

# Génesis de las mineralizaciones de Ge asociadas a esfaleritas portadoras de fluidos "incompatibles" del Cerro del Toro (Alpujárride, SE de España)

*Genesis of Ge mineralisation related to sphalerite bearing "incompatible" fluids from Cerro del Toro (Alpujarride, SE of Spain)*

S. Morales-Ruano (\*); J.C. Touray (\*\*); L. Barbanson (\*\*) y P. Fenoll Hach-Alí (\*)

(\*) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra y Departamento de Mineralogía y Petrología. CSIC-Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva, s/n. 18002 Granada, España.

(\*\*) URA n°1366 du CNRS, ESEM, Université d'Orléans. 45072 Orléans Cedex 2, Francia.

## ABSTRACT

The problem addressed in this article is a tentative explanation of the coexistence of partially miscible "incompatible" fluids in different primary inclusions of the same crystal (or group of crystals). It is based on a study of sphalerite crystals from Cerro del Toro, containing two groups of primary inclusions with fillings displaying contrasting compositions, respectively suggestive on one hand of a "Mississippi Valley type" (MVT) brine, and on the other hand of a metamorphic fluid. The interpretation is based on a comparison of the composition of both "primary" fluids and a tentative explanation involving partial metamorphic recrystallization, whose possible markers are solid inclusions of briartite (a Ge-rich mineral).

**Key words:** briartite,  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  type FI,  $H_2O-CO_2-N_2-NaCl$  type FI, Cerro del Toro, Betic Cordillera.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1567-1570  
ISSN: 0213683X

## Introducción

El atrapamiento simultáneo de fluidos inmiscibles en inclusiones fluidas (IF) primarias ha sido discutido con varios argumentos geométricos, químicos y termodinámicos (Pichavant *et al.*, 1982; Ramboz *et al.*, 1982; Roedder, 1984). Inversamente, se pueden definir fluidos "incompatibles" parcialmente miscibles (p.e., fluidos cuyas densidades y/o composiciones no son compatibles con un atrapamiento simultáneo) usando criterios similares. Dentro de las diferentes generaciones de IF, estos fluidos "incompatibles" son habituales, pero su posible localización en diferentes inclusiones primarias de un mismo cristal (o grupo de cristales) es más enigmático.

En esta comunicación se aborda esta problemática y se da una posible explicación a la coexistencia de estos fluidos. Los cristales de esfalerita estudiados contienen dos grupos de inclusiones primarias con rellenos que muestran composiciones contrastadas, y que sugieren de un lado una salmuera "Mississippi Valley type" (MVT) y, de otro lado, un fluido meta-

mórfico (Morales *et al.*, 1995; Morales *et al.*, 1996). Esta interpretación está basada en la comparación de la composición de ambos tipos de fluidos "primarios" e implica una parcial recrystalización metamórfica cuyo posible marcador son las inclusiones sólidas de briartita, que es una fase sulfurada portadora de germanio.

## Geología y mineralogía del afloramiento del Cerro del Toro

Dentro de la Formación Carbonatada Alpujárride de las Cordilleras Béticas, SE de España (Fig.1), aparecen numerosos afloramientos estratoligados de F-Pb-Zn-Ba (Fenoll, 1987; Martín *et al.*, 1987). Uno de estos afloramientos es el del Cerro del Toro, que está encajado en dolomías de grano fino, tipo "lagoon" y edad Anisiense (Higueras, 1981). A diferencia de la mayoría de los afloramientos alpujárrides, en éste la esfalerita es muy abundante y la fluorita está prácticamente ausente. La paragénesis mineral es bastante simple y está compuesta por esfalerita y galena como fases mayoritarias, y pirita, calcopirita, cobres

grises, briartita, renierita, dolomita y clorita como accesorios. Es de destacar que en este afloramiento es la primera vez que se cita la presencia de minerales con germanio dentro de las Cordilleras Béticas.

La *esfalerita* aparece como cristales de color rojo a marrón y es prácticamente ZnS puro. El análisis con microsonda electrónica solamente ha detectado pequeñas cantidades de Fe (Fe=0.21-0.64 at. %). La *galena* es masiva y a veces aparece intercrecida con los cobres grises. Los análisis de microsonda muestran la presencia de pequeñas cantidades de Bi (0.00-0.41 at. %). La *pirita* y la *calcopirita* aparecen como pequeños granos diseminados en la esfalerita o en la galena. Los *cobres grises* se encuentran intercrecidos con la galena o como pequeños cristales diseminados en la esfalerita. El estudio con microsonda electrónica de estas fases muestra que se encuentran en posiciones cercanas al termino tenantita y que son portadoras de pequeñas cantidades de Zn y de Fe. Los minerales portadores de germanio se encuentran diseminados como inclusiones sólidas dentro de la esfalerita. Aparecen como cristales individuales o in-

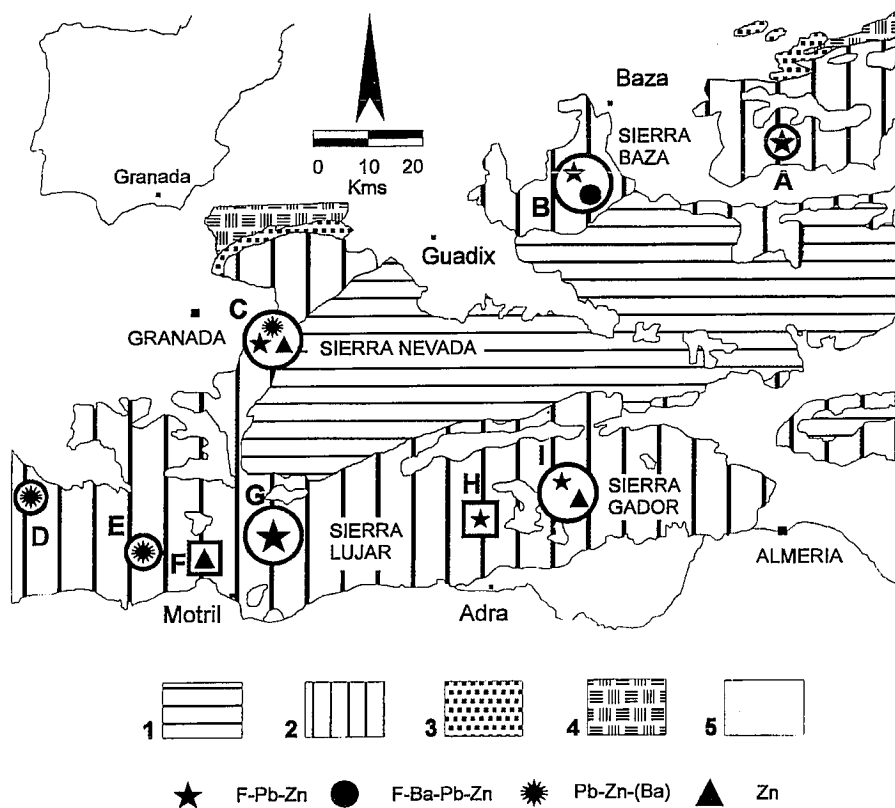


Fig. 1. - Mapa geológico general de los depósitos de F-Pb-Zn-(Ba) del sureste de España (modificado de Fenoll, 1987). 1. Complejo Nevado-Filábride; 2. Complejo Alpujarride; 3. Complejo Maláguide; 4. Zonas Externas; 5. Depósitos postorogénicos. Círculos: Depósitos de edad Ladinense/ Carniense. Cuadrados: Depósitos de edad Anisiense. A) Sierra de las Estancias. B) Sierra de Baza. C) Minas Eduardo, Aguila y Diechar. D) Sierra Tejada. E) Sierra Almirajara. F) Cerro del Toro. G) Sierra de Lújar. H) Turón y Beninar. I) Sierra de Gádor.

Fig. 1. - Generalized geological map of the F-Pb-Zn-(Ba) deposits of Southern Spain (modified from Fenoll, 1987). 1. Nevado-Filabride Complex; 2. Alpujarride Complex; 3. Malaguide Complex; 4. External Zones; 5. Postorogenic deposits. Circles: Ladinian/ Carnian deposits. Squares: Anisian deposits. A) Sierra de las Estancias. B) Sierra de Baza. C) Eduardo, Aguila and Diechar mines. D) Sierra Tejada. E) Sierra Almirajara. F) Cerro del Toro. G) Sierra de Lújar. H) Turón and Beninar. I) Sierra de Gádor.

terrecidos con los cobres grises. La *briar-tita* es la fase predominante, aunque también se encuentran ocasionalmente cristales de *renierita*. La *dolomita* aparece como agregados masivos asociados con sulfuros y a veces presenta morfología romboédrica. La *fluorita* es escasa. Algunos cristales pequeños de fluorita se encuentran incluidos en la esfalerita. La *clorita* fibrosa aparece intercrecida con la esfalerita. Pertenece al extremo chamosita-clinoclora.

**Inclusiones sólidas e inclusiones fluidas contenidas en la esfalerita**

*Inclusiones sólidas:* En la esfalerita se han encontrado diferentes tipos de inclusiones sólidas. Las más habituales están constituidas por pirita, calcopirita, cobres grises y briar-tita, siendo las de fluorita minoritarias. Las inclusiones sólidas aparecen como cristales individuales, con la excepción de

algunos cristales de briar-tita y cobres grises coalescentes. La clorita aparece recreciendo los cristales de esfalerita, no habiéndose nunca encontrado como inclusiones atrapadas en la esfalerita.

*Morfología de las inclusiones fluidas:* El tamaño máximo de las inclusiones fluidas es de unas 50 micras. A 25°C, contienen una fase líquida y una fase vapor. El grado de relleno de la fracción líquida varía entre 0.7 y 0.9, observándose ocasionalmente algunos sólidos atrapados. La mayoría de las inclusiones fluidas estudiadas están contenidas en cavidades primarias. Varios criterios empíricos han sido usados para atribuir este carácter primario (Roedder, 1984): (1) la distribución de las IF según zonas de crecimiento; (2) la presencia de estrías de crecimiento oscilatorio en las paredes de las cavidades; (3) la presencia de sólidos atrapados: pirita o minerales con Ge. Estas in-

clusiones sólidas inducen en ocasiones la formación de las cavidades; (4) la distribución aleatoria de las inclusiones en el espacio, y (5) la aparición de inclusiones aisladas, isométricas y de gran tamaño, en ocasiones con formas de cristal negativo. Además, algunas inclusiones elongadas y de tamaño suficiente pueden representar zonas de clivaje. Por último, se observan algunas inclusiones secundarias de tamaño muy pequeño dispersas a lo largo de planos de fractura.

*Microscopía y microtermometría de inclusiones fluidas:* Del estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas y de algunos espectros obtenidos mediante microsonda Raman sobre las fases gaseosas, las inclusiones fluidas pueden ser agrupadas en dos tipos composicionales (Fig. 2):

**H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>:** Las inclusiones fluidas de este tipo son bifásicas a temperatura ambiente. Durante el ciclo de enfriamiento, el único cambio observado es una reducción del tamaño de la burbuja entre -80 y -110°C, deduciéndose pues que no debe haber cantidades significativas de volátiles en este tipo de inclusiones. Las bajas temperaturas eutécticas, que varían entre -55 y -49°C, indican la presencia de CaCl<sub>2</sub> y posiblemente MgCl<sub>2</sub>. La fusión de la hidrohalita se observa entre -40 y -25°C, probablemente bajo condiciones metaestables. La fusión del último cristal de hielo varía entre -28.1 y -6.7°C, que se corresponden a una salinidad equivalente de entre 10.1 y 28.0 wt % NaCl. La temperatura de homogeneización está siempre comprendida entre 129 y 185°C. La decrepitación es menos usual que en el otro grupo de inclusiones.

**H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-NaCl:** Las inclusiones fluidas de este tipo contienen una fase CO<sub>2</sub> gas más un líquido acuoso a temperatura ambiente. Los datos preliminares de microsonda Raman indican la presencia de una mezcla de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>=78.3 a 82.3 mol%; N<sub>2</sub>=21.7 a 17.7 mol% en la burbuja de gas), siendo negligible el contenido en CH<sub>4</sub>. Durante el ciclo de enfriamiento, la primera transición de fase observada es la condensación del CO<sub>2</sub> en presencia de CO<sub>2</sub> gas y una solución acuosa en torno a +10°C. A bajas temperaturas, se observan otras tres transiciones de fase características para este tipo de inclusiones fluidas:

(a) entre -30 y -40°C, una reducción de volumen junto con una deformación de la fase gaseosa, debido a la formación de clatratos, (b) entre -50 y -65°C, una reducción de la burbuja de gas debido a la formación de hielo, y (c) entre -100 y -115°C, un recrecimiento de pequeños cristales sobre las burbujas, con una mayor concentración en la interfase gas-hielo. A veces, la burbuja de

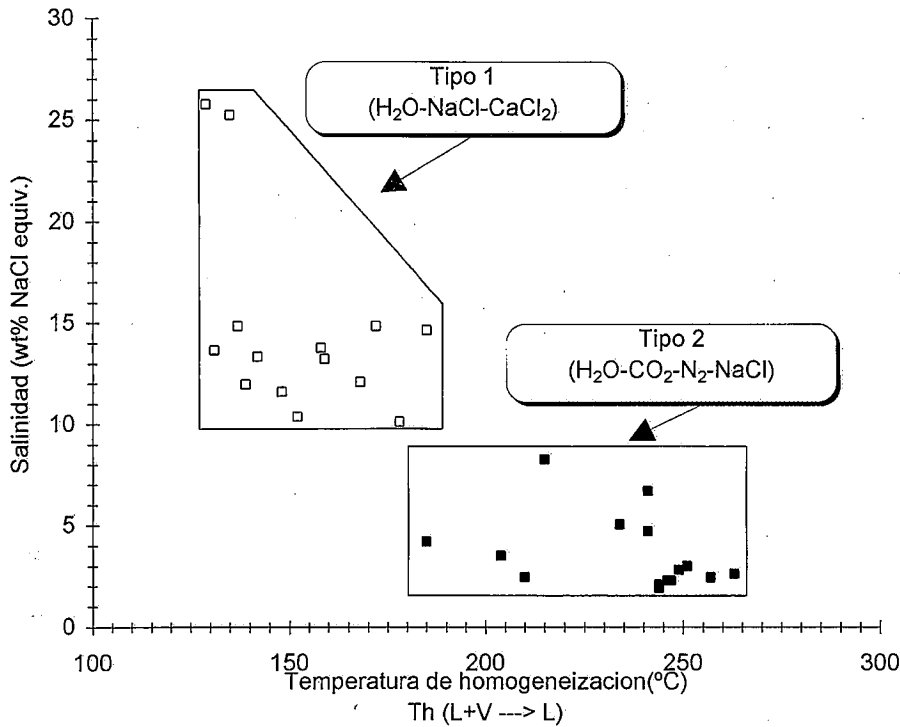


Fig. 2. - Diagrama de temperaturas de homogeneización versus salinidades para inclusiones fluidas del tipo 1 (símbolos blancos) y del tipo 2 (símbolos negros).

Fig. 2. - Plot of homogenization temperatures versus salinities for type 1 (white symbols) and type 2 (black symbols) fluid inclusions.

gas se divide en dos partes: una parte amarillo brillante (CO<sub>2</sub> sólido) y otra parte gris oscura (CO<sub>2</sub> gas). Al recuperar la temperatura, los pequeños cristales se juntan para formar cristales mayores, permitiendo una buena observación de la fusión del CO<sub>2</sub>, que se produce a temperaturas que varían entre -60.7 y -57.7°C. Las temperaturas eutécticas de la porción acuosa (-22±1°C) caen cerca del eutéctico del sistema NaCl-H<sub>2</sub>O. La temperatura de final de fusión del hielo varía entre -12.9 y -5.0°C. La fusión progresiva de los clatratos se observa a temperaturas más elevadas. La fusión del último cristal de clatrato se observa entre +5.1 y +9.9°C. Algunas décimas de grado después, las inclusiones aparecen trifásicas. La parte rica en CO<sub>2</sub> homogeneiza a vapor entre +9.6 y +13.2°C. La salinidad obtenida para este tipo de inclusiones varía entre 0.5 y 8.7 wt. % NaCl. Finalmente, las temperaturas de homogeneización se dan entre 185 y 263°C. Muchas de las inclusiones decrepitan antes de que desaparezca la fase gaseosa.

En resumen, se han caracterizado dos inclusiones distintas, ambas atrapadas en cavidades primarias. La primera (H<sub>2</sub>O-

NaCl-CaCl<sub>2</sub>), con más bajas temperaturas de homogeneización y más altas salinidades, es comparable con un fluido rico en CaCl<sub>2</sub> (y/o MgCl<sub>2</sub>) de salmueras tipo MVT, mientras que el segundo (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-NaCl), con más altas temperaturas de homogeneización y más bajas salinidades, es pobre en Ca. Además, en el primero no se ha detectado CO<sub>2</sub> ni N<sub>2</sub>, mientras que en el segundo fluido, estas fases volátiles son habituales. Sobre una estadística de doce cristales de esfalerita, tres contienen solamente inclusiones de tipo 1, cuatro contienen sólo inclusiones de tipo 2 y cinco contienen ambos tipos de inclusiones.

### Interpretación y conclusiones

*Inclusiones fluidas primarias: composiciones incompatibles:* De los datos microtermométricos es evidente que los fluidos atrapados fueron líquidos acuosos. El posible fluido en equilibrio con la solución rica en gas (tipo 2), a las temperaturas y presiones sugeridas por la historia geológica, era una fase gaseosa rica en CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>. De acuerdo con esto, el líquido pobre en gas, repre-

sentado por las inclusiones de tipo 1, no puede haber estado en equilibrio con el primero. Además, las grandes diferencias que hay en las temperaturas de homogeneización de ambos líquidos implica que éstos no pudieron ser coexistentes.

Tal situación de fluidos parcialmente miscibles es común cuando las muestras contienen diferentes generaciones de IF. El problema con la esfalerita del Cerro del Toro es que ambos fluidos están atrapados en inclusiones primarias. Tres explicaciones se pueden proponer, una con historia en una sola etapa (A) y dos con historias en dos etapas (B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>):

A. Variaciones cíclicas en la composición de los fluidos mineralizadores durante el crecimiento de la esfalerita. Este proceso parece improbable por las siguientes razones: (1) no se han encontrado inclusiones con composiciones intermedias, y (2) es difícil imaginar un proceso periódico que envuelva dos fluidos con características tan diferentes.

B<sub>1</sub>. Conservación de la forma de las cavidades primarias formadas durante la primera etapa de relleno, con un relleno de parte de ellas por fluidos tardíos. Esta hipótesis sería consistente con la historia geológica, incluyendo una etapa inicial de formación de esfalerita en un depósito tipo MVT, que después es metamorfozado bajo condiciones epimetamórficas. Sin embargo, es difícil contrastar esta hipótesis con las observaciones microscópicas: se podría esperar hileras secundarias de fluidos ricos en gas, pero desafortunadamente las inclusiones secundarias en tales hileras son demasiado pequeñas para ser estudiadas.

B<sub>2</sub>. Recristalización total o parcial de la esfalerita. Cuando las inclusiones fluidas de ambos tipos están presentes en el mismo cristal de esfalerita (Fig. 3), las IF de tipo H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-NaCl están normalmente situadas en posiciones más externas que las IF del tipo H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>, sugiriendo un proceso de disolución-recristalización. Como en el caso de la hipótesis B<sub>1</sub>, la B<sub>2</sub> es compatible con la idea de un primer depósito MVT sujeto posteriormente a condiciones de epimetamorfismo y entonces parcialmente transformado. Esta es nuestra hipótesis preferida debido a la sincristalización ocasional de esfalerita y clorita. Un argumento adicional es la distribución de briarrita.

*Inclusiones sólidas de briarrita:* La esfalerita puede contener cantidades elevadas de germanio en la red (p.e. hasta 3000 ppm en St Salvy, Francia; Barbanson y Geldron, 1983), dándose "las mayores concentraciones de Ge en esfaleritas tardías formadas en ambientes de baja temperatura" (Bernstein,

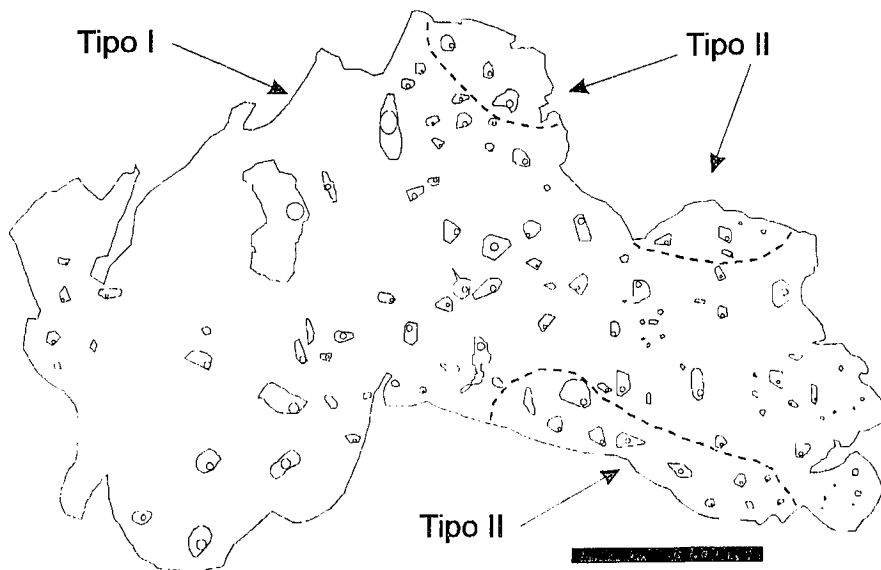


Fig. 3. - Esquema de un cristal de esfalerita recristalizado mostrando la distribución de las inclusiones primarias de ambos tipos de inclusiones.

Fig. 3. - Drawing of a single zoned of marginally recrystallized shalerite showing the distribution of primary inclusions of both type of fluid inclusions.

1985, p. 2411). En yacimientos minerales, el germanio puede estar también presente formando fases minerales propias (especialmente germanita, renierita o briartita), que normalmente se encuentran como inclusiones sólidas en la esfalerita. Este caso es más normal en yacimientos formados a más alta temperatura (Bernstein, 1985). Estas inclusiones ricas en Ge pueden resultar o de exsolución o del atrapamiento de sólidos crecidos independientemente en soluciones hidrotermales. En el Cerro del Toro, las observaciones de briartita y tetrahedrita coalescentes en la esfalerita soportan la segunda hipótesis.

Como fase de Ge, la briartita es importante puesto que en yacimientos MVT se piensa que el Ge se atrapa en la red de la esfalerita (Barbanson y Geldron, 1983; Bernstein, 1985). De acuerdo con esto, la briartita del Cerro del Toro, puede considerarse como característica de la etapa epimetamórfica.

Con respecto al problema planteado en la introducción y la discusión de la inclusiones fluidas, se pueden hacer las siguientes consideraciones:

\*Aunque es difícil identificar de forma precisa cada inclusión sólida de briartita, esta fase ha sido observada en la proximidad de las cavidades primarias que contienen fluidos tipo 2. Como era de esperar, la briartita se formó aparentemente durante el episodio epimetamórfico.

\*Las esfaleritas "totalmente recristalizadas" (conteniendo briartita y solo con IF tipo 2) y las esfaleritas "originales" (sin briartita y solo con IF tipo 1) tienen la misma composición química. Esto sugiere que el equilibrio se ha alcanzado entre la esfalerita y el fluido metamórfico, independientemente de su origen.

Finalmente, la cuestión enigmática es de un lado la falta de evidencias de una sucesión entre las dos generaciones de esfalerita, y de otro la existencia de un límite "visi-

ble" cuando las dos poblaciones de IF primarias "incompatibles" están presentes dentro del mismo cristal. La ausencia de una zonación composicional (como se deduce de los datos de microsonda electrónica) podrían sugerir que las diferencias originales han sido borradas por la larga duración del proceso, comparable a un "annealing", bajo condiciones epimetamórficas. Alternativamente, es posible que las posibles variaciones composicionales puedan ser indetectables debido a que la esfalerita del Cerro del Toro es prácticamente ZnS puro.

#### Agradecimientos

Este trabajo está financiado por el Grupo de Investigación nº 4028 (GIMPY) de la Junta de Andalucía.

#### Referencias

- Barbanson, L. y Geldron, A. (1983). *Chron. Rech. Min.*, 470: 33-42.
- Bernstein, L.R. (1985). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 2409-2422.
- Fenoll Hach-Alí, P. (1987). *Los yacimientos de F-Pb-Zn-Ba del sector central de la Cordillera Bética*: Universidad de Granada, 127p.
- Higuera, P.; Fenoll Hach-Alí, P. y Rodríguez Gordillo, J. (1981). *Tecniterrae*, 44-VII: 65-76.
- Martin, J.; Torres-Ruiz, J. y Fontboté, L. (1987) *Mineral. Deposita*, 22: 216-226.
- Morales, S.; Barbanson, L.; Fenoll, P. y Touray, J.C. (1995). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 18-1: 294-296.
- Morales, S.; Barbanson, L.; Fenoll, P. y Touray, J.C. (1996). *Econ. Geol.*, in press.
- Pichavant, M.; Ramboz, C. y Weisbrod, A. (1982). *Chem. Geol.*, 37: 1-27.
- Ramboz, C.; Pichavant, M. y Weisbrod, A. (1982). *Chem. Geol.*, 37: 29-48.
- Roedder, E. (1984) *Reviews in Mineralogy, Min. Soc. Amer.*, 12, 646.