



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

**B:KC** Barcelona  
Knowledge  
Campus

# **Caracterització de les mineralitzacions polimetàl·liques de la zona de Villamanín (León)**

**Miquel Garcia Badal**

**Tutors: Marc Campeny Crego i Lisard Torró i Abat**

**Treball Final de Grau**

**Grau en Geologia**

**Juny 2017**



## Agraïments

El treball que es presenta a continuació ha estat fruit de moltes hores de dedicació tant al camp com de treball amb les mostres obtingudes. Tot i les ganes i el temps que he invertit, aquest treball no hauria estat possible sense la col·laboració i dedicació d'un gran nombre de persones que m'han aportat el seu temps, els seus coneixements i suport moral per tal de poder presentar aquest projecte a tots aquells que el tingueu a les mans.

En primer lloc m'agradaria agrair en especial, per tot el seu esforç i entrega, al meu director en Marc Campeny Crego. Ell ha estat la persona que més s'ha entregat a mi i de qui més coses he pogut aprendre. Hem passat molt bons moments junts, moltes hores de cotxe i encara més de laboratori... Estones per recordar amb un somriure.

En segon lloc m'agradaria agrair a en Lisard Torró i Abat haver acceptat ser el meu cotutor, totes les hores que m'ha dedicat per realitzar correctament les anàlisis amb microsonda i tot el que m'ha ensenyat per a poder interpretar els resultats.

Agrair a la meva família el suport moral que m'han donat en moments difícils, en particular a la meva àvia Rosario Jiménez i a les meves dues tietes Elvira García i Rosario García per acollir-nos i alimentar-nos al Marc i a mi durant la campanya de camp. També voldria agrair a l'Andrea Cárdenas per haver-me animat quan ho veia tot negre i per ajudar-me en tot el que estava a les seves mans.

Gràcies per la dedicació i la paciència de la gent dels Centres Científics i Tecnològics de la UB, en especialment al David Artiaga Torres de l'equip de microscòpia electrònica de rastreig.

Aquest treball tampoc hauria sigut possible sense la col·laboració del Jordi Ibáñez Insa de l'Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera del CSIC.

Ja que l'ocasió m'ho permet, agrairé al Joan Carles Melgarejo tot el coneixement que m'ha aportat, tant en aquest treball com a les seves classes de mineralogia que tant em van fascinar.

I, per últim gràcies a tota la gent que m'ha aportat el seu granet de sorra durant tot aquest any, en concret al Manuel Angel Cañon, amics, companys i professors.

A tots us estic molt agraït.

## Abstract

In this work are presented the results of the geological study focused on the mineralizations of La Profunda and La Divina Providencia mines, located in the vicinities of Villamanín (Castilla y León, Spain).

The main objective of this work is to carry out a mineralogical, textural and geochemical characterization of these mineralizations. In addition, is also studied the distribution of metals in villamaninite  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$  in order to define their formational and alteration processes. At last, we would like to present a revision of the ore deposits typological definition.

During the fieldwork were obtained a set of 33 samples and we carried out 20 corresponding thin sections. To study them have been used different analytical techniques such as optic microscopy, scanning electron microscopy, electron microprobe and Raman spectroscopy.

The petrographic and geochemical studies suggest that the mineralizations, those are hosted in bituminous limestones, were formed from the circulation of hydrothermal fluids associated to redox processes. Nowadays they are significantly affected by a secondary oxidation and supergenic alteration. These are polymetallic mineralizations mainly composed by Cu, Ni, Co, Fe and minor U, As, Hg, Sb and Bi.

It has been determined a very variable composition of villamaninite  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ , which is a common sulphide in the La Divina Providencia mine. We suggest to include Se as a structural element of this mineral  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})(\text{S,Se})_2$ , which can be remobilized during the alteration process forming secondary mineral phases.

At the end, we proposed a revision of the typological definition of La Profunda and La Divina Providencia mineralizations, suggesting that they would be related with Carlin-type deposits.

## Resum

En aquest treball es presenten els resultats obtinguts de l'estudi geològic de les mineralitzacions de les mines La Profunda i La Divina Providència, localitzades a les rodalies de la localitat de Villamanín (Castella i Lleó).

Els principals objectius del treball són realitzar una caracterització mineralògica, textural i geoquímica de les mineralitzacions presents en aquestes mines, a més d'estudiar, específicament, la distribució dels elements en els grans de villamaninita  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ , per tal de definir el seu procés de formació i alteració. Per últim, es pretén fer una revisió de la definició tipològica dels jaciments.

Per dur a terme aquests objectius s'ha efectuat una campanya de camp on s'ha recollit un conjunt de 33 mostres de les quals s'han realitzat 20 làmines primes. S'han utilitzat diferents tècniques analítiques (microscopia òptica, microscopia electrònica, microsonda electrònica i espectroscòpia Raman) per realitzar la seva caracterització petrogràfica.

L'estudi petrogràfic i geoquímic suggereix que les mineralitzacions estudiades, encaixades en calcàries molt riques en matèria orgànica, van ser formades a partir de processos hidrotermals associats a una barrera redox i es troben extensament afectades per un procés secundari d'oxidació i d'alteració supergènica. Aquestes són de caràcter polimetàl·lic i estan formades principalment per Cu, Ni, Co, Fe i en menor abundància per U, As, Hg, Sb i Bi.

Pel que fa a la villamaninita  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ , un sulfur abundant en la mina La Divina Providència, s'ha determinat que presenta una composició molt variable on s'hauria d'incloure la presència de Se estructural  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})(\text{S,Se})_2$ . S'ha pogut determinar que els processos d'alteració que afecten al mineral remobilitzen el Se formant fases secundàries.

Per últim, es proposa una revisió de la tipologia d'aquest jaciments que encaixaria en la definició de les mineralitzacions associades a dipòsits tipus Carlin.

# Índex

1. Introducció .....	4
1.1. Antecedents .....	4
1.1.1. Introducció històrica .....	4
1.1.2. Antecedents geològics .....	6
1.2. Situació Geogràfica.....	10
1.3. Context Geològic: .....	12
1.4. Objectius .....	15
2. Metodologia .....	16
2.1. Treball de camp .....	16
2.2. Mètodes per la caracterització de la mineralogia.....	16
2.2.1. Microscopia òptica .....	16
2.2.2. Microscopia electrònica .....	16
2.2.3. Microsonda electrònica.....	17
2.2.4. Espectroscòpia Raman .....	17
3. Resultats .....	19
3.1. La Profunda .....	19
3.1.1. Campanya de camp .....	19
3.1.2. Petrografia.....	22
3.2. La Divina Providència .....	25
3.2.1. Campanya de camp .....	25
3.2.2. Petrografia.....	27
3.2.3. Química mineral .....	30
3.2.4. Raman .....	37
4. Discussió .....	39
4.1. Gènesi de les mineralitzacions .....	39
4.2. Caracterització composicional de la Villamaninita.....	40
4.3. Tipologia dels jaciments .....	41
5. Conclusions.....	43
6. Referències.....	44

# **1. Introducció**

## **1.1. Antecedents**

### **1.1.1. Introducció històrica**

Al nord de la província de Lleó (Castella i Lleó, Espanya) en la regió que engloba les comarques de La Tercia i La Montaña Oriental es localitza un conjunt de localitats que en el passat van trobar en la mineria la seva activitat econòmica principal. Prova d'aquest fet és l'existència de nombrosos indicis miners repartits en diferents municipis (Cármenes, Fontún, Velilla de la Tercia...), entre els quals destaquen la mina La Profunda i La Divina Providencia.

#### **Mina La Profunda**

Aquesta mina es localitza a la província de Lleó, entre els municipis de Cármenes i Villamanín. Va ser descoberta l'any 1859 i explotada des de l'any 1883 fins l'any 1953 pel benefici de Cu, Co (Fig. 1a) (Becerro, 1884). Tot i que per la zona s'han trobat destrals de coure i maces de pedra neolítiques que podrien ser un indicatiu que l'explotació del coure a la zona es remunta a temps prehistòrics (Blas, 2009).

Per poder determinar bé l'existència de mineralitzacions, durant dos anys es van realitzar unes galeries que travessaven uns 180 m de longitud de direcció N-S i 100 m per sota d'un aflorament amb carbonats de coure. En aquesta exploració es va trobar la mena de coure als 90 m de longitud de la galeria, encaixada en nivells de dolomia de 22 metres de potència. Des d'aquesta galeria principal es va travessar la mineralització en 10 direccions diferents amb nombroses galeries. A més a més, es van obrir diversos pous verticals amb l'objectiu de comprovar fins a quina profunditat arribava la massa mineralitzada (Mata i González, 2002).

L'any 1912, al perforar les galeries inferiors, es va travessar una bossa d'aigua que va inundar parcialment la mina, deixant submergida gran part de la maquinària utilitzada que mai es va poder recuperar. Això va comportar que l'explotació només és pogués seguir als nivells superiors. L'aigua que va sortir a l'exterior, molt enriquida en diversos metalls i segurament radioactiva, va cremar tota l'herba i els arbres més pròxims a la mina (Mata i González, 2002).

El 1915, els mecànics Adriano García i Ángel Murcia van instal·lar la maquinària (fins i tot una màquina de vapor) a les instal·lacions de la mina. Aquell mateix any, la companyia va obrir una boca mina al nord de La Profunda, batejant-la com a La Divina Providencia (Mata i González, 2002).

L'any 1921 la Sociedad Coto Minero La Profunda va iniciar les labors per tornar a reobrir la mina després d'uns anys d'inactivitat. El 1927 la companyia va construir una línia de vagonetes aèries (Fig. 1b), amb l'objectiu de portar el mineral des de la mina fins a Golpejar (localitat molt pròxima a Villamanín), on hi havia una planta de tractament del mineral (Fig. 1c) (Mata i González, 2002).

La companyia Metalúrgica del Cobre y del Cobalto S.A. va instal·lar un taller per realitzar el tractament electrolític del coure i el cobalt a Villamanín. Aquesta companyia l'any 1939 va tractar unes 500 tones de mineral, procedents de les antigues escombreres de la mina. Així és com aquell any va ser la empresa més gran productora de cobalt d'Espanya (Fig. 1d) (Mata i González, 2002).

Tot i els beneficis que donava l'explotació, l'any 1931 es va anar reduint l'activitat minera fins a finals de la Guerra Civil quan es va abandonar completament. La línia de vagonetes aèries va ser desmantellada pels veïns dels pobles propers per vendre la ferralla. Finalment, una empresa de Palència (Electrólisis del Cobre, S.A.) va explotar la mina fins a exhaurir les seves reserves l'any 1953 (Mata i González, 2002).

Coincidint amb aquest últim estadi d'explotació de la mina, es va detectar la presència de minerals d'urani, i a principis dels anys 60, la Junta de Energia Nuclear va estudiar la viabilitat d'aquestes mineralitzacions. Tot i així, l'urani es va trobar en una concentració massa baixa, i la seva explotació mai es va dur a terme perquè no era rentable. Simultàniament a aquests estudis, es van tornar a rentar les escombreres per tal d'extreure'n níquel i cobalt, ja que s'havia innovat en els mètodes d'extracció i podien recuperar concentracions més baixes de forma rentable (Mata i González, 2002).

### **Mina La Divina Providencia**

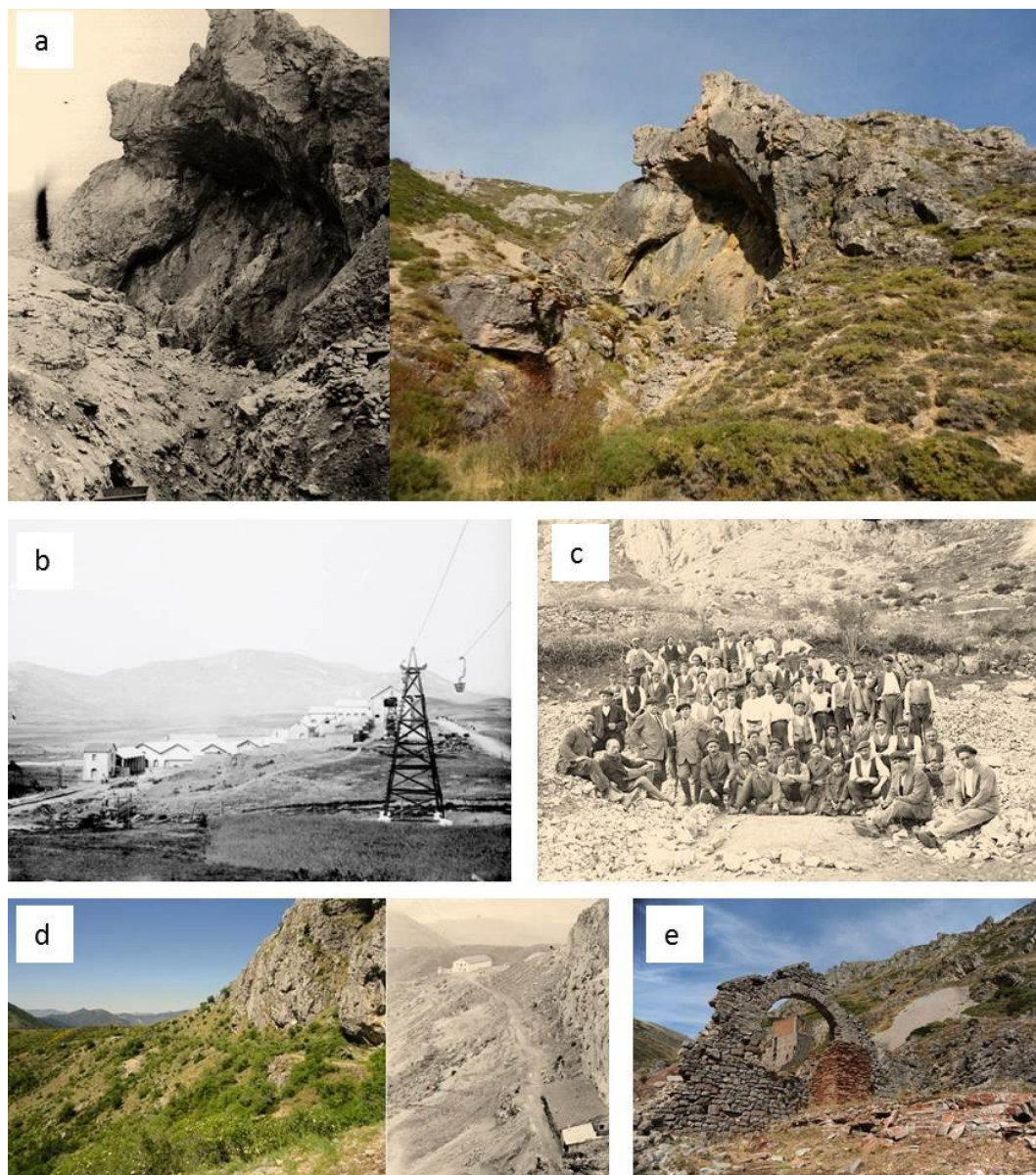
A partir del descobriment de la mina La Profunda, es van dur a terme altres investigacions que van derivar en el descobriment de la mina La Divina Providencia. Aquesta mina va ser explotada amb intensitat entre els anys 1906 i 1914, tot i que les labors es van allargar fins al 1926. Es van realitzar una sèrie d'estudis a Londres per valorar l'explotació de Ni, Co i Cu i, posteriorment, es va construir una planta de tractament que va estar en funcionament entre 1920 i 1936. A causa de la complexa mineralogia de la mineralització, les recuperacions de mineral eren baixes i molt inferiors als valors que s'obtenien a la mina La Profunda (Mata i González, 2002).

Als inicis de l'activitat minera, s'explotava la zona d'oxidació. Posteriorment, es va iniciar el benefici dels sulfurs metàl·lics subjacents però la companyia minera va detectar certs problemes. El mineral que enviaven a Anglaterra per a ser processat era refractari al procés metal·lúrgic. Davant d'això la companyia va decidir analitzar les menes i és així com Schoeller i Powell (1920) van descobrir una nova espècie mineral, la villamaninita.

A l'inici de la Guerra Civil la mina ja no estava en producció, i com estava situada en una zona republicana, les seves instal·lacions van ser arrasades per l'aviació rebel (Fig. 1e), en concret va ser la Legión Cóndor, que tenia una base aèria molt pròxima a l'explotació.

El 1958, la companyia Electrólisis del Cobre va iniciar la perforació d'una galeria de drenatge per sota del nivell de les labors d'explotació antigues, però van aturar la perforació abans d'arribar a la zona mineralitzada.





**Figura 1:** Fotografies de l'àrea d'estudi **a.** Detall de l'entrada principal de la mina. Comparació entre el present i el passat. La primera fotografia és propietat de la Fototeca del Instituto del Patrimonio Cultural de España, © Ruiz Vernacci. **b.** Línia de vagonetes aèries. Fotografia propietat de la Fototeca del Instituto del Patrimonio Cultural de España © Ruiz Vernacci. **c.** Treballadors de la planta de tractament de Golpejar Fotografia propietat de la Fototeca del Instituto del Patrimonio Cultural de España © Ruiz Vernacci. **d.** Camí d'accés a les mines. Comparació entre el present i el passat. La segona foto és propietat de la Fototeca del Instituto del Patrimonio Cultural de España © Ruiz Vernacci. **e.** Restes de l'explotació de la mina La Divina Providencia.

### **1.1.2. Antecedents geològics**

Són força abundants les referències bibliogràfiques de les mineralitzacions de les mines de La Profunda i La Divina Providencia, especialment per la seva rara mineralògica i per ser la localitat tipus de la villamaninita.

Pel que fa als antecedents de context geològic i regional, Marcos (1968) és l'autor que focalitza els seus estudis en la tectònica i estructura a gran escala del nord de Castella i Lleó.

Fernández *et al.*, (1985) se centren l'estudi estructural en la zona on s'emplacen aquests dos jaciments miners, i conclouen que les mineralitzacions estan incloses en el Manto de Bodón, que és la unitat cavalcant de la Falla de León en direcció ESE-WNW. El mateix autor determina que les mineralitzacions tenen un control estructural definit per la intersecció de dos sistemes de plects i encavalcaments de direcció E-W i NNE-SSW.

Alonso *et al.*, (1991a) descriu les litologies presents a la zona d'estudi i que encaixa la mineralització. En concret la mina La Divina Providencia es troba encaixada en unes calcàries grises del Namurià (Carbonífer Mitja) de la Formació Barcaliente. La mineralització de la mina La Profunda es troba encaixada en unes calcàries bioclàstiques del Carbonífer Superior de la coneguda com a formació Valdeteja. Aquestes dues formacions, en el seu conjunt, són també conegudes amb el sobrenom de "Caliza de Montaña" (Marcos, 1968).

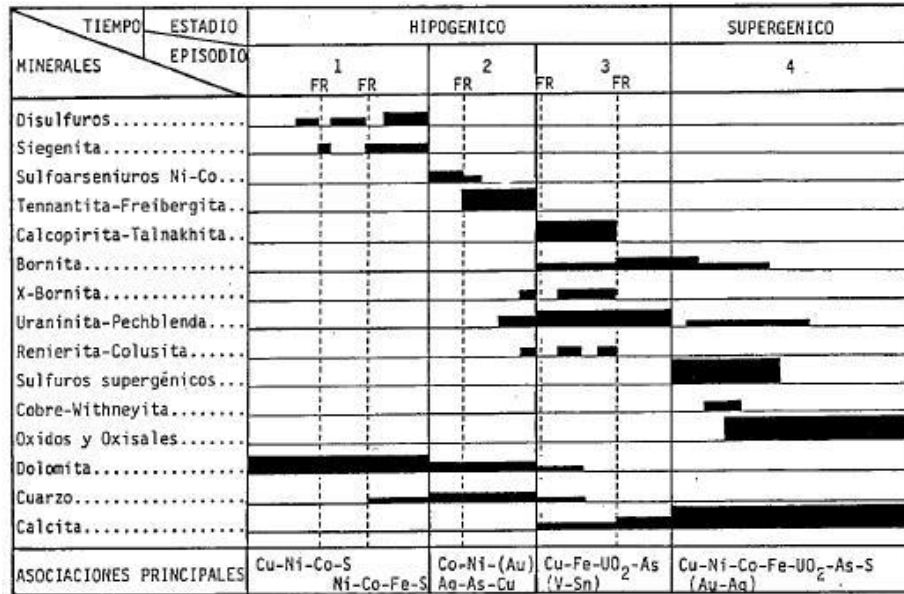
Alonso *et al.*, (1991a) descriuen les formacions encaixants de les mineralitzacions com a dipòsits de plataformes carbonatades aïllades i lliures d'entrada de materials terrigen. El paleoambient de formació d'aquestes calcàries estaria caracteritzat per ser una zona de lagoon, en una conca d'intraplaca, i amb presència de construccions algals.

#### **Jaciment de La Profunda**

La mina La Profunda, tot i ser la mina més explotada de la zona per a l'extracció de coure, níquel i cobalt també és una de les menys estudiades, ja que queda eclipsada per la presència de la villamaninita a la mina La Divina Providencia, molt propera a aquesta. Tot i així, Paniagua *et al.*, (1987) descriu la paragènesi mineral i la seqüència de cristal·lització del dipòsit. En el seu estudi indica que s'han detectat 58 espècies minerals, amb una mineralogia que destaca per contenir importants concentracions de Cu, Ni, Co, Fe, U i As, acompanyats de Hg, Zn, Pb, Sn, V, Ag, Au, Bi i Ge. El mateix autor afirma que els minerals presents es distribueixen en quatre episodis fonamentals (Fig. 2). En el primer episodi cristal·litzen els sulfurs més rics en sofre (villamaninita, bravoïta, piritita, marcassita i siegenita), acompanyats d'una dolomitització de la roca encaixant. El segon episodi es caracteritza per la formació de sulfoarseniurs (sèrie cobaltita – gersdorffita,  $(\text{Co,Ni})\text{AsS}_3$  i tennantita,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ). El tercer episodi ve marcat pel predomini de sulfurs de coure i ferro (calcopirita, talnakhita i bornita) i la presència de minerals d'urani com la uraninita. Aquests tres episodis constitueixen l'estat hipogènic de la mineralització. El quart episodi consisteix en una alteració supergènica amb la formació de sulfats de coure i coure natiu principalment.

Pel que fa a la gènesi del jaciment Paniagua *et al.*, (1987) determina que està fortament condicionat per l'activitat tectònica i que el seu estadi hipogènic és de caràcter epitermal. El mateix autor determina que el cos mineralitzat està emplaçat en una zona de bretxificació entre fractures subverticals on s'observen processos de carstificació hidrotermal, dolomitització i salificació. També especifica que la mineralització es va emplaçar aproximadament a 125°C i que aquesta és resultat de la interacció de fluids de caràcter àcid i d'origen profund amb un medi alcalí i reductor que facilita la precipitació dels metalls en forma de sulfurs. La morfologia del jaciment i el caràcter carbonatat de la

roca encaixant facilitarien la penetració d'aigües meteòriques generant una important alteració supergènica.



**Figura 2:** Seqüència de cristal·lització en la mina La Profunda simplificada. FR = Fracturació. Descrita per Paniagua *et al.*, (1987).

### Jaciment Divina La Providencia

Fernández *et al.*, (1985) defineix la mineralització de la mina La Divina Providencia com un jaciment hidrotermal de baixa temperatura amb dos estadis de formació dividits en quatre episodis diferenciats. El primer estadi, hipogènic, englobaria tres episodis deposicionals: Un episodi deposicional primari (pH 9 i temperatures inferiors a 135º) caracteritzat per la presència de disulfurs complexos. Un episodi de reemplaçament (200º), caracteritzat per l'evolució del jaciment cap a la formació de disulfurs simples i altres sulfurs més pobres en sofre i un tercer episodi de reemplaçament (pH neutre i baixada de les temperatures) en el que s'estabilitzen nous sulfurs de coure i ferro. El segon estadi de caràcter supergènic engloba només un episodi (pH neutre) i és caracteritza per la presència de marcassita i òxids i carbonats de coure.

Fernández *et al.*, (1985) van fer un estudi de la paràgenesis del jaciment i van arribar a descriure 36 fases minerals diferents, de les quals 29 eren sulfurs. Aquests autors centren el seu estudi en els disulfurs tipus pirita com la villamaninita (Cu,Ni,Co,Fe)S<sub>2</sub>, la bravoïta (Ni,Fe,Co)S<sub>2</sub>, la fukuchilita Cu<sub>3</sub>FeS<sub>8</sub>, la vaesita NiS<sub>2</sub>, la cattierita CoS<sub>2</sub> i la pirita FeS<sub>2</sub>.

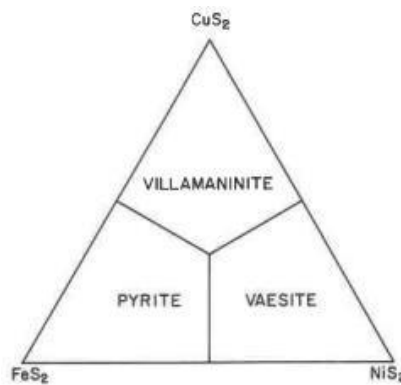
La mineralogia de la mina La Divina Providencia ha sigut objecte d'estudi principalment per ser la localitat tipus de la Villamaninita. De fet la majoria de treballs derivats de la mineralogia d'aquesta mina s'han dedicat a la cristal·lografia i geoquímica d'aquest mineral.

La villamaninita va ser descrita per primer cop per Schoeller i Power (1920) com a un mineral negre, de llüïssor metàl·lica, opac al microscopi òptic de llum transmesa i, de duresa 4,5 en l'escala de Mohs. El van definir com un mineral, que cristal·litza en el sistema cúbic i amb fórmula  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})(\text{S,Se})_2$ . Estudis posteriors realitzats per Fernández *et al.*, 1985) descarten que tingui seleni dins de l'estructura, i proposen la presència d'inclusions de penroseïta ( $\text{NiSe}_2$ ).

Actualment la fórmula estructural de la villamaninita acceptada per l'IMA és  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ .

Ypma *et al.*, (1968), 48 anys després del seu descobriment, proposa que la villamaninita és un mineral amb una estructura del tipus de la pirita que conté més de 25% i menys del 75% mols de  $\text{CuS}_2$ .

Bayliss, (1989) redefineix la villamaninita com un mineral final de la composició  $\text{CuS}_2 - \text{FeS}_2 - \text{NiS}_2$  (Fig. 3) i l'assigna al grup espacial de cristal·lització Pa3.



**Figura 3:** Diagrama ternari del sistema  $\text{CuS}_2 - \text{FeS}_2 - \text{NiS}_2$ , s'especifiquen els noms de les fases minerals del sistema dins del gràfic (Bayliss, 1989).

Finalment Marcos *et al.* (1996) estableix una nova classificació per a la villamaninita, incloent-la en el sistema monocínic i no en el sistema cúbic com s'havia fet fins al moment.

Alonso *et al.* (2004) fan una valoració qualitativa i expressen que la villamaninita idiomorfa amb morfologia octaèdrica és més abundant que la nodular, però és menys estable en condicions atmosfèriques. A més a més, expliquen que es produeixen reemplaçaments de la villamaninita per altres sulfurs secundaris, principalment bornita i calcopirita.

## **1.2. Situació Geogràfica**

Les mineralitzacions estudiades se situen al nord de la comunitat autònoma de Castella i Lleó, al vessant sud de la Serralada Cantàbrica. Concretament, al límit entre les comarques de La Tercia i La Montaña Oriental, en una zona coneguda com la Collada de Cármenes (1339 m) dins del municipi homònim de Carmenés (Fig. 4).



**Figura 4:** Situació geogràfica de la zona d'estudi. Extret i modificat de Wikipedia (Hansen, 2008).

Aquestes mineralitzacions de la regió la Montaña Central Leonesa han estat històricament explotades per a l'obtenció de coure, níquel i cobalt. El resultat de l'explotació han sigut dues mines d'interior actualment no actives, anomenades La Profunda i La Divina Providencia.

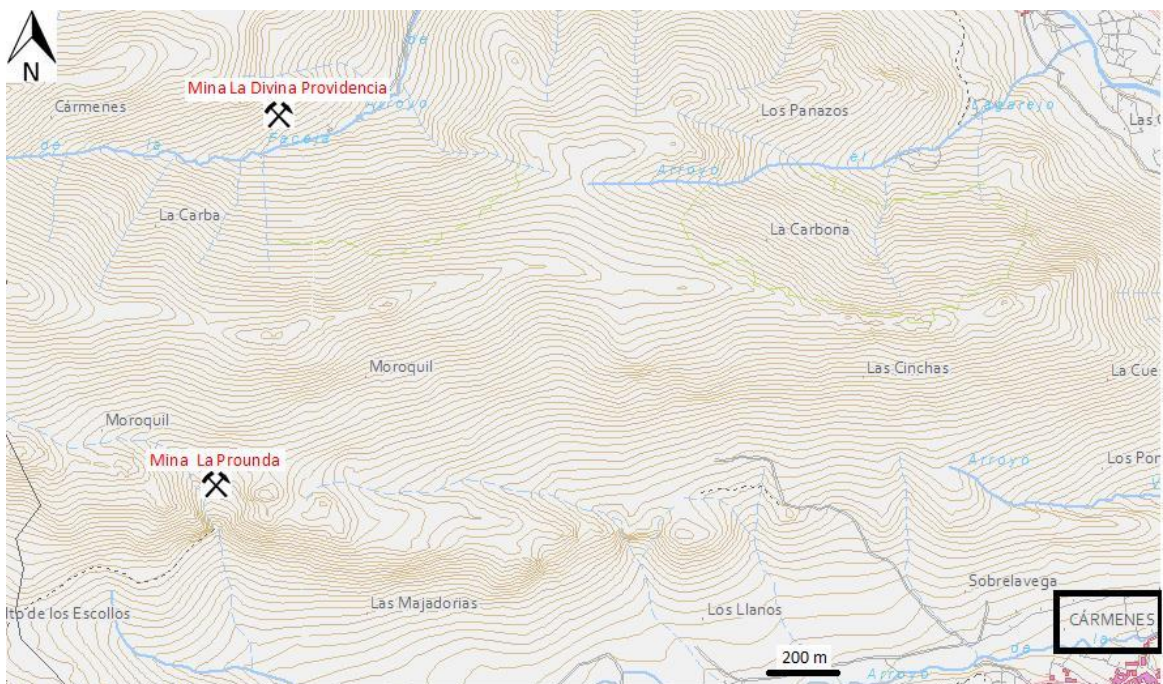
La mineralització de La Profunda s'ubica en el terme municipal de Cármenes, a una altura de 1498 metres sobre el nivell del mar. Exactament es localitza a la zona 30T, 287312 m E; 4760013 m N en el sistema de coordenades Universal Transversal de Mercator (UTM) (Fig. 5 i Fig. 6).

La mineralització de La Divina Providencia, que està declarada com a "Lugar de Interés Geológico" (LIG) de la província de Lleó, s'ubica a uns 3 km a l'oest del poble Villanueva de Pontedo, municipi de Cármenes, a una altura de 1487 metres sobre el nivell del mar. Exactament es localitza a la zona 30T, 287487 m E; 4761180 m N en el sistema de coordenades UTM (Fig. 5 i Fig. 6).





**Figura 5:** Emplaçament de les mines La Divina Providencia i La Profunda. Imatge extreta i modificada de Google Earth, (2009).

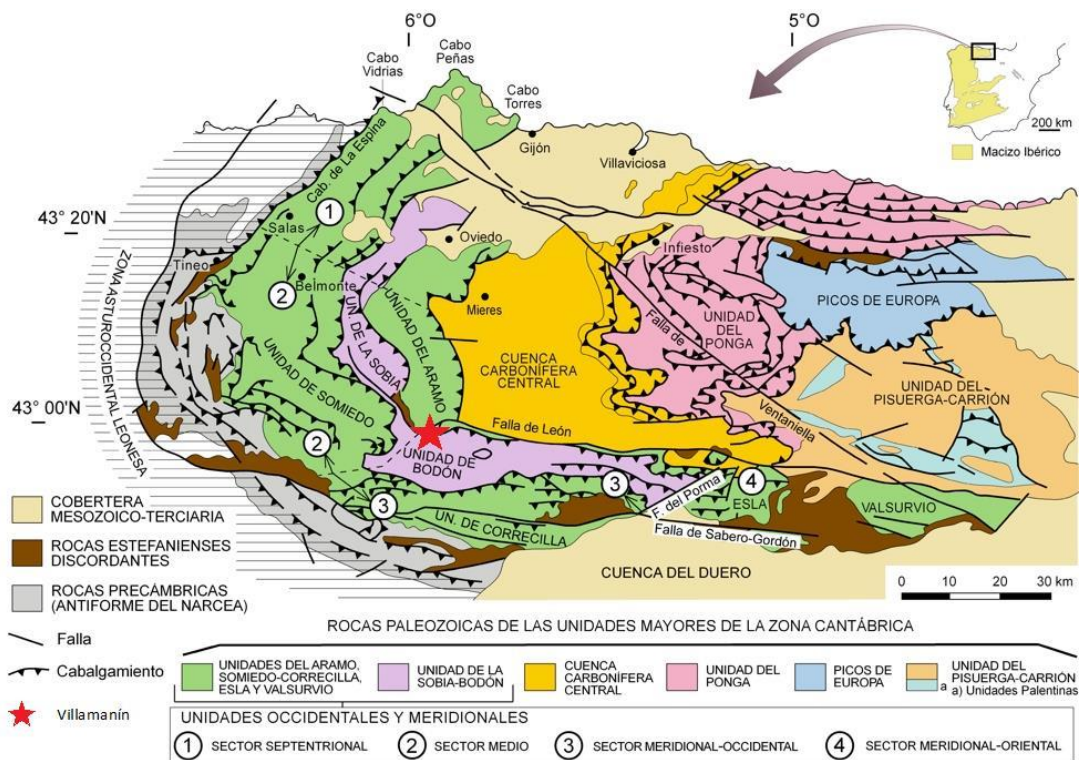


**Figura 6:** Mapa topogràfic de l'àrea estudiada amb l'emplaçament de les mines La Profunda i La Divina Providencia. (©Base topogràfica propietat de ITACyL, disponible a <http://www.idecyl.jcyl.es/hac/6/VCIG/Login.ini>)

### 1.3. Context Geològic:

Les mineralitzacions de la rodalia de Villamanín s'emporten a la Zona Cantàbrica, que és la zona externa del Macís Ibèric al NW de la Península i està situada al nucli de l'Arc Iber-Armoricà (Vera, 2004). En concret, les mineralitzacions se situen a la unitat de La Sobia-Bodón (Marcos, 1968) (Fig. 7). Aquesta unitat és la zona més septentrional dels encavalcaments situats al sud de la Conca Carbonífera Central i es localitza al sud de la Falla de León.

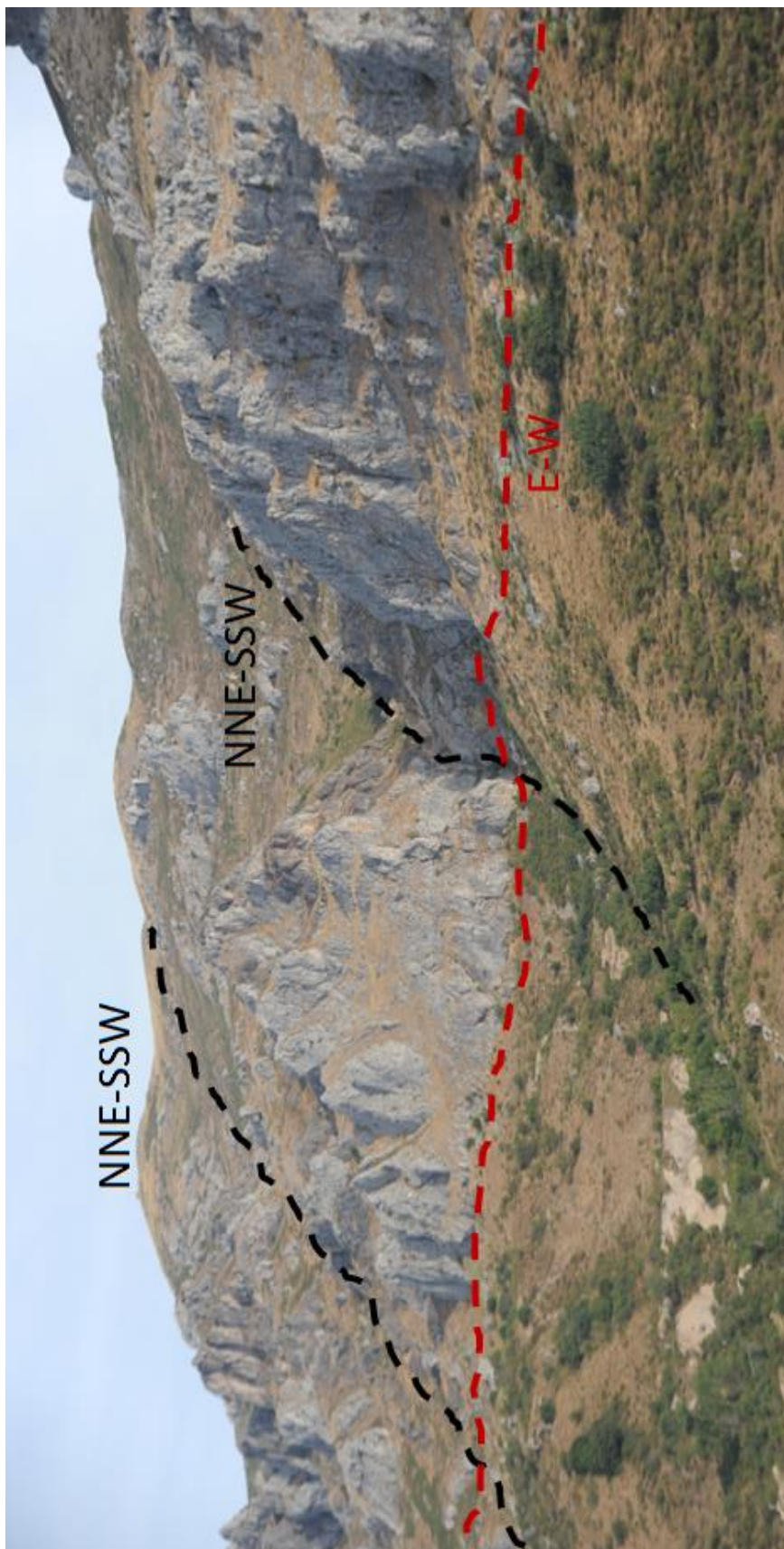
En aquesta zona els materials que afloren són principalment Paleozoics (Cambrià-Carbonífer) (Fig. 8) i formen part del Massís Ibèric, que és un fragment d'una gran cadena muntanyosa formada pels esforços tectònics produïts durant l'Orogènia Herciniana.



**Figura 7:** Mapa geològic de la Zona Cantàbrica mostrant les seves principals unitats (Vera, 2004).

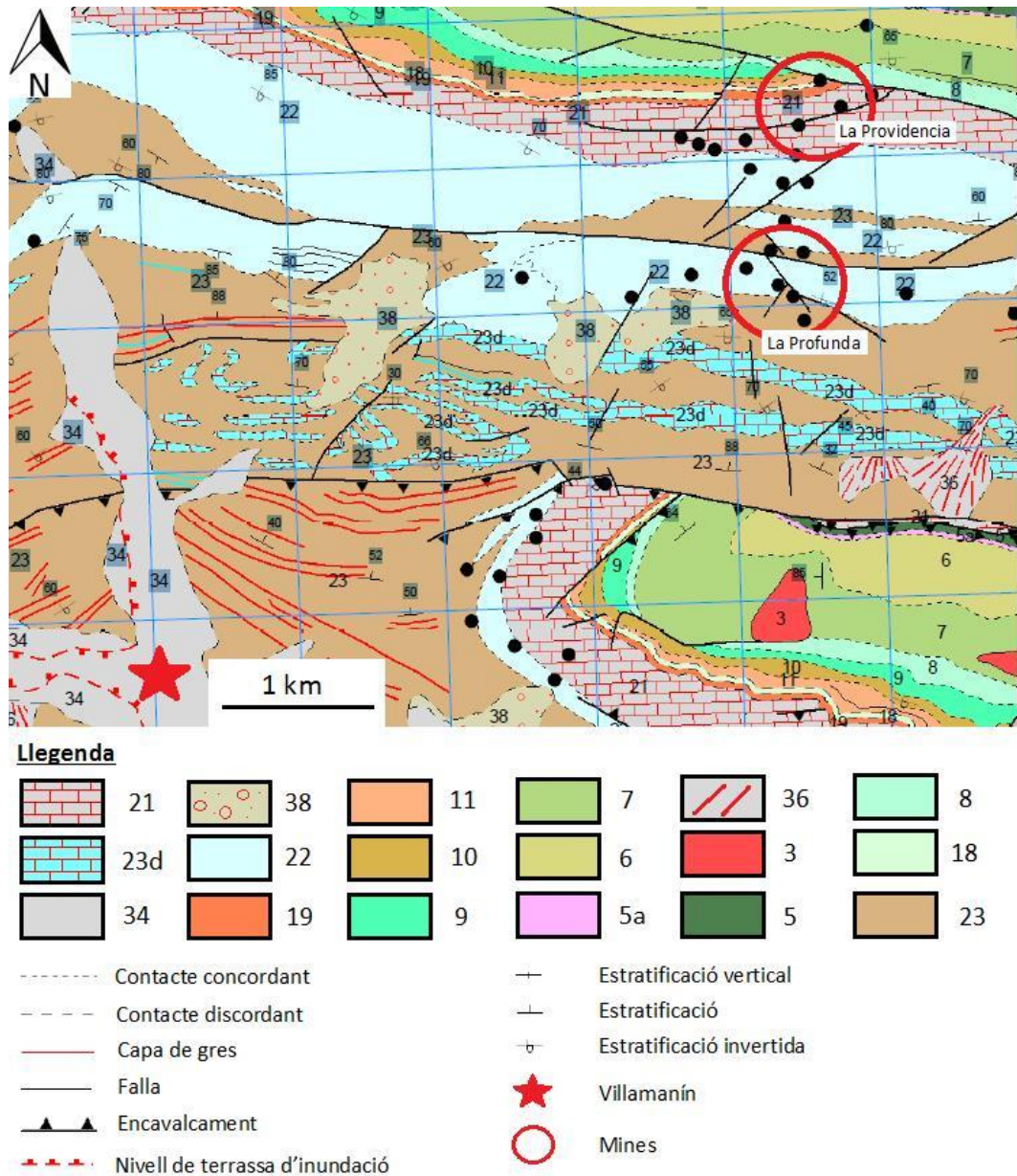
La zona es caracteritza per la intersecció de dos sistemes d'encavalcaments E-W (tardihercinians) i NNE-SSW de fort cabussament (Fernández *et al.*, 1985) (Fig. 8). La mineralització té un control estructural, ja que es localitza en les interseccions entre els dos sistemes de fallades, a més d'un control litològic per la Caliza de Montaña (Fernández *et al.*, 1985). El conjunt de mineralitzacions, per tant, constitueixen el reblliment d'una zona fracturada dins de les formacions que formen la unitat de la Caliza de Montaña. Aquestes mineralitzacions, en el cas de La Profunda s'emporten en calcàries grises clares, massives, bioclàstiques i bioconstruïdes de la Formació Valdeteja (Carbonífer Superior) en el cas de La Divina Providencia, s'emporten en les calcàries micrítiques negres fèdides i taulejades de la Formació Barcaliente (Carbonífer Mitjà) (Fig. 9).





**Figura 8:** Esquema dels dos sistemes d'encavalcaments presents en la mina La Profunda.





**Figura 9:** Mapa geològic del sector estudiat. (Alonso *et al.*, 1991b) Extret i modificat del Instituto Geológico y Minero de España, disponible a <http://www.igme.es/>. Litologies: **3-** Roques volcanoclàstiques del Cambrià-Ordovicià. **5-** Calcàries i dolomies del Cambrià Inferior. **5a-** Calcàries rogenques noduloses al sostre (Fm. Láncara) del Cambrià Inferior-Mig. **6-** Pissarres verdes, lutites grises i gresos (Fm. Oville) del Cambrià Mitjà. **7-** Gresos quarsítics i gresos blancs, alternança de lutites i gresos, “tonstein de caolinita” (Capa de Valverdin) (Fms. Barrios, Luarcs, Getino i Viudo) del Cambrià Superior-Ordovicià. **8-** Pissarres negres i marrons amb intercalacions de gresos cap al sostre (Fm. Formigoso) del Silurià Inferior-Superior. **9-** Gresos ferruginosos amb intercalacions de gresos blancs i lutites amb nivells de toba vidrio-sorrenca amb concentració de lapil·li (Fm. San Pedro) del Silurià Superior. **10-** Dolomies i calcàries bioclàstiques (Fms. Dolomias del Felmín i Calizas de la Pedrosa) del Devonià Inferior. **11-** Pissarres amb intercalacions calcàries, margues i calcàries encrinitiques (Fms. Pizarras de Valporquero i Calizas de Coladilla) del Devonià Inferior. **18-** Gresos, quarsites, gresos ferruginosos, microconglomerats amb intercalacions de limolites i biocalcarenites lenticulars (Fm. Ermita) del Devonià Superior. **19-** Calcàries encrinitiques rosades i blanquinoses, Lutites negres, lidites i nòduls fosfàtics i calcàries vermelles noduloses amb intercalacions de radiolarites (Fm. Balesas i/o Fm. Vegamian i Fm. Genicera-Alba) del Carbonífer Inferior. **21-** Calcàries micrítiques negres, fèctides i taulejades (Fm. Barcaliente) del Carbonífer Mitjà. **22-** Calcàries grises clares massives, bioclàstiques i bioconstruïdes (Fm. Valdeteja) del Carbonífer Superior. **23-** Calcàries grises bioclàstiques i/o bioconstruïdes, margues, lutites gresoses i bretxes calcàries (Fm. San Emiliano) del Carbonífer Superior. **23d-** Nivell de calcària. **34-** Plana al·luvial. **36-** Col·luvions i ventalls torrencials. **38-** Eslavissades.

## **1.4. Objectius**

El present treball s'ha centrat en l'estudi de les mineralitzacions de les mines La Profunda i La Divina Providencia les quals presenten una mineralogia complexa degut a la seva rica metal·logènia.

Ambdues explotacions han despertat l'interès de diversos científics durant el passat, tot i que existeix una gran varietat d'opinions a l'hora de determinar alguns aspectes genètics i sobre la classificació tipològica dels jaciments. Així doncs, els principals objectius d'aquest treball es poden resumir en els següents punts:

- Aportar noves dades sobre la mineralogia de les mines La Profunda i La Divina Providencia, ja que és una zona poc estudiada i que presenta un elevat interès científic.
- Realitzar un mostreig sistemàtic de les mineralitzacions.
- Cartografiar les galeries accessibles d'ambdues mines.
- Dur a terme una caracterització mineralògica, textural i química a partir de les mostres obtingudes en la campanya de camp.
- Estudiar la distribució dels elements en els grans de villamaninita, per tal de definir el seu procés de formació i alteració.
- Aprendre a utilitzar diferents tècniques d'anàlisi de caracterització mineralògica: Microscopi Electrònic de Rastreig (SEM), Espectroscòpia Raman i Microsonda Electrònica (EPMA).
- Revisar la definició tipològica dels jaciments minerals.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Treball de camp**

Per a la realització del present treball es va portar a terme una campanya de camp de 4 dies durant el setembre de 2016. La campanya va consistir principalment en un mostreig representatiu de les mineralitzacions de les mines La Profunda i La Divina Providencia així com de les roques encaixants. A més a més, es va portar a terme una cartografia d'algunes de les galeries accessibles a les dues mines estudiades.

### **2.2. Mètodes per la caracterització de la mineralogia**

#### **2.2.1. Microscopia òptica**

Inicialment es van serrar seccions de les mostres obtingudes per tal de veure l'estructura de les mineralitzacions de visu. Seguidament, d'entre totes les parts serrades es van escollir les que presentaven un millor desenvolupament, millors estructures de la mineralització o les que presentaven unes característiques especials diferenciades de la resta.

Si bé una gran quantitat de les mostres està formada per carbonats una part important de la mineralització correspon a minerals opacs. Es per això que per a fer l'estudi mineralògic i textural preliminar tant amb microscopia òptica de llum transmesa com amb microscopia òptica de llum reflectida es van fer un total de 20 làmines primes polides, no recobertes.

#### **2.2.2. Microscopia electrònica**

Per augmentar el detall en la caracterització de la mineralogia i les textures de les mineralitzacions, es va recórrer a l'ús del microscopi electrònic de rastreig. Per aquesta tasca, es van seleccionar les làmines primes polides més representatives i es van recobrir amb carboni per tal d'atorgar-li un caràcter conductor a les mostres.

L'equip utilitzat és un microscopi electrònic de rastreig ESEM Quanta 200 FEI XTE 325/D8395BSE acoblat a un equip de microanàlisi INCA Energy 250 EDS i localitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB). Aquest aparell permet fer, a més, anàlisis semiquantitatives de la composició química del mineral problema, tot i que els resultats s'han de considerar només com orientatius.

Les condicions de treball al SEM han estat de 20 KeV, per tal d'excitar les línies més febles (K, L) de determinats elements pesants entre els quals es donen a vegades algunes interferències espectrals (U-K, Pb-Bi-Mo-S, S-Pb-As).

### **2.2.3. Microsonda electrònica**

La microsonda electrònica ha permès obtenir dades quantitatives de la composició química d'uns nòduls constituïts per sulfur metàl·lics, presents a les mostres de la mineralització de La Divina Providencia. A més a més, ha permès realitzar dos mapes composicionals en dues regions localitzades en aquests mateixos nòduls.

La microsonda electrònica utilitzada és una JEOL JXA-8230 (EMP), amb cinc espectròmetres dispersius en longitud d'ona (WDS) i un detector d'electrons retrodispersats (EDS), localitzada als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB). Les condicions de treball dels anàlisis puntuals, han estat un voltatge de 20KeV i 20,19 nA i un diàmetre del feix d'electrons de 2µm.

Els patrons, cristalls i les respectives línies utilitzades pel calibratge de l'equipament són: calcopirita (S, PETJ, K $\alpha$ ), PbS (Pb, PETJ, M $\alpha$ ), Bi (Bi, PETJ, M $\beta$ ), Ag (Ag, PETJ, L $\alpha$ ), InSb (In, PETJ, L $\alpha$ ), CdS (Cd, PETJ, L $\beta$ ), Sb (Sb, PETJ, L $\alpha$ ), GaAs (As, TAPH, L $\beta$ ), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Se, TAPH, L $\alpha$ ), esfalerita (Zn, LIFH, K $\alpha$ ), calcopirita (Cu, LIFH, K $\alpha$ ), FeS<sub>2</sub> (Fe, LIFH, K $\alpha$ ), Au (Au, LIFL, L $\alpha$ ), HgS (Hg, LIFL, L $\alpha$ ) i Ag<sub>2</sub>Te (Te, LIFL, L $\alpha$ ).

Per a la realització dels mapes composicional es van utilitzar diferents condicions analítiques tenint en compte la diferència de mida de les zones seleccionades. Per a la zona 1 amb un camp aproximat de 98,67 x 112,67µm, s'ha utilitzat el mateix instrument operat a 20 KeV i 33,3 nA, amb un diàmetre del feix de 10 µm, una mida del píxel de 0,40 µm i amb un temps de comptatge de 30 ms/píxel per obtenir els mapes composicionals dels elements S, Re, Se, Fe, Ni, Hg, Te, As, Cu, Co.

Per la realització dels mapes composicionals de la zona 2 que tenia un camp aproximat de 6,72 x 7,68 mm, s'ha utilitzat de nou el mateix instrument operat a 20 KeV i 200 nA, amb un diàmetre del feix de 7 µm, una mida del píxel de 7 µm i amb un temps de comptatge de 30 ms/píxel per obtenir els mapes de composicionals dels elements: S, Re, Se, Fe, Ni, Hg, Te, As, Cu, Co.

Per a la realització tant dels anàlisis puntuals i mapes composicionals amb la Microsonda Electrònica s'ha comptat amb l'assistència del responsable tècnic de l'equipament el Dr. Xavier Llovet.

### **2.2.4. Espectroscòpia Raman**

L'espectroscòpia Raman és una eina analítica que es basa en l'estudi de la llum dispersada per un material al incidir sobre ell un feix de llum monocromàtic (làser). És una tècnica que proporciona informació química i estructural de la mostra analitzada (sempre i quan sigui cristal·lina) i genera un espectre únic per a cada material, permetent així la seva identificació.

En aquest treball s'ha utilitzat el Raman per analitzar unes mostres de villamaninita presents en una làmina prima polida, representativa de la mineralització de La Divina Providencia.

Els espectres han estat obtinguts amb un equip Horiba Jobin-Yvon LabRam Spectrometer acoblat a un detector d'alta sensibilitat CCD localitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona. La malla de difracció utilitzada per a fer les mesures era de 600 grooves/mm. Com a font d'excitació es va utilitzar el segon harmònic d'ona continua Nd: YAG laser ( $\lambda = 532$  nm). El raig làser es va centrar amb un objectiu de 100 augments, factor que proporciona una resolució espectral d'aproximadament  $1 \mu\text{m}$ . El senyal Raman de dispersió es va recollir com a electrons retrodispersats utilitzant el mateix objectiu. Per a filtrar la radiació elàsticament dispersada es va utilitzar un filtre de vora.

Per la realització i la interpretació dels anàlisis de Raman s'ha comptat amb l'assistència del responsable tècnic de l'equipament Dr. Tariq Jawhari i la col·laboració del Dr. Jordi Ibáñez Insa de l'Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera del CSIC.

## 3. Resultats

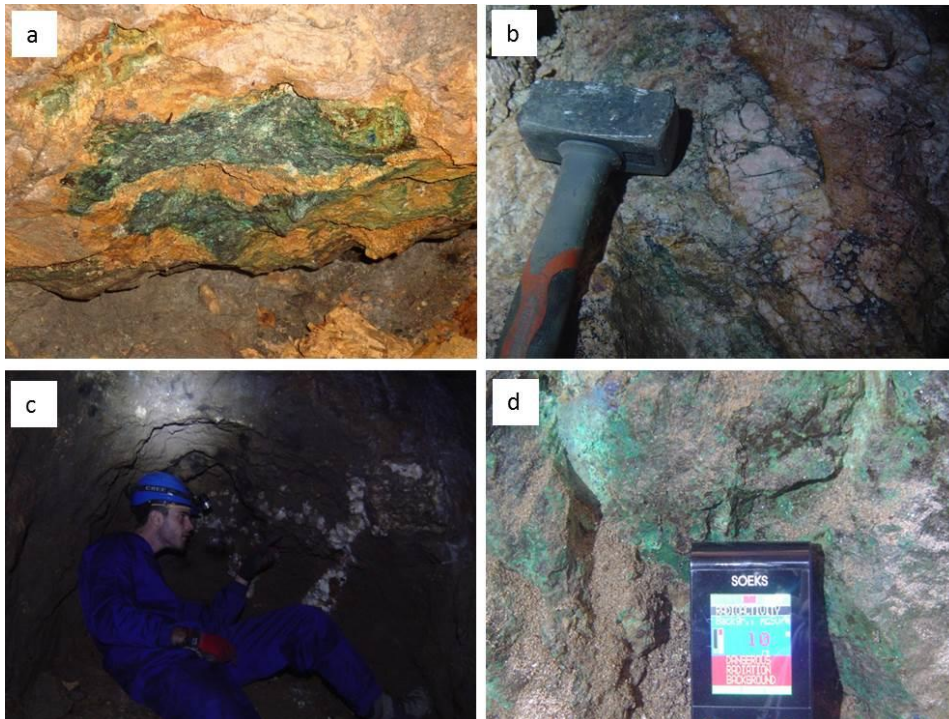
### 3.1. La Profunda

#### 3.1.1. Campanya de camp

Es va realitzar un mostreig representatiu de la mineralització amb un resultat de 14 mostres, amb la seva corresponent descripció de camp (Fig. 10).

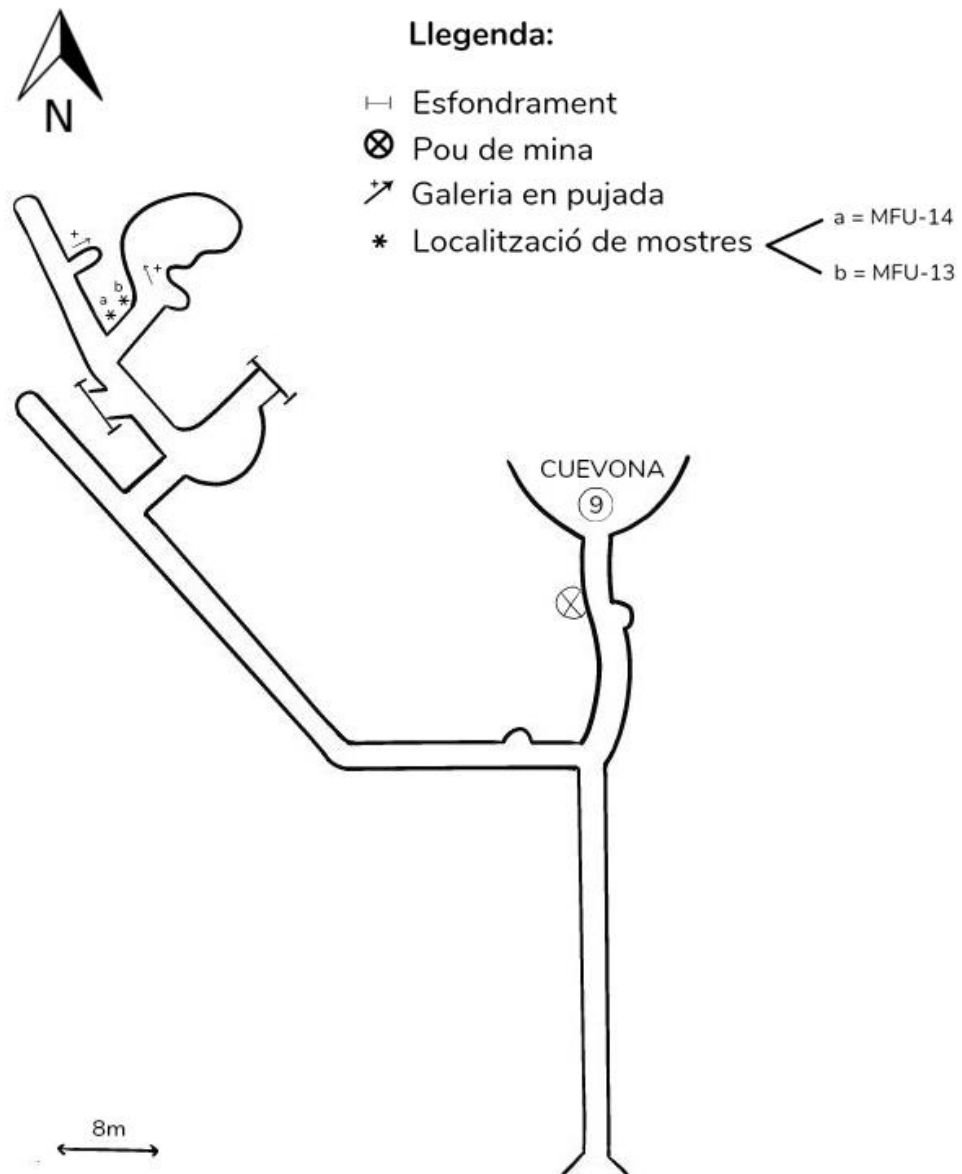
La mineralització és d'origen hidrotermal i es presenta encaixada en calcàries dolomititzades. Presenta una morfologia irregular formant bossades (Fig. 10a) i reomplint espais intersticials. També s'observa una intensa bretxificació (Fig. 10b). Els minerals metàl·lics no es distingeixen amb claredat en mostra de mà, però s'observa una profusió important de minerals d'alteració, especialment, de coure i cobalt: malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ), atzurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), tirolita ( $\text{C}_2\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) i eritrita ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). En algunes zones s'ha desenvolupat una intensa karstificació on es troben nivells d'aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) fibrosa d'un color verd característic i geodes de calcita d'ordre decimètric (Fig. 10c).

Es van efectuar mesures de radioactivitat apropant un comptador Geiger a les diferents masses mineralitzades, i es va poder constatar la presència d'elements radioactius en alguna zona de la mineralització. En general, la mineralització dóna valors significatius de radioactivitat, que localment van arribar a  $10 \mu\text{mSv/h}$  (Fig. 10d).



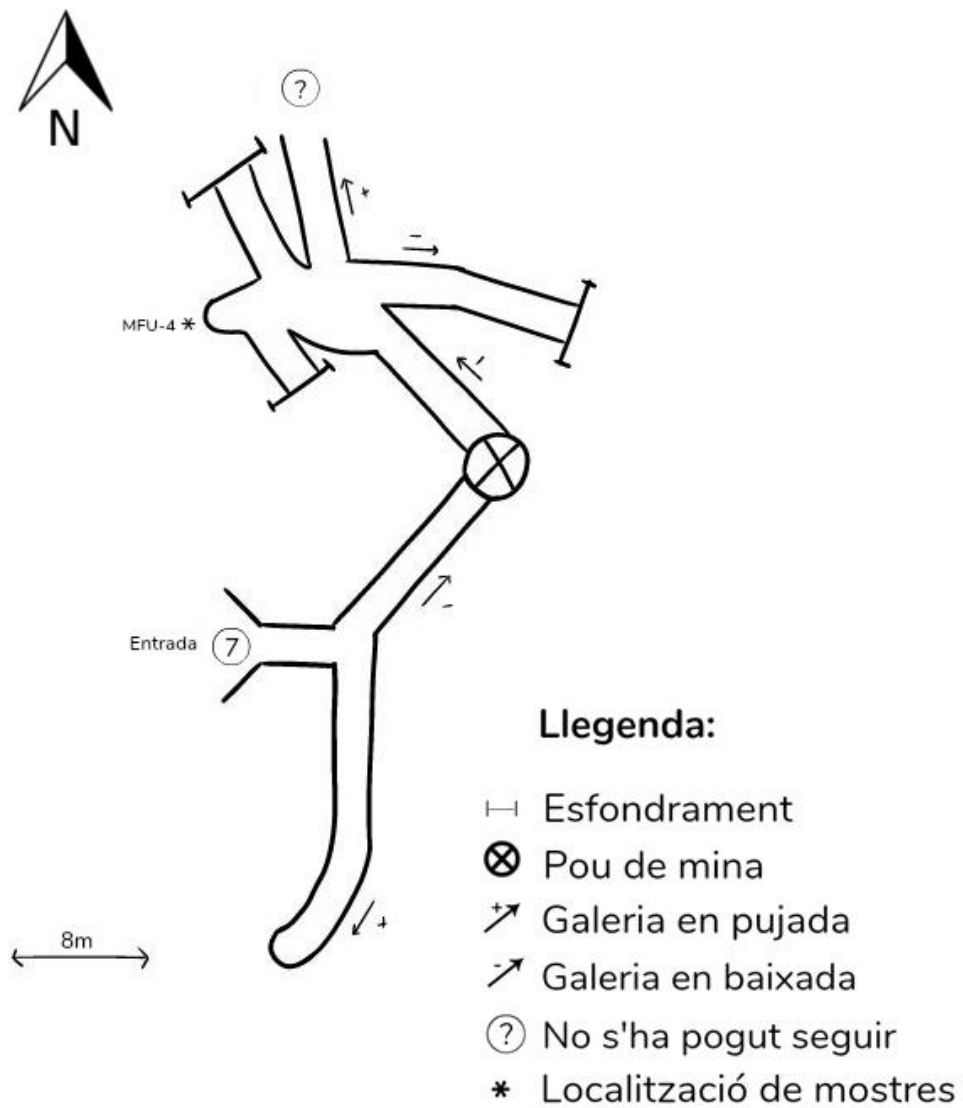
**Figura 10:** Fotografies de la campanya de camp del setembre 2016 a la mineralització de La Profunda. **a.** Mineralització formant bossades formada per carbonats de coure, producte del reblliment d'una antiga cavitat. **b.** Bretxa carbonatada amb mineralització d'heterogenita (radioactiva) a l'espai intersticial. **c.** Interior d'una galeria on s'observa una geoda de calcita d'ordre mètric. **d.** Mineralització radioactiva per la presència d'heterogenita i uraninita, amb un valor de radioactivitat de  $10 \text{ mSv/h}$ .

L'estructura de la mina La Profunda és molt complexa i consta d'un gran nombre de galeries en totes les direccions. Això és degut, com s'ha comentat anteriorment, a la gran activitat minera que s'hi va desenvolupar. Aquesta mina, actualment, es troba en molt mal estat, amb nombroses esllavissades i esfondraments. A més a més l'entibat de troncs està totalment malmès. La manca de seguretat que ofería la mina ha fet que s'optés per confeccionar només dues cartografies de les galeries accessibles (Fig. 11, Fig. 12).



**Figura 11:** Cartografia d'algunes galeries del nivell 0 de la mina La Profunda.





**Figura 12:** Cartografia de les galeries del nivell 1 de la mina La Profunda.



### **3.1.2. Petrografia**

D'entre les mostres mineralitzades recollides a La Profunda, s'han realitzat les descripcions de les làmines primes (Annex 1) i s'ha caracteritzat la mineralogia i les textures dels minerals metàl·lics principalment amb l'ajuda del microscopi petrogràfic i del microscopi electrònic de rastreig (SEM) (Fig. 13).

La roca encaixant de la mineralització és principalment dolomia (Fig. 13a). La dolomita es presenta en forma de cristalls idiomorfs de 50 µm fins a 2 mm que defineixen textures d'equilibri (cristalls formant 120° entre ells). Típicament presenten textures tipus *saddle dolomite* i una gran profusió d'inclusions de matèria orgànica. A partir de l'anàlisi textural s'han pogut distingir dues generacions de dolomita. A priori es pot determinar una dolomita primària que presenta una gran quantitat d'inclusions de matèria orgànica. Per d'altra banda, es distingeix una segona generació de dolomita esparítica, en forma de cristalls més grans i que ocupa porositat i espais intersticials. En algunes mostres s'observen textures de dissolució en forma de romboedre.

La mineralització hipogènica està formada, de més a menys abundant per: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), uraninita ( $\text{UO}_2$ ), cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ) i cinabri ( $\text{HgS}$ ). En general, aquests minerals es troben reomplint fractures i porositat, tot i que el conjunt de la mineralització metàl·lica es presenta molt alterat i, sovint, només poden observar-se els minerals supergènics, producte de la seva alteració.

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) és el mineral metàl·lic més abundant a la mina La Profunda. Es presenta en cristalls al·lotriomorfs de fins a 1 mm. En general, està molt alterada tot i que localment s'observa algun nucli cristal·lí encara preservat (Fig. 13b). Generalment, es troba envoltada d'una aurèola d'alteració formada per un primer nivell de calcosina i bornita, i un segon nivell de minerals oxidats, principalment malaquita i atzurita.

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) també és força abundant, però no tant com la calcopirita. Aquesta es presenta en cristalls d'al·lotriomorfs a hipidiomorfs d'entre 100 µm i 2 mm (Fig. 13c). En general es troba molt alterada i només es preserven alguns nuclis dels cristalls més grans. En alguns casos, s'observen cristalls totalment pseudomorfitzats a goethita.

La resta de mineralització metàl·lica es troba en petits gran sovint inclosos en la dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). És el cas de la uraninita ( $\text{UO}_2$ ), que és un mineral minoritari es presenta en forma d'agregats botrioidals d'entre 1 i 2 µm (Fig. 13d).

La cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ) es presenta en cristalls d'idiomorfs a hipidiomorfs d'entre 1 i 3 µm. També es troben inclosos dins dels cristalls de dolomita (Fig. 13d), així com el cinabri ( $\text{HgS}$ ) que es presenta formant agregats al·lotriomorfs d'entre 1 i 5 µm en espais intersticials entre carbonats de coure (atzurita i malaquita) i també inclosos en cristalls de dolomita.

L'estadi supergènic està representat per minerals secundaris oxidats molt abundants i diversos. Les fases minerals d'aquest estadi són, principalment, sulfurs secundaris a més d'òxids, carbonats i arseniats.

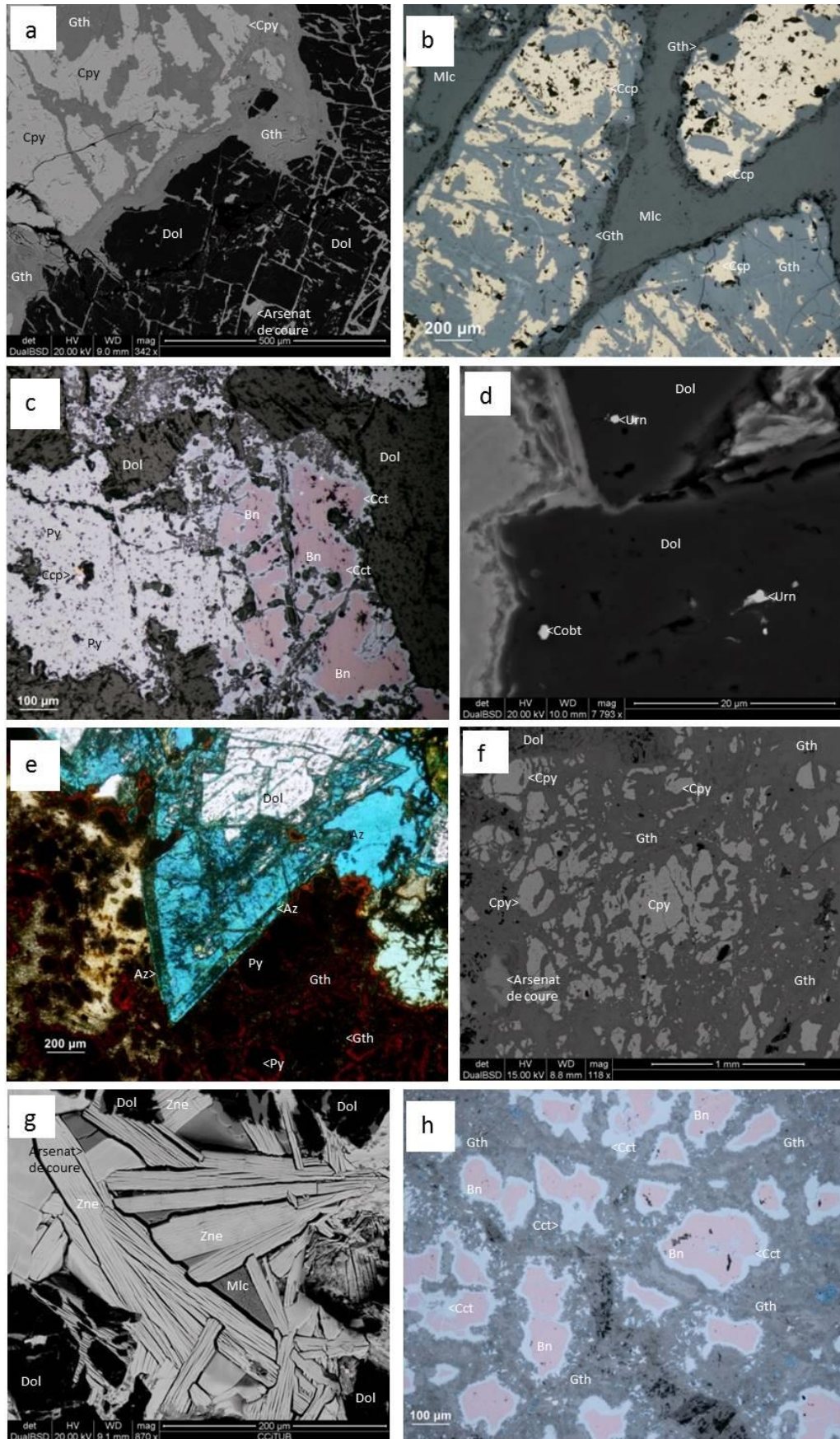
Entre els carbonats destaquen fases portadores de coure com ara la malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) i l'atzurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ) que, de fet, són els minerals secundaris més abundants a la mina La Profunda. Es presenten en cristalls de dimensions molt variades, que van des de poques desenes de micres fins a mides centimètriques. La forma dels grans és d'idiomorfa a hipidiomorfa i se solen trobar reomplint espais intersticials, porositat o seguint els plans d'exfoliació de la dolomita. En alguns casos es presenten reemplaçant totalment cristalls romboèdrics de dolomita (Fig. 13e).

Dins del grup dels òxids, és molt abundant la goethita ( $\text{FeO}_2\text{H}$ ) (Fig. 13f) que es presenta en forma de grans al·lotriomorfs i es troba a las vores de la pirita o molt propera a aquesta, ja que és producte de la seva alteració. Es caracteritza per presentar reflexions internes vermell-ataronjat. També trobem la presència d'heterogenita ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ), que forma cristalls al·lotriomorfs de poques micres, que es troben reomplint fractures de la dolomia encaixant.

Dins del grup dels arseniats, és molt abundant la tirolita ( $\text{C}_2\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)(\text{CO}_3)(\text{OH})_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ). Aquesta es presenta formant agregats radials fibrosos que arriben a unes dimensions de 0,5 cm, sovint localitzats en cavitats i fractures de la dolomia encaixant. També apareixen arseniats de cobalt com és el cas de l'eritrita ( $\text{CO}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) que forma agregats aciculars de cristalls mil·limètrics.

El principal mineral d'alteració d'urani és la zeunerita ( $\text{Cu}[\text{UO}_2\text{AsO}_4]_2 \cdot 8-12\text{H}_2\text{O}$ ), un arseniat que és producte de l'alteració de la uraninita ( $\text{UO}_2$ ) i es presenta en forma de cristalls idiomorfs de fins a 1 mm (Fig. 13g).

Els sulfurs secundaris de coure que es troben en aquesta mineralització són principalment bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) i calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Aquests es presenten en forma de cristalls al·lotriomorfs d'entre 20 i 300  $\mu\text{m}$ . Aquestes fases es troben molt propers o envoltant grans de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Això és degut al fet que són minerals secundaris producte de la seva alteració supergènica (Fig. 13h).



**Figura 13:** Fotografies de la mineralogia i relacions textures de la mina La Profunda. **a.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) d'un detall de la mineralització primària de calcopirita (Cpy) encaixada en dolomia formada

per cristalls de dolomita (Dol) "saddle". La calcopirita s'està alterant a goethita (Gth). També s'observa un cristall d'un arsenat de coure format en un estadi d'alteració supergènica. **b.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida de grans de calcopirita (Cpy) parcialment alterats per les fractures on hi ha precipitat goethita (Gth). La matriu que hi ha entre els grans està formada per malaquita (Mlc) resultat de l'alteració de la calcopirita i la dissolució de la dolomita encaixant. **c.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida de pirita (Py) amb un gra de calcopirita (Cpy) al seu interior. També s'observa bornita (Bn) producte de l'alteració d'un cristall de calcopirita que actualment s'està alterant a calcocita (Cct). Tots aquests minerals metàl·lics es troben encaixades en una matriu de dolomita (Dol) del tipus "saddle". **d.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) d'un detall de dos cristalls de dolomita on s'han preservat cristalls d'uraninita (Urn) i de cobaltita (Cobt). **e.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum transmesa d'un cristall d'atzurita (Az) reemplaçant un cristall de dolomita (Dol) "saddle" de la qual encara se'n preserva el nucli. També s'observen uns cristalls de pirita (Py) parcialment alterats a goethita (Gth). **f.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) de la mineralització primària de calcopirita (Cpy) encaixada en dolomia formada per cristalls de dolomita (Dol) "saddle" de la mina La Profunda. La calcopirita s'està alterant a goethita (Gth). També s'observa un cristall d'un arsenat de coure format en un estadi d'alteració supergènica. **g.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) de la mineralització de zeunerita (Zne), malaquita (Mlc) i arsenat de coure formats en l'estadi d'alteració supergènica, encaixats en una dolomia amb cristalls de dolomita (Dol) tipus "saddle". **h.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida d'un cristall de calcopirita que s'ha alterat completament a bornita (Bn) i a goethita (Gth). La bornita s'està alterant a calcocita per les vores (Cct).

## **3.2. La Divina Providència**

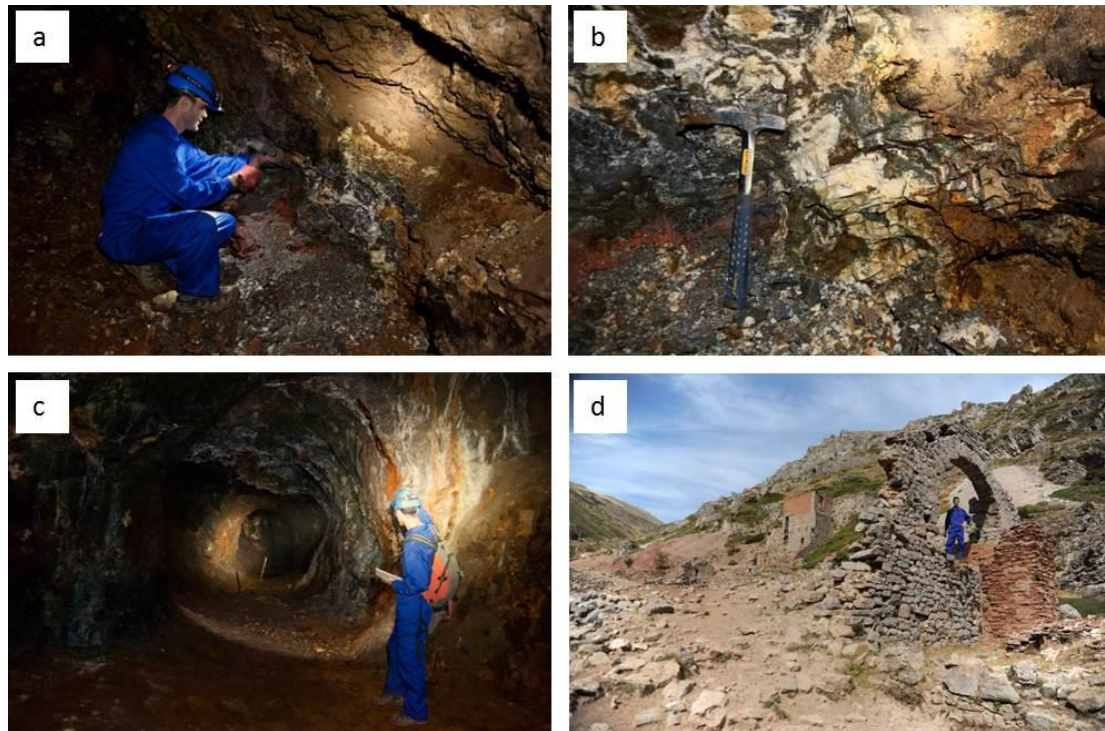
### **3.2.1. Campanya de camp**

Es va realitzar un mostreig representatiu (Fig. 14a) de la mineralització amb un resultat de 7 mostres, amb la seva corresponent descripció de camp.

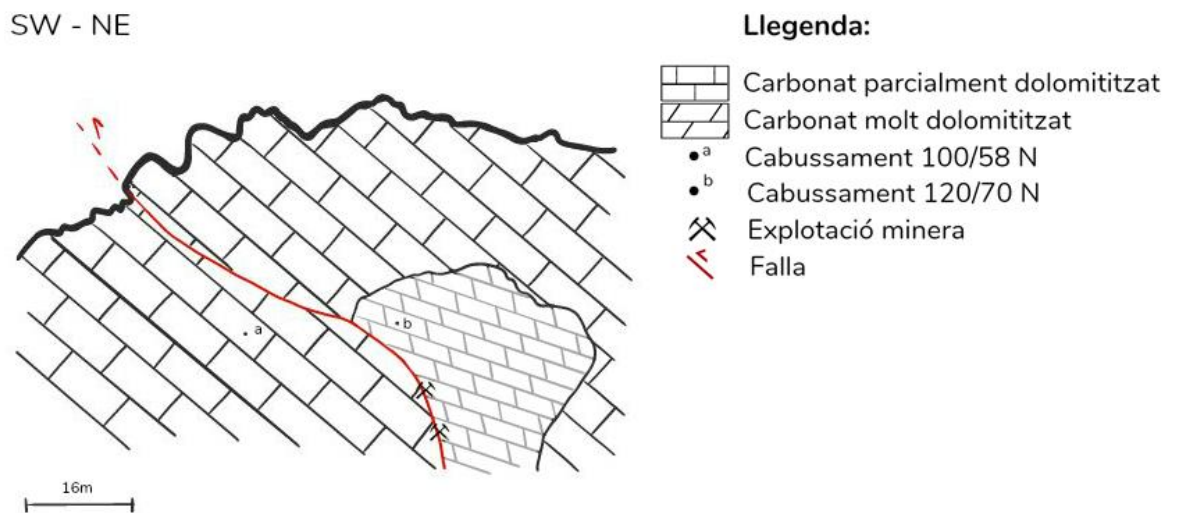
La mineralització és d'origen hidrotermal i presenta una morfologia irregular formant bossades encaixades en calcàries dolomititzades (Fig. 14b). Els minerals metàl·lics hidrotermals que es distingeixen en mostra de ma són principalment: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) i villamaninita ( $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ ).

L'estructura de la mina La Divina Providencia igual que la de la mina La Profunda és molt complexa i consta d'un gran nombre de galeries (Fig. 14c) i nivells. Tant les restes de l'explotació (Fig. 14d) com la mina en si es troba en molt mal estat amb nombroses galeries col·lapsades i l'entibat de troncs completament malmès. Es va confeccionar un tall geològic de l'entrada principal de la mina (Fig. 15), però la manca de seguretat que oferia la galeria només van permetre la confecció de la cartografia de la galeria horitzontal del primer nivell (Fig. 16).





**Figura 14:** Fotografies de la campanya de camp del setembre 2016 a la mineralització de La Divina Providencia. **a.** Mostreig de la mineralització de la mina. **b.** Detall de la mineralització amb villamaninita, on s'observa que aquesta se situa reomplint els espais intersticials d'una bretxa. **c.** Interior d'una de les galeries de la mina. **d.** Restes de la planta de tractament del mineral.



**Figura 15:** Esquema geològic de la boca mina de La Divina Providència. Es pot observar una de les falles que controla l'emplaçament de la mineralització, en la Formació Barcaliente.



**Figura 16:** Cartografia de la galeria principal de la mina La Divina Providencia.

### **3.2.2. Petrografia**

D'entre les mostres mineralitzades recollides a La Divina Providencia, s'han realitzat les descripcions de les làmines primes (Annex 1) i s'ha caracteritzat la mineralogia i les textures dels minerals metàl·lics principalment amb l'ajuda del microscopi petrogràfic i del microscopi electrònic de rastreig (SEM) (Fig.17).

La roca encaixant de la mineralització és bàsicament dolomia. La dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) es presenta en forma de cristalls idiomorfs de 100 fins a 1 mm del tipus *saddle dolomite*. Aquestes són molt similars a les que encaixen la mineralització de La Profunda, ja que també presenten textures d'equilibri i inclusions de matèria orgànica. A partir de l'anàlisi textural s'han pogut distingir dues generacions de dolomita (Fig. 17a). A priori es pot determinar una dolomita primària que presenta moltes inclusions de matèria orgànica i una segona generació de dolomita esparítica que ocupa porositat i espais intersticials.

A la mineralització metàl·lica s'han pogut determinar: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), villamaninita ( $(\text{Cu,Ni,Co,Cu})\text{S}_2$ ), gersdorffita ( $\text{NiAsS}$ ), estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) i bismut natiu (Bi).

Aquesta mineralització hidrotermal s'altera formant fases minerals supergèniques i d'oxidació: calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), goethita ( $\text{FeO}_2\text{H}$ ) i cuprita  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) és el mineral metàl·lic més abundant a la mina La Divina Providencia. Es presenta en cristalls al·lotriomorfs d'entre  $10\ \mu\text{m}$  i  $1\ \text{mm}$  sovint envoltats d'una aurèola d'alteració formada per calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) i bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). També es troba reomplint fractures d'altres minerals metàl·lics, cosa que seria indicativa de que, probablement, hi ha com a mínim dues generacions de calcopirita.

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ) es presenta en forma de cristalls idiomorfs d'entre  $50\ \mu\text{m}$  i  $1\ \text{mm}$  associats a d'altres sulfurs metàl·lics com la villamaninita i la bravoïta. Es distingeix una segona generació de cristalls al·lotriomorfs dispersats en la matriu de carbonat que en alguns casos estan pseudomorfitzats per goethita (Fig. 17b).

La villamaninita ( $(\text{Cu,Ni,Co,Cu})\text{S}_2$ ) té una morfologia botrioïdal de  $1$  a  $6\ \text{mm}$  principalment amb un creixement radial (Fig. 17c, 17d i 17e), tot i que en menys quantitat també n'hi ha d'idiomorfs de  $0,5$  a  $3\ \text{mm}$  amb un hàbit octaèdric. Tots els cristalls de villamaninita estan zonats i molt fracturats. En general s'observa que és un mineral metastable (Fig. 17f i 17g).

La gersdorffita ( $\text{NiAsS}$ ) és un sulfur que no supera les  $50\ \mu\text{m}$ , al·lotriomorf i resultant de l'alteració de la vaesita (Fig. 17h).

Finalment l'estibina ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) també hi és present però és molt poc abundant. Aquest es presenta de forma al·lotriomorfa i dispersa en la roca dolomia encaixant.

El bismut natiu és poc abundant en aquesta mineralització. Els seus cristalls no superen  $40\ \mu\text{m}$  i es presenta de forma idiomorfa, amb un hàbit lamel·lar situada en espais intersticials de la dolomita.

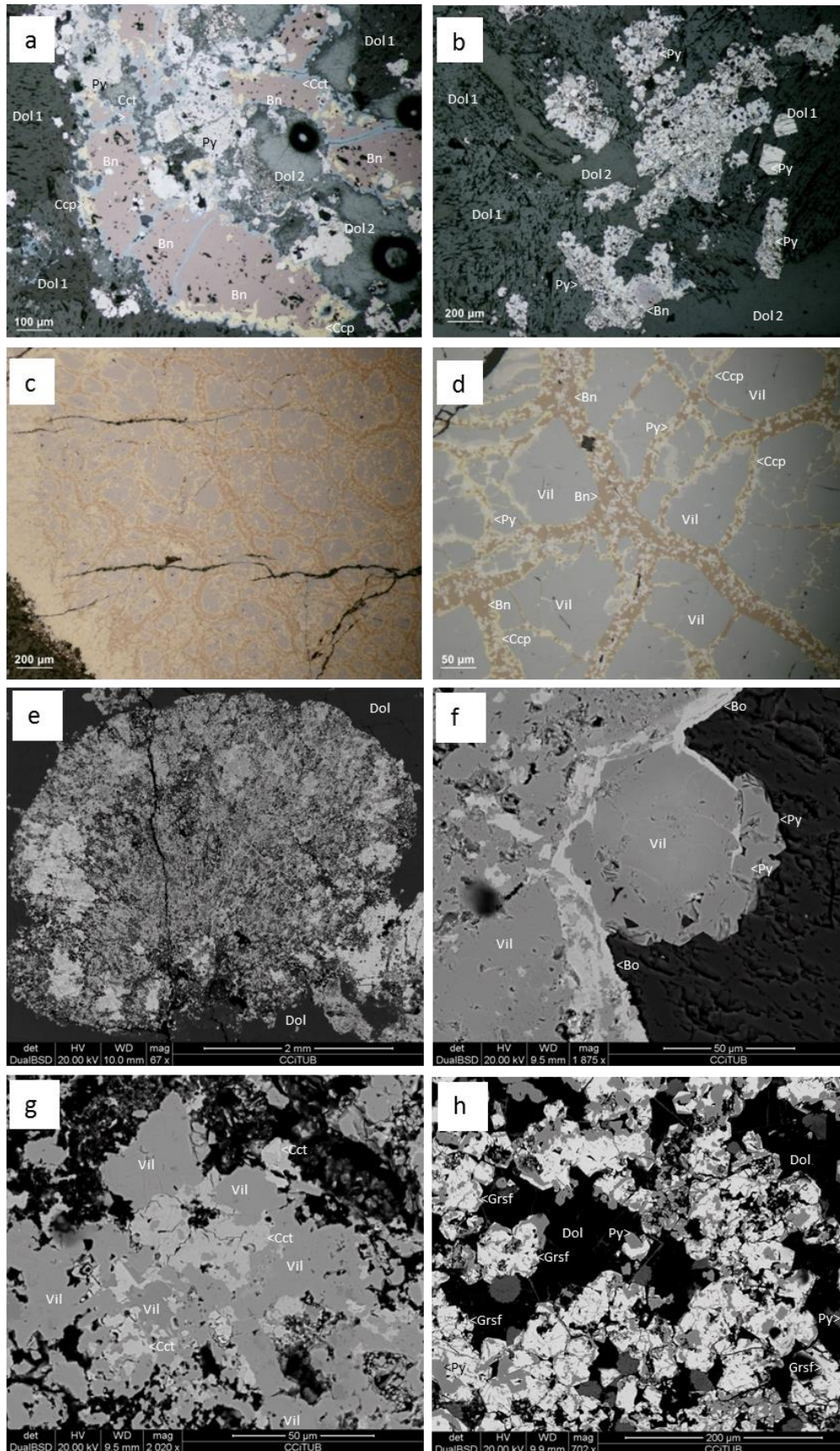
Els minerals que reemplacen altres minerals metàl·lics i els minerals producte de l'alteració supergènica són molt abundants i diversos i en general són sulfurs i òxids de ferro.

La goethita ( $\text{FeO}_2\text{H}$ ) és al·lotriomorfa i es troba a les vores de la pirita o molt proper a acumulacions d'aquesta, ja que es producte de la seva alteració. En alguns casos es presenta reemplaçant-la en forma de pseudomorf.

La cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) és al·lotriomorfa, té entre  $100$  i  $500\ \mu\text{m}$ . Aquesta fase es troba molt propera a la calcopirita, ja que es producte de la seva oxidació.

Els sulfurs secundaris de coure que es troben en aquesta mineralització són principalment bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) i calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Aquestes es presenten en forma de cristalls al·lotriomorfs d'entre  $20$  i  $300\ \mu\text{m}$ . Aquestes fases es troben molt propers o envoltant grans de calcopirita. Això es degut al fet que són minerals secundaris producte de la seva alteració supergènica.





**Figura 17:** Fotografies de la mineralogia i relacions textures de la mina La Divina Providencia. **a.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida de la mineralització primària de pirita (Py) i calcopirita (Cpy). La calcopirita s'està alterant a bornita (Bn) i aquesta a calcosina (Cct) per les vores. La roca encaixant d'aquesta



mineralització és una dolomia, amb cristalls de dolomita (Dol) del tipus “saddle” i s’observen dues generacions d’aquesta, la primera amb més inclusions de matèria orgànica que la segona. **b.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida de la mineralització primària de pirita (Py) amb bornita (Bo) producte d’alteració de calcopirita (Cpy). Aquesta mineralització s’encaixa en dolomies amb dues generacions de dolomita (Dol) del tipus “saddle”. La primera a formar-se és la que conté més inclusions de matèria orgànica, la segona en té menys. **c.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida de la villamaninita (Vil) nodular molt alterada. **d.** Imatge de microscopi petrogràfic amb llum reflectida de la ampliació d’un nòdul de villamaninita (Vil) alterant-se a bornita (Bn), calcopirita (Cpy), pirita (Py) i vaesita (Va). **e.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) de villamaninita (Vil) nodular molt alterada encaixada en una dolomia amb cristalls de dolomita tipus “saddle”. **g.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) de la mineralització formada per villamaninita (Vil) i calcocita (Cct). **h.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) de la mineralització formada per pirita (Py) i gersdorffita (Grsf), encaixada en dolomia formada per cristalls de dolomita “saddle”. **f.** Imatge obtinguda amb SEM (BSE) de la mineralització amb cristalls de villamaninita (Vil) parcialment alterades a bornita (Bn) envoltada per cristalls de pirita (Py) de formació tardana.

### **3.2.3. Química mineral**

L’estudi de química mineral s’ha focalitzat en els nòduls de villamaninita, un mineral que presenta una composició molt heterogènia i que conté els elements principals que formen la mineralització de La Divina Providencia: Cu, Ni, Co i Fe, però també petites quantitats de Se. Actualment la villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> està descrita segons Fernández *et al.*, (1985) com un disulfur del tipus de la pirita de dins del sistema FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub>-CuS<sub>2</sub>, tot i que les característiques composicionals de villamaninita han generat diverses discrepàncies entre els diferents autors que l’han estudiada com ara Schoeller i Powell (1920) i Fernández *et al.*, (1985).

L’objectiu principal d’aquest estudi composicional és determinar la distribució dels elements metàl·lics, especialment en el cas del Se, i observar com afecten els processos d’alteració a la distribució d’aquests elements a la villamaninita.

En concret s’ha estudiat la distribució de deu elements: S, Re, Se, Fe, Ni, Hg, Te, As, Cu i Co a partir de mapes composicionals realitzats en dues àrees seleccionades de dues làmines primes que contenen aquest mineral. Els 10 elements seleccionats s’han triat en funció de les anàlisis semiquantitatives obtingudes amb l’EDS i la informació present en la bibliografia.

Un cop estudiada la distribució dels deu elements en cadascun dels mapes, s’ha procedit a una selecció de les zones que podrien presentar diferents fases i a la realització d’anàlisis puntuals.

#### **Mapa composicional 1**

Aquest mapa composicional té un camp aproximat de 98,67 x 112,67 µm, les condicions analítiques s’especifiquen a l’apartat de metodologia. A partir de la distribució dels elements que s’han analitzat s’hi poden distingir quatre àrees clarament diferenciades (Fig. 18a).

A la zona superior del mapa (1), s’hi distingeixen tres fases minerals diferents. En general, les tres fases estan enriquides en sofre i presenten concentracions moderades de ferro. Dins d’aquesta zona superior s’hi pot distingir una petita àrea molt enriquida en níquel i cobalt i amb concentracions de coure molt baixes, aquesta fase ha estat

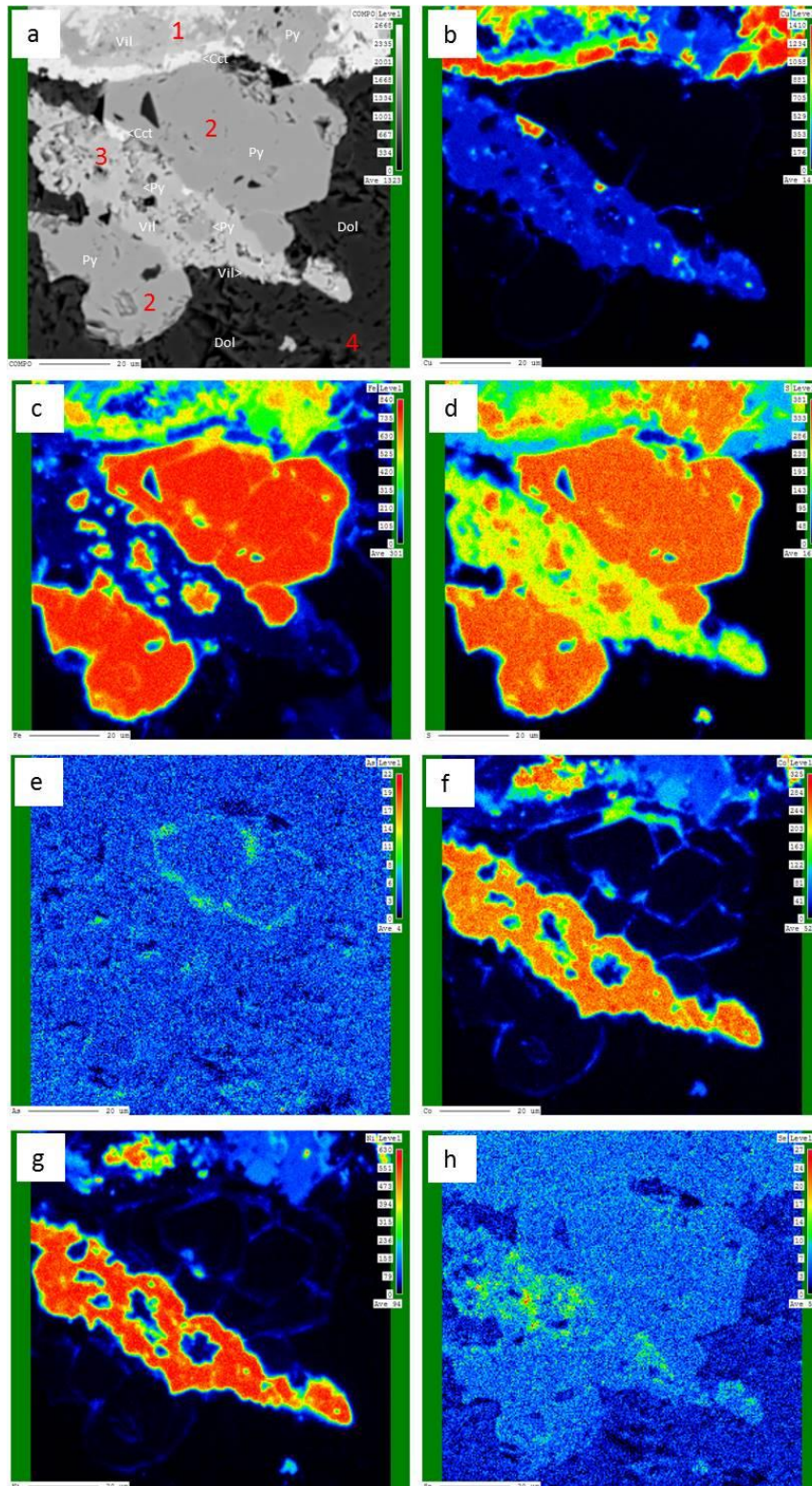
identificada com a villamaninita. A les vores de la villamaninita es desenvolupa una fase molt enriquida en coure (Fig. 18b) identificada com a calcocita. A més, es distingeix una tercera fase enriquida en ferro però empobrida en la resta de metalls identificada com a pirita.

A la zona central del mapa (2), s'hi distingeixen dues subàrees amb concentracions molt elevades de sofre i ferro (Fig. 18c i 18d) identificades com a pirita, separades per una franja de composició molt diferent. En aquestes, també s'hi poden distingir algunes fases minerals més enriquides en cobalt, ferro i arsènic (Fig. 18e), segurament corresponents a arseniats d'aquests elements (escorodita, eritrita...).

La tercera àrea que es pot distingir (3) es tracta d'una franja central corresponent a un sulfur enriquit en níquel, cobalt (Fig. 18f i 18g) i concentracions baixes però significatives de coure identificat com a villamaninita. Aquesta villamaninita es caracteritza per presentar concentracions significatives de seleni (Fig. 18h) Dins d'aquesta mateixa àrea s'identifiquen uns petits grans d'una fase clarament enriquida coure identificada com a calcocita i uns petits grans d'una fase rica en ferro i sofre identificats com a pirites.

A més a més, es distingeix una darrera zona (4) amb concentracions negligibles d'elements metàl·lics que correspon a una única fase mineral identificada com a dolomita.

Com s'ha comentat anteriorment, es van analitzar les concentracions de reni, mercuri i tel·luri però no han detectat valors representatius en cap punt de la mostra.



**Figura 18:** En aquesta figura es poden veure una fotomicrografia (a) obtinguda amb microscopia electrònica de rastreig i les imatges dels mapes composicionals (b-h) obtinguts de les anàlisis de Co, Cu, Fe, As, Ni, S, Se d'una de les mostres de la mina La Divina Providencia. **a.** Detall de la mineralització, on es poden veure dos cristalls de la mineralització primària de pirita (Py) i de villamaninita (Vil) encaixades en una matriu de dolomia formada per cristalls de dolomita del tipus *saddle*. La vaesita està parcialment alterada a calcocita (Cct). **b.** Mapa composicional de la concentració del Cu. **c.** Mapa composicional de la concentració del Fe. **d.** Mapa composicional de la concentració del S. **e.** Mapa composicional de la concentració del As. **f.** Mapa composicional de la concentració del Co. **g.** Mapa composicional de la concentració del Ni. **h.** Mapa composicional de la concentració del Se.

## **Mapa composicional 2**

Aquest mapa composicional té un camp aproximat de 6,72 x 7,68 mm, les condicions analítiques s'especifiquen a l'apartat de metodologia. S'ha analitzat un nòdul de villamaninita on s'hi aprecia una zonació composicional concèntrica del nucli a la vora del nòdul. Segons aquesta zonació s'hi poden distingir fins a cinc àrees o bandes clarament diferenciades (Fig. 19a).

Formant part de la part central o nucli del nòdul (1), hi predomina una fase enriquida alts de sofre i níquel (Fig. 19b i 19c) identificada com a villamaninita. A més, s'hi distingeixen dues fases minerals diferents presents en fractures enriquits en coure-ferro i cobalt, identificades com a bornita-calcopirita i cattierita, respectivament.

A la següent banda composicional (2), es distingeix una significativa porositat del nòdul i s'hi poden diferenciar tres fases minerals. La més abundant, distribuïda en tota la banda, presenta valors elevats de sofre i ferro identificada com a pirita. La segona fase concentrada en certs punts de l'àrea que presenta valors elevats de cobalt (Fig. 19d) i níquel, identificada com a siegenita. I finalment a tercera fase seria rica en sofre, ferro i seleni (Fig. 19e), aquesta es localitza reomplint espais intersticials.

En la tercera banda del nòdul (3) hi predomina un sulfur amb diferents proporcions de coure (Fig. 19f), níquel i ferro (Fig. 19g) que es pot identificar com a villamaninita.

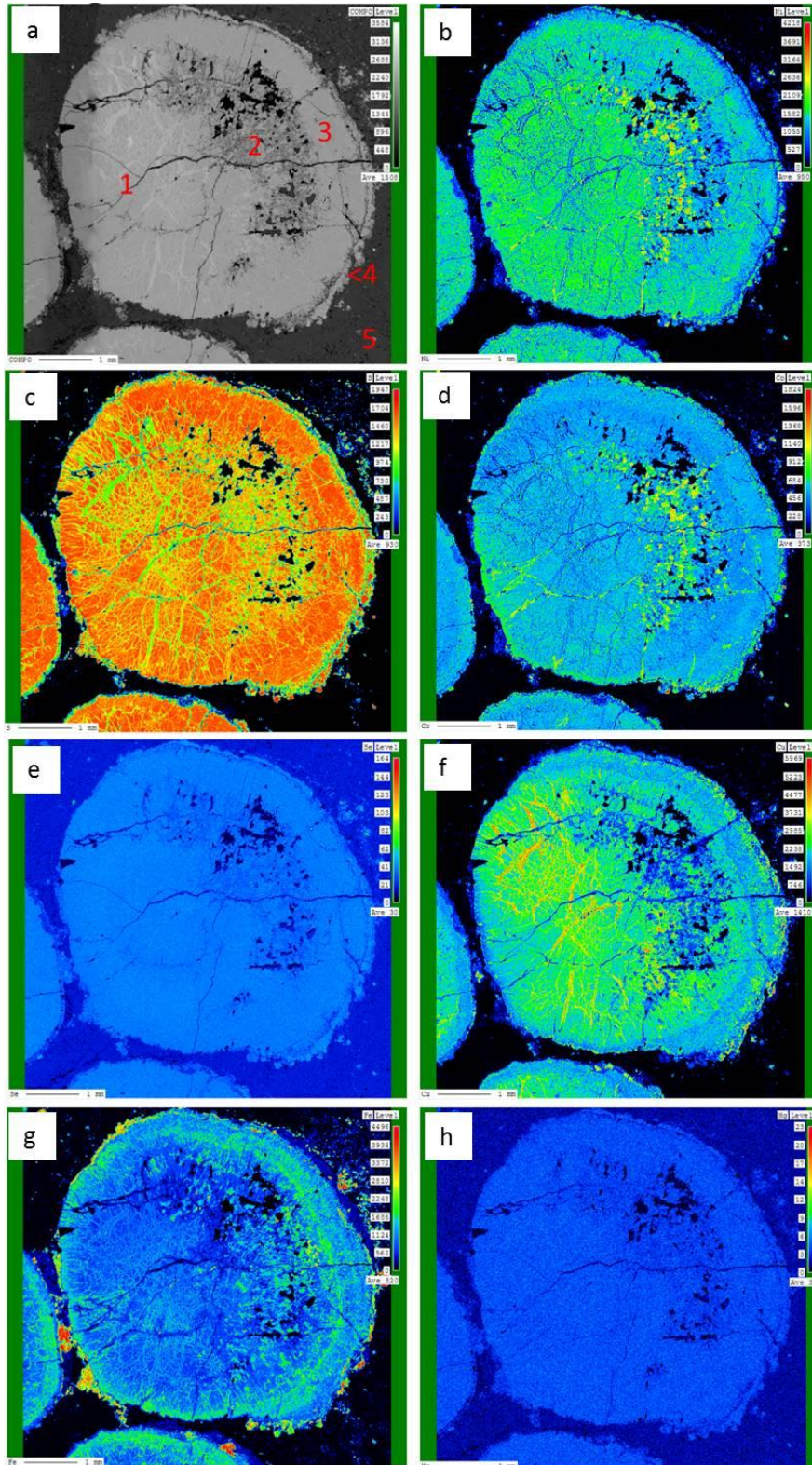
A la part externa del nòdul (4) es distingeix una envolta superficial d'un sulfur només enriquit en ferro identificat com a pirita.

A més, es pot distingir la presència de dolomita (5) encaixant el nòdul metàl·lic.

Es van analitzar les concentracions de reni, mercuri (Fig. 19h) i tel·luri però no han detectat valors representatius en cap punt de la mostra.

Els resultats obtinguts en els mapes de microsonda confirmen que els grans de villamaninita estan zonats i que s'estan reemplaçant per altres sulfurs.





**Figura 19:** En aquesta figura es poden veure una fotomicrografia (a) obtinguda amb microscopia electrònica de rastreig i les imatges de raigs X (b-h) obtinguts de les anàlisis de Co, Cu, Fe, Hg, Ni, S, Se d'una de les mostres de la mina La Divina Providencia. **a.** Detall de la mineralització, on es pot veure un dels grans de villamaninita nodular (mineralització primària) parcialment alterat. **b.** Mapa composicional de la concentració del Ni. **c.** Mapa composicional de la concentració del S. **d.** Mapa composicional de la concentració del Co. **e.** Mapa composicional de la concentració del Se. **f.** Mapa composicional de la concentració del Cu. **g.** Mapa composicional de la concentració del Fe. **h.** Mapa composicional de la concentració del Hg.

### **Anàlisis puntuals**

A partir dels resultats dels mapes composicionals de les zones seleccionades s'ha realitzat un conjunt d'anàlisis puntuals per tal d'identificar de forma pertinent les fases que formen la mineralització (Annex 2 i 3).

Els minerals que s'han pogut identificar a partir dels anàlisis puntuals i els mapes són: villamaninita, cattierita, calcopirita, pirita, siegenita, bornita, calcocita, dolomita i cattierita.

Les composicions d'alguns d'aquests anàlisis puntuals més representatius es presenten a la Taula 1.

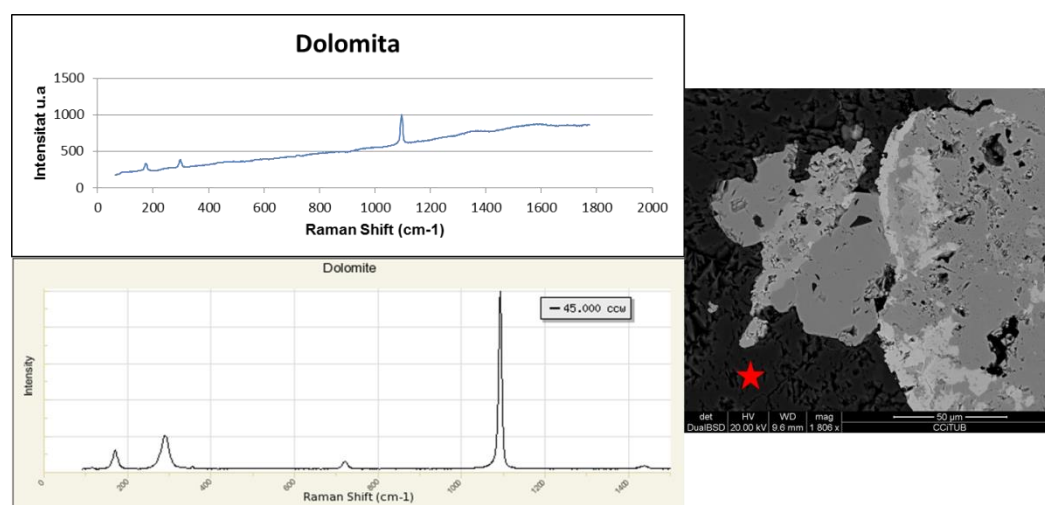
	P-153	P-5	P-79	P-113	P-158	P-145	P-97	P-89	P-13	P-4	P-19	P-22	P-157	P-175	P-72	P-15	P-90	P-124	P-88	P-106	P-75	P-3
w%																						
S	34.47	53.61	42.53	50.80	51.45	51.02	41.77	37.16	52.95	49.72	37.20	24.13	36.18	50.53	41.42	52.65	34.53	52.64	41.97	51.50	41.20	48.61
Fe	29.30	46.08	7.15	5.03	8.52	5.00	1.66	19.25	37.53	19.30	20.16	1.13	25.51	4.77	1.19	37.57	23.63	4.69	3.46	31.52	0.40	18.87
Co	0.44	0.13	12.02	5.60	7.31	5.81	15.89	4.63	4.85	5.55	4.39	0.31	1.17	6.10	16.44	5.05	2.05	5.71	16.81	2.56	18.00	5.37
Cu	35.53	0.08	5.23	20.72	11.35	20.75	5.32	25.56	0.80	9.57	25.92	73.94	33.61	20.08	5.22	0.57	33.41	16.90	5.62	9.86	6.05	10.57
Ni	0.58	0.31	33.08	17.83	21.28	17.31	35.15	13.27	3.81	11.75	12.15	0.32	3.13	18.07	35.28	3.62	5.69	19.34	31.15	3.43	32.72	11.43
Se	0.06	0.15	0.24	0.16	0.22	0.17	0.21	0.12	0.05	4.08	0.12	0.02	0.20	0.19	0.11	0.14	0.13	0.12	0.17	0.24	0.68	3.96
Total	100.38	100.36	100.25	100.14	100.13	100.06	100.00	99.99	99.99	99.97	99.94	99.85	99.80	99.74	99.66	99.60	99.44	99.40	99.18	99.11	99.05	98.81
apfu																						
S	1.95	2.00	4.08	1.94	1.96	1.97	3.99	2.20	1.98	1.89	2.21	3.78	2.13	1.94	3.95	1.98	1.99	2.11	4.07	1.96	4.00	1.92
Fe	0.95	0.99	0.39	0.11	0.19	0.11	0.09	0.66	0.81	0.42	0.69	0.10	0.86	0.11	0.07	0.81	0.78	0.11	0.19	0.69	0.02	0.43
Co	0.01	0.00	0.63	0.12	0.15	0.12	0.83	0.15	0.10	0.12	0.14	0.03	0.04	0.13	0.85	0.10	0.06	0.12	0.89	0.05	0.95	0.12
Cu	1.02	0.00	0.25	0.40	0.22	0.40	0.26	0.76	0.02	0.18	0.78	5.84	1.00	0.39	0.25	0.01	0.97	0.34	0.28	0.19	0.30	0.21
Ni	0.02	0.01	1.73	0.37	0.44	0.36	1.83	0.43	0.08	0.24	0.39	0.03	0.10	0.38	1.84	0.07	0.18	0.42	1.65	0.07	1.74	0.25
Se	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.06
Mineral:	Cpy	Py	Siegnita	Vil	Vil	Vil	Siegnita	Cpy	Py	Vil	Cpy	Bn	Cpy	Vil	Siegnita	Py	Cpy	Vil	Siegnita	Py	Siegnita	Vil
	2.00	1.00	3.01	1.00	1.00	1.00	3.01	2.00	1.00	0.97	2.00	6.00	2.00	1.00	3.01	1.00	2.00	1.00	3.01	1.00	3.01	1.00
	1.95	2.01	4.09	1.95	1.97	1.97	4.00	2.21	1.99	1.96	2.21	3.78	2.14	1.94	3.95	1.98	2.00	2.12	4.08	1.96	4.03	1.98

**Taula 1:** Composició dels anàlisis puntuals més representatius, amb la fórmula estructural del mineral resultant. Cpy (calcopirita); Py (pirita); Vil (villamaninita); Bn (bornita).

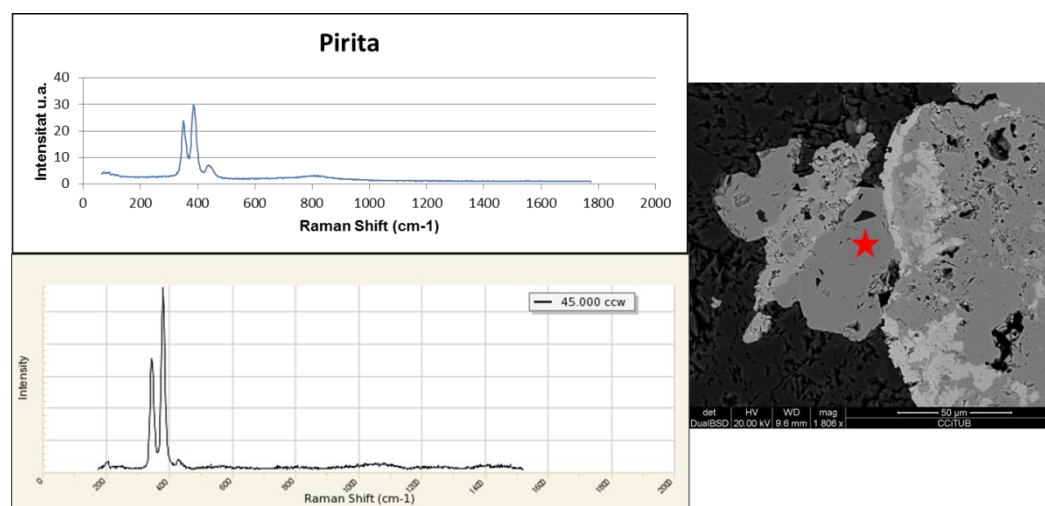
### 3.2.4. Raman

A partir dels anàlisis dels nòduls de villamaninita obtinguts amb la microsonda electrònica, s'ha pogut determinar que existeix una variació composicional significativa a l'interior d'aquests pel que fa als continguts de Cu, Ni, Co i Fe. Per aquest motiu es van decidir analitzar utilitzant la tècnica d'espectroscòpia Raman amb l'objectiu de millorar la caracterització de les fases minerals presents.

Inicialment, es van obtenir espectres de dos minerals coneguts, presents a la mostra, la dolomita i la pirita, per tal de comprovar el correcte calibratge de l'aparell. Com es pot veure a les Figures 20 i 21, tant l'espectre de la dolomita com el de la pirita coincideixen amb els espectres anàlegs publicats a la base de dades RRUFF (<http://rruff.info>)



**Figura 20:** Comparació de l'espectre de la dolomita obtingut amb espectroscòpia Raman (espectre superior) i l'espectre publicat a la base de dades Ruff (<http://rruff.info>) (espectre inferior).

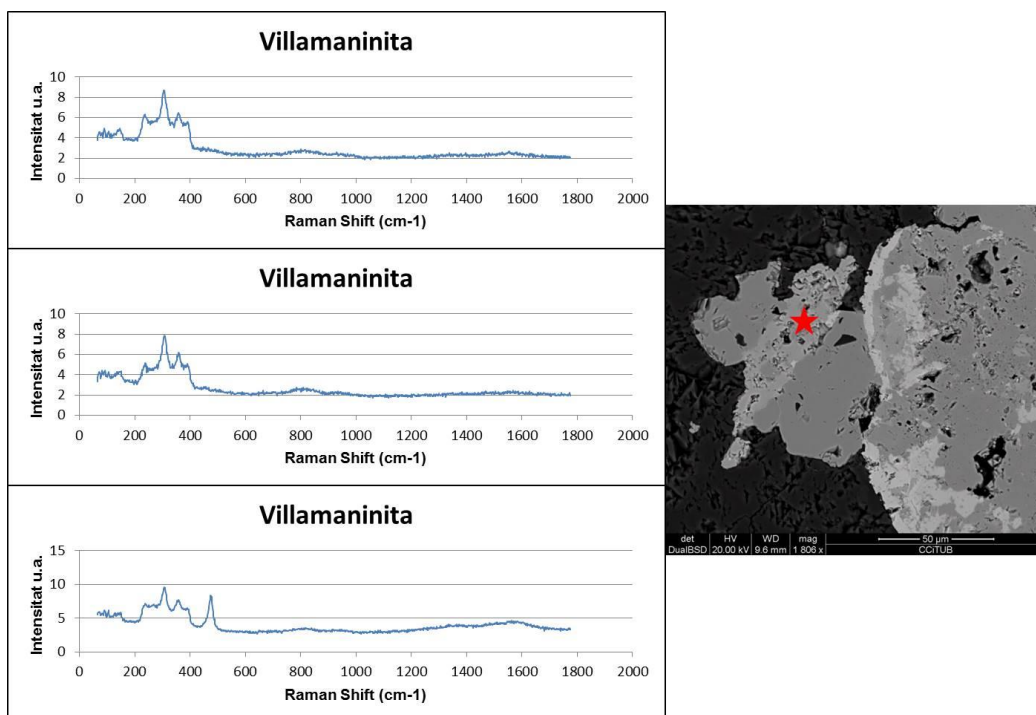


**Figura 21:** Comparació de l'espectre de la pirita obtingut amb espectroscòpia Raman (espectre superior) i l'espectre publicat a la base de dades Ruff (<http://rruff.info>) (espectre inferior).



Seguidament, es van analitzar diferents punts dins dels nòduls de villamaninita, per tal d'intentar detectar les diferents fases minerals que els formen.

El resultat són un seguit d'espectres amb una morfologia força similar tot i que amb dues diferències a destacar. La primera diferència clara és la intensitat dels pics, que és variable en cadascun dels espectres (aquest paràmetre depèn de la cristal·linitat de la mostra i pot indicar diferències composicionals). La segona diferència clara és la presència d'un pic en un dels espectres de la villamaninita que es trobaria al voltant de 500 cm<sup>-1</sup> (Fig. 22).



**Figura 22:** Tres espectres de la villamaninita obtinguts amb espectroscòpia Raman, on es pot veure la diferència composicional en la tercera gràfica. Aquests espectres no han pogut ser comparats amb cap base de dades, ja que la villamaninita no té un espectre Raman publicat.

Aquestes diferències podrien venir donades a causa de les mateixes variacions composicionals de la villamaninita.

Cal destacar que la villamaninita és una fase mineral que no disposa d'espectre Raman publicat i per tant no s'ha pogut comparar els espectres obtinguts en el present treball amb d'altres estudis. Així doncs, els espectres presentats en aquest apartat i obtinguts a partir de les mostres de La Divina Providencia són, probablement, els primers espectres Raman obtinguts d'aquest mineral.

## **4. Discussió**

### **4.1. Gènesi de les mineralitzacions**

Les mineralitzacions de la mina La Profunda i La Divina Providencia localitzades a la regió de Villamanín (León) són de caràcter polimetàl·lic tal i com s'ha evidenciat en aquest treball per la presència de fases riques en Co, Ni, Cu, Fe, U, As, Hg, Sb i Bi a més d'altres elements menors com el Zn, Pb, Sn, V, Ag, Au, Ge (Paniagua *et al.*, 1987).

La formació de les dues mineralitzacions estudiades està relacionada amb la circulació de fluids hidrotermals de baixa temperatura (Fernández *et al.*, 1985). Es troben encaixades en fractures de direcció NNE-SSW desenvolupades a les formacions de Barcaliente i Valdeteja, compostes per calcàries molt riques en matèria orgànica. En les zones mineralitzades aquestes calcàries es troben parcialment dolomititzades, el que suggereix que el procés que ha produït aquesta dolomitització és sincrònic al de la mineralització. Aquesta dolomitització ha esborrat les característiques texturals de la calcària original.

A partir de l'estudi petrogràfic de les làmines primes s'ha pogut determinar que les mineralitzacions han estat formades, bàsicament, durant dos estadis mineralògics diferenciats, que engloben un primer estadi hipogènic de caràcter hidrotermal i un segon estadi supergènic relacionat amb els processos d'oxidació. Aquestes dades concorden amb les interpretacions d'altres autors que, a més, diferencien tres episodis més detallats dins de l'estadi hipogènic (Fernández *et al.*, 1985; Paniagua *et al.*, 1987).

En el mapa geològic de l'àrea d'estudi (Fig. 9) es pot distingir l'aflorament de tres unitats geològiques que contenen sèries de materials volcànics (Alonso *et al.*, 1991a). La unitat 3 que correspon a roques volcanoclàstiques del Cambrià-Ordovicià, la unitat 6 formada per pissarres verdes, lutites grises, gresos i roques volcàniques de la Fm. Oville del Cambrià Mitjà i la unitat 9 formada per gresos ferruginosos amb intercalacions de gresos blancs i lutites amb nivells de tufs volcànics de la Fm. San Pedro del Silurià Superior (Alonso, *et al.*, 1991a). Aquestes tres unitats són subjacents a les formacions de calcàries bituminoses de Barcalienta y Valdeteja, que encaixen les mineralitzacions polimetàl·liques de les mines La Profunda i La Divina Providencia.

Els metalls que formen les mineralitzacions provindrien de les seqüències que contenen roques volcàniques en les quals es trobarien de forma disseminada. Els fluids d'origen hidrotermal haurien travessat aquests materials volcànics transportant els metalls a través de les fractures de direcció NNE-SSW. Els metalls es transporten en estat oxidat (Migdisov *et al.*, 2014) però a l'entrar en contacte amb les formacions encaixants (Fm. Barcaliente i Fm. Valdeteja), molt riques en matèria orgànica, el fluid hauria precipitat els metalls a l'haver entrat en contacte amb un medi reductor que hauria actuat com a barrera redox (Robertson, 2010).

## **4.2. Caracterització composicional de la Villamaninita**

La villamaninita  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$  com s'ha descrit anteriorment és un mineral de la classe dels sulfurs que pertany al grup de la pirita. Actualment la villamaninita està descrita com a un mineral de color gris, amb reflectivitat moderada, isòtrop i amb morfologia predominant en forma de botrioides o cristalls idiomorfs d'hàbit cúbic, cuboctaèdric i octaèdric (Paniagua, 1989).

Aquest mineral té una estructura cristal·lina definida en el grup espacial Pa3 per King i Prewitt (1979). El diagrama de pressió-temperatura presentat per Taylor i Kullerud (1972) indica que la villamaninita és metastable a temperatura ambient per sota de 8 Kbar de pressió, pel que és un mineral fàcilment alterable.

Inicialment, la villamaninita es va determinar com un mineral amb fórmula  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})(\text{S,Se})_2$  Schoeller i Powell (1920). Més tard, Ypma *et al.*, (1968) va proposar la definició de villamaninita com la de totes les espècies minerals amb estructura tipus pirita que contenen entre el 25 mol% i el 75 mol%  $\text{CuS}_2$ . Finalment, 65 anys més tard, Fernández *et al.*, (1985) corregeixen la fórmula estructural de la villamaninita extraient d'ella el Se, i redefinint-la com a  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$ . Aquests autors consideren que els continguts de Se presents a la villamaninita no es troben, realment, en la seva estructura sinó que els proporcionen petites inclusions microscòpiques de penroseïta ( $\text{NiSe}_2$ ).

Els resultats obtinguts a partir dels mapes composicionals realitzats amb EPMA en el present treball, indiquen que existeix una zonació dels nòduls de villamaninita i una gran variabilitat composicional del mineral. A més, es detecta el desenvolupament d'un estadi significatiu d'alteració, relacionat amb el seu caràcter metastable Taylor i Kullerud (1972), i reemplaçament de la villamaninita per altres sulfurs (calcopirita, calcocita, bornita...) (Fig. 17d). En els mapes composicionals també es pot determinar que la villamaninita conté seleni (Fig. 18h). Aquesta composició no sembla estar relacionada amb la presència d'inclusions com suggerien alguns autors (Fernández *et al.*, 1985) sinó que està repartida de forma aproximadament homogènia a través dels grans i formaria part de l'estructura del mineral. Per d'altra banda s'han detectat també, en els nòduls de villamaninita més alterats, petits grans amb concentracions molt elevades de Se, possiblement, en aquest cas efectivament relacionades amb la presència d'inclusions de selenurs localitzats en petites fractures i espais intersticials.

A partir d'aquestes dades, s'interpreta que la villamaninita és un mineral que, en alguns casos, sí podria contenir Se a la seva estructura substituint el S, tal i com s'ha pogut distingir en els grans més ben preservats d'aquest mineral. Tot i així, els processos d'alteració de la villamaninita provocarien la remobilització del Se que precipitaria formant selenurs secundaris.

Aquesta hipòtesi estaria recolzada també pels espectres de Raman obtinguts de la villamaninita on s'han observat diferències composicionals entre els grans. Aquests espectres determinen a la villamaninita com a un mineral amb una composició molt heterogènia en funció del seu grau d'alteració, procés que afectaria doncs a les concentracions de diferents elements, especialment, el Se.

### **4.3. Tipologia dels jaciments**

Tant la mineralització de La Profunda com la mineralització de La Divina Providencia han estat caracteritzades com a dos jaciments de tipus epitermals per Alonso *et al.*, (1991a) i Paniagua *et al.*, (1995).

Els epitermals són jaciments de caràcter hidrotermal que, com indica el seu nom, es formen a partir de fluids de baixa temperatura (50°C – 300°C), normalment, en associació amb manifestacions volcàniques, ja siguin aparells centrals, calderes o camps geotèrmics (Richards, 2009). Aquests jaciments presenten mineralitzacions bàsicament enriquides en Ag, Pb, Zn (epitermals de baixa sulfuració) i Au (epitermals d'alta sulfuració) (Robb, 2005), elements no majoritaris a les mineralitzacions de La Profunda i la Divina Providencia.

Les característiques mineralògiques de les mineralitzacions estudiades (paragènesi, textures...), el context geològic regional i l'absència de materials volcànics encaixant les mineralitzacions i litologies típiques de jaciments epitermals (nivells de sinter, *vuggy silica*...), fan pensar en una altra definició tipològica per les mineralitzacions de La Profunda i la Divina Providencia.

En alguns casos, altres autors han fet referència en aquesta zona, la presència de jaciments tipus Carlin, com seria el cas de les mines Salamón (Alonso *et al.*, 1991a).

Els jaciments tipus Carlin són dipòsits d'Au disseminat, encaixats en roques sedimentàries, normalment carbonatades i riques en matèria orgànica on la mineralització presenta un fort control litològic i estructural. Aquests dipòsits són de mides quilomètriques amb morfologies allargades (control litològic) i es caracteritzen per presentar concentracions elevades, en algunes zones, de Hg, As, Tl i Sb (Cline *et al.*, 2005).

La tipologia rep el seu nom de Carlin una localitzat a l'estat de Nevada, USA on es va definir aquest tipus de dipòsit per primer cop.

A partir de les dades obtingudes en la realització d'aquest treball, es suggereix la possibilitat de que les formacions carbonatades de Barcaliente i Valdeteja corresponguessin a un horitzó litològic que hauria generat la formació de jaciments tipus Carlin.

En primer lloc trobem les mineralitzacions encaixades en unes calcàries molt riques en matèria orgànica. A més a més segons Paniagua *et al.*, (1987) en aquests jaciments també es detecta la presència d'or en petites concentracions. La presència de mercuri també pot ser indicadora d'un jaciment tipus Carlin i efectivament en la petrografia de la mineralogia de La Profunda s'han trobat cristalls de cinabri (HgS). Aquest metall (Hg) també és present en dues mineralitzacions molt properes a les estudiades que serien la mina San Gregorio i la mina Escarlati (Fig. 23). Finalment l'urani, un element que pot ser també característic d'aquesta tipologia s'ha detectat en la mineralització de la mina La Profunda.



**Figura 23:** Emplaçament de les mines La Divina Providencia, La Profunda, San Gregorio i Escarlati. Imatge extreta i modificada de Google Earth, 2009.



## **5. Conclusions**

Les principals conclusions del present treball es poden resumir en els següents punts:

- Les mineralitzacions estudiades de les mines La Profunda i La Divina Providencia van ser formades a partir de fluids hidrotermals i es troben encaixades en les formacions de calcàries Barcaliente y Valdeteja, riques en matèria orgànica.
- Són mineralitzacions polimetàl·liques, s'han detectat fases enriquides en elements com Cu, Ni, Co, Fe, U, As, Hg, Sb i Bi.
- L'origen dels metalls estaria en les litologies volcàniques subjacents a les formacions encaixants.
- La precipitació dels metalls s'hauria produït a partir de la circulació de fluids i la generació d'una barrera redox produïda per l'ambient reductor de les calcàries enriquides en matèria orgànica.
- La villamaninita  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})\text{S}_2$  és un sulfur abundant a la mina La Divina Providencia. La seva composició és molt variable. És un mineral metastable fàcilment alterable sota condicions ambientals.
- La villamaninita pot contenir Se estructural substituint el S  $(\text{Cu,Ni,Co,Fe})(\text{S,Se})_2$ . Els processos d'alteració generen la remobilització del Se i la formació de selenurs secundaris en zones de fractura o espais intersticials
- A partir de les dades obtingudes, els jaciments polimetàl·lics de La Profunda i La Divina Providencia es relacionarien amb una tipologia de dipòsits tipus Carlin.

## **6. Referències**

Alonso, E., Fernández, E., Rodríguez, L.R., y Matías, R. (2004): Guía geológica visual de León. Celarayn Ed.

Alonso, J.L., Rodríguez, L.R., Barba, P., Fernández, L.P., Marquínez, J., Menéndez, R.A., Jiménez, M., Suárez, A., Gallastegui, G., Paniagua, A., Eredia, N., Villegas, F., Martínez, J.A., Torres, M. y Galán, L. (1991a): Memoria del Mapa Geológico de España, E. 1:50.000, núm. 103 (La Pola de Gordón). *Segunda serie (MAGNA)*. Madrid: ITGE.

Alonso, J.L., Suárez, A., Rodríguez, L.R., Farias, P. y Villegas, F.J. (1991b): Mapa Geológico de España, E. 1:50.000, núm. 103 (La Pola de Gordón). *Segunda Serie (MAGNA)*. Madrid: ITGE.

Bayliss, P. (1989): Crystal chemistry and crystallography of some minerals within the pyrite group. *American Mineralogist*, 74, 1168-1176.

Bererro de Bengoa, R. (1884). *Caminos de Hierro de León, Asturias y Galicia - De Palencia a Oviedo y Gijón, Langreo, Trubia y Caldas*. Palencia. Alonso y Z. Menendez, Editores.

Blas Cortina, M.A. (2009) Utilaje Faunístico inédito de las labores de cobre prehistóricas de La Profunda (León) y su datación C14 (AMS). *Zephyrus, Revista de Prehistòria y Arqueologia* 64, 5-18.

Cline, J.S., Hofstra, A.H., Munteam, J.L., Tosdal, R.M. i Hickey, K.A. (2005), Carlin-type Gold depòsits in Nevada; critical geològic charcateristics and viable models: *Economic Geology* 100<sup>th</sup> Anniversary Volume, 1905-2005. Pag. 451-484.

Fernandez, C. J., Moreiras, D., i Paniagua, A. (1985). Mineralogia y paragènesis mineral de la mina Providencia (Carmenes, Leon). *Trabajos de Geología*. Universidad de Oviedo, 15, 239-247. ISSN 0474-9588

Hansen, (2008). Villamanín. (s.f.). Wikipedia. Recuperat el 20 de febrer de 2017 de <https://es.wikipedia.org/wiki/Villaman%C3%ADn>

King, H.E. i Prewitt, C.T. (1979) Structure and symetry of CuS<sub>2</sub> (pyrite structure). *American Mineralogist*, 64, 1265-1271.

Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30. URL: <http://rruff.info>

Marcos, A. (1968). La Tectónica de la Unidad de la Sobia-Bodón. *Trabajos de Geología*. 2. 59-87, Oviedo.

Marcos, C., Paniagua, A., Moreiras, D.B., García-Granda, S. i Díaz, M.R. (1996): Villamaninite, a case of noncubic pyrite-type structure. *Acta Crystallographica, section B*. 899 - 904. ISSN 0108-7681.

Mata Perelló, J. i González Pérez, J. (2002). *Libro de actas del Primer Simposio sobre la Minería y la Metalurgia Antigua en el Sudoeste Europeo*. Catalunya. Centre d'arqueologia d'Aviganya, Serós. ISBN: 84-88894-74-0.

Migdisov, A. A., Seward, T. M. i Williams-Jones, A.E. (2014). The chemistry of Metal transport and Deposition by Ore-Forming Hydrothermal Fluids. *Treatise on Geochemistry, Chapter: Volum 13: Geochemistry of Mineral Deposits*, Editorial: Elsevier Ltd., Editors: Heinrich Holland and Karl Turekian, pag.29-57.

Paniagua, A. (1989) The pyrite-type Cu-rich disulfides in the Providencia mine, León, NW Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 160, 8-11.

Paniagua, A., Loredó, J. i García-Iglesias, J. (1995). Epithermal carbonate-hosted Au-Cu-Ni-Co mineralization at the Villamanín area (Cantabrian Zone, N Spain): Fluid inclusion study versus paragenetic and sulfur isotopic data. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 18-1, pag. 172-173.

Paniagua, A., Rodríguez-Pevida, L.S., Garzón, L., Pérez, J. M. i Quintana, A (1987): Presencia de una paragénesis Cu-Ni-Co-U-As-S en la zona cantàbrica; la Mina Profunda (Carmenes-León). *Geogaceta*, 2, 22-24.

Richards, J. P. (2009) Postsubduction porphyry Cu–Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology* 37, 247–250.

Robb, L. (2005). *Introduction to ore-forming processes*. Oxford: Blackwell Pub., 373 p.

Robertson, W. C. (2010). *More Chemistry Basics*. National Science Teachers Association. P. 82. ISBN 978-1-936137-74-9.

Schoeller, W.R., i Powell, A.R. (1920): Villamaninite, a new mineral. *Mineralogical Magazine*, 19, 14-18.

Taylor, L.A., i Kullerud, G. (1972) Phase equilibria associated with the stability of copper disulfide. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 458-464.

Vera, J.A. (2004). Macizo Ibérico. En: *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 21-48.

Ypma, P. J. M., (1968) Pyrite group: An unusual member  $\text{Cu}_{0,60}\text{Ni}_{0,14}\text{Co}_{0,03}\text{-Fe}_{0,23}\text{S}_2$ . *Science*, 159, 194.