: Geologia i metallogenesis del contacte sud del granit d'Andorra (Pirineu central). Tesis Doctoral. Universidad Central de Barcelona, 855 p.
- SUBÍAS, I., 1993: Yacimientos hidrotermales de Pb-Zn-F del área de Sallent de Gállego - Panticosa, Pirineos occidentales (Huesca). Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza. 233 p.
- WALSH, J.N., BUCKLEY, F., BARKER, J., 1981: The simultaneous determination of the Rare-earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. Chem.Geol., 33: 141-153.