

T 20/96

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**Departamento de Mineralogía y Petrología**



**MINERALOGÍA, GEOQUÍMICA Y  
METALOGENIA DE LOS YACIMIENTOS  
DE METALES BASE Y DE ANTIMONIO  
DEL RIF INTERNO  
(NORTE DE TETUÁN, MARRUECOS)**

**ABDELMALEK FKIHECH**

**TESIS DOCTORAL**

**1997**



21/123

T 10/96

**UNIVERSIDAD DE GRANADA**

**Departamento de Mineralogía y Petrología**

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA  
GRANADA  
N.º Documento b. 55394255  
N.º Copia i. 56425509

**MINERALOGÍA, GEOQUÍMICA Y  
METALOGENIA DE LOS YACIMIENTOS  
DE METALES BASE Y DE ANTIMONIO  
DEL RIF INTERNO  
(NORTE DE TETUÁN, MARRUECOS)**

**ABDELMALEK FKIHECH**

**TESIS DOCTORAL**

1997

Tesis Doctoral editada con la colaboración de :

- Grupo de Investigación RNM 0131 de la Junta de Andalucía
- Proyecto de Investigación de la CICYT : PS-87-0107
- Proyecto de Investigación de la DGICYT :AMB95-0512
- Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

© UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Mineralogía y Petrología

Abdelmalek Fkihech

Mineralogía, geoquímica y metalogía de los yacimientos de metales base y de antimonio del Rif Interno (Norte de Tetuán, Marruecos).

ISBN : 84-923198-0-1 Depósito Legal : GR-1.214-97

Imprime : Servicio de Reprografía de la Facultad de Ciencias de Granada. Granada

Printed in Spain

Impreso en España

*Tesis Doctoral dirigida por la Prof. Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Granada*

*Fué defendida el día 30 de Octubre de 1997, obteniendo la calificación de "Apto Cum Laude" por Unanimidad, ante el Tribunal formado por los Profesores :*

*Presidente : Prof. Dr. Manuel Rodríguez Gallego, Universidad de Granada.*

*Vocales : Prof. Dr. Francisco Velasco Roldán, Universidad del País Vasco*

*Prof. Dr. Rafael Arana Castillo, Universidad de Murcia*

*Prof. Dra. Constanza Fernández-Nieto Fernández, Universidad de Zaragoza*

*Secretario: Prof. Dr. Fernando Gervilla Linares, Universidad de Granada*

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

*A mis padres y a Touría*

## INDICE

<i>Agradecimientos</i>		iii
<i>Resumen</i>		v
<i>Synopsis</i>		vii
<i>Résumé</i>		ix
<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
I.1.	ANTECEDENTES .....	4
I.2.	OBJETIVOS.....	7
<b>II.</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>9</b>
II-1.	DE CAMPO.....	11
II-2.	DE LABORATORIO.....	11
II.2.1	Microscopía.....	12
II.2.2	Microsonda electrónica.....	12
II.2.3	Inclusiones Fluidas.....	13
II.2.4	Isótopos de C, O y S.....	15
II.2.5	Otros métodos .....	16
<b>III.</b>	<b>CONTEXTO GEOLÓGICO Y LOCALIZACIÓN DE LAS MINERALIZACIONES .....</b>	<b>17</b>
III.1	RIF INTERNO .....	20
III.1.1.	Los Sébtides .....	20
III.1.2.	Los Ghomárides.....	21
III.1.3.	La Dorsal calcárea y la Cobertera Ghomárides .....	26
III.2.	TECTÓNICA DEL RIF INTERNO (GHOMÁRIDES) .....	30
III.2.1.	Orogenia Hercínica .....	30
III.2.2.	“Pre-rifting” Triásico y “rifting Liásico” .....	31
III.2.3.	Orogenia Alpina .....	31
III.3.	LOCALIZACIÓN DE LAS MINERALIZACIONES .....	34
<b>IV.</b>	<b>DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS.....</b>	<b>41</b>
IV.1	YACIMIENTO DE Cu-Sb-As-Co-Ni DE HRIYECH .....	43
IV.1.1.	Descripción del yacimiento .....	45
IV.1.2.	Mineralogía y texturas .....	45
IV.1.3.	Secuencia paragenética .....	48
IV.1.4.	Quimismo mineral .....	49
IV.2.	INDICIO DE Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co) DE AÏN-JIR .....	57
IV.2.1.	Descripción del yacimiento .....	59
IV.2.2.	Mineralogía y texturas .....	59
IV.2.3.	Secuencia paragenética .....	61
IV.2.4.	Quimismo mineral .....	62
IV.3.	YACIMIENTO DE Pb-Zn-Cu DE AÏN-GHARNOQ E INDICIO DE KURB EL HUDUD .....	69
IV.3.1.	Descripción del yacimiento .....	71
IV.3.2.	Mineralogía y texturas .....	71
IV.3.3.	Secuencia paragenética .....	73
IV.3.4.	Quimismo mineral .....	76

IV.4	YACIMIENTO DE Pb-Zn-Cu-Sb-Ag DE HAÏDRA .....	83
	IV.4.1. Descripción del yacimiento .....	85
	IV.4.2. Mineralogía y texturas .....	85
	IV.4.3. Secuencia paragenética .....	88
	IV.4.4. Quimismo mineral .....	89
IV.5.	YACIMIENTOS DE Sb-As-(Au) DE FNIDEK .....	101
	IV.5.1. Descripción del yacimiento .....	103
	IV.5.2. Mineralogía y texturas .....	103
	IV.5.3. Secuencia paragenética .....	104
	IV.5.4. Quimismo mineral .....	105
<b>V.</b>	<b>INCLUSIONES FLUIDAS E ISÓTOPOS ESTABLES. ....</b>	<b>115</b>
V.1.	INCLUSIONES FLUIDAS .....	117
	V.1.1 Descripción petrográfica .....	117
	V.1.2 Ciclo de enfriamiento.....	121
	V.1.3 Ciclo de calentamiento .....	123
	V.1.4 Características y comparación de los fluidos en los yacimientos estudiados .....	132
	V.1.5 Determinación de isocoras .....	137
V.2.	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA .....	139
	V.2.1 Isótopos de S .....	139
	V.2.2 Isótopos de C y O .....	142
<b>VI.</b>	<b>RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES .....</b>	<b>147</b>
VI.1.	PARAGÉNESIS Y SECUENCIA MINERAL .....	149
	VI.1.1 Clasificación de los yacimientos .....	149
	VI.1.2 Etapas mineralizadoras .....	150
VI.2.	QUIMISMO MINERAL, GEOTERMÓMETROS Y MICROTERMOMETRÍA .....	154
	VI.2.1 Quimismo mineral .....	154
	VI.2.2 Geotermómetros .....	166
	VI.2.3 Microtermometría .....	171
VI.3.	CONDICIONES DE FORMACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES .....	175
	VI.3.1 $T$ vs. $\log f(S_2)$ .....	175
	VI.3.1.1 Hriyech .....	175
	VI.3.1.2 Aïn-Jir .....	178
	VI.3.1.3 Aïn Gharnoq .....	181
	VI.3.1.4 Haïdra .....	182
	VI.3.1.5 Fnidek .....	184
	VI.3.2 $T$ vs $\log f(O_2)$ .....	185
	VI.3.3 Condiciones $PT$ .....	187
	VI.3.3.1 Hriyech .....	187
	VI.3.3.2 Aïn Gharnoq .....	188
	VI.3.3.3 Haïdra .....	190
	VI.3.3.4 Fnidek .....	192
VI.4	CONCLUSIONES GENERALES .....	193
<b>VII.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>201</b>
<b>VIII.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>217</b>

## AGRADECIMIENTOS

Esta Tesis ha conocido la luz gracias a la ayuda y colaboración de numerosas personas a las cuales quiero expresar aquí mi más profundo agradecimiento y más sinceros sentimientos de reconocimiento y consideración.

En primer lugar, a la Dra. **Purificación Fenoll Hach-Alí**. No encuentro palabras para agradecerle todo lo que ha hecho al aceptar la responsabilidad de dirigir mi Tesis Doctoral y la confianza que ha depositado en mí, lo cual ha constituido un gran estímulo y un gran apoyo moral en los momentos más complicados de la investigación. Por haberme introducido en el fantástico mundo de los yacimientos minerales, por sus oportunos consejos, su acertada orientación y su crítica cuando hacía falta, por haberme enseñado la metodología científica y el buen saber hacer de las cosas, por haber puesto a mi disposición todos los medios necesarios para llevar a buen término este proyecto de investigación, por el tiempo y esfuerzo que me ha dedicado en la corrección y perfeccionamiento de la redacción de la memoria de Tesis. Por su amabilidad, su generosidad y su hospitalidad acogedora, por su paciencia inagotable conmigo. Por su amistad, su calor humano y su buen sentido de humor.... Por los buenos recuerdos que me acompañaran en el resto de mi vida. Por todo ello, le estoy muy agradecido.

A mi tutora, Dra. **Encarnación Puga Rodríguez**, por su asesoramiento y orientación en la buena elección y realización de los cursos del programa de Doctorado.

A Mr. **Addi Azza**, "Chef de Division des Gîtes Minéraux" (Ministerio de Energía y Minas de Marruecos), por haberme propuesto el tema de la Tesis, y por su colaboración.

Al Prof. **Ross A. Both** (Universidad de Adelaida, Australia) con quien he tenido el honor de salir en excursión al campo de los yacimientos aquí estudiados, y a quien debo agradecer además la realización de los análisis de isótopos estables de S, C y O, como sus posteriores sugerencias y críticas a las interpretaciones correspondientes. Es de agradecer también, su amistad, su generosidad y por haberme hecho partícipe de su valiosa experiencia.

A **Fernando Gervilla**, por su colaboración, sus consejos y su continua predisposición a discutir con interés todas las dudas que se me habían ocurrido durante el largo periodo de realización de mi Tesis. A él debo agradecer también la revisión de parte de esta memoria.

Al Prof. **Víctor García-Dueñas** (Dpto. Geología Estructural) por las valiosas informaciones que me ofreció sobre la geología y la historia tectónica de las Cordilleras Béticas y Rif.

A **Mohamed Ouazzani Touhami** (Universidad de Tetuán, Marruecos) por haberme acompañado en las primeras excursiones realizadas al campo de los afloramientos estudiados, sin duda las más duras y crudas. El ha hecho que sean más asequibles y me ha sido de gran ayuda para entender in-situ la complicada geología del Rif interno en la zona estudiada.

A mi colega y compañero del Grupo de Investigación, **Salvador Morales Ruano**, por sus sugerencias y críticas, y por su colaboración en la resolución de los problemas que se me han planteado en el estudio de las inclusiones fluidas y en la determinación de las condiciones termodinámicas. Sin su ayuda esta parte de la memoria no hubiera tenido ni la forma ni el contenido que tiene actualmente.

Al Prof. **Don Manuel Rodríguez Gallego**, por sus consejos, su amabilidad, su exquisito trato y sus pequeñas charlas muy enriquecedoras en los pasillos del museo mineralógico del Departamento. Con él he aprendido la modestia del saber.



A **Alberto López Galindo** y **Daniel Martín Ramos** por la ayuda y el asesoramiento en los problemas de informática. A **Eduardo Sebastián Pardo** por su apoyo a mi formación en el campo de "Restauración de Monumentos" como formación complementaria a mi especialidad.

A **Don Miguel Ortega Huertas**, Director actual del Departamento, y a sus precedentes directores que han sucedido durante mi estancia en el Dpto., por haber puesto a mi disposición todas las dependencias y equipos científicos de este y por haberme acogido con hospitalidad y paciencia. A ellos y a todos los profesores, personal administrativo y técnico, y compañeros del Departamento, quisiera expresarles aquí mi más sincero agradecimiento.

Un especial agradecimiento a **Agustín Ruedas Torres**, por el arte y el buen saber hacer con que elabora las preparaciones de láminas delgadas, delgado-pulidas y probetas, por su amistad y su exquisito trato de día a día. Y a **Rafael Loza Cano**, secretario del Departamento, por su ayuda en solucionar los pesados trámites burocráticos.

A mi amigo y querido compañero **Jorge Curras** por su colaboración y su constante apoyo durante todo el tiempo de preparación de la Tesis. A él mis deseos de muy buena suerte.

A **María del Mar Abad Ortega** y a **Miguel Ángel Hidalgo** (TEM y Microsonda Electrónica, Servicios Técnicos de La Universidad de Granada), y a **Pascual Sánchez** (DRX, Dpto. de Mineralogía y Petrología) por sus colaboraciones y servicio.

A todos mis compañeros que se encuentran realizando sus Tesis Doctorales: **Aziza Ben Abbou**, **Ahmed Drief**, **Alejandro Sánchez Anguita**, **Africa Yebra Rodríguez**, **Rosario Gutiérrez Narbona** y **Carolina Cardell Fernández**, por sus apoyos y por la buena convivencia.

A mi colega **Samir Bousouf** por su ayuda en el tratamiento de datos. A **Jamal Berrad** por su colaboración en las traducciones del resumen al Inglés. A mis queridos amigos que siempre me han apoyado y me han levantado la moral en los momentos más difíciles, **Mohamed Halhoul**, **Saïd Bourhim**, **Dina El Messoudi**, **Fatima Bourhim**, **Yassine Talibi**, **Abdelouahid El Yahyawi**, **Omar Sekouri**, **Ahmed El Moraghi**, **Nourdine Kadi**, **Abdelaziz Fadile**, **Aziz Daoudi**, **Yusuf Idris**, **El Maate Rhazlaoui**, **Mohamed** y **Saad El Achab**, **Abdelaziz Chellaf**, **Abdelhamid El Khoukhi**, **Khalid Ouazzani**, **Nizar**, **Iñaquí** y **Pablo**. A ellos muchas gracias.

Por último, pero no por ello menos importante, mi especial agradecimiento y mi más profundo sentimiento de reconocimiento, a **mis padres** por la continua ayuda moral y material que me han brindado, por el gran esfuerzo y el sacrificio que han hecho por mí sin ningún otro interés más que el mío. Estaré siempre en deuda con ellos, nunca podré recompensarles.

A **mis suegros** por el apoyo moral y material, y por la confianza que han depositado en nosotros dos mi Mujer e yo. A ellos mi más sincero agradecimiento.

Finalmente, debo muchísimo a **Touría Bouanane**, mi querida esposa, por su amor, su cariño y su apoyo moral y material, fuera y dentro del hogar..., todo ello ha sido imprescindible para el buen desarrollo de esta Tesis. Por esto, por haberme soportado y por todo lo vivido y convivido en estos años...estoy en deuda con ella.

*Esta Tesis Doctoral ha sido subvencionada por el "Grupo de Investigación de Mineralogía, Petrología y Yacimientos Minerales" (GIMPY, N° 4028) de la Junta de Andalucía, y por el Proyecto de Investigación de la CICYT (N° PS87-0107) "Inclusiones fluidas en yacimientos pegmatíticos, epitermales y estratoligados. Aplicación en la modelización".*

**Mineralogía, geoquímica y metalogía de los yacimientos de metales base y de antimonio del Rif Interno (Norte de Tetuán, Marruecos)**  
*Abdelmalek Fkihech*

**RESUMEN**

En la región comprendida entre Sebta y Tétuán (Norte de Marruecos) existen diversas mineralizaciones hidrotermales polimetálicas y antimoníferas localizadas principalmente en las series carbonatadas devónicas de la Unidad inferior de los Ghomárides. Estos yacimientos se sitúan generalmente en zonas de fallas distensivas neógenas que se distribuyen en dirección NE-SW paralelamente al contacto de cabalgamiento principal entre los dos grandes conjuntos Ghomárides / Sébtides (Rif interno). Se han estudiado en esta memoria cinco tipos de yacimientos:

- Tipo I: yacimiento de Hriyech, Cu-Sb-Co-Ni-(As), constituido por filones de carbonatos y cuarzo con calcopirita, pirita, tetraedrita, ulmanita, siegenita, cobaltita y gersdorffita.
- Tipo II: indicio de Aïn-Jir, Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co-Sb), formado por venas de cuarzo y carbonatos con calcopirita, bornita, esfalerita, galena, gersdorffita y (tetraedrita).
- Tipo III: yacimiento de Aïn-Gharnoq e indicio de Kurb El Hudud, Cu-Pb-Zn, constituidos por filones y venas de cuarzo y calcita con pirita, calcopirita, esfalerita y galena.
- Tipo IV: yacimiento de Haïdra, Pb-Zn-Cu-Sb-Ag, formado por filones de fluorita, siderita y cuarzo con galena, esfalerita, calcopirita, bournonita, boulangerita, tetraedrita, freibergita y pirargita.
- Tipo V: distrito antimonífero de Fnidek, constituido básicamente por cuerpos mineralizados lenticulares subconcordantes y filones de cuarzo y calcita con menas metálicas de estibina y arsenopirita.

Para la caracterización de estas mineralizaciones se han estudiado, fundamentalmente, las especies minerales presentes y las relaciones texturales entre ellas mediante microscopía óptica de luz reflejada y transmitida, y se han analizado por microsonda electrónica las composiciones químicas de los sulfuros y sulfosales más representativos de cada tipo de yacimiento. Todo ello ha permitido establecer una secuencia paragenética global del conjunto de las mineralizaciones, donde se han determinado tres grandes etapas (subdivididas en cinco fases) hidrotermales: la primera representada por pirita (y calcopirita), cobaltita, gersdorffita y arsenopirita con ganga principalmente de cuarzo (y carbonatos). La segunda etapa esta formada por siegenita, calcopirita, esfalerita, bornita y galena en primer lugar seguidas de ulmanita, bournonita, boulangerita y tetraedrita con ganga de cuarzo siderita y calcita. La tercera etapa esta constituida básicamente por freibergita y pirargita con fluorita por un lado y estibina con ganga de calcita por otro lado. Además se ha constatado una etapa de alteración supergénica representada por marcasita, covellina, calcosina, hematites, cervantita y valentinita.

El estudio geoquímico de la menas metálicas ha permitido revelar una evolución y diferenciación de las mineralizaciones, como es el caso de las tetraedritas, que muestran una gran variación en su contenido en plata entre los distintos yacimientos, desde los más pobres en Ag (Hriyech y Aïn.Jir que además presentan las paragénesis de más alta temperatura) a los yacimientos más ricos en plata (Haïdra, en donde están presentes además de la freibergita, platas rojas de tipo pirargita). Esta variación composicional del grupo de la tetraedrita ha sido interpretada como un proceso de precipitación fraccionada y alejamiento del foco térmico por migración lateral de los fluidos hidrotermales. Las esfaleritas también muestran unas zonaciones y una gran variación en su contenido en Fe, desde los términos más pobres (Aïn-Jir) hasta los más ricos (Aïn-Gharnoq). En este último la esfalerita contiene inclusiones de calcopirita "disease" que se acompaña por un decrecimiento local del Fe. Este hecho que se ha interpretado como un proceso de remplazamiento selectivo de la esfalerita por soluciones hidrotermales ricas en Cu.

Se han utilizado los siguientes geotermómetros : los de la cobaltita y la gersdorffita de Hriyech indican una temperatura entre 350-550°C más alta que la gersdorffita de Aïn-Jir ( $T^{\circ}\text{C} < 300$ ). El de la arsenopirita del distrito de Fnidek indica un rango de temperatura entre 250-350. Estos valores permitieron delimitar las condiciones térmicas de la primera etapa de mineralización. El geotermómetro de las cloritas indica un rango de temperatura entre 220 y 320°C o sea que marcan una fase de transición entre la primera y la segunda etapa. Por otro lado la tercera etapa esta marcada por la tetraedrita que indica una temperatura  $< 160^{\circ}\text{C}$ .

El estudio de microtermometría aplicado a las inclusiones fluidas en cristales de cuarzo, fluorita y calcita revela, en conjunto, tres intervalos de temperatura de homogeneización (100-160°C), (200-250°C), (300-380°C) que coinciden, aproximadamente, con las condiciones de las tres etapas paragenéticas. La salinidad muestra una gran variación entre los distintos tipos de yacimientos, decreciendo notablemente desde 24-14% hasta 8-2% eq. NaCl en el orden siguiente: Fnidek, Haïdra, Aïn-Gharnoq y Hriyech. Todo ello apunta a una evolución de los fluidos mineralizantes por enfriamiento y por dilución o mezcla de soluciones con salinidades distintas.

Esto se confirma, en parte, con el estudio de las condiciones termodinámicas. En efecto, el diagrama  $\log fS_2$  vs.  $T^{\circ}\text{C}$  indica una evolución de la mineralización por descenso de temperatura y desulfurización. Por otra parte, no se aprecia una variación importante en la presión de formación de estos yacimientos y se estima que la presión máxima de atrapamiento es siempre  $< 2000-2300$  bares.

Se ha realizado un estudio de los isótopos de  $^{34}\text{S}$  de los sulfuros presentes con el objetivo de determinar la fuente del azufre. Los resultados entre -6.1‰ y 4.8‰ están de acuerdo con un origen magmático/hidrotermal del S. Por otro lado, con el fin de determinar la fuente y la procedencia de los fluidos mineralizantes se han efectuado análisis de la composición isotópica de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  de los carbonatos de la ganga asociada a las mineralizaciones investigadas aquí. Así, los valores de la fracción isotópica del  $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  calculados varían entre -4.5‰ y 3.1‰. Estos últimos apuntan que el carbono proviene probablemente de los carbonatos marinos de la roca encajante, sin descartar la intervención de algún componente por lo menos de origen magmático. Los resultados de  $^{18}\text{O}$  son más variable: 8.5-9.6‰ para la calcita de Aïn-Gharnoq y 18-22‰ para los carbonatos de los yacimientos restantes.

Los resultados obtenidos permiten concluir, para el origen de los fluidos implicados en la formación de las mineralizaciones estudiadas en esta memoria, que se trata probablemente de una mezcla de aguas magmáticas-hidrotermales con aguas superficiales (marinas y/o meteóricas) en proporciones variables de un yacimiento a otro. En el yacimiento de Aïn-Gharnoq se estima el predominio de este segundo componente (aguas superficiales), mientras que en el resto de los yacimientos predomina más el primer componente (aguas magmáticas-hidrotermales), sin descartar, en ambos casos, la posibilidad de interacción de dichas aguas con las rocas sedimentarias y metamórficas (carbonatos marinos sobre todo, de acuerdo con los datos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) a las que atraviesan en condiciones de temperaturas mínimas comprendidas entre 100°C y 380°C (según la temperatura de homogeneización de las I. F.). Este proceso de mezcla entre aguas superficiales frías y soluciones profundas calientes esta también de acuerdo con las observaciones hechas a partir de los datos de inclusiones fluidas que apuntan a un proceso de enfriamiento y dilución o mezcla de fluidos con distinta salinidad.

Finalmente, se establece un modelo metalogénico mediante el cual se propone la posible relación de las mineralizaciones de la zona interna del Rif septentrional con posibles diques de diabasas equivalentes a los diques de diabasas toleíticas de edad miocena que cortan a las migmatitas y esquistos de los Alpujarrides (Sébtides) y a las filitas y calizas alabeadas del Maláguide (Ghomárides), con la implicación (o complicidad) de las fallas neógenas distensivas NE-SW o NNE-SSW a las cuales se asocian las mineralizaciones aquí estudiadas.

**The mineralogy, geochemistry and metallogenesis of some polymetal and antimony deposits in the Internal Rif (Northern Tetuan, Morocco).**

**SYNOPSIS**

In the region between Sebta and Tetuan in northern Morocco there are several hydrothermal, polymetal and antimony-bearing mineral deposits, located mainly in the Devonian-Carboniferous carbonates at the lowermost level of the Ghomarides Unit. These deposits are generally to be found in Neogene pull-apart fault zones trending NE-SW parallel to the main thrust contact between the two major Ghomarides and Sebtides Units of the Internal Rif. The whole area was affected by very active extensive tectonics during the Oligocene, Aquitanian and Burdigalian. The paragenetic assemblages and mineral compositions of five types of such deposits are described in this study.

- Type I: Cu-Sb-Co-Ni-(As), represented by the Hriyech deposit. This smallish deposit contains the most complex mineral association; the major ores are chalcopyrite, pyrite, tetrahedrite and siegenite. Also present in minor quantities are ullmannite, gersdorffite, cobaltite, sphalerite, galena, bournonite and Hg-tetrahedrite. The gangue minerals are ankerite, dolomite and smaller quantities of quartz, with muscovite and chlorite as hydrothermal alteration products.
- Type II: Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co), represented by the Aïn-Jir outcrop. The major ore minerals are chalcopyrite, bornite, galena and sphalerite, accompanied by accessory phases of gersdorffite, tetrahedrite and pyrite. Secondary minerals are covellite, chalcocite, goethite, zincite and cerusite. The gangue minerals are similar to those found in Type I.
- Type III : Cu-Pb-Zn, represented by the Aïn-Gharnoq deposit and Kurb El Hudud outcrop. This deposit has a typical BPGC paragenesis. Well developed, idiomorphic shapes in sphalerite, pyrite, galena and chalcopyrite are frequently present. The gangue minerals are quartz and calcite. Chlorite and muscovite are also present.
- Type IV: Pb-Zn-Cu-Sb-Ag, represented by the Haïdra deposit. Massive-textured galena is the most abundant ore in this type of deposit, appearing in association with minor quantities of sphalerite and chalcopyrite or pyrite. Sulphosalts are invariably to be found dispersed within galena, bournonite, boulangerite, Ag-tetrahedrite (7.9-11.5% wt Ag), freibergite (18.4-30.8% wt Ag) and pyrargyrite (60.7% wt Ag). Covellite, marcasite and goethite are present as secondary minerals. The gangue minerals are fluorite, quartz, siderite and frequent chlorites.
- Type : Sb-As-(Au), represented by the Fnidek deposit. This deposit contains a simple Sb mineralization with massive stibnite, idiomorphic arsenopyrite and pyrite as ores. The gangue minerals are quartz and carbonate.

These ore deposits have been characterised fundamentally by a study of their mineral phases and the relationships between their paragenetic textures, using optical microscopy. The chemical compositions of the most representative sulphides and sulphosalts belonging to each type of deposit were analysed by electron microprobe. These studies have led to the establishment of an overall paragenetic sequence for the ore deposits as a whole. Three main hydrothermal stages, divided into five subphases, have thus been identified. The first of these stages is characterised by pyrite (and chalcopyrite), cobaltite, gersdorffite and arsenopyrite within a gangue consisting principally of quartz with some minor carbonates. The second stage is represented mainly by siegenite, chalcopyrite, bornite, sphalerite and galena followed by lesser quantities of ullmannite, bournonite, boulangerite and a silver-poor tetrahedrite in a gangue of quartz, siderite and calcite. The third stage is made up of freibergite (silver-rich tetrahedrite) sometimes with pyrargyrite and fluorite or else with stibnite and a gangue of calcite. A supergenetic alteration stage has also been identified, during which marcasite, covellite, chalcocite, hematite, cervantite and valentinite were formed.

A geochemical study of the metal ores reveals the evolution and differentiation processes to which the mineralizations were subject. The tetrahedrites, for example, contain significantly different quantities of silver from deposit to deposit, being quite poor in silver at Hriyech and Aïn-Jir, where the

highest temperatures were reached, and much richer at Haïdra, where apart from freibergite there is also red-silver pyrargyrite. This compositional zoning of the tetrahedrite group is interpreted as being due to a process of fractional crystallization and the hydrothermal fluids migrating laterally away from the heat source. The sphalerites are also zoned and vary greatly in their iron contents, from the poorest at Aïn-Jir to the richest at Aïn-Gharnoq. The sphalerite in these latter deposits contains inclusions of diseased chalcopyrite accompanied by a local decrease in iron, which is interpreted as being due to a process of selective replacement of the sphalerite by copper-rich hydrothermal solutions.

The cobaltite and gersdorffite geothermometers at Hriyech indicate temperatures of between 350°C-550°C, higher than the gersdorffite at Aïn-Jir, which shows  $T < 300^\circ\text{C}$ . The arsenopyrite in the Fnidek area points to a temperature range of 250°C to 350°C. These values characterize the limits of thermal conditions for the first mineralization stage. The chlorites indicate a range of temperature of between 220-320°C, i.e. a transition phase between the first and second stages. The third stage is characterized by tetrahedrite, which shows a temperature of  $< 160^\circ\text{C}$ .

Microthermometry applied to the fluid inclusions in quartz, fluorite and calcite crystals shows that overall there were three intervals of homogenization temperature: 100-160°C, 200-250°C and 300-380°C, which coincide approximately with the conditions of the three paragenetic stages. There are considerable differences in salinity between the various deposits, falling from 24%-14% to 8%-2% NaCl as follows: Fnidek, Haïdra, Aïn-Gharnoq and Hriyech. This suggests a cooling of the mineralizing fluids and dilution or mixing of solutions of differing salinities.

This is confirmed to some extent by a study of the thermodynamic conditions. The diagram  $\log f_{\text{S}_2}$  vs  $T^\circ\text{C}$  indicates a cooling and desulphidation during mineralization. As far as pressure is concerned, no significant variation has been detected for these deposits; it is estimated that the maximum trapping pressure was around  $< 2$  to  $2.3$  Kb.

A study of the stable isotopes of  $^{34}\text{S}$  in the sulphides was also made in order to determine the source of the sulphur; the results of between  $-6.0\text{‰}$  and  $4.5\text{‰}$  are in agreement with a magmatic/hydrothermal origin. To determine the source of the mineralizing fluids the  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopes in the associated carbonate gangues were analysed. The values for the isotope fraction of  $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  calculated vary between  $-4.5\text{‰}$  and  $3.1\text{‰}$ , indicating that the carbon probably came mainly from the marine carbonates of the host rocks, but without ruling out the possibility of some component of magmatic origin. The results for  $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  are more variable:  $8.5\text{‰}$ - $9.6\text{‰}$  for the calcite from the Aïn-Gharnoq deposit and  $18.22\text{‰}$  for the carbonates from the other deposits. This shows that the water at Aïn-Gharnoq was probably fairly superficial, either marine or meteoric, and elsewhere it was a mixture of superficial marine and deeper brine, without ruling out the possibility that these waters may have interacted either with the marine limestone host rocks and/or the metamorphic regional ones.

The results of these studies lead to the conclusion that the fluids involved in the genesis of the ore deposits which are the subject of this thesis were a mixture of magmatic/hydrothermal waters and superficial marine or meteoric ones, in varying proportions from one deposit to another. Superficial waters predominate at the Aïn-Gharnoq deposit, whilst magmatic/hydrothermal waters played a greater role in the other areas. In either case the waters may well have interacted with the metamorphic and sedimentary rocks present (mainly carbonates according to the  $d^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ), which they passed through at minimal temperatures ( $100^\circ\text{C}$  to  $380^\circ\text{C}$  according to TH of F.I.). This mixing of cool surface waters with deeper, hotter solutions agrees with the observations obtained from the F.I. data, which indicate both cooling and either dilution or the mixing of fluids of different saline content.

Lastly, a metallogenic model is proposed which establishes a relationship between the mineralization of the internal zone of the northern Rif and the possible diabasic dykes equivalent to the tholeiitic Myocene dykes which intrude into the migmatites and schists in the Alpujarrides (Sebtides) and the warped limestones of the Malaguides (Ghomarides), with the implication of NE-SW or NNE-SSW Neogene pull-apart faults to which the ore deposits studied are associated.

**Minéralogie, géochimie et métallogénie des gisements de métaux de base et d'antimoine du Rif  
Interne (Nord de Tétouan, Maroc)**

**RÉSUMÉ**

Dans la région comprise entre Sebta et Tétouan (Maroc Septentrional) il existe de nombreux gisements et indices filoniens polymétalliques et antimonifères qui sont encaissés principalement dans les séries carbonatés à "calcaires contournés" du Devonien de l'Unité inférieure des Ghomarides (U. Akaili). Ces minéralisations se trouvent souvent liées à des failles distensives néogènes et se distribuent parallèlement au contact de chevauchement principal entre les deux grands ensembles Ghomarides et Sebvides (Rif interne septentrional).

A partir de l'étude des assemblages paragénétiques et de la composition chimique des minéraux on a distingué cinq types de minéralisations :

- Type I: gisement de Hriyech, Cu-Sb-Co-Ni-(As), constitué par des filons de carbonates et quartz avec des minerais de chalcopirite, pyrite, tétrahédrite, ullmannite, siégénite, cobaltite et gersdorffite.
- Type II: indice de Aïn-Jir, Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co-Sb), formé par des veines de quartz et carbonates avec des minerais de chalcopirite, bornite, sphalérite, galène, gersdorffite et (tétrahédrite).
- Type III: gisement de Aïn-Gharnoq et indice de Kurb El Hudud, Cu-Pb-Zn, constitués par des filons et veines de quartz et calcite avec pyrite, calcopirite, sphalérite et galène.
- Type IV: gisement de Haïdra, Pb-Zn-Cu-Sb-Ag, formé par des filons de fluorine, sidérite et quartz avec les minerais de galène, sphalérite, pyrite, chalcopirite, bournonite, boulangérite, tétrahédrite, freibergite et pyrargite.
- Type V: district antimonifère de Fnidek, constitué fondamentalement par des corps minéralisés lenticulaires subconcordants et des filons de quartz et calcite avec les minerais métalliques de stibine et arsénopyrite.

Pour déterminer les caractéristiques de chaque type de ces minéralisations on a étudié fondamentalement les espèces minérales présentes et leur relations texturales par microscopie optique de lumière réfléchie et transmise. D'autre part, on a réalisé une série d'analyses par microsonde électronique des sulfures, des sulfosels et des phyllosilicates (moscovite, chlorite) pour connaître leur composition chimique. Ainsi, on a établi la séquence paragénétique global de l'ensemble des minéralisations, où l'on a distingué trois grandes étapes hydrothermales (subdivisées en cinq phases): la première étape est représentée par pyrite (et chalcopirite), cobaltite, gersdorffite et parfois arsénopyrite, avec une gangue de quartz (et carbonate). La deuxième étape est marquée par la formation de siégénite, chalcopirite, sphalérite, bornite et galène suivies d'ullmannite, bournonite, boulangérite et tétrahédrite, avec une gangue de quartz, sidérite et calcite. La troisième étape est constituée par freibergite et pyrargyrite avec gangue de fluorine, d'une part, et stibine avec gangue de calcite, d'autre part. On a constaté en plus l'existence d'une étape d'altération supergénique représentée par marcasite, covelline, chalcocite, hematite, valentinite et cervantite.

L'étude géochimique des minerais métalliques indique l'existence de processus d'évolution et différenciation des minéralisations: comme c'est le cas des tétrahédrites qui montrent une grande variation relative à leur contenu en Ag entre les gisements les plus pauvres en celui-ci, Hriyech et Aïn-Jir qui en plus présentent les paragenèses de plus haute température, et les gisements les plus riches en argent, Haïdra, où sont présents en plus de tétrahédrite-Ag la freibergite et la pyrargyrite. Cette zonation compositionnelle du groupe de la tétrahédrite a été interprétée comme un phénomène de différenciation par "cristallisation fractionnée" et éloignement du foyer thermique par migration latérale des fluides hydrothermaux. Les sphalérites, elles aussi, montrent des zonations et une grande variation dans leur contenu en Fe depuis les termes les pauvres, Aïn-Jir, jusqu'aux plus riches, Aïn-Gharnoq. La sphalérite

appartenant à ce dernier contient de nombreuses inclusions de chalcopryrite "disease" qui s'accompagnent d'un décroissement local du FeS (% mol.). Cet effet a été interprété comme un processus de substitution sélective de sphalérite par des solutions hydrothermales riches en Cu.

On a utilisé quelques géothermomètres : la cobaltite et la gersdorffite de Hriyech indiquent une température de formation entre 350 et 550°C supérieure à celle de la gersdorffite de Aïn-Jir ( $T^{\circ} < 300^{\circ}\text{C}$ ). L'arsénopyrite de Fnidek enregistre un intervalle de température de 250 à 350°C. Ces valeurs ont permis la délimitation des conditions thermiques de la 1<sup>ère</sup> étape de minéralisation. Les Chlorites, à leur tour, indiquent des valeurs entre 220 et 320°C c'est-à-dire elles marquent une phase de transition entre la première et la deuxième étape. D'autre part, la troisième étape est caractérisée par la tétrahédrite qui marque une température inférieure à 160°C.

L'étude microthermométrie des inclusions fluides en cristaux de quartz, fluorine et calcite indique dans l'ensemble trois intervalles de température d'homogénéisation (100-160°C), (200-250°C) et (300-380°C) qui coïncident approximativement avec les conditions des trois étapes paragenétiques. Quant à la salinité il y a une grande variation entre les différents types de gisements qui va de 24 -14% jusqu'à 8 - 2% eq. NaCl dans l'ordre suivant: Fnidek, Haïdra, Aïn-Gharnoq et Hriyech. Ceux-ci indiquent qu'il y a eu une évolution des fluides minéralisants par refroidissement et par dilution ou mélange de solutions à salinités distinctes.

Cette dernière considération se confirme, en partie, par l'étude des conditions thermodynamiques. En effet, le diagramme  $\log f_{\text{S}_2}$  vs.  $T^{\circ}\text{C}$  indique une évolution de la minéralisation par décroissement de la température et de la fugacité du soufre. D'autre part, on n'apprécie pas de variation importante de la pression de formation de ces minéralisations: on a estimé que la pression maximum de piégeage est en tout cas inférieure à 2000-2300 bar.

On a réalisé l'étude des isotopes de  $^{34}\text{S}$  en sulfures avec l'objectif de déterminer la source du soufre. Les résultats entre -6.1 et 4.8‰ sont en concordance avec une origine magmatique/hydrothermale du S. D'autre part, avec le but de déterminer l'origine des fluides minéralisants on a effectué l'analyse de la composition isotopique de  $^{13}\text{C}$  et  $^{18}\text{O}$  des carbonates de la gangue. Ainsi, les fractions isotopiques du  $^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  calculées varient entre -4.5 et 3.1‰. Ce qui indique que le carbone provient probablement des carbonates marins de la roche encaissante, sans écarter la possibilité d'intervention au moins d'une composante magmatique. Les résultats de  $^{18}\text{O}$  sont plus variables: 8.5-9.6‰ pour la calcite de Aïn-Gharnoq et 18-22‰ pour les carbonates du reste des gisements.

On peut conclure en ce qui concerne l'origine des fluides responsables de la formation des minéralisations étudiées ici, qu'il s'agit probablement d'un mélange des eaux magmatiques-hydrothermales avec des eaux superficielles (marines et/ou météoriques) en proportions variables d'un gisement à l'autre. On estime à Aïn-Gharnoq la prédominance de ce dernier composant (marin), tandis que dans le reste des gisements prédomine le premier composant (magmatique-hydrothermal), sans écarter, dans les deux cas, la possibilité d'interaction de ces fluides avec les roches métamorphiques et sédimentaires encaissantes (carbonates marins surtout, d'après les données de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ) dans des conditions de températures minimales comprises entre 100 et 380°C (d'après la température d'homogénéisation des I.F.). Ce processus de mélange entre des eaux superficielles relativement froides et des solutions profondes chaudes est aussi concordant avec les données des inclusions fluides qui indiquent un phénomène de refroidissement et dilution ou mélange de fluides à différentes salinités.

Finalement, on établit un modèle métallogénique par l'intermédiaire duquel on propose une relation supposée entre les minéralisations de la zone interne du Rif septentrional avec des possibles dykes diabasiques équivalents aux dykes de diabases tholéitiques d'âge Miocène qui coupent aussi bien les roches migmatitiques et schistes des Alpujarrides (Sébtides) que les phyllades et "calcaires contournés" des Malaguides (Ghomarides), avec la complicité des failles néogènes distensives de direction NE-SW ou NNE-SSW auxquelles s'associent les minéralisations.

## **I. INTRODUCCIÓN**

---

I-1. ANTECEDENTES

I-2. OBJETIVOS





## INTRODUCCION

El tema de esta Tesis "*Mineralogía, geoquímica y metalogenia de los yacimientos de metales base y antimonio del Rif Interno (Norte de Tetuán, Marruecos)*", fue propuesto, en su día, por el Jefe de la División de Minas del Ministerio de Energía y Minas del Reino de Marruecos y Tetuan (Marruecos), para llevarlo a cabo en el marco del Convenio de Colaboración existente entre la Universidad de Granada y la Facultad de Ciencias de Tetuán. La financiación de los gastos de investigación fue cubierta, por el Proyecto de Investigación PB-0127 de la CICYT y el Grupo de Investigación (GIMPY) de la Junta de Andalucía (Nº RNM 0131, antiguo 4028).

Las mineralizaciones de Pb-Zn-Cu-(Ag) y Sb localizadas en las Zonas Internas del Rif se manifiestan esencialmente en la región de Fnidek y se prolongan hacia el Sur en la región de Tetuán.

La mayoría de estas mineralizaciones estuvieron en explotación desde la época del Protectorado Español en el Norte de Marruecos, y se desarrollaron pequeñas explotaciones de las mineralizaciones de antimonio y de los metales base en diversas localidades de la zona, persistiendo el funcionamiento de algunas minas hasta los años ochenta.

Actualmente, todas las minas y las labores mineras están abandonadas en condiciones que impiden la visita al interior de dichas labores. Solamente el yacimiento antimonífero de Fahama de Sur (Fnidek, al Sur de Ceuta) ha estado en actividad hasta los últimos años en que hubo una prolongada huelga de los trabajadores de dichas minas.

## **I.1 ANTECEDENTES**

No se conocen publicaciones que hayan estudiado estas mineralizaciones abordando aspectos genéticos ni estudios mineralógicos detallados de las mismas, a excepción de algunos informes mineros inéditos, con abundantes datos de producción y reservas, dentro del proyecto "Rif Paleozoico" del B.R.P.M. /D.E.M. /D.R.G. y algunos trabajos de investigación en los que se describen las mineralizaciones de Sb del yacimiento de Fahama Sur (Fnidek) y otras mineralizaciones polimetálicas correspondientes a dicho sector, de forma global, y siempre desde un punto de vista fundamentalmente geológico y geoquímico y orientados principalmente a la exploración de indicios en dicha región.

De cualquier forma los trabajos mas significativos y relacionados con el tema de esta tesis y que con mas frecuencia se citan en esta memoria, corresponden a los estudios realizados por los siguientes autores:

Según Milliard et al. (1958), en la zona comprendida entre Tetuán y Ceuta se pueden identificar, cuatro tipos de mineralizaciones principales:

- \* mineralizaciones con estibina
- \* mineralizaciones tipo BPGC
- \* mineralizaciones de tetraedrita y calcopirita
- \* impregnaciones de galena, por una parte, y de minerales de Cu (calcopirita y tetraedrita), por otra, localizadas en las areniscas permotriásicas.

Los tres primeros tipos son considerados por el autor, como filonianos que encajan en el Rif interno paleozoico (Milliard & al, 1958 y Milliard, 1959).

Más tarde Tourtchinski et al. (1977) distinguen en la zona tres grandes grupos de mineralizaciones:

- \* grupo antimonífero: (yacimientos de estibina de Fahana, Beni-Mzala, Kenatar, Khlot, y Afriquita)
- \* grupo cuprífero: (yacimientos de Hriyech y Haddadin-Catalina)
- \* grupo polimetálico, donde reagrupan el tipo filoniano BPGC (Haydra, Gharnoq, Kurb El Huduoud) y el tipo de impregnaciones en las areniscas permotriásicas (Aïliyen e indicios equivalentes).

En todos estos trabajos tanto el grupo de Milliard, como Tourtchinski, consideran a las mineralizaciones polimetálicas (a excepción de las impregnaciones en las areniscas) y las cupríferas, como filonianas.

Por lo que se refiere a las mineralizaciones antimoníferas, Auzepy (1908) habla por primera vez de ellas y localiza las concentraciones de estibina exclusivamente en filones de cuarzo; De Beaufort (1920) fue el primero en observar una fisura filoniana mineralizada y superpuesta a la estratificación.

Milliard & Menyr (1958) también las consideraban como filonianas; Morin (1959) insiste sobre su estrecha relación con las calizas devónicas, indicando que "las menas se encuentran en tres venas mineralizadas, generalmente subparalelas, de la misma dirección y del mismo buzamiento que las calizas".

Viladelvall (1975) y Prual (1975) observan estas mineralizaciones en charnelas de pliegues; mientras que Tourtchinski, (1977) Tourtchinski et al., (1977 a) las localizan en los filones de cuarzo y carbonatos, con la predominancia del tipo subconcordante,

asociados, por excelencia, a los contactos de rocas de competencia diferente (calizas ó areniscas con esquistos sericito-carbonosos ó limo-cuarzosos) donde se produjo previamente despegues y silicificación;

Atabji (1978), distingue cuerpos antimoníferos peneconcordantes y otros secantes (siendo estos últimos menos ricos en Sb); Chbihi (1978) describe los cuerpos mineralizados en Sb como de tipo subconcordante y no ha observado ningún cuerpo secante en los yacimientos de Khlot y de Nuevo-Kenatar. Este último yacimiento Toutchinski et al. (1977 b) lo atribuyen al tipo estructuro-morfológico peneconcordante.

Finalmente, Jaillard (1980), define estos yacimientos como generalmente estratiformes, pero no ignora la presencia de filones de cuarzo secantes que parecen ser los rellenos de fracturas en el Silúrico y el Devónico de Akáili. Algunos de estos filones muestran pequeñas cavidades alargadas y paralelas entre ellas, que podían ser los "Boxworks" de estibina; de hecho distingue varias tipologías de la mineralización antimonífera:

- \* Estibina diseminada en la roca (calizas ó limos calcáreos negros);
- \* Estibina rellenando las fisuras en filones ó "amas" de cuarzo secantes ó concordantes;
- \* Estibina masiva, en capas lenticulares concordantes y paralelas a capas similares de cuarzo;
- \* Estibina en charnelas de pliegues, ó en capas dibujando pliegues donde a veces se ven trazas de los planos de estratificación plegados en la masa de estibina.

Las masas de estibina (hasta 2 metros de espesor), son una exageración (económicamente muy interesante) de las capas lenticulares de estibina anteriormente mencionadas. A veces, muestran una cierta estratificación marcada por la granulometría diferente de la estibina y por la frecuencia de los cantos de roca.

Todas estas mineralizaciones encajan en el Rif Paleozoico, donde la mayoría de ellas se localizan en el término de "calizas alabeadas" (Devónico de Akaïli), (Morin 1959 y los autores citados arriba), al excepción del yacimiento de Hriyech que se sitúa en las series metamórficas de Federico, (Paleozoico superior de la Unidad de Tizgarine); sin olvidar la particularidad de las impregnaciones de Pb y Cu en las areniscas permotriásicas, (Milliard, 1959; Tourtchinski & al, 1977).

La mayoría de estos yacimientos e indicios se alinean paralelamente y en proximidad de las fallas submeridionales y del contacto de cabalgamiento (NNE) de la Unidad de Akaïli (Ghomárides) sobre las series metamórficas de Federico (Sébtides).

## **I.2 OBJETIVOS**

El objetivo principal que se pretende alcanzar en esta memoria es el de determinar la tipología y las condiciones fisico-químicas de formación de las mineralizaciones de la región situada entre Ceuta y Tetuán y proponer un modelo metalogenético para este grupo de yacimientos.

Para la consecución de dicho objetivo se abordara el estudio de los afloramientos de (I) Hriyech, (II) Aïn Jir, (III) Aïn Gharnoq y Kurb El Hudub, (IV) Haïdra y (V) Beni-Mzala (Fnidek), desde los siguientes aspectos :

\* *Identificación mineralógica y textural* de las asociaciones minerales con objeto de establecer las posibles secuencias paragenéticas.

\* *Quimismo de la fases minerales*, para poder establecer las posibles correlaciones e intentar evidenciar la presencia de elementos tales como el Au y la Ag..

\* *Inclusiones fluidas* para caracterizar la naturaleza de las soluciones mineralizadoras y condiciones geotermométricas..

\* *Geoquímica de isótopos estables (S, C, O)* con objeto de determinar la procedencia de los fluidos mineralizadores.

Por ultimo se intentará establecer las posibles comparaciones con yacimientos equivalentes de las Cordilleras Béticas. Para ello se prestará especial atención a la morfología y las paragénesis de los cuerpos mineralizados y su relación temporal y espacial con las facies sedimentarias y metapelíticas encajantes, así como con las fallas y estructuras tectónicas que las afectan.

## II. METODOLOGÍA

---

### II.1. DE CAMPO

### II.2. DE LABORATORIO

- II.2.1 Microscopía
- II.2.2 Microsonda electrónica
- II.2.3 Inclusiones Fluidas
- II.2.4 Isótopos de C, O y S.
- II.2.5 Otros métodos





## **METODOLOGÍA**

### **II.1 METODOS DE CAMPO**

Para llevar a cabo esta labor se ha utilizado, fundamentalmente, la base cartográfica ya existente (Kornbrost y Durand Delga, 1985), modificándola y adaptándola de acuerdo con las nuevas observaciones realizadas en relación con los yacimientos, con objeto de poder situar adecuadamente los afloramientos estudiados en las distintas litologías del encajante. Una vez reconocida y establecida la morfología de las mineralizaciones se realizaron los muestreos pertinentes de los afloramientos para su posterior estudio de laboratorio.

### **II.2 MÉTODOS DE LABORATORIO**

En una primera etapa se procedió al corte de las muestras con sierra mecánica para utilizar las secciones de la mineralización más frescas posibles y sobre las cuales realizar la selección de las muestras con objeto de preparar las laminas delgadas, pulidas o bipulidas, para que una vez estudiadas se pudieran, a su vez, seleccionar para un posterior estudio analítico.

### **II.2.1 Microscopía**

Las muestras fueron estudiadas mediante microscopía óptica de polarización transmitida y reflejada con objeto de identificar las fases mineralógicas, reconocer las relaciones texturales correspondientes y establecer las secuencias paragenéticas de los afloramientos estudiados. Este tipo de estudio permitió seleccionar las muestras más idóneas para los siguientes estudios de microsonda electrónica, de inclusiones fluidas y de geoquímica isotópica.

### **II.2.2 Microsonda electrónica**

Esta técnica ha sido de gran importancia para el reconocimiento de aquellas fases mineralógicas que por su tamaño de grano eran difíciles de identificar inequívocamente mediante microscopía óptica exclusivamente, o bien por tratarse de fases con composiciones químicas parecidas que hacían imposible la distinción entre ellas por presentar propiedades ópticas muy similares, como era el caso de algunos sulfuros y sulfosales. Además se ha utilizado para poner de manifiesto la posible presencia de crecimientos zonados tanto en los sulfuros como en las sulfosales.

El estudio se realizó en dos laboratorios diferentes:

A) En los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada se realizaron análisis con la rutina SULFOSALES, en una microsonda modelo CAMECA SX-50 controlada por el software original de la casa CAMECA. Para ello se ha establecido una rutina general que comprende 21 elementos que abarcan los que aparecen más frecuentemente en los sulfuros y sulfosales que se han estudiado en esta memoria. Esta rutina permite el

análisis de todos los elementos (para identificar una fase de filiación desconocida) o seleccionar solamente los elementos que son esperados en función de la especie que se desea analizar. Los análisis se realizaron a 30 Kv, 30 nA y tiempos de contaje entre 20 y 30 segundos según el elemento. Las condiciones analíticas se detallan en la Tabla I.1 del Anexo III.

B) En el "Centre for Electron Microscopy and Microstructure Analysis" de la Universidad de Adelaida (Australia del Sur). El modelo de microsonda es JEOL 733 Superprobe y está controlada por el programa MORAN SCIENTIFIC. Las rutinas utilizadas fueron específicamente elaboradas por Huw Rosser, microanalista encargado de la microsonda, para el análisis de los sulfuros de esta memoria. Estas fueron tres: SPAIN1B (para análisis de galena y sulfosales), SPAIN2 (sulfuros y sulfoarseniuros de Fe) y SPAIN5 (esfalerita). Los análisis se realizaron con 20 Kv, 30 nA y tiempos de contaje de 20 segundos por elemento. Todos los patrones utilizados eran de la casa comercial ASTIMEX. Las condiciones analíticas de cada rutina se detallan en las Tablas I.2, I.3 y I.4, del Anexo III.

### **II.2.3 Inclusiones fluidas**

El estudio de las inclusiones fluidas se ha llevado a cabo con objeto de determinar las condiciones microtermométricas a las que se producen los cambios de fase de los fluidos contenidos en los cristales de cuarzo, calcita y fluorita relacionados con las mineralizaciones estudiadas. Para ello se ha utilizado una platina calentadora-refrigeradora de la casa CHAIXMECA, acoplada a un microscopio JENALAB de ZEISS y con objetivos CARL ZEISS UT 4x, 10 x, 20x y 50x, y OLIMPUS ULWD 80X. El equipo permite variar la temperatura dentro del rango -180°C a 600°C. El aparato fue calibrado para estimar la precisión de las medidas en diferentes puntos del intervalo de temperatura con un conjunto de patrones cuyos puntos de fusión son conocidos. Los patrones utilizados para el calibrado de la platina se especifican en la Tabla I.5 del

Anexo III y según dos rutinas diferentes. Si el equipo se usaba después de un largo periodo sin utilizar, el calibrado se hacía usando la mayoría de los patrones. Si el equipo estaba en uso continuado, solamente se realizaban unos pocos controles de la calidad de la medida con patrones situados cada 50°C aproximadamente en el intervalo de calentamiento y con todos los patrones del rango de enfriamiento.

Para el estudio microtemométrico de inclusiones fluidas se prepararon láminas delgado-bipulidas para mejorar la calidad de la observación con un espesor aproximado de 0.2 mm.. En primer lugar se realizó el estudio de la distribución espacial de las inclusiones y se seleccionaron las más idóneas. Una vez terminado el estudio petrográfico de las láminas, éstas fueron despegadas por inmersión en acetona, según el sistema seguido por Morales (1993).

Para asegurar la posibilidad de medir una inclusión , seleccionada previamente sobre la lámina bipulida, y que ésta no se perdiera en el proceso de despegado de la lámina, se marcó con un objetivo de punta de diamante la zona de la lámina delgado bipulida que se deseaba usar posteriormente para la medida en la platina. Una vez hecha esta marca y cuantas otras más fuesen necesarias dentro de la misma lámina, se realizaron cortes profundos con un cortavidrios para delimitar una serie de cuadraditos que incluyan cada uno de los círculos previamente marcados. La lámina todavía sin despegar se cubrió con un portaobjetos de vidrio y se ato con hilo de cobre. Este “sandwich” es el que a continuación se introduce en acetona.

La razón de realizar estos cortes con el cortavidrios es crear zonas de debilidad por las que se rompa la muestra al hacer una ligera presión, una vez despegada la misma por el efecto de la acetona. Una cuidadosa manipulación, una vez que se quita el portaobjetos, permite tener los trozos individualizados con las inclusiones seleccionadas. Una fotocopia ampliada de la lámina antes de ser despegada puede ayudar a la localización de los fragmentos.

Los fragmentos obtenidos fueron almacenados usando el sistema de empaquetamiento en sobres de papel propuesto por Velasco (1989) en el manual de su curso de doctorado sobre inclusiones fluidas.

#### **II.2.4 Isótopos de C, O y S**

Las muestras para el análisis isotópico se seleccionaron a partir de rodajas de muestra cortadas con sierra mecánica. A partir de dichas rodajas se obtuvo una cantidad de al menos 50 mg de polvo del sulfuro. Este polvo se obtiene haciendo microsondeos con un torno de dentista al que se aplican microbrocas aceradas que permiten la separación puntual de fases puras. Estos polvos se analizaron posteriormente en el Department of Geology and Geophysics de la Universidad de Adelaida (Australia del Sur), utilizando un espectrómetro de masas "*Micromass 602E*".

La preparación de las muestras para el análisis de los isótopos de S se hizo usando el método de Robinson y Kusakabe (1975). El método se basa en la combustión durante 12 minutos en condiciones de vacío y a temperaturas entre 900 y 1200°C de unos miligramos de muestra mezclados con  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En estas condiciones, el  $\text{SO}_3$  producido se convierte en  $\text{SO}_2$ . El gas obtenido de la combustión de los sulfuros es posteriormente purificado. Las partículas no condensadas son separadas congelando el gas con nitrógeno líquido. El  $\text{CO}_2$  y el vapor de agua se separan del  $\text{SO}_2$  por destilación fraccionada. El vapor de agua se extrae usando etanol justo en el punto de congelación (-80°C aproximadamente). El gas que queda se recoge congelando con nitrógeno líquido y el  $\text{CO}_2$  se separa del  $\text{SO}_2$  usando una trampa de n-pentano (-130°C).

Para las muestras de carbonatos se ha utilizado esencialmente el método de McCrea (1950). De acuerdo con dicho método se utilizó una temperatura de 25°C para

la reacción entre calcita y el ácido fosfórico, pero para la dolomita y ankerita se ha utilizado 50°C y para la siderita 100°C. El vapor de agua se separo del mismo modo que se ha descrito para el caso de los sulfuros.

### **II.2.5 Otros métodos**

De forma esporádica y en función de las necesidades se ha utilizado también la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido (SEM), para la determinación específica de alguna fase mineral (alteraciones de estibina) y la observación de zonaciones en cristales de tetraedrita entre otros.

### **III. CONTEXTO GEOLÓGICO Y LOCALIZACIÓN DE LAS MINERALIZACIONES**

---

#### **III.1 RIF INTERNO**

- III.1.1. Los Sébtides
- III.1.2. Los Ghomárides
- III.1.3. La Dorsal calcárea y la Cobertera Ghomárides

#### **III.2. TECTÓNICA DEL RIF INTERNO (GHOMÁRIDES)**

- III.2.1. Orogenia Hercínica
- III.2.2. "Pre-rifting" Triásico y "rifting Liásico
- III.2.3. Orogenia Alpina

#### **III.3. LOCALIZACIÓN DE LAS MINERALIZACIONES**





## CONTEXTO GEOLÓGICO Y LOCALIZACIÓN DE LAS MINERALIZACIONES

El Rif, como continuación de las Cordilleras Béticas (Sur de España), representa la mitad sur del arco orogénico alpino de Gibraltar donde la continuidad entre las dos orillas del Estrecho está más que demostrada (Didon et al., 1973; Durand-Delga y Fontboté, 1980; Bouillin, 1983), (Fig. III.1). El Rif ocupa pues el área septentrional de Marruecos y se prolonga hacia el Este, en la zona maghrebí, por las cadenas del Tell y Kabylias.

El Rif, como sus homólogas las Cordilleras Béticas, se divide en tres grandes dominios estructurales: la zona interna, la zona externa y el dominio de Flyschs considerado como la zona intermedia. De todas ellas la zona interna es la de mayor interés para la presente memoria por encontrarse localizados en ella los yacimientos y afloramientos objeto de estudio.

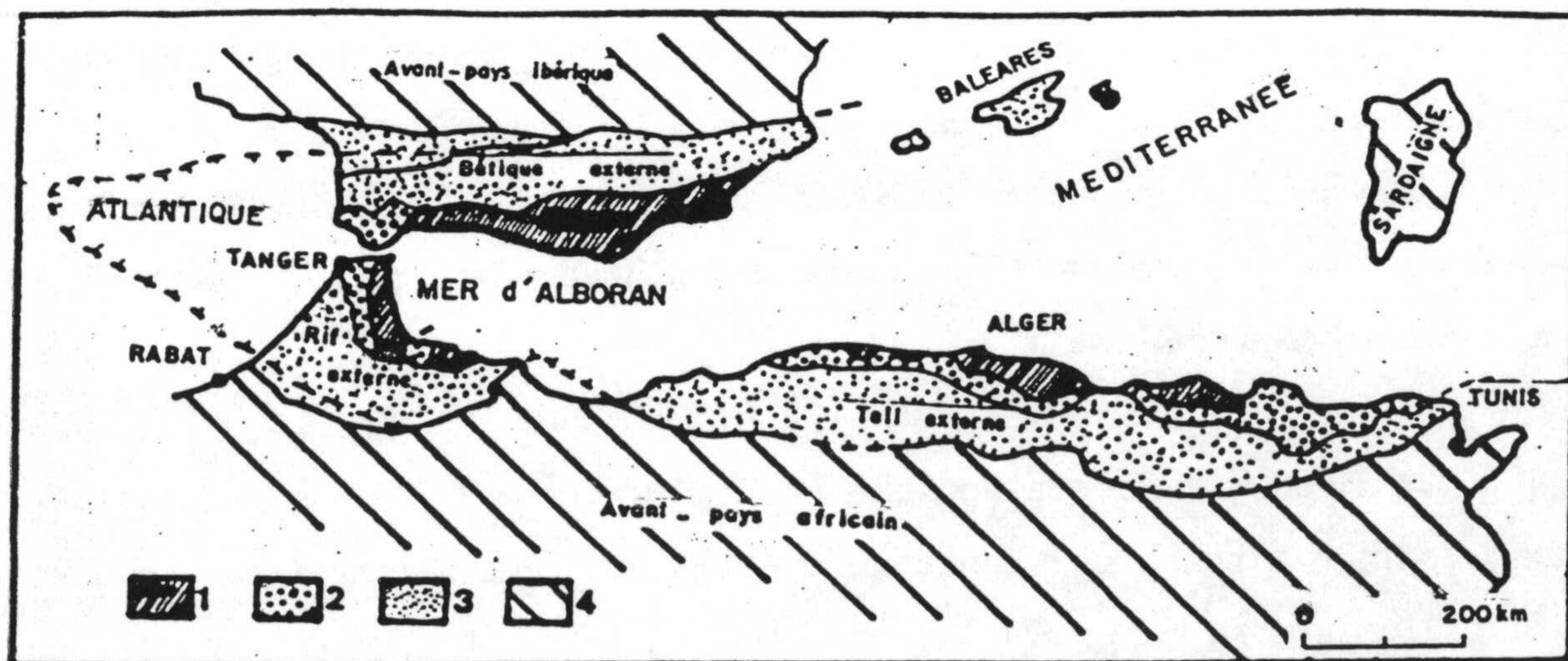


Fig. III.1.- Esquema estructural de la orogénia Bético-Rifeña-Kabyliá (según Durand Delga y Fontboté, 1980) (1) Zonas internas. (2) Dominio de flysch. (3) Zonas externas. (4) Antepaís.

### **III.1. RIF INTERNO**

Desde Durand-Delga et al. (1960-1962) y Kornprobst (1971-1974) los geólogos del Rif admiten en el dominio interno (Dominio de Alborán según García-Dueñas et al., 1992), tres grandes complejos tectónicos que encuentran sus equivalentes en las Cordilleras Béticas y constituyen, de abajo a arriba: el complejo de los Sébtides (Alpujárrides), el complejo de Los Ghomárides (Maláguides) y la Dorsal Calcárea (Rondaïdes, Bourgois 1978).

#### **III.1.1. Los Sébtides**

Constituyen un conjunto que agrupa a todas las formaciones más o menos metamorizadas del Rif interno. En su base se encuentran las peridotitas esencialmente lherzolíticas (Unidad de Beni-Bousera en Bou-Ahmed y Unidad de Monte-Hacho, en Ceuta, que incluye los ortogneises). Estas unidades se hallan coronadas por una aureola de kinzigitas, gneisses y mica-esquistos (Unidad de Sidi Mohamed El-Filali en el Rif) y más hacia arriba se superponen las metapelitas de edad Carbonífero y Triás o "Permo-Triás" (Unidades de Federico). Kornprobst, (1974), divide estas últimas en tres unidades, de abajo a arriba: Beni-Mzala, Bouquete de Andjera y Tizgarine, que se diferencian por un metamorfismo de grado decreciente desde los esquistos y cuarcitas (asociación: moscovita-biotita-distena o estaurolita-andalucita), las metagrauvas y esquistos (con cloritoides), hasta las filitas y grauvas (asociación: cuarzo-muscovita-clorita-calcita) respectivamente. Este metamorfismo alpino fue datado por Ouazzani (1986), mediante el método K/Ar y sobre biotitas y micas blancas, con una edad de 22 Ma.

Las peridotitas rifeñas son alóctonas y con su substrato (Unidad de Monte-Hacho, Ceuta), de tipo ortogneis con cordierita, que derivaría probablemente de granitoides hercínicos (Kornprobst, 1962, 1974; Lundeen, 1978; Bernard G. et al., 1977). En el caso de las peridotitas béticas, en Ronda; por debajo de ellas aparecen también los mismos tipos de gneisses que pertenecen a Alpujárride inferior (nomenclatura de Tubía, 1992). Sin embargo, el substrato que aparece aquí de naturaleza metamórfica y ampliamente desarrollado,

perteneciente al complejo Nevado-Filábride, esta totalmente ausente en el Rif.

Es importante señalar que las peridotitas Bético-Rifeñas están intruidas por filones leucograníticos y migmatitas, datados en  $22 \pm 4$  Ma. y  $21 \pm 2$  Ma. (Priem et al., 1979 y Zeck et al., respectivamente). Estos últimos datos han sido interpretados y relacionados con un proceso extensional amplio que afecta al dominio de Alborán durante el Mioceno inferior (Muñoz, 1991).

Ouazzani (1986) observa además, en el material paleozoico de las Unidades de Federico (Sébtides superiores), una esquistosidad anterior a la foliación principal alpina, testigo posible de una tectónica hercínica, o simplemente la fase S alpina más temprana. También se observa en los Alpujárrides donde parece estar asociada a la etapa de alta presión (Azañón, 1994, 1996).

### **III.1.2. Los Ghomárides**

Son los terrenos paleozoicos leve y limitadamente metamorfizados. Su edad va desde el Ordovícico (no determinado) hasta el "Permo-Triás" (Kornprobst, 1974), o solamente hasta el Carbonífero (Chalouan, 1986). El clásico "Permo-Triás" es atribuido por este autor al Triás medio y se incorpora a la cobertera mesozoica de los Ghomárides. Localmente muestran residuos de una cobertera no metamorfizada, esencialmente detrítico-carbonatada para los depósitos "ante-mantos" y detrítica para las formaciones "post-manto". Es de edad Mesozóico-Cenozóico, y del tipo Dorsal Calcárea interna (Maate, 1984), lo que hace pensar a algunos autores, como es el caso de este último, que la Dorsal interna es la cobertera natural de los Ghomárides. Este aspecto es muy discutible y se detalla un poco más adelante en el apartado III.1.3.

Según Durand-Delga et al. (1960-62) y Durand-Delga y J. Kornprobst (1963), se pueden distinguir estructuralmente, de abajo a arriba, tres unidades de mantos-escamas Ghomárides : Unidad de Akáili, Unidad de Koudiet-Tizian, y Unidad de Beni-Hozmar. Estas

tres unidades se diferencian según Milliard (en Durand-Delga et al., (1960-1962) por las siguientes características de sus facies carbonatadas :

- *Unidad de Akaili*, se identifica por las calizas alabeadas azul-negras del Devónico superior.
- *Unidad de Koudiat-Tizian*, por las calizas areniscosas con tentaculites de edad Emsiense.
- *Unidad de Beni-Hozmar*, se reconoce por las calizas "griottes" y las calizas en plaquetas del Devónico medio y superior.

La litología y la estratigrafía de las tres principales unidades Ghomárides fueron detalladamente estudiados por Kornprobst (1974). Los resultados de tal estudio están recogidos en la Tabla III.1.1.

Chalouan (1986) propone, además, una cuarta unidad, la escama superior "Talembote" que se superpone localmente al manto de Beni-Hozmar del cual se diferencia por las facies del Devónico, mucho más litoral (calizas construidas) para el caso del manto de Talembote. Su área de extensión es relativamente limitada (Klipas de Talembote, Bokkoya y residuos en Dar Bou-Yessef al sur de Tetúan).

Los mantos de cabalgamiento se separan entre sí mediante restos de sus coberteras de edad comprendida entre el Triásico-Lías y el Eoceno superior (cobertera "antemantos"). Sin embargo, sus contactos de cabalgamiento están cubiertos por una sedimentación molásica transgresiva de edad Oligoceno-Aquitaniense y Burdigaliense inferior (cobertera "post-mantos"), (Maate, 1984 y Chalouan, 1986). Por consiguiente, se considera que la descomposición del edificio Ghomáride en 3 o 4 mantos superpuestos se habría producido durante el Oligoceno. En base a criterios estratigráficos y paleogeográficos, Chalouan (1986) establece que los cabalgamientos internos Ghomárides tuvieron una vergencia hacia el Norte.

Tabla III.1.1.- Series estratigráficas de las Unidades Ghomárides (según Kornprobst, 1974)

		AKALI	KUHDIAT TIZIAN	BENI-HOZMAR
PERMIEN	Werléen ?	Grès blancs Grès roses et argilites lie de vin	Grès blancs Grès roses et argilites lie de vin	Grès blancs Grès roses et argilites lie de vin
		Conglomérat rouge Sch. et grès verdâtres	Conglomérat rouge Sch. et grès verdâtres, lydienne	Conglomérat rouge Sch. et grès verdâtres,
CARBONIFERE	Namurien	Poudingue	Flysch à lentilles de poudingue	Poudingue
	Viséen	Calcaires récifaux		Calcaires récifaux
DEVONIEN		Schistes et grès verdâtres avec loc. calcaires des formations volcan. détritiques	Flysch schisto.	Schistes gros. siers et greywackes
	Strunien ?	Grès grossiers à débris de Plantes	gréseux	
	Famennien	Calizas alabeadas	grano	Calcaires porcelanés à Tentaculites
	Frasnien Givetien	Calcaires noirs détritiques en grandes lames gauchies	classé	
	Emsien	Lydiennes	Calcaires gréseux bleus à Tentaculites	Lydiennes et greywackes
	Gédinnien ?	Calcaires bicolores à Orthocères		Calcaires bicolores à Orthocères Mandelstein
SILURIEN	Tarannon	Schistes gris fer et mauves	Schistes sombres	
	landoverly	Conglomérat à galets étirés de quartz Schistes brillants, gris argent	et greywackes plus ou moins étirés	Schistes gris argent à intercalations mauves Greywackes étirées, len- tilles conglomératiques à galets étirés de quartz Schistes gris

Además de la tectónica alpina, la estructuración y el metamorfismo hercínicos están ampliamente demostrados en el zócalo interno kabylo-rifeño (Michard y Chalouan, 1978; Chalouan y Michard, 1985) y sobre todo en las Unidades Ghomárides (Chalouan, 1986). Estas últimas, generalmente, toman una posición estructural superior y se superponen en contacto de cabalgamiento tanto sobre los Sébtides como sobre la Dorsal calcárea, excepto en la zona norte de Tetúan donde se produce la inversión del último contacto.

Desde un punto de vista estratigráfico (Fig. III.1.1), la serie del Ordovícico-Silúrico es homologable, por su espesor y facies, en todos los mantos Ghomárides y se compone de filitas, areniscas con intercalaciones de conglomerados y de jaspes. Esta serie se encuentra coronada por una facies volcánico-sedimentario compuesta de rocas verdes (espilitas), radiolaritas y calizas.

El Devónico, por el contrario, está constituido por facies que difieren de una unidad a otra: flysch turbidítico (500-700m), distal en el manto de Akaíli y proximal o intermedio en el manto de Koudiet-Tizian; margas-calcáreas con tentaculites (condensadas 80m) en el manto de Beni-Hozmar; y calizas cebradas construidas con favositos (con potencias de 200m) en la parte meridional del manto de Beni-Hozmar o cuarto manto Ghomáride (Talembote-Bokkoya, según la denominación de Chalouan, cita ant.). El Devónico de Akaíli fue asimilado por P. Falot (1937) a la facies "calizas alabeadas" de los geólogos andaluces. Por otra parte la abundancia del óxido férrico (limonita) y las trazas de "terriers" indican un medio de sedimentación oxidante para el flysch de Koudiet-Tizian; sin embargo, la presencia de pirita y la ausencia de "terriers" en el flysch de Akaíli implican un ambiente reductor para esta última unidad.

El Carbonífero, esencialmente flyschoides, presenta variaciones de facies de un manto a otro. En la Unidad de Akaíli, la parte inferior está formada por el facies Culm (flysch-molásico), mientras que la parte superior está constituida por un flysch fino con un olistostroma en su base. En Koudiet-Tizian, la parte inferior presenta un flysch arenoso-pelítico que pasa hacia arriba a un flysch margo-calizo con intercalaciones de sílex de tipo volcánico y en la parte superior pasa a un flysch arenoso-pelítico con intercalaciones, esta

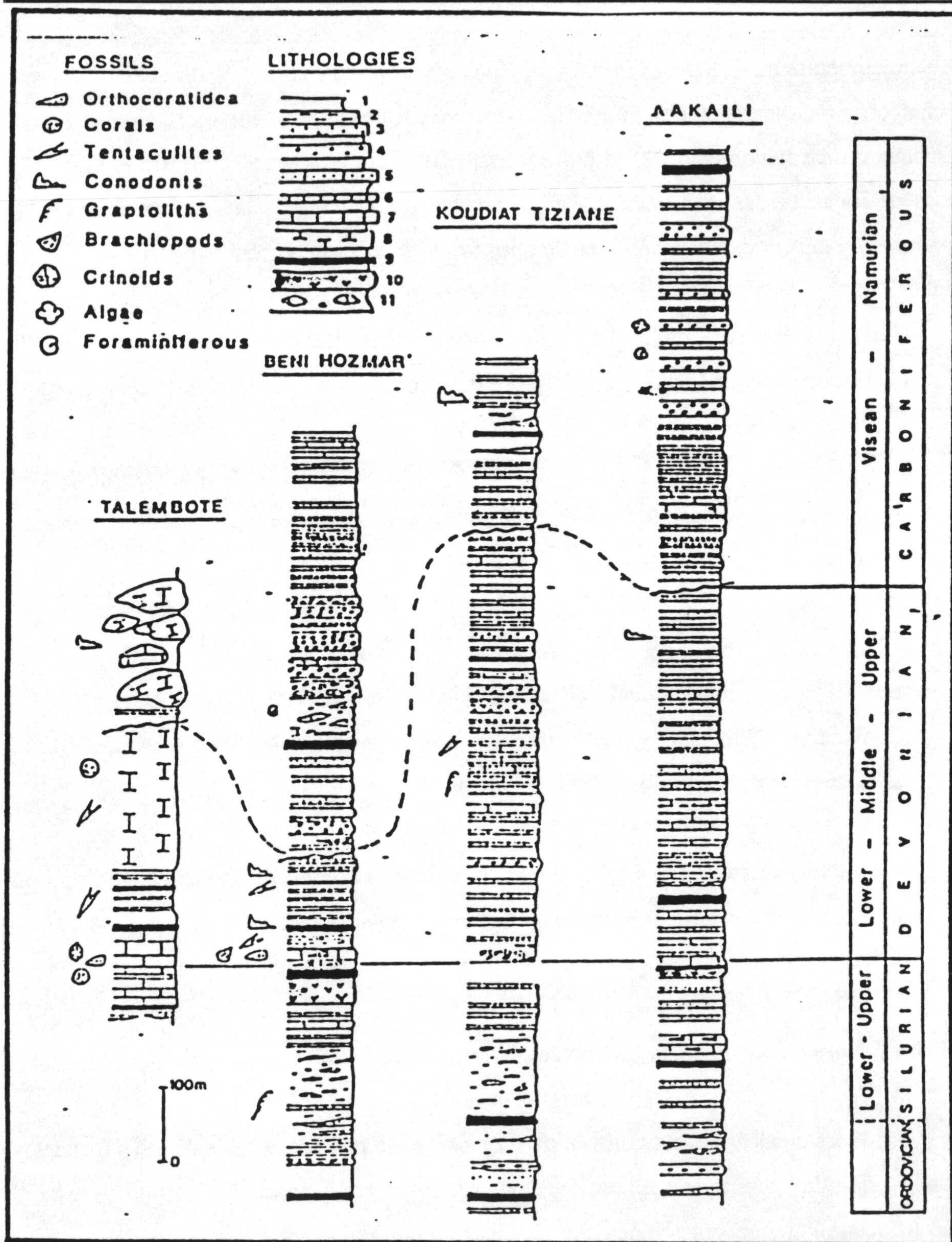


Fig. III.1.1. Columnas litoestratigráficas del Paleozoico de los mantos Ghomarides. (1) arcillas, margas, esquistos. (2) pelitas, arenitas, filitas con cuarzo. (3) margas, grauweekas. (4) conglomerados. (5) arenas calcáreas turbidíticas. (6) calizas pelágicas. (7) calcarinitas bioclásticas. (8) calizas arrecifales. (9) lydiennes, fanitas. (10) pillow lavas. (11) detritos caóticos, olistostomas. (Según Chalouan y Michard, 1990)



vez, conglomeráticas. En Beni-Hozmar, la facies de la parte inferior es un "Culm" de tipo flysch microconglomerático con un olistostroma que pasa en la parte superior a un flysch fino, presentando un conglomerado en la parte intermedia.. Este último se encuentra intruido por diques de rocas verdes. Sin embargo en la Unidad de Talembote, la sedimentación es de granulometría más grande y la facies es de tipo "wild-flysch" con un olistostroma.

La evolución paleogeográfica de los Ghomárides durante el Paleozoico, que fue descrita con precisión por Chalouan (1986), se puede resumir en tres fases principales:

- Instalación, al norte del continente Sur "Gondwana", de una plataforma uniforme en el Silúrico que se caracteriza por el mismo tipo de sedimentación en todo el conjunto de los mantos Ghomárides.
  
- Individualización de tres zonas sedimentológicas en el Devónico: una zona intertidal nerítica con arrecifes situada al Sur (Unidad Talembote), una zona pelágica estable (Unidad Beni-Hozmar) y finalmente, una cuenca marina subsidente profunda situada al Norte (Unidades Koudiat-Tizian y Akáili).
  
- Establecimiento, en el Carbonífero, de una cuenca con una sedimentación de tipo flyschs como consecuencia de los plegamientos eovariscos.

### **III.1.3 La Dorsal calcárea y la Cobertera Ghomárides**

La Dorsal calcárea esta constituida esencialmente por rocas carbonatadas (calizas y dolomías) de edad Mesozoico, predominando, sin embargo, a partir del Eoceno y hasta el Oligo-Mioceno la sedimentación detrítica (areniscas y conglomerados), (Wildi, 1983).

Estructuralmente esta Dorsal está a su vez subdividida en tres mantos (Wildi et al., 1977 ; Nold et al., 1981): Dorsal interna, Dorsal intermedia y Dorsal externa, cuyos contactos

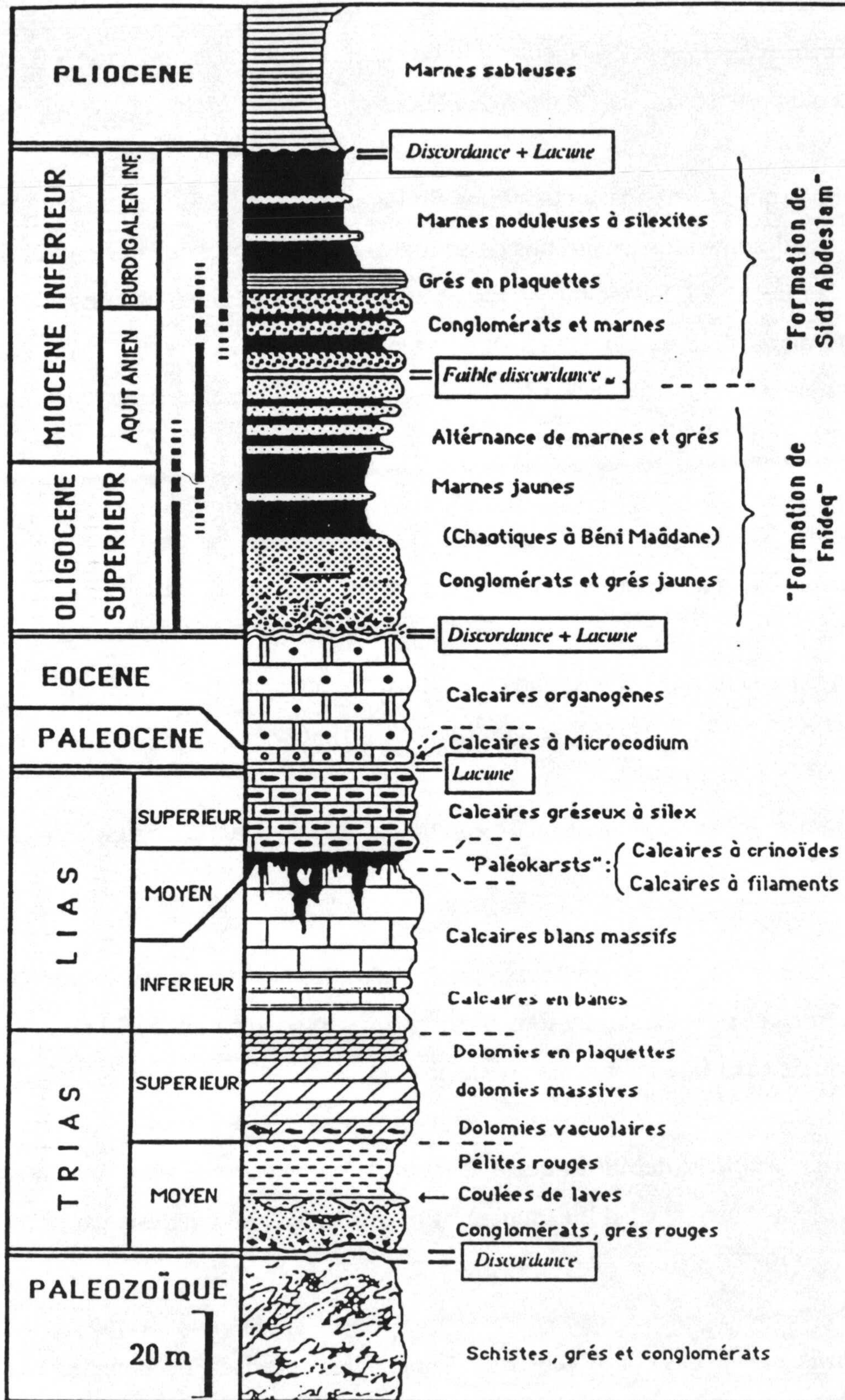


Fig. III.1.2. Serie estratigráfica sintética de la serie meso-cenozoica de los Ghomarides (según Maate, 1984).

de cabalgamiento estan excepcionalmente dirigidos hacia el interior en el sector N-Tetúan (El Haouz). Esta última se separa del dominio de Flyschs por la zona Predorsal.

La cobertera Mesozoica y Cenozoica de los Ghomárides (Fig. III.1.2) se reduce a unos pequeños afloramientos localizados en su mayor parte al norte de la ciudad de Tetúan, sobre la Unidad de Akaíli. Su sedimentación es esencialmente detrítico-carbonatada para los terrenos "ante-mantos" (intra-Ghomárides), de edad comprendida entre el Trías medio hasta el Eoceno (Ypresiense), y detrítica (margo-arenisca y conglomerática) para los terrenos "post-mantos" de edad Oligo-Mioceno.

La serie litoestratigráfica de la cobertera Ghomáride, que se resume a continuación, fue descrita minuciosamente por Durand-Delga et al. (1964) y esta constituida por:

- Una trilogía terrígena constituida por conglomerados, areniscas y arcillas rojas del "Permo-Trías" (Trías medio según Chalouan, 1986).
- Dolomías grises de algunos metros de potencia, y de edad Trías superior- Lías inferior.
- Calizas masivas blanco-grisáceas, que lateralmente pasan a formas brechoides rosas o verdosas, ricas en algas y foraminíferos, que no sobrepasan los 20 m de potencia, y son de edad Lías inferior a Lías medio.
- Calizas finamente detríticas, que a veces contienen niveles de sílex de color verdoso o violeta, y son de edad Lías superior (Toarciense) datado mediante ammonites por Fallot (1937).
- Calizas areniscosas con Alveolinas y Nummulites, de edad Eoceno inferior (Ypresiense).

- Margas y areniscas calcáreas con raros niveles conglomeráticos, de edad Oligoceno superior.

Una comparación entre la cobertera Ghomárides, la de su homólogo bético (Maláguides), y la Dorsal interna, permitió a Maate (1984) considerar que se trataba probablemente de un mismo dominio paleogeográfico con variaciones laterales de facies y de potencia. Esta conclusión ha sido en parte confirmada por El- Kadiri (1991), Maate et al. (1991) y Maate y Martín-Algarra (1992).

Finalmente, se puede establecer la evolución paleogeográfica de los Ghomárides durante el Mesozoico y el Cenozoico a partir del estudio estratigráfico y geodinámico de su cobertera (Maate, 1984 y Ouazani Touhami, 1994):

- En el Triás medio, los Ghomárides fueron sede de depósitos continentales rojos muy potentes y de tipo "Verrucano".
- Les suceden dolomías que anuncian la instalación de un medio marino.
- Individualización de una plataforma carbonatada estable, durante el Lías inferior, caracterizada por las calizas masivas blancas.
- Desde el Lías medio se empieza a sentir la inestabilidad de la plataforma, que se manifiesta por episodios de emersiones y hundimientos, consecuencia de oscilaciones eustáticas y de una actividad tectónica en extensión.
- Después del Lías superior, los mantos Ghomárides no recibirán depósitos sedimentarios hasta el Paleoceno y el Eoceno inferior y medio (?). Las calizas con *Microcodium* de edad Paleoceno indican la existencia de un largo periodo de emersión, mientras que las calizas con *Nummulites* del Eoceno anuncian la instalación de un mar abierto en este dominio.

- Desde el Oligoceno superior hasta el Burdigaliense inferior, el dominio Ghomárides será sede de sedimentos detríticos típicos de un mar poco profundo, con esquema paleogeográfico muy complejo caracterizado por tierras o bloques emergidos alimentando zonas marinas limítrofes.
- En el Plioceno, la sedimentación marina se quedaría limitada a algunos golfos estrechos que comunican con el mar de Alborán.

## **III.2 TECTONICA DEL RIF INTERNO (GHOMÁRIDES)**

La estructura actual de los mantos Ghomárides es el resultado de la tectónica alpina que afectó a un dominio hercínico. La importancia del plegamiento hercínico en los Ghomárides fue subestimada hasta los trabajos de Andrieux (1971), Olivier (1978), Michard y Chalouan (1978).

### **III.2.1 Orogenia Hercínica**

- Distensión crustal Ordovícico-Silúrico: (Chalouan,1986) un volcanismo espilitico fisural empieza a manifestarse primero en Beni-Hozmar desde el Ordovícico probable y se generaliza en el límite Silúrico-Devónico.

- Plegamiento Eo-Varisco: (Bourrouich et al.1980; Chalouan,1986) en régimen de cizallamiento con vergencia hacia el Norte que interviene en el Devónico terminal (post-Fameniense, ante-Tournaisiense). Se trata de dos plegamientos (D1 y D2 de Chalouan, Op.cit.) synmetamórficos sucesivos acompañados, uno por una esquistosidad de flujo y otro de crenulación respectivamente, y por una asociación de cuarzo-clorita-muscovita y localmente biotita. Chalouan (Op.cit.), observando la evolución de la intensidad de D2 de techo a muro de la serie Ordovícico-Devónica de Akaíli, estima que durante esta fase se

produjo un despegue por deformación disarmónica de esta serie sobre un zócalo desconocido.

- Deformación Tardi-varisca: (D3 in Chalouan, 1986) es de edad post-Namuriense y ante-"Permo-Triás". Se manifiesta por pliegues de dirección NW-SE con esquistosidad y un metamorfismo de anquizona. Se trata de un acortamiento longitudinal. Además, se han localizado sílex y diques de rocas volcánicas en el facies Culm (Unidades Beni-Hozmar y Koudiet-Tizian) de edad Viseense superior- Namuriense inferior.

### III.2.2 "Pre-rifting" Triásico y "rifting" Liásico

- Distensión Triásico-Liásica: se manifiesta en las areniscas rojas del Triás medio (clásicamente atribuidas al "Permo-Triásico") de los Ghomárides por un sistema de fallas normales sinsedimentarias, por brechas intraformacionales y por intercalaciones volcánicas (volcanismo fisural). Además, la potencia de la serie triásica epicontinental (varios centenares de metros) indica que se trataba de una cuenca sedimentaria en régimen de subsidencia activa (Chalouan, 1985). Este fenómeno fue reconocido también en el dominio externo del Rif y del Tell (Salvan, 1974 a, b) y se inscribe dentro del marco de la apertura del Téthys occidental o estadio de "prerifting" que coincide con la instalación de una plataforma carbonatada poco profunda (Aubouin et al. 1980; Durand-Delga, 1980; Argyriadis et al. 1980). La continuación de dicha distensión en el Liás provocaría el hundimiento de la plataforma anteriormente instalada y la individualización de bloques basculados por fallas lítricas, dando lugar a bloques emergidos y afectados por karstificaciones episódicas (Ouazani Touhami, 1994).

### III.2.3 Orogenia Alpina

- *Fase tectónica paroxismal del dominio interno del Rif*: Los procesos anteriores a los depósitos molásicos (post-mantos): empiezan a partir del Eoceno medio-superior (Olivier,

1979). Se trata, principalmente, del apilamiento de los mantos-escamas Ghomárides que seguidamente cabalgaron hacia el Norte sobre el conjunto de los Sébtides. A partir de este estadio estos dos conjuntos van a tener la misma evolución geodinámica como si se tratase de un mismo bloque. Los contactos de cabalgamiento entre los dos conjuntos se acompañan por un sistema de esquistosidad paralela. Este último criterio, junto con el reajuste isotópico entre 20 y 25 Ma (Ouazzani, 1986) de las micas blancas de la base de Los Ghomárides (Unidad de Akaíli) y de las biotitas del techo de los Sébtides (Unidades de Federico), permiten pensar que a nivel de este contacto la temperatura superaba entonces 300°C. A partir de ello este mismo autor deduce dos posibles hipótesis: la primera considera que los Ghomárides se superpusieron sobre el techo de los Sébtides cuando estos estaban todavía calientes, con temperaturas que superaban los 350°C, y en consecuencia la base de los Ghomárides se calentaría y posteriormente se enfriaría al mismo tiempo que el techo de los Sébtides. La segunda hipótesis considera que el calentamiento de la base de los Ghomárides resultaría de la consecuencia de un flujo térmico tardío, procedente de una intrusión magmática profunda, a través de todo el conjunto de los mantos Sébtides-Ghomárides ya superpuestos.

En efecto, este intervalo de tiempo coincide con la deformación dúctil sinmetamórfica (D2) descrita en las diferentes Unidades Sébtides (Ouazzani-Touhami 1986, Saddiqi 1988, y Zaghoul 1994) y que sería contemporánea al emplazamiento de los mantos Ghomárides-Sébtides dentro de un contexto extensivo durante el periodo post-Eoceno superior y ante-Oligoceno superior. A este episodio corresponde la fase tectónica paroxysmal de las zonas internas del Rif). El contacto de corrimiento de los Ghomárides sobre los Sébtides parece cataclástico, a veces impregnado de carbonatos de Cu y localmente muestra figuras extensivas (Chalouan, 1986; Ouazzani-Touhami, 1986). Dichas figuras traducen un episodio distensivo, posterior al metamorfismo de los Sébtides, que se manifiesta también por fallas normales anteriores a la transgresión del Oligo-Mioceno que afectan tanto a las formaciones del Paleozoico como al Triásico del manto de Akaíli. Probablemente, gracias a la continuación de esta distensión (de dirección E-W), sin duda importante, fue posible la transgresión Oligo-Mioceno (Chalouan, 1986) y por consiguiente el depósito de los sedimentos molásicos indicadores de una instalación de un mar poco profundo.

- *Periodo Oligoceno superior- Neogeno* : Según Kornprobst (1974), Maate (1984), Chalouan (1986), Ouazani Touhami (1994), la serie Oligoceno terminal-Mioceno inferior fue afectada por un pliegue muy abierto (N45-100) que se puede asociar a veces con fallas inversas (inclinadas de 40-60°). Otros pliegues ulteriores son longitudinales y aproximadamente paralelos a la costa mediterránea (N150-180). Estos se acompañan por una cierta esquistosidad. La primera compresión (N-S) es la responsable de los pliegues transversales, fallas inversas y de los cabalgamientos de doble sentido N y S. La segunda compresión (E-W), que sucede a la primera, se manifiesta por la presencia de pliegues longitudinales, cabalgamientos hacia el exterior de la Cadena Rifeña, por retrocabalgamientos y por fallas de desgarre longitudinales y transversales.

Durante algún tiempo de esta última fase compresiva (probablemente post-Burdigaliense inferior) se produce el cabalgamiento, esta vez hacia la zona externa, de los Sébtides y Ghomárides sobre la Dorsal. Coincidiendo con estos episodios compresivos Neógenos se intercalan, según algunos geólogos que investigaron sobre la Dorsal del Rif (Wildi et al.1977; Ben-Yaich,1986; El Hatimi,1982), otros distensivos. Estos últimos fueron mejor determinados en las Béticas por los geólogos de la Universidad de Granada (García-Dueñas et al.1984; Balanyá et al.1987,1988; García-Dueñas y Balanyá,1991; García-Dueñas et al.1988,1992; Comas et al.1992), lo que les permitió explicar las fallas normales de bajo ángulo en el dominio bético-rifeño, los filones leucograníticos (21 Ma) que intruyen las peridotitas bético-rifeñas y el volcanismo calco-alcalino (Serravaliense terminal-Tortonense) de la zona de Almería.

- *Apertura y hundimiento del mar de Alborán* : Esto tuvo lugar durante el periodo distensivo posterior a las últimas compresiones alpinas del Mioceno medio-superior, o distensión ponto-plio-cuaternaria de Glangeaud (1961). Se manifiesta en el Rif interno por dos familias de fallas normales de gran buzamiento, unas paralelas a la costa mediterránea (N100-120), y otras perpendiculares a ellas (N60-90), (Chalouan, 1986).



### III. 3 LOCALIZACION DE LAS MINERALIZACIONES

En la Fig. III.3.1 se da el mapa con la cartografía geológica de la región y la localización de los cinco grupos de yacimientos estudiados en la presente memoria y en las Fig. III.3.2, Fig. III.3.3 y Fig. III.3.4 se esquematizan las series estratigráficas de las unidades de Tizgarine, Akaïli y Koudiat Tizian con la ubicación de los afloramientos.

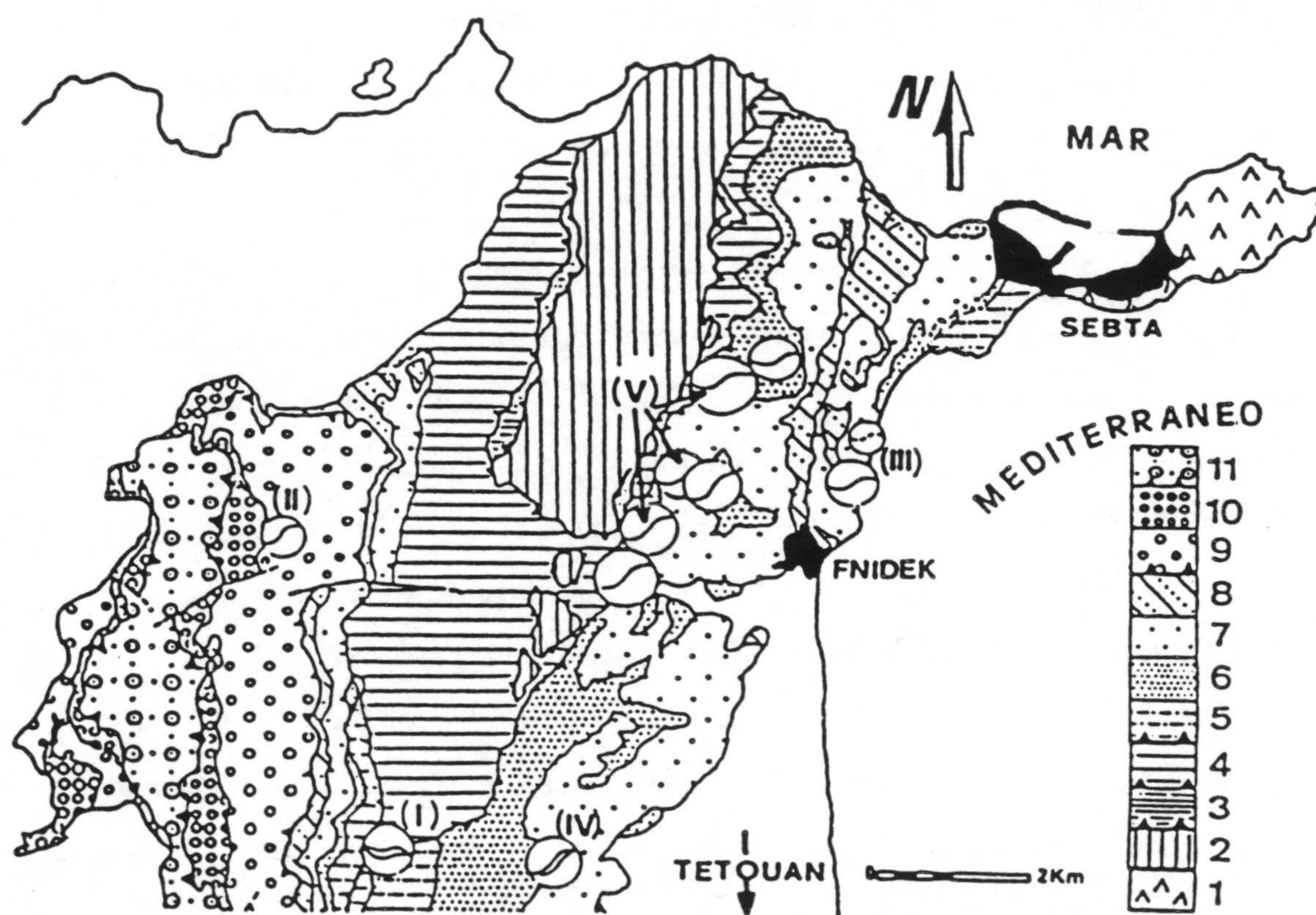


Fig. III.3.1. Geología y localización de los yacimientos.

**Sébtides :** (1) gneises y serpentinitas de Monte Hacho. (2) Unidad de Beni-Mzala, -esquistos (Pérmico), cuarcitas (Werfeniense), mármoles y dolomías (Anisiense ?). (3) Unidad Boquete de Anjera, -esquistos (Pérmico), areniscas (Werfeniense), dolomías masivas (Anisiense ?). (4) Unidad de Tizgarine, -esquisto grauvackas (Devono-Carbonífero), esquisto-areniscas (Pérmico), cuarcitas (Werfeniense) y calizas -dolomías masivas (Anisiense).

**Ghomárides :** Unidad de Akaïli, - (5) pizarras y grauvackas (Silúrico). (6) calizas alabeadas (Devónico). (7) flyschs (Carbonífero). (8) areniscas y conglomerados (Permo-Triásico); Unidad de Koudiat-Tizian. (9) flyschs grauvacko pelítico (Devono-Carbonífero), (10) areniscas y conglomerados (Permo-Triásico). Unidad de Beni-Hozmar, (11) flyschs s.l. (Devono-Carbonífero), areniscas y conglomerados (Permo-Triásico).

**Yacimientos :** (I) Hriyech. (II) Aïn-Jir. (III) Aïn-Gharnaq y Kurb El Hudud. (IV) Haïdra. (V) Sector de Fnidek.

## SEBTIDES

### Unité de Tizgarine

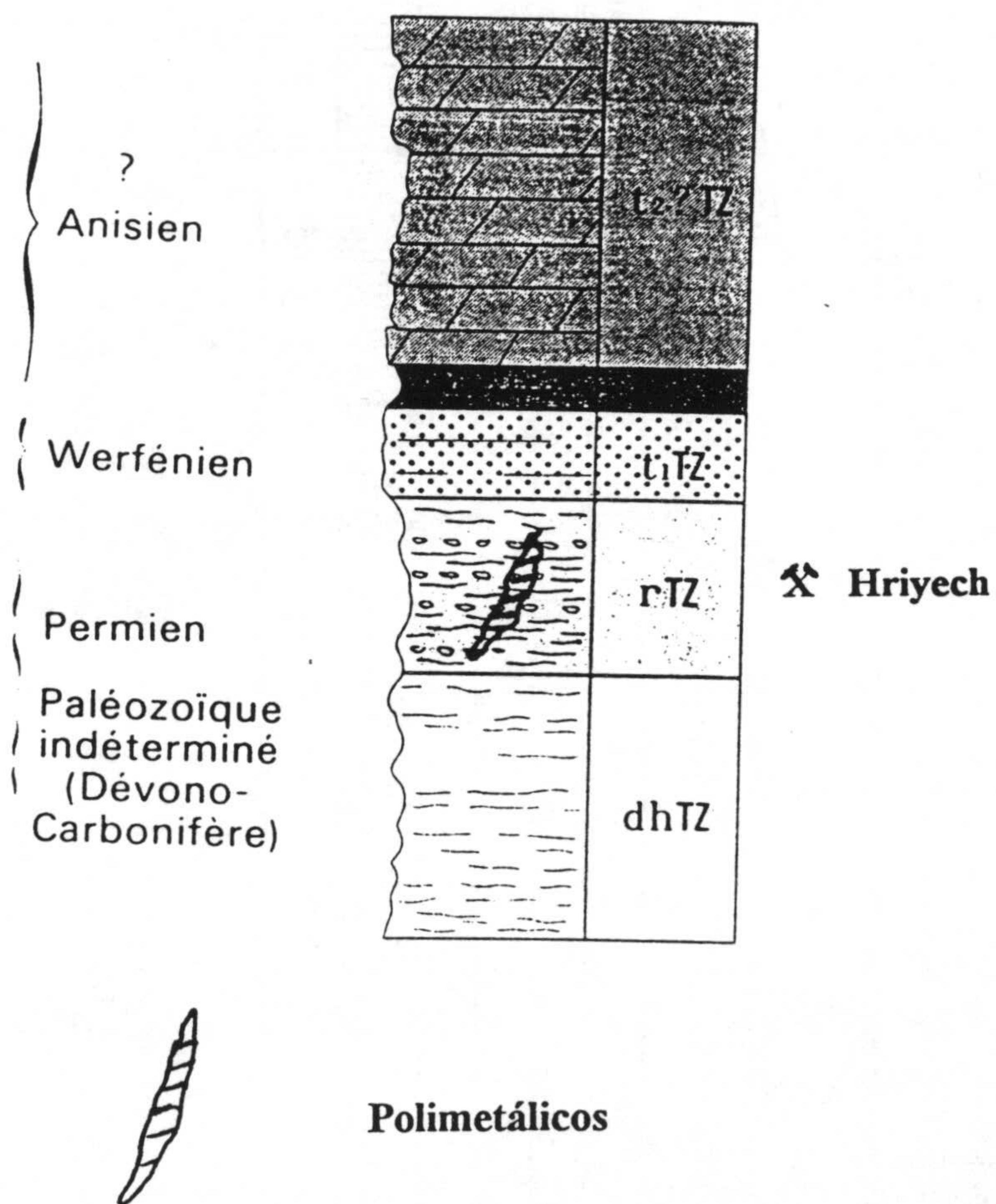


Fig. III.3.2. *Sebtides* : Unidades de Federico : localización de las mineralizaciones de Hriyech en la serie estratigráfica de la Unidad de Tizgarine. (modificada de Kornbrost y Durand Delga, 1985)

# GHOMARIDES

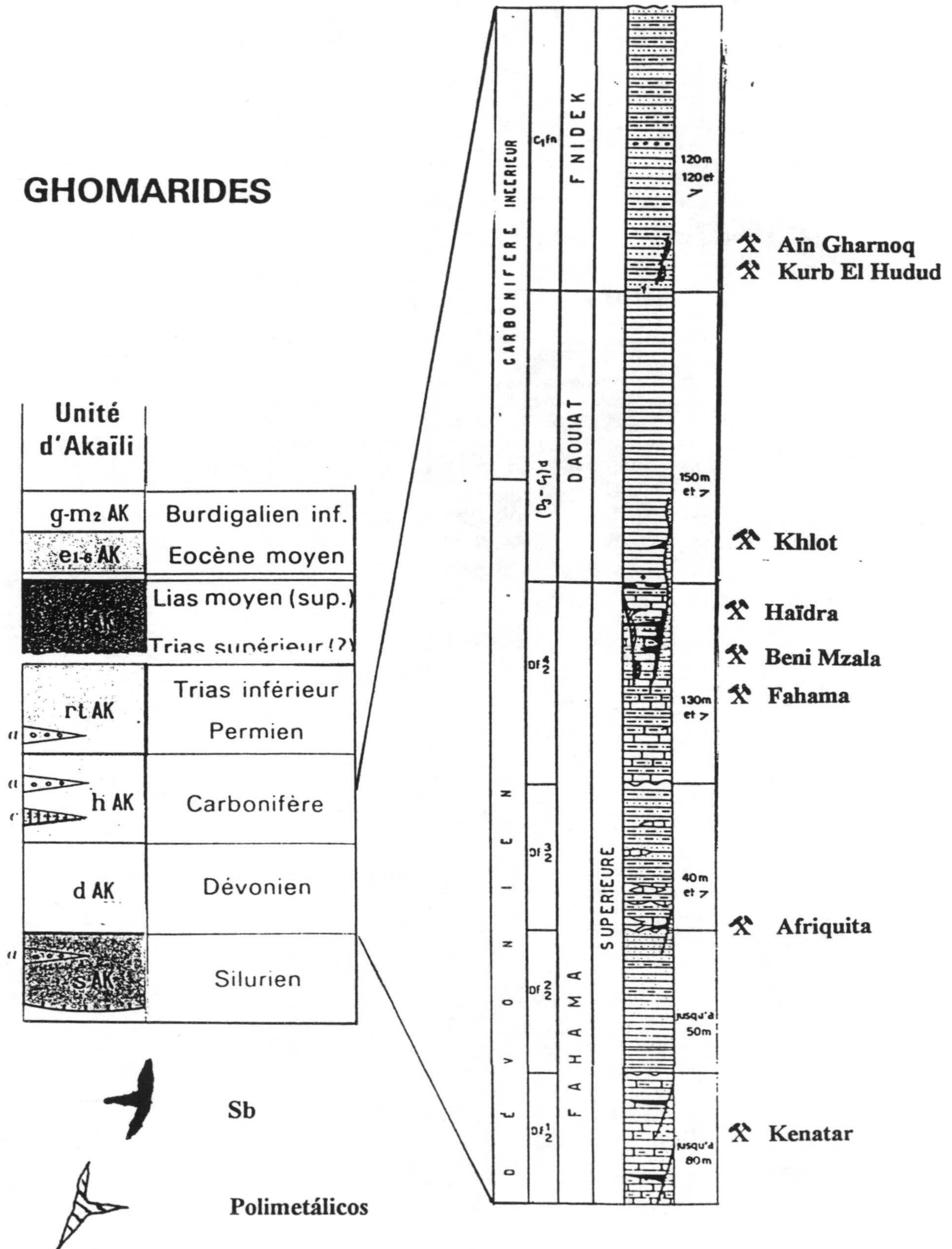


Fig. III.3.3. Ghomarides : localización de las mineralizaciones de Haïdra, Fnidek, Aïn Gharnoq y Kurb El Hudud en la serie estratigráfica de la Unidad de Akaïli. (Modificada de Kornpbrost y Durand Delga, 1985).

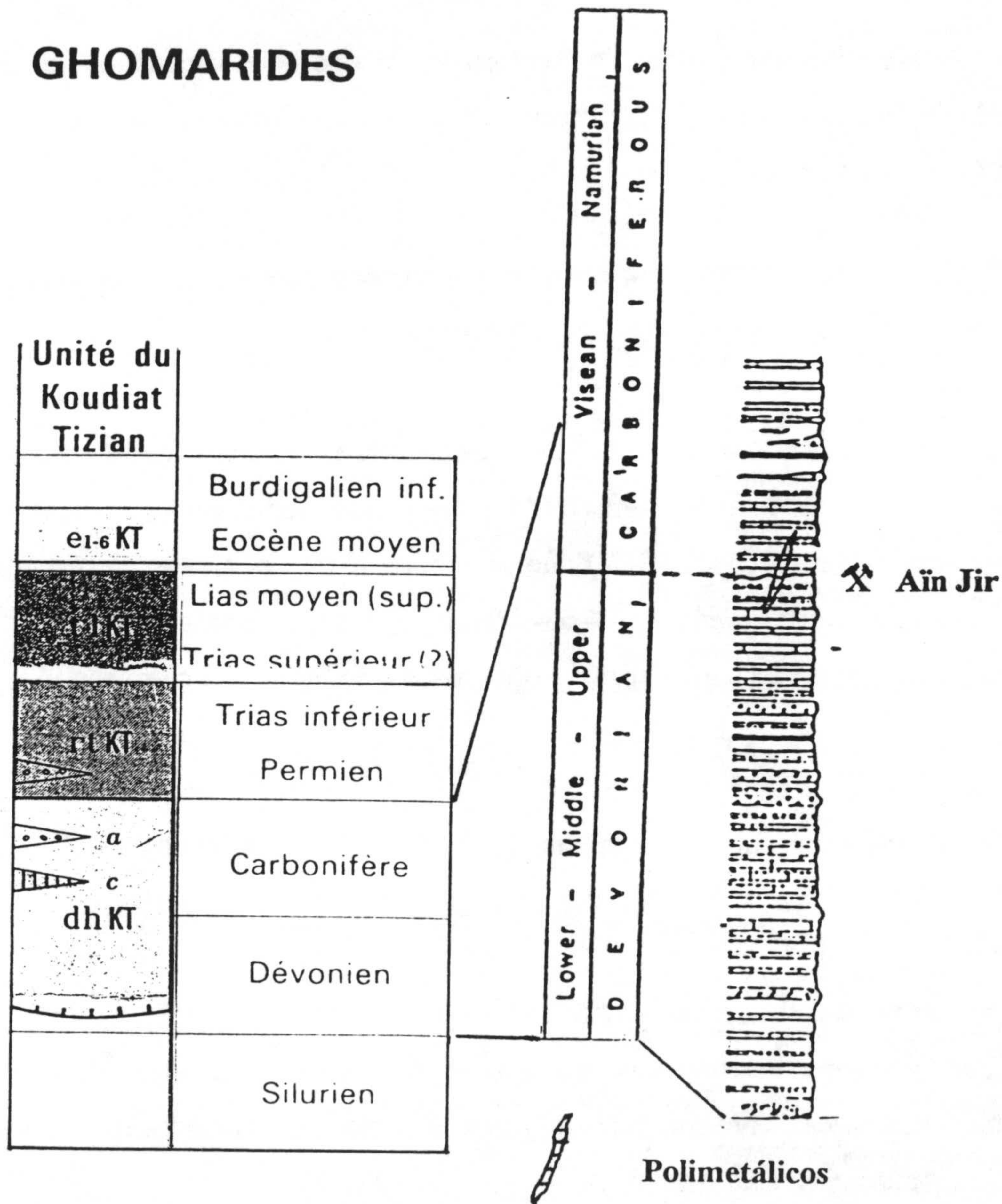


Fig. III.3.4. Ghomarides: localización de las mineralizaciones de Aïn Jir en la serie estratigráfica de la Unidad de Koudiat-Tizian. (Modificada de Chalouan y Michard, 1990).

Por lo que se refiere a la localización geográfica de los citados yacimientos a continuación se dan las coordenadas geográficas, así como una breve reseña de su explotación.

La mina correspondiente al distrito de **Hriyech** se sitúa sobre el cauce superior del Oued (río) Haddadin, afluente de la margen izquierda del Oued Negro, (coord.: 498,25-578,90. Hoja de Ceuta a 1/50.000).

El yacimiento de **Aïn-Jir** se sitúa cerca del poblado del mismo nombre, en el cruce de la pista del Oued Ermel, (coord.: 496,90- 583,60. Hoja de Ceuta a 1/50.000).

El yacimiento de **Aïn-Gharnoq** se sitúa al Oeste de la carretera costera de Fnidek (Castillejos)-Ceuta, en la zona llamada "Tarajal" de la región de Andjera. Dos "pozos" de explotación se localizan sobre la cresta (E-W) que separa los barrancos de Aïn-Gharnoq al Sur y del Oued Alilou al Norte, (coord.: 504,65- 584,30. Hoja de Ceuta a 1/50.000). La mina, que fue explotada por la compañía española "Plomos-Argentíferos", se cerró en 1955.

El indicio de **Kurb El-Hudud**, por su parte, aflora en el mismo aparcamiento al aire libre cercano a la aduana marroquí fronteriza con Ceuta, (coord.: 504,85- 585,45. Hoja de Ceuta a 1/50.000).

El yacimiento de **Haïdra** se sitúa sobre el flanco SE del macizo de Tres-Lomas al borde de la gran depresión del Oued Negro, (coord.:500,65- 578,70. Hoja de Ceuta 1/50.000). La mina correspondiente fue explotada por la sociedad "Minerales de Anyera" hasta principio de los años cincuenta.

El campo minero de **Fnidek** situado en la región que se extiende entre el poblado de Fnidek y Ceuta, constituye el yacimiento antimonífero más grande de Marruecos con 12.600 toneladas de producción de antimonio metal a finales de 1979, el tercio de la cantidad total producida en Marruecos. El resto de la producción de Sb proviene de los distintos

yacimientos de Marruecos Central.

La mayor parte de la producción de este campo minero (85% aproximadamente) pertenece a *Fahama-Sur* (coord.:501,63- 583,00. Hoja de Ceuta 1/50.000), mina que fue descubierta en 1933 y explotada sin interrupción desde esa fecha hasta 1986. En segundo lugar viene la *mina de Beni-Mzala* (coord.: 501,87- 583,70. Hoja anterior) con 10% de la producción, siendo la más antigua de todas. De menor importancia económica son las minas de *Kenatar-bajo* (coord.: 502,84- 584,40. Idem), *Kenatar-alto* (coord.: 502,65- 584,44. Idem), *Khlot* (coord.: 502,90- 585,90. Idem), y el pequeño yacimiento del territorio español de Ceuta, *la mina Afriquita o de San-Pancracio*.

Conocido desde la antigüedad, los portugueses explotaron el antimonio de Beni Mzala en 1415. Sin embargo, su historia moderna comienza a principios del este siglo, con una explotación continua que se mantuvo desde 1920 por la Compañía Española de Beni-Mzala. La compañía SOTRAREM "Sociedad de Trabajos y Reexploraciones Mineras" tomó el relevo en 1977. El cese de las explotaciones se produjo en 1986 después de una larga huelga de los mineros que condujo al cierre de las minas.

La mayoría de las mineralizaciones correspondientes a los afloramientos estudiados en esta memoria presentan morfología filoniana y están generalmente asociadas a fallas alpinas de dirección NE-SW o (NNE-SSW) que se distribuyen paralelamente al contacto de cabalgamiento de los Ghomárides (Maláguides) sobre los Sébtides (Alpujárrides). Dichas fallas son de carácter distensivo y probablemente actuaron durante las fases tectónicas distensivas que ocurrieron durante el Mioceno (Jaillard, 1980 ; Ouazani Touhami, 1994).

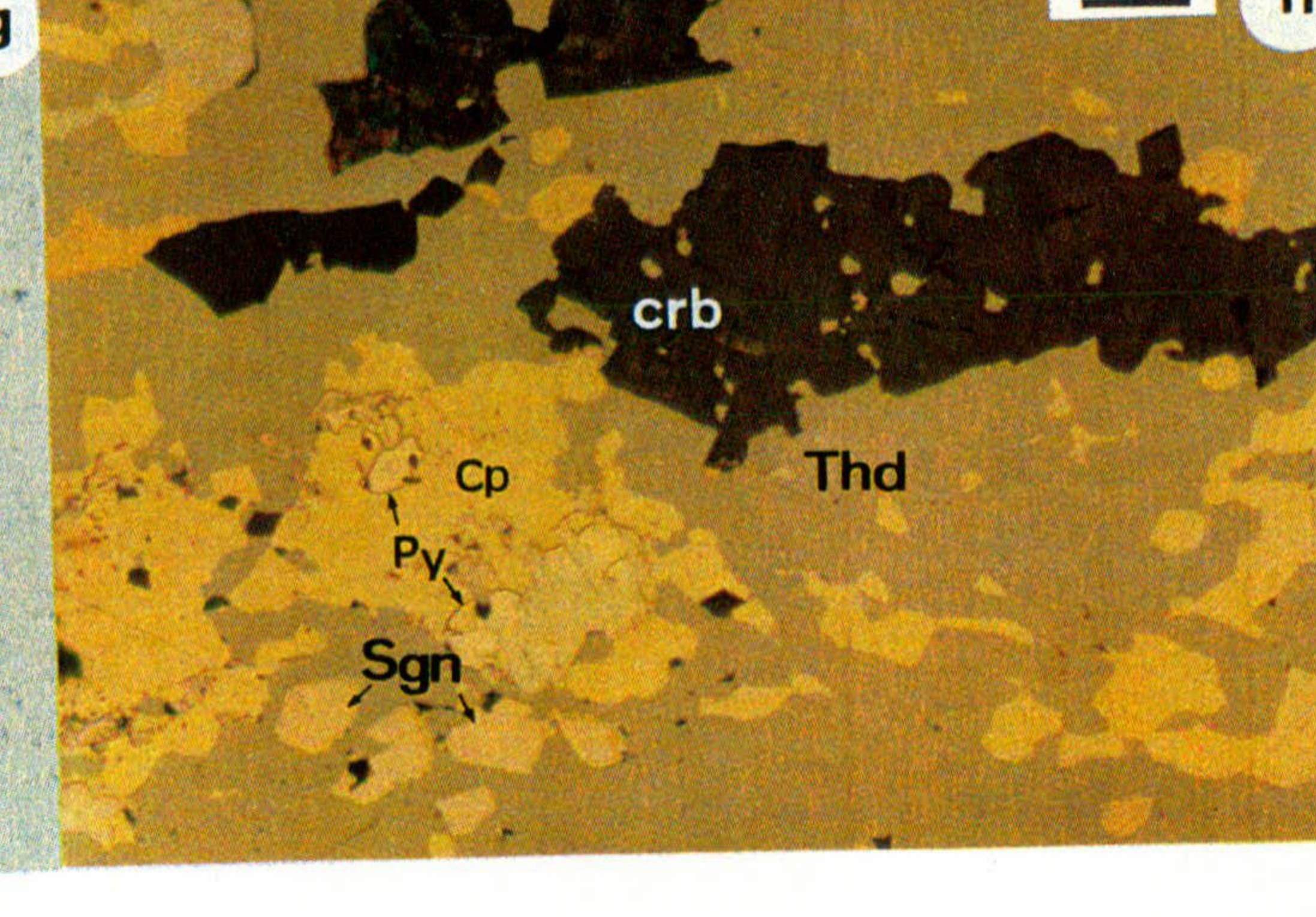
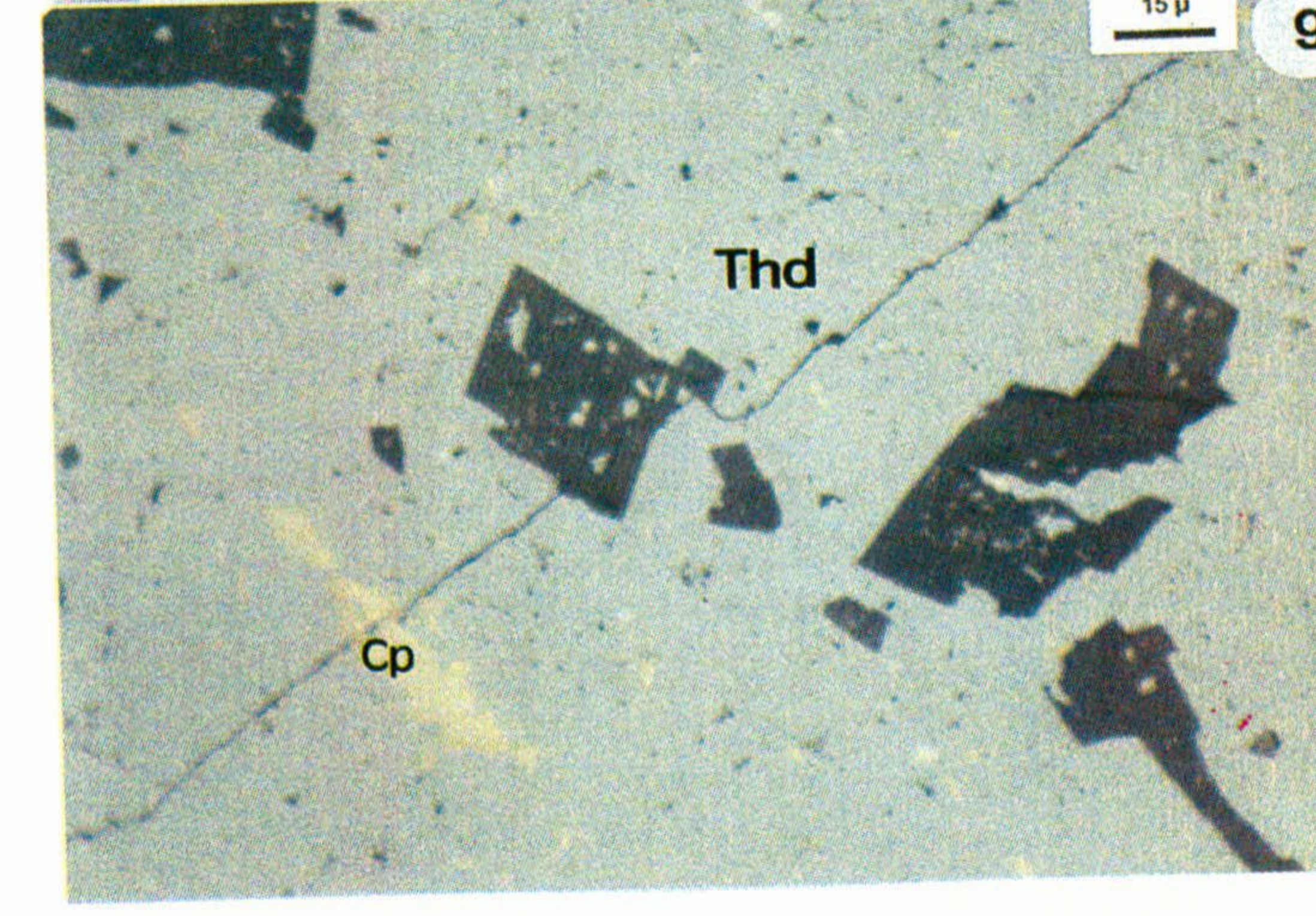
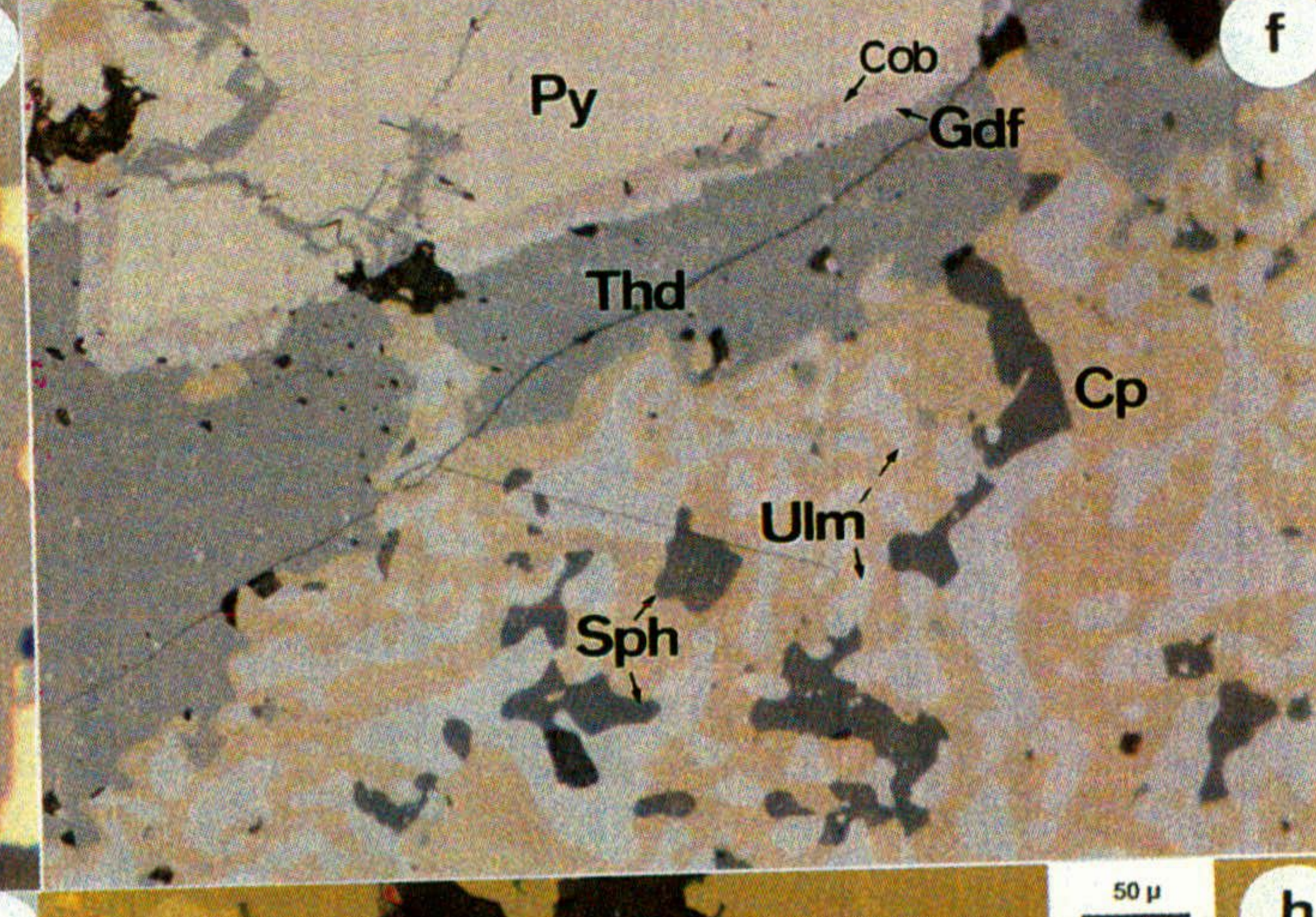
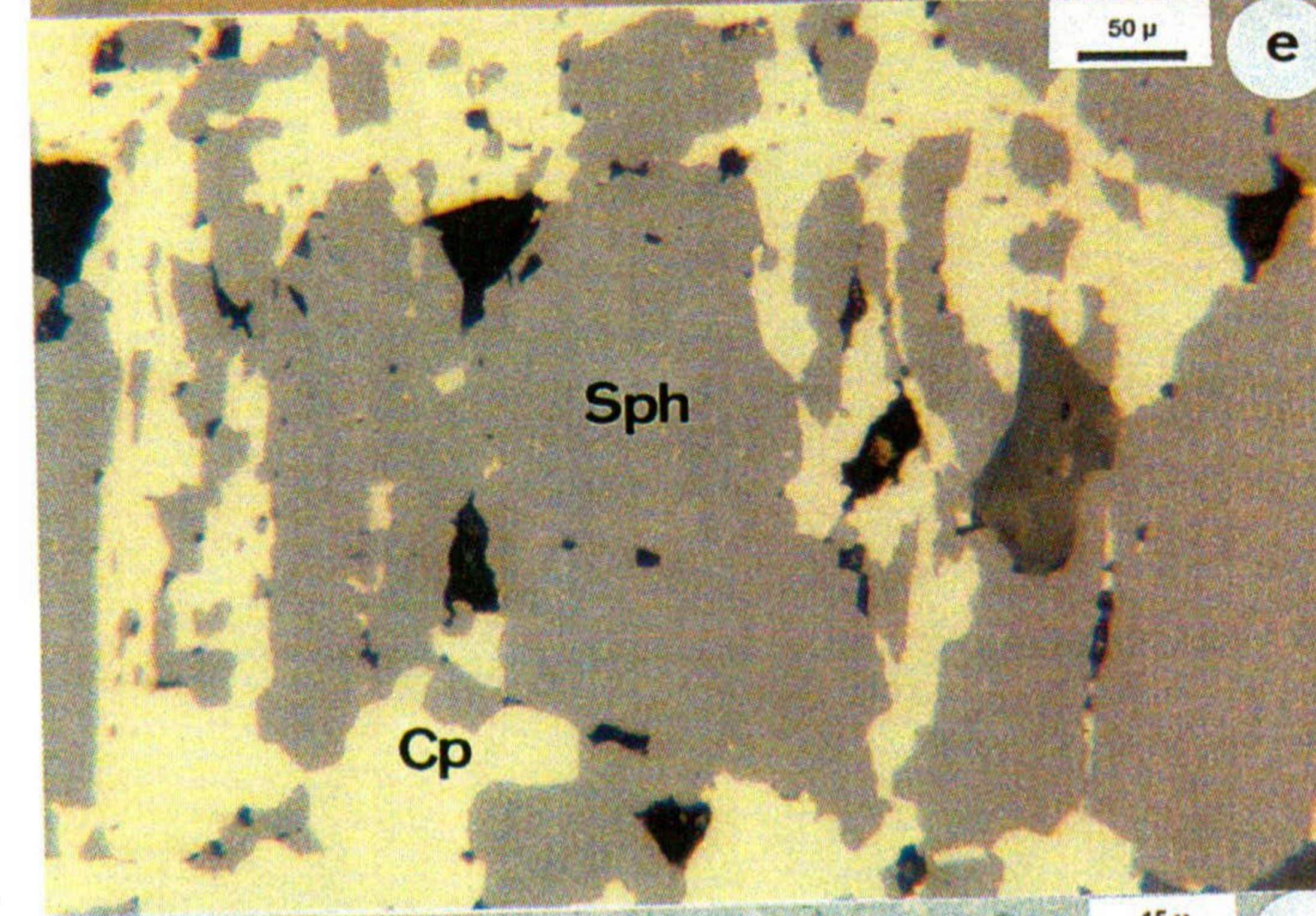
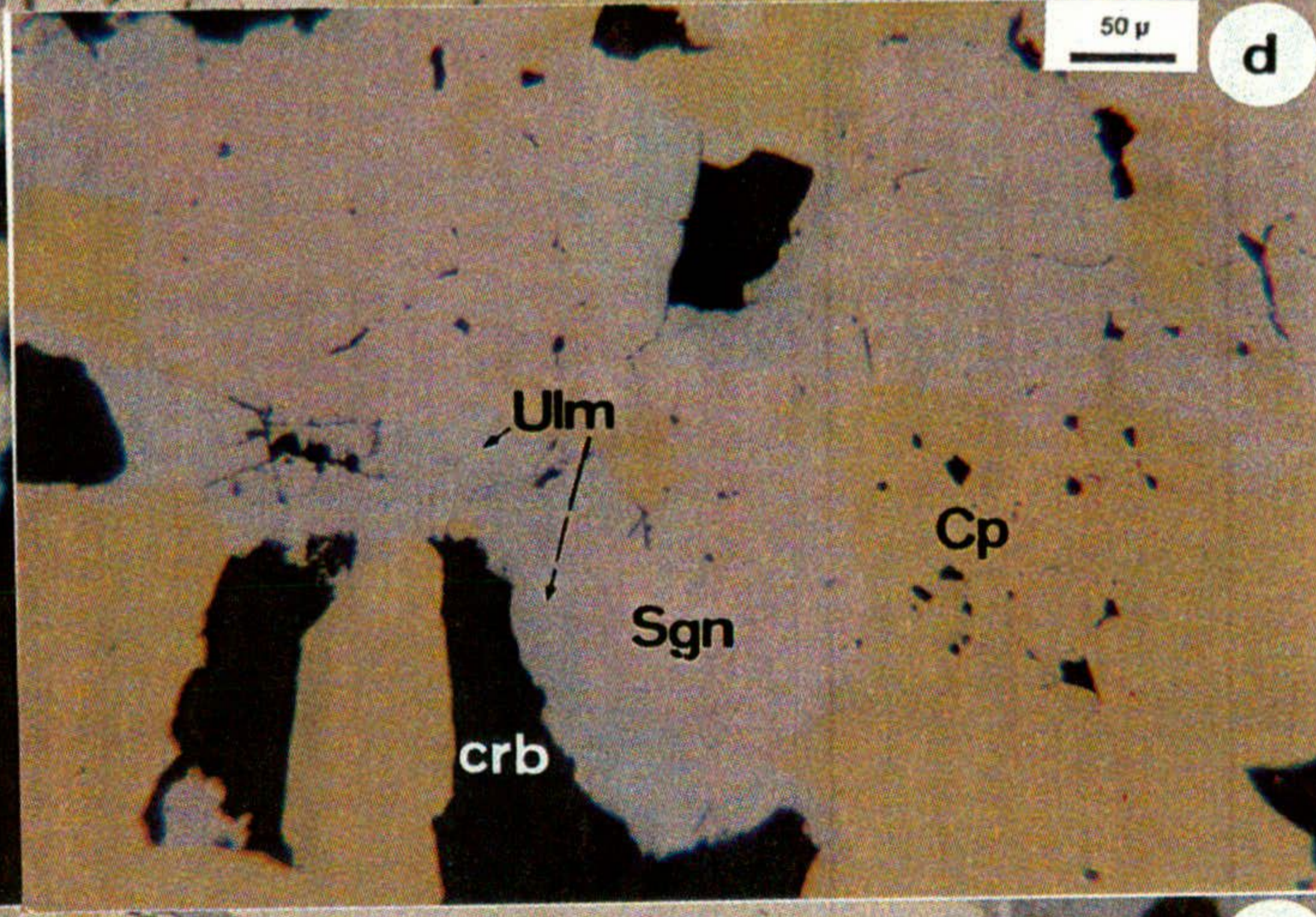
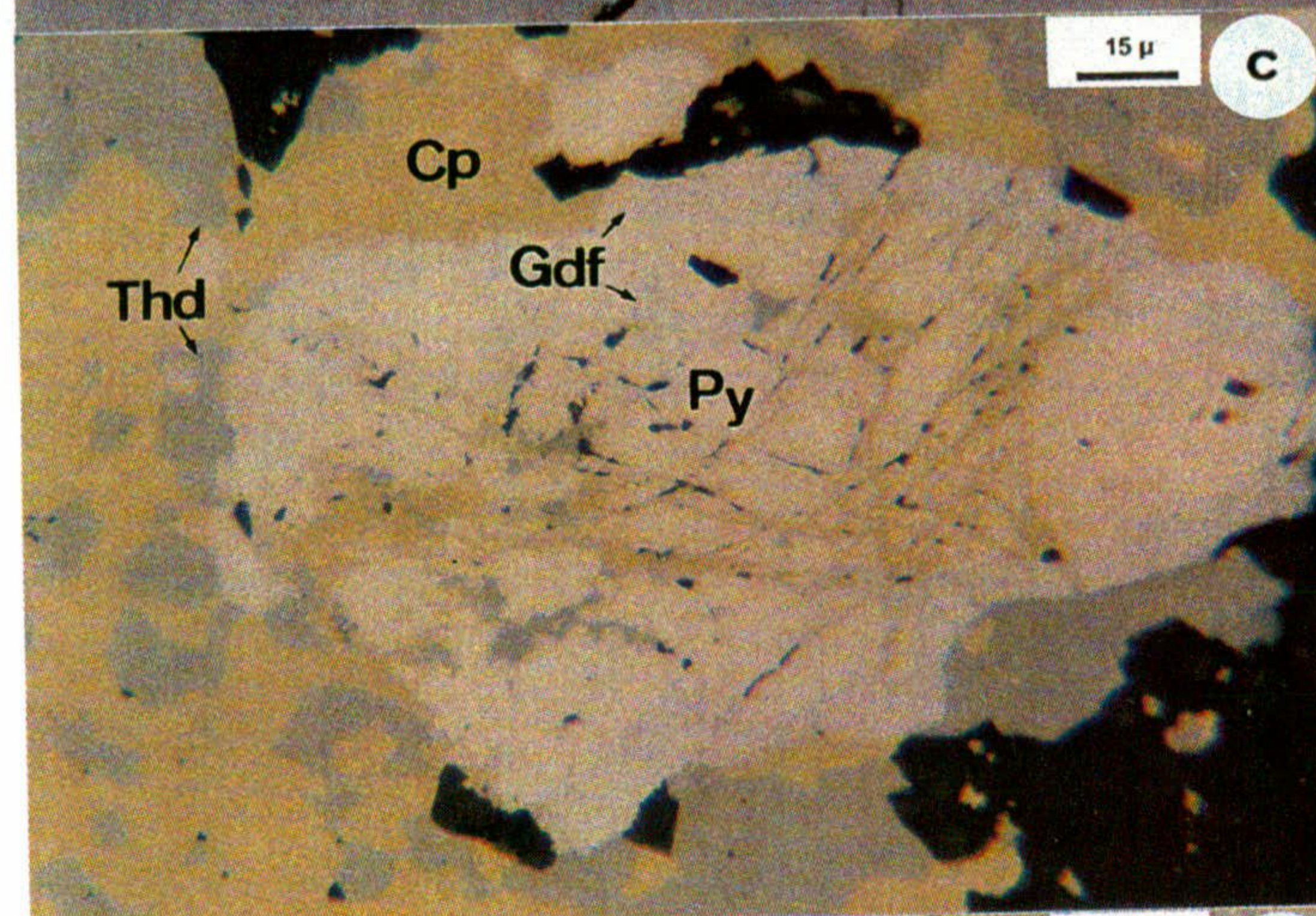
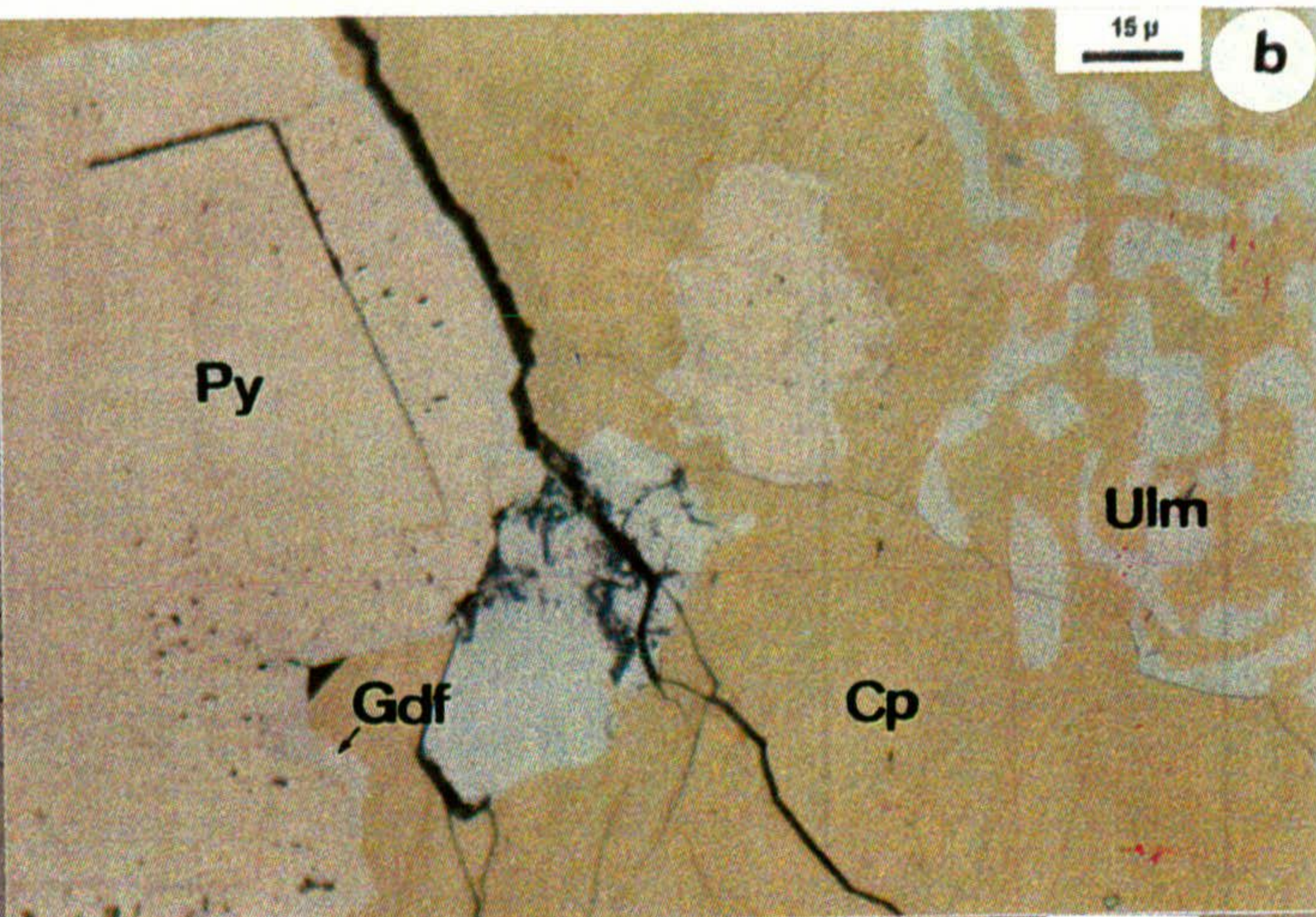
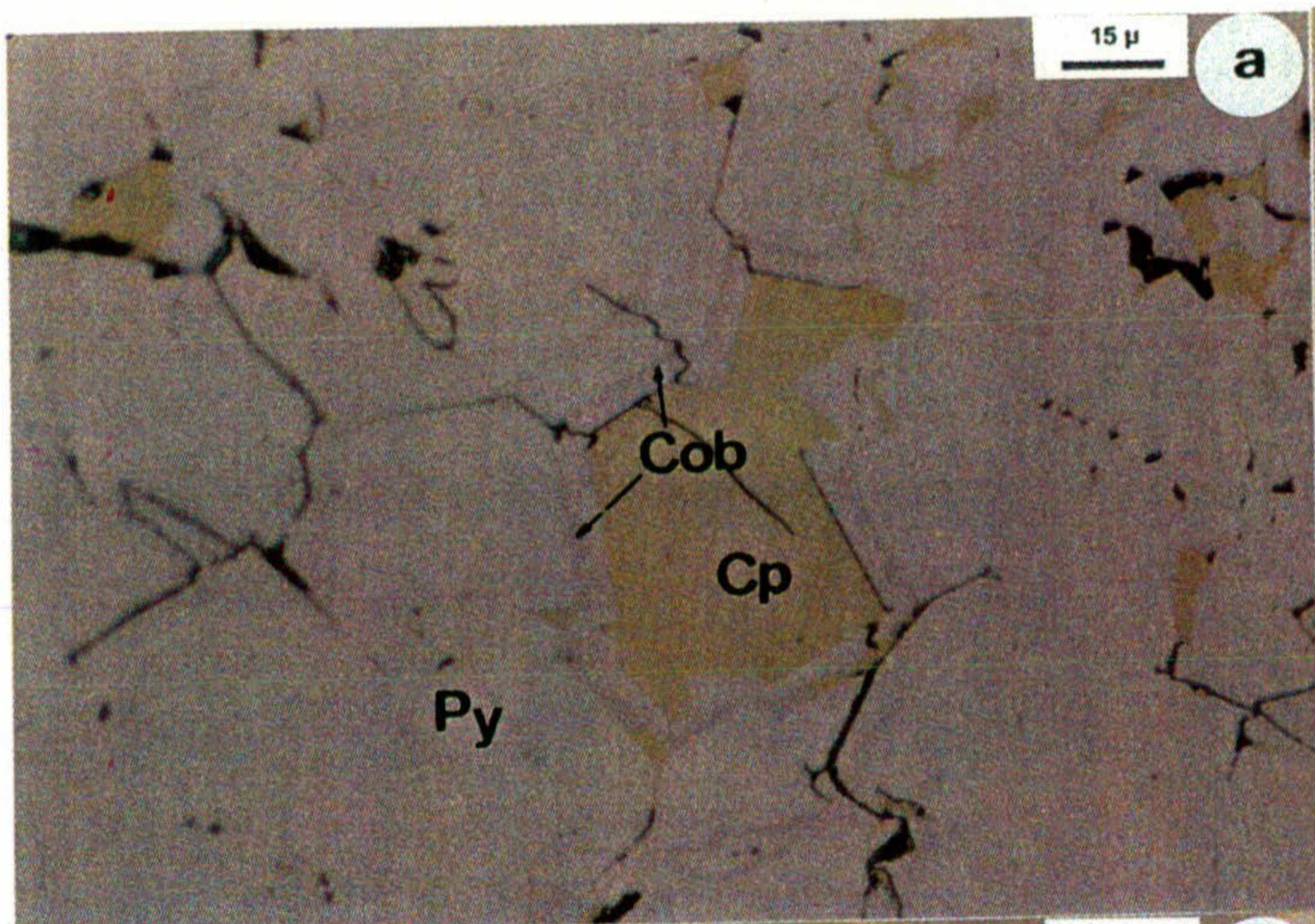


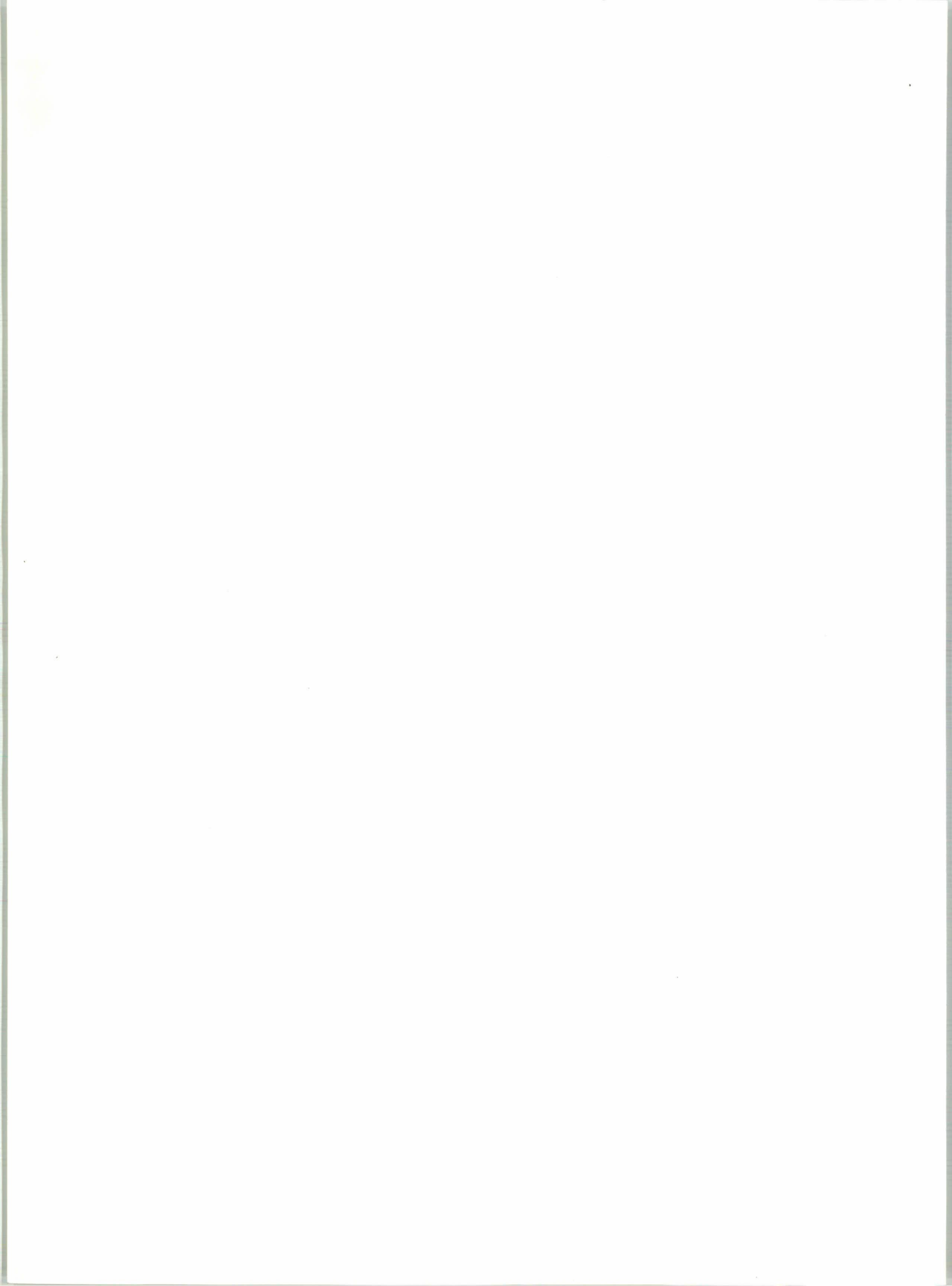
## **IV DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS**

---









## IV DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS

---

### IV.1 YACIMIENTO DE Cu-Sb-As-Co-Ni DE HRIYECH

- IV.1.1. Descripción del yacimiento
- IV.1.2. Mineralogía y texturas
- IV.1.3. Secuencia paragenética
- IV.1.4. Quimismo mineral



## **IV.1 YACIMIENTO DE Cu-Sb-As-Co-Ni DE HRIYECH**

### **IV.1.1 Descripción del yacimiento**

Se trata de un pequeño yacimiento, cuya explotación más reciente ha ocurrido a finales de los años cincuenta.

La mineralización se presenta en forma de venas y filones y encaja en los niveles superiores de las Unidades de Federico, que están constituidas por areniscas y esquistos del Pérmico de la Unidad de Tizgarin (manto superior de los Sébtides o Alpujárrides), y se localiza en el contacto entre dichas unidades de Federico y los esquistos y grauvacas micáceas subyacentes del Devono-Carbonífero.

Los filones suelen tener morfología lenticular y se alinean en dirección E-W con un buzamiento de 45°N y con potencias que no superan las 30 cm. Su estructura es brechoide estando los cantos de las rocas encajantes cementados por los minerales de la ganga y las menas.

### **IV.1.2 Mineralogía y texturas**

Este pequeño yacimiento hospeda la asociación mineral más compleja de todo el distrito estudiado. La calcopirita, la piritita y la tetraedrita son las menas más abundantes. En segundo lugar están la siegenita, ulmanita y gersdorfitita. Como minerales accesorios se encuentran esfalerita, galena, bournonita, cobaltita y tetraedrita mercurífera. Esta última se ha localizado en forma de microinclusiones en algunos granos de tetraedrita.

Es de destacar las texturas de intercrecimiento, casi micrográficas, compuestas por ulmanita, tetraedrita y/o esfalerita, en el seno de la calcopirita.

La ganga esta formada principalmente por carbonatos (ankerita y dolomita) y por cuarzo en menor cuantía. La existencia de cloritas es precaria; sin embargo las micas blancas son muy abundantes.

La *pirita* (Fotos IV.1-a, -b y -c) se encuentra en forma de cristales idiomórficos o subidiomórficos o en masas con una textura generalmente cataclástica y parcialmente reemplazada por calcopirita. Las piritas idiomórficas muestran zonación y a veces están rodeadas por una aureola de gersdorfito o cobaltita .

La *calcopirita* (Fotos IV.1.-b y -c) se presenta masiva, englobando a la pirita, rellenando sus fracturas y remplazándola.

La *siegenita* (Foto IV.1.-d), exclusiva de este yacimiento, aparece generalmente con formas cristalinas subidiomórficas y ocasionalmente idiomórficas y casi siempre asociada a la calcopirita y a veces intercrecida con ella.

La *ulmanita*, identificada solamente en este yacimiento, se presenta xenomórfica sobre los bordes de siegenita o calcopirita (Foto IV.1-d), y a veces formando con la tetraedrita y/o esfalerita una textura de intercrecimiento micrográfica en el seno de la calcopirita (Foto IV.1-b y -f).

La *gersdorfito*, poco frecuente, se encuentra como pequeños cristales idiomorfos disseminados en la ganga y a veces incluidos sobre todo en la calcopirita o tetraedrita. Se ha podido observar también que este mineral está reemplazando de manera más o menos completa a algunos cristales de pirita (Foto IV.1-b y -c).

La *esfalerita* (Foto IV.1-e), poco frecuente en este tipo de yacimiento, suele ser xenomórfica, masiva y se presenta en proporciones muy variables de una muestra a otra, apareciendo englobada y reemplazada por la calcopirita. Otro tipo de esfalerita es la que cristaliza con formas vermiculares de pequeño tamaño, intercrecida con ulmanita y tetraedrita de morfologías similares y se encuentra en la calcopirita (Foto IV.1-f). El primer tipo contiene ocasionalmente microinclusiones de calcopirita "disease" con una distribución al azar o formando alineaciones muy finas.

La *tetraedrita* (Fotos IV.1-g y -h), abundante en este yacimiento, esta presente en cantidad y forma variable de unas muestras a otras: desde pequeñas inclusiones vermiculares o subredondeadas en el seno de la calcopirita, hasta formas masivas que dominan y engloban al resto de las menas (Fotos IV.1-g y -h). Entre estos dos casos extremos existe un tercero en donde la tetraedrita, en proporción moderada, puede estar reemplazando parcialmente la ganga carbonatada (Foto IV.1-g) o cristalizar en fracturas de otras menas (Fig. IV.1-f), pirita sobre todo. Se ha observado en algunas muestras que la tetraedrita es muy rica en microinclusiones de tetraedrita-mercurífera (determinación por SEM, ver anexo I b).

La *bournonita* es muy poco frecuente, se ha localizado en una sola muestra, y esta siempre asociada a la tetraedrita.

La *galena* es un mineral muy accesorio y cuando aparece se presenta con formas subredondeadas incluidas en la calcopirita.

La *marcasita* aparece relleno algunas fisuras que afectan el resto de las menas.

La ganga esta formada principalmente por carbonatos muy tempranos que son, en orden de proporción decreciente, ankerita, dolomita y ocasionalmente siderita, y en menor cuantía, por un cuarzo tardío respecto a esos carbonatos, subidiomórfico, que esta reemplazándolos y parece acompañar a las menas, probablemente desde la formación de la calcopirita hasta que empieza la de la tetraedrita.



Las clorita se encuentra, generalmente, como pequeños cristales aciculares asociados a la pirita o incluidos en la calcopirita.

### IV.1.3 Secuencia paragenética

En la Fig. IV.1.1 se da la secuencia paragenética de los minerales encontrados en el yacimiento de Hriyech, deducida del estudio mineralógico y textural de las muestras.

	I	II	III	IV
Carbonatos	██████████			
Moscovita	? ██████████			
Pirita	██████████	-----		
Cobaltina	██████████			
Gersdorffita	██████████			
Cuarzo	-----	██████████	██████████	
Cloritas		-----	-----	
Siegenita		██████████		
Calcopirita (I)	-----	██████████		
Esfalerita (I)		-----	██████████	
Ulmanita		-----	██████████	
Galena			██████████	
Bournonita			██████████	
Tetraedrita			██████████	
Tetraedrita-Hg			██████████	
Calcopirita (II)			██████████	
Esfalerita (II)			██████████	
Marcasita				██████████
Covellina				██████████

*Fig. IV.1.1.- Secuencia paragenética de Hriyech*

#### IV.1.4 Quimismo mineral

En la Tabla IV.1.1 se dan los valores medios de los análisis realizados mediante microsonda electrónica de las fases mas representativas de este yacimiento, así como la formula estructural media de las mismas. En el *Anexo I* se dan todos los resultados correspondientes a dichos análisis. El quimismo deducido a partir de dichos análisis queda resumido como sigue :

La siegenita presenta una variación en su composición química (Fig. IV.1.2) que depende del contenido en Ni y Co . Mientras algunas se enriquecen en Ni (Co:18.60-22.90; Ni:33.60-36.20 %) otras lo hacen en Co (Co:25.42-28.33; Ni:22.47-30.82 %), entre estos dos últimos términos existe un tercer término intermedio que además contiene la mayor concentración de Fe (8.80-9.30 %) (véase Tabla IV.1.1).

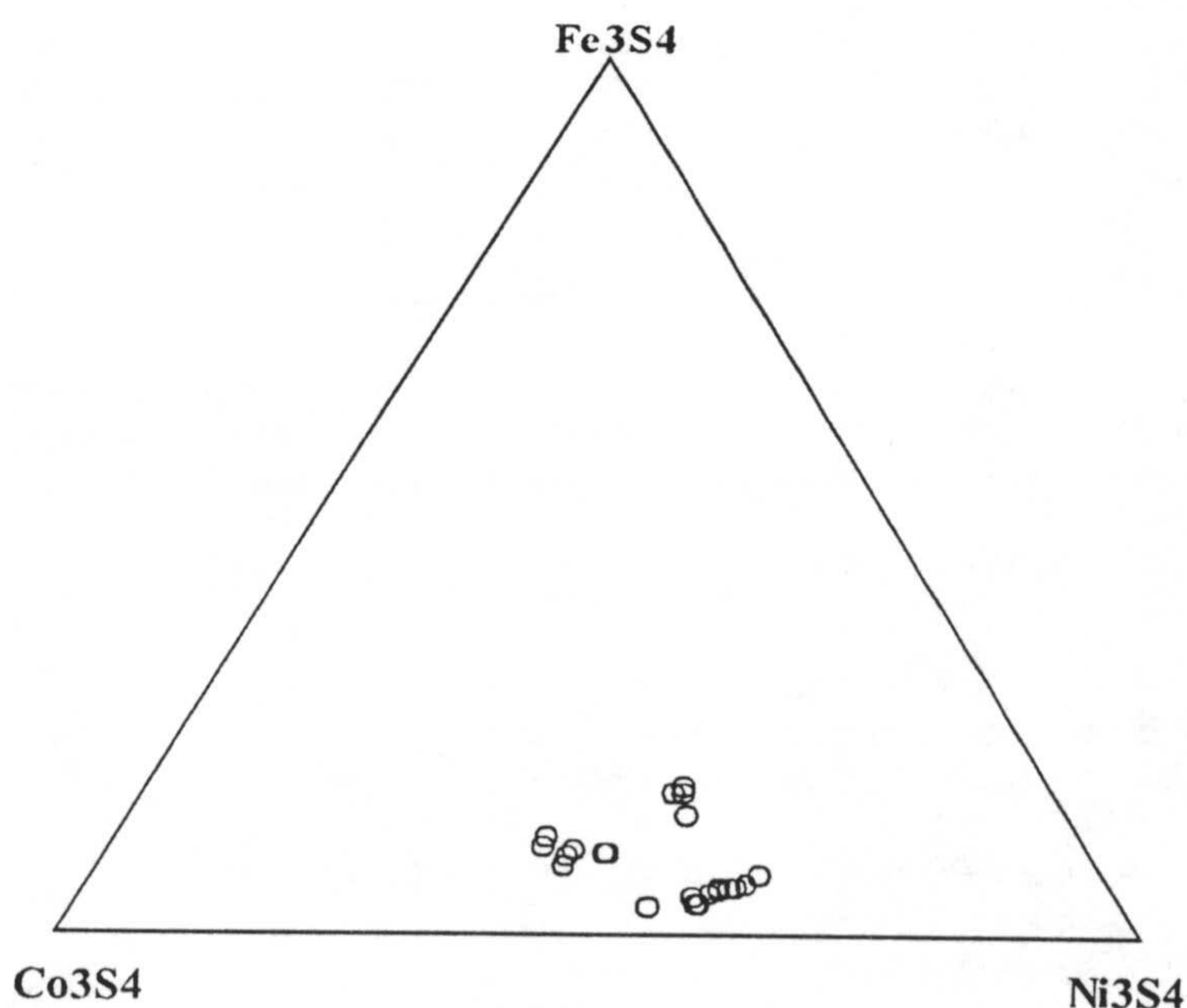
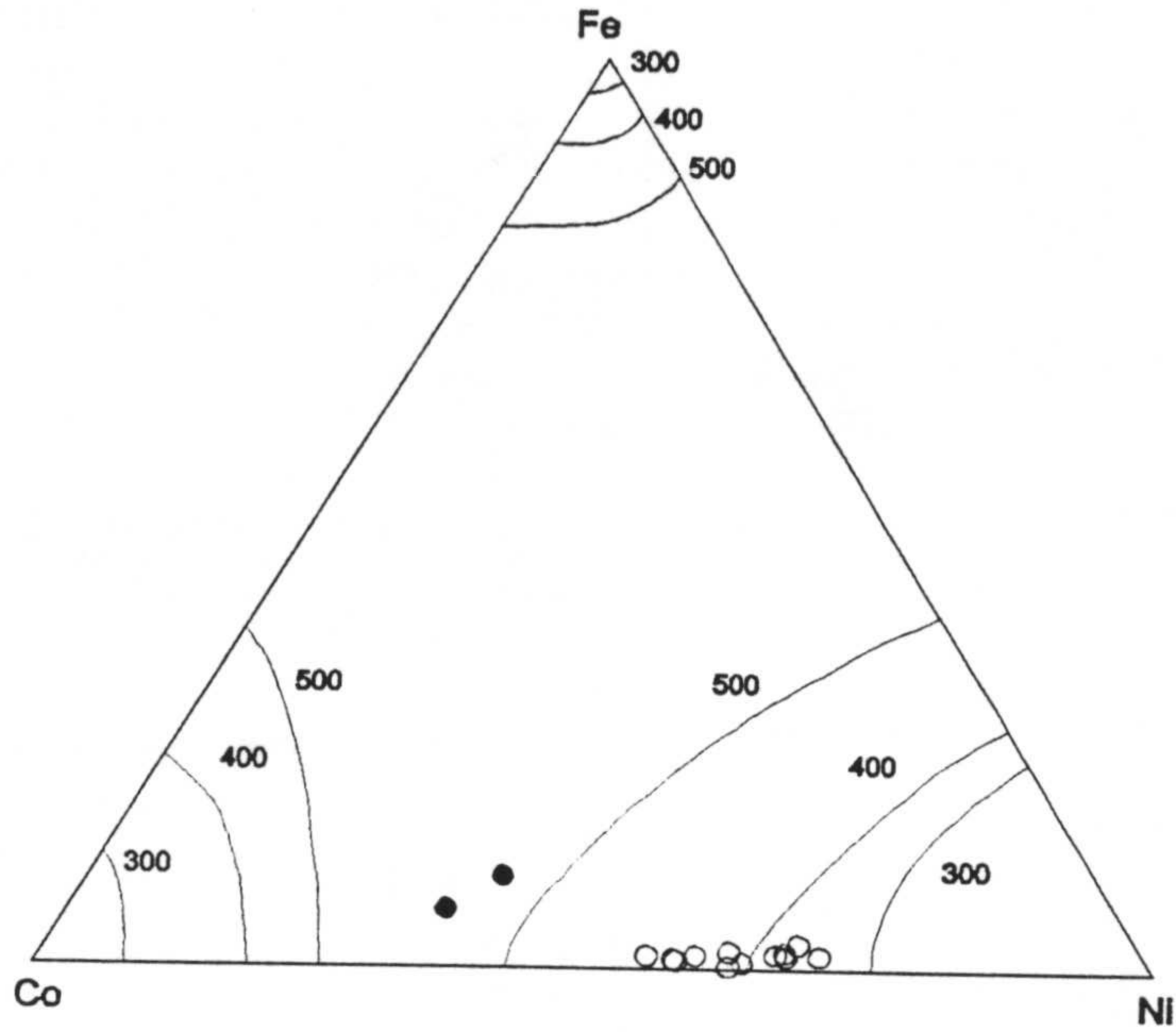


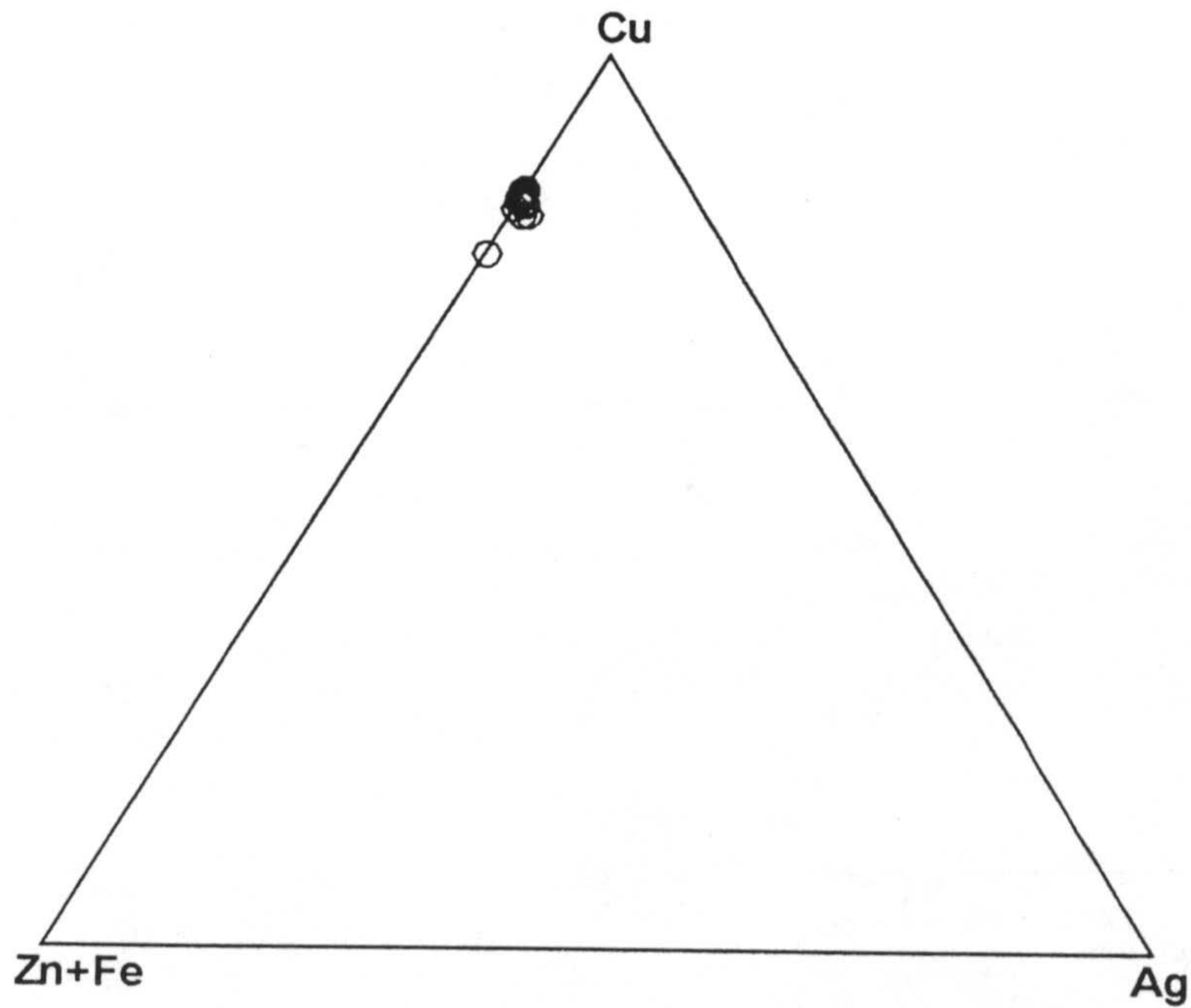
Fig. IV.1.2.- Proyección en el diagrama composicional Fe-Co-Ni de la siegenita de Hriyech

*Tabla IV.1.1- Análisis químico mediante microsonda electrónica de cobaltita, gersdorfitas, siegenita, tetraedrita y ulmanita de Hriyech. (Valores medios y fórmula estructural. N = número de análisis).*

<b>Cobaltita</b>				<b>Gersdorfitas</b>					
N = 2				N = 13					
	<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>		<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>		
S	<b>23,15</b>	22,57	23,73	S	<b>19,98</b>	19,70	20,34		
As	<b>40,66</b>	40,53	40,80	As	<b>43,47</b>	42,67	44,13		
Sb	<b>0,00</b>	0,00	0,00	Sb	<b>0,13</b>	0,02	0,61		
Fe	<b>2,94</b>	2,24	3,65	Fe	<b>0,51</b>	0,14	0,93		
Co	<b>21,13</b>	20,33	21,91	Co	<b>13,26</b>	10,55	15,91		
Ni	<b>13,21</b>	12,38	14,04	Ni	<b>22,37</b>	19,33	25,33		
Mn	<b>0,06</b>	0,05	0,07	Pb	<b>0,20</b>	0,02	1,15		
total	<b>101,16</b>			total	<b>99,93</b>				
Formula estructural reajustada a 3 atomos				Formula estructural reajustada a 3 atomos					
S	<b>1,14</b>	1,13	1,15	S	<b>1,03</b>	1,01	1,04		
As	<b>0,86</b>	0,84	0,87	As	<b>0,96</b>	0,94	0,97		
Fe	<b>0,08</b>	0,06	0,10	Fe	<b>0,01</b>	0,00	0,03		
Co	<b>0,57</b>	0,54	0,60	Co	<b>0,37</b>	0,24	0,45		
Ni	<b>0,35</b>	0,34	0,37	Ni	<b>0,63</b>	0,55	0,71		
<b>Siegenitas</b>				<b>N = 11 ricas en Ni</b>			<b>N = 4 ricas en Fe</b>		
N = 9 ricas en Co									
	<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>	<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>	<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>
S	<b>42,49</b>	41,95	43,32	<b>42,23</b>	41,90	42,49	<b>42,03</b>	41,77	42,44
As	<b>0,09</b>	0,00	0,19	<b>0,22</b>	0,00	0,85	<b>0,13</b>	0,09	0,23
Fe	<b>4,79</b>	1,81	5,93	<b>2,79</b>	2,00	3,72	<b>8,62</b>	7,42	9,29
Co	<b>26,94</b>	25,42	28,33	<b>21,06</b>	18,62	22,92	<b>20,03</b>	19,83	20,27
Ni	<b>25,58</b>	22,47	30,82	<b>34,37</b>	32,93	36,15	<b>28,87</b>	28,23	29,47
total	<b>99,88</b>			<b>100,67</b>			<b>99,68</b>		
Formula estructural reajustada a 7 atomos									
S	<b>4,03</b>	3,99	4,06	<b>3,99</b>	3,97	4,01	<b>3,99</b>	3,97	4,03
Fe	<b>0,26</b>	0,10	0,33	<b>0,15</b>	0,11	0,20	<b>0,47</b>	0,40	0,51
Co	<b>1,39</b>	1,31	1,45	<b>1,08</b>	0,96	1,18	<b>1,04</b>	1,03	1,05
Ni	<b>1,32</b>	1,18	1,59	<b>1,77</b>	1,71	1,87	<b>1,50</b>	1,47	1,53
<b>Tetraedrita</b>				<b>Ulmanitas</b>					
N = 25				N = 5				N = 1	
	<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>		<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>		
S	<b>25,05</b>	24,05	28,31	S	<b>15,07</b>	14,72	15,32	<b>15,28</b>	
As	<b>0,35</b>	0,11	0,63	As	<b>0,47</b>	0,30	0,56	<b>2,46</b>	
Sb	<b>29,25</b>	27,92	29,99	Sb	<b>56,99</b>	56,28	57,43	<b>54,86</b>	
Fe	<b>4,11</b>	3,27	6,80	Fe	<b>0,03</b>	0,00	0,05	<b>0,03</b>	
Cu	<b>37,39</b>	35,16	38,19	Co	<b>1,48</b>	0,72	2,26	<b>0,44</b>	
Zn	<b>2,50</b>	1,78	3,90	Ni	<b>26,08</b>	24,62	26,87	<b>27,34</b>	
Pb	<b>0,05</b>	0,00	0,24	Pb	<b>0,15</b>	0,11	0,25	<b>0,00</b>	
Ag	<b>0,22</b>	0,04	1,38	total	<b>100,25</b>			<b>100,40</b>	
Bi	<b>0,04</b>	0,00	0,26						
total	<b>99,24</b>								
Formula estructural reajustada a 29 atomos				Formula estructural reajustada a 3 atomos					
S	<b>13,06</b>	12,75	13,95	S	<b>1,00</b>	0,98	1,01	<b>1,00</b>	
Sb	<b>4,02</b>	3,69	3,69	Sb	<b>0,99</b>	0,98	1,01	<b>0,94</b>	
As	<b>0,08</b>	0,02	0,18	As	<b>0,01</b>	0,01	0,02	<b>0,07</b>	
Cu	<b>9,85</b>	9,19	10,15	Ni	<b>0,94</b>	0,90	0,96	<b>0,97</b>	
Fe	<b>1,23</b>	0,93	2,02	Co	<b>0,05</b>	0,03	0,08	<b>0,02</b>	
Zn	<b>0,64</b>	0,46	0,94						
Ag	<b>0,03</b>	0,01	0,15						
Pb	<b>0,00</b>	0,00	0,02						



*Fig. IV.1.3.- Proyección sobre el diagrama composicional Fe-Co-Ni de Klemm (1965) de la gersdorfita (círculos huecos) y cobaltita (círculos negros) de Hriyech*



*Fig. IV.1.4.- Proyección sobre el diagrama composicional Cu-(Zn+Fe)-Ag de la tetraedrita de Hriyech*

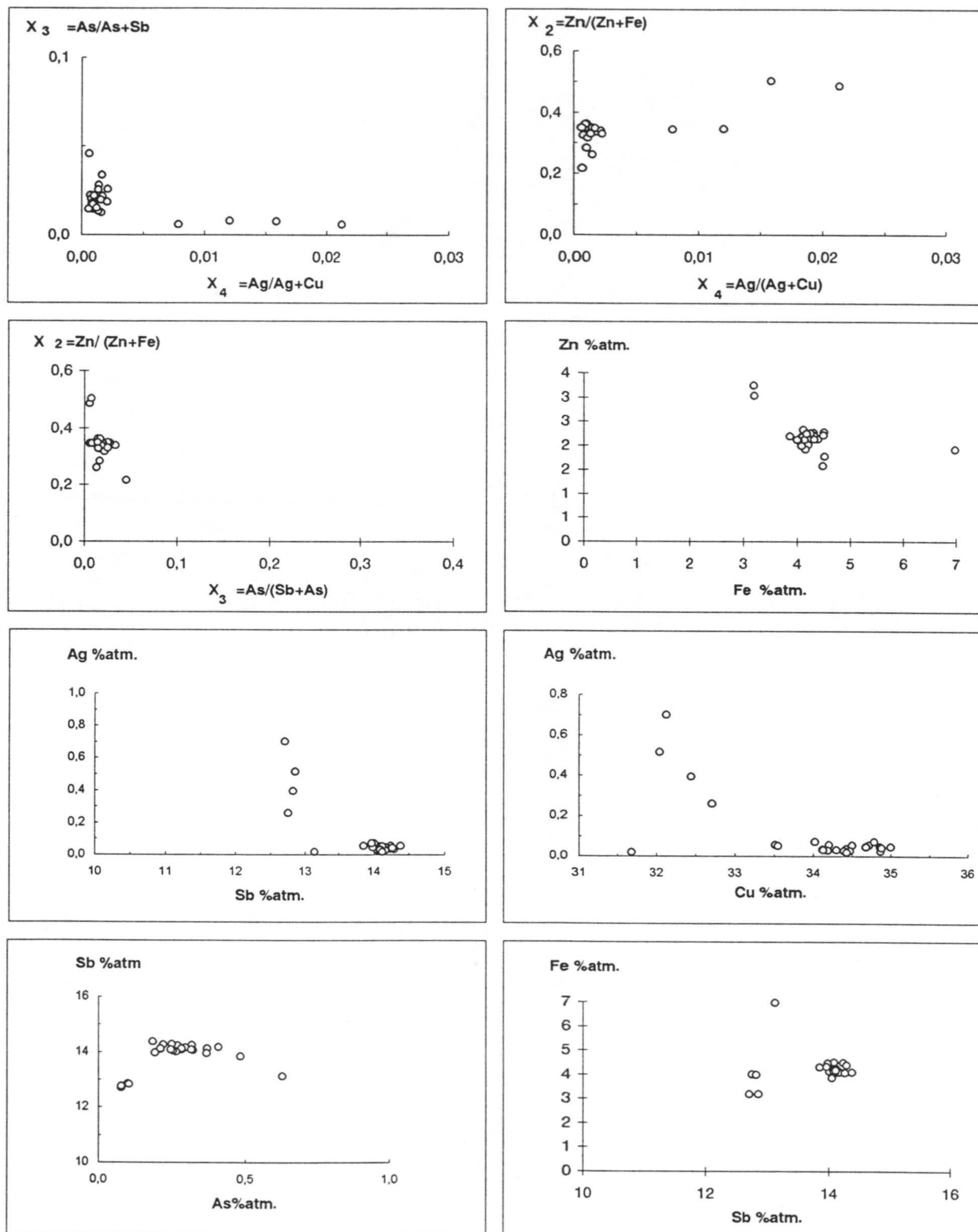


Fig. IV.1.5.- Diagramas binarios entre los parámetros  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  y entre Fe-Zn, Sb-Ag, Cu-Ag, Sb-As y Sb-Fe de las tetraedritas de Hriyech.

La gersdorfita de este yacimiento tiene la característica de ser muy rica en cobalto (Co: 10.6-20.5; Ni:12.3-25.3 %), y puede llegar algunas veces a ser cobaltita que se presenta frecuentemente en forma de coronas alrededor de la pirita (Fig. IV.1.3). La ulmanita muestra una fórmula estructural calculada muy semejante a la fórmula teórica (Tabla IV.1.1). Como excepción podemos indicar un solo análisis donde detectamos una leve sustitución del antimonio por el arsénico (As:2.46 %).

La tetraedrita, (Fig. IV.1.4) presenta una composición química muy pobre en plata (Ag no supera 0.14 %). En la Fig.IV.1.5 se han representado los valores correspondientes a los parámetros  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  y las relaciones entre parejas de átomos involucrados en la fórmula estructural de la misma.

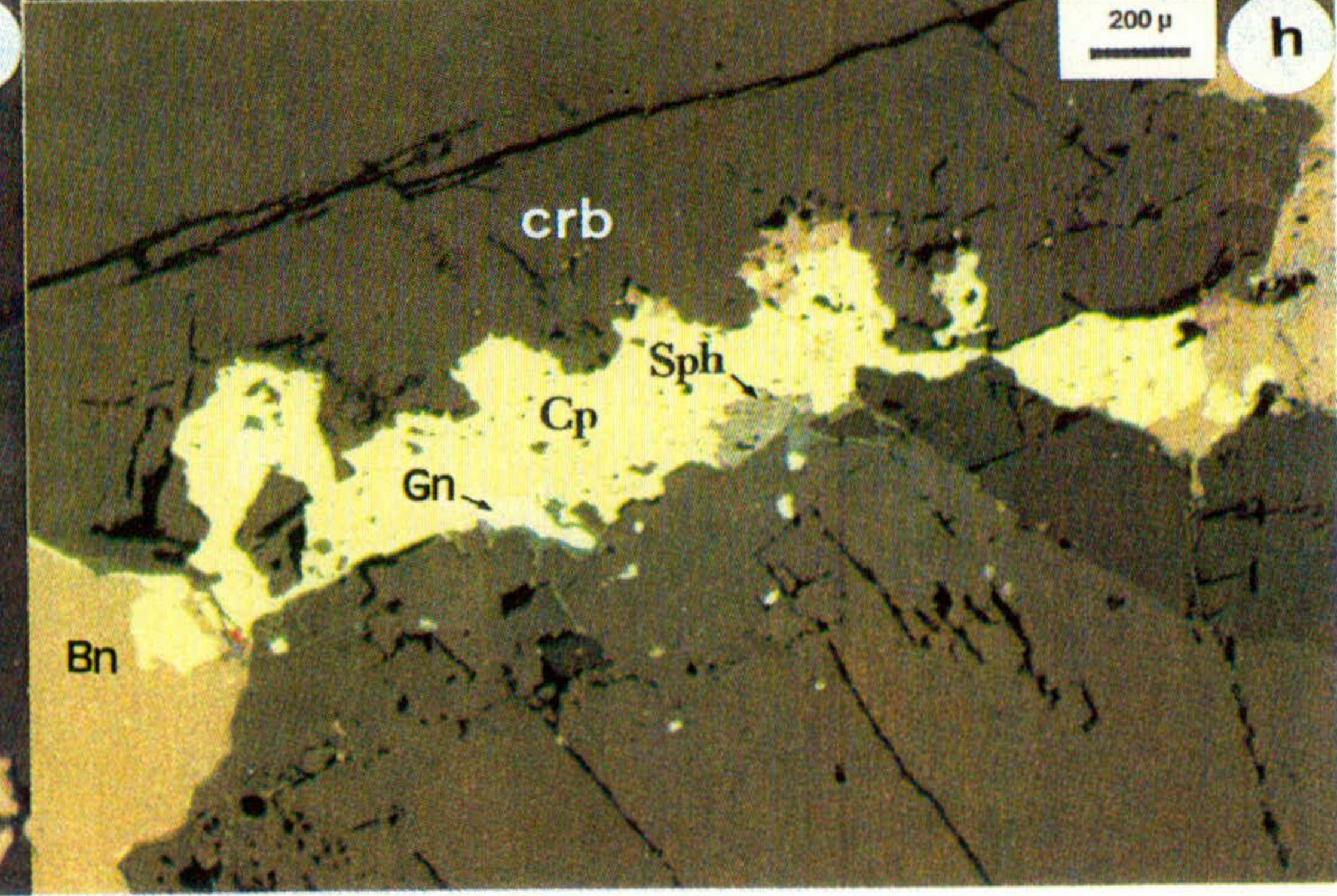
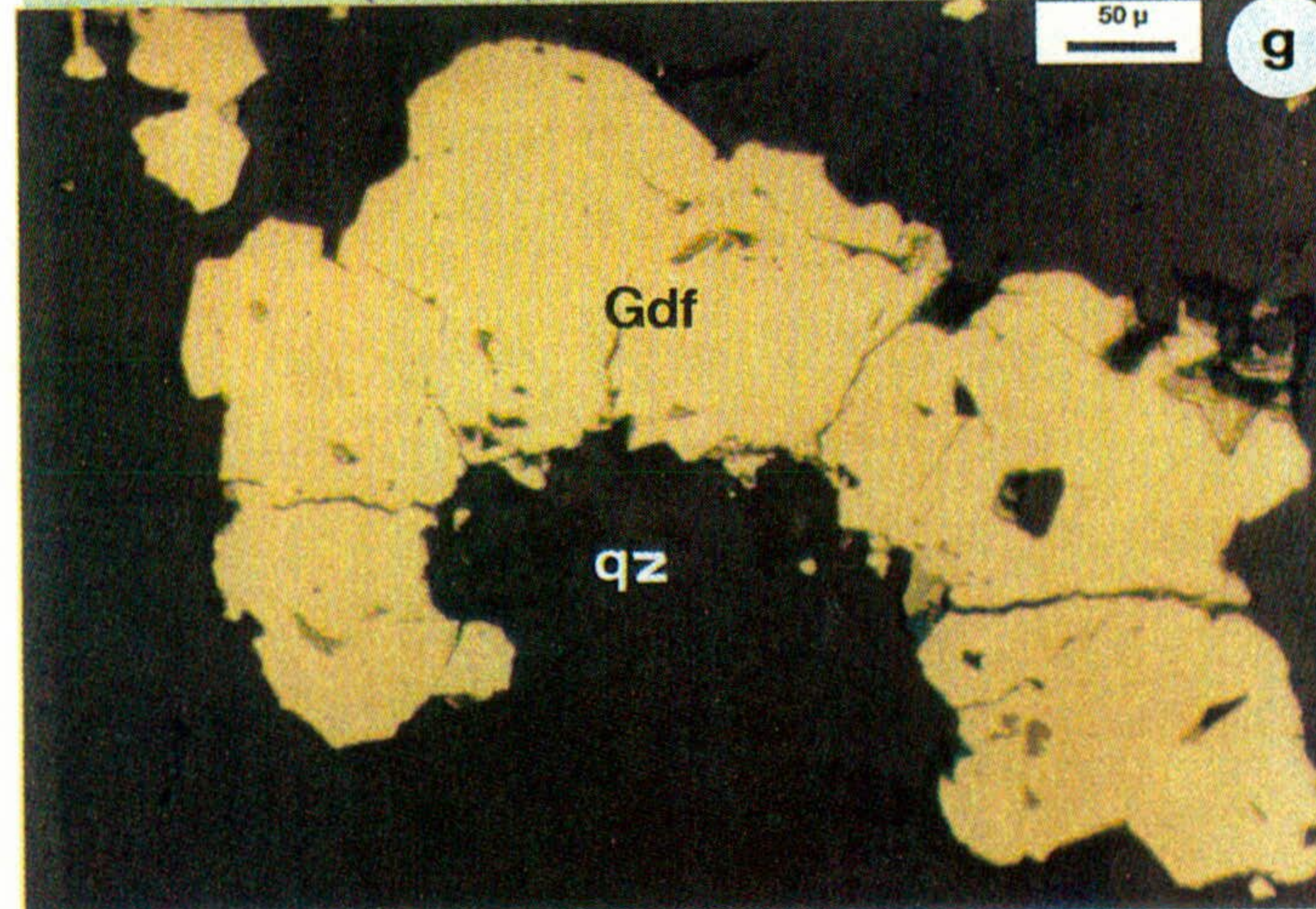
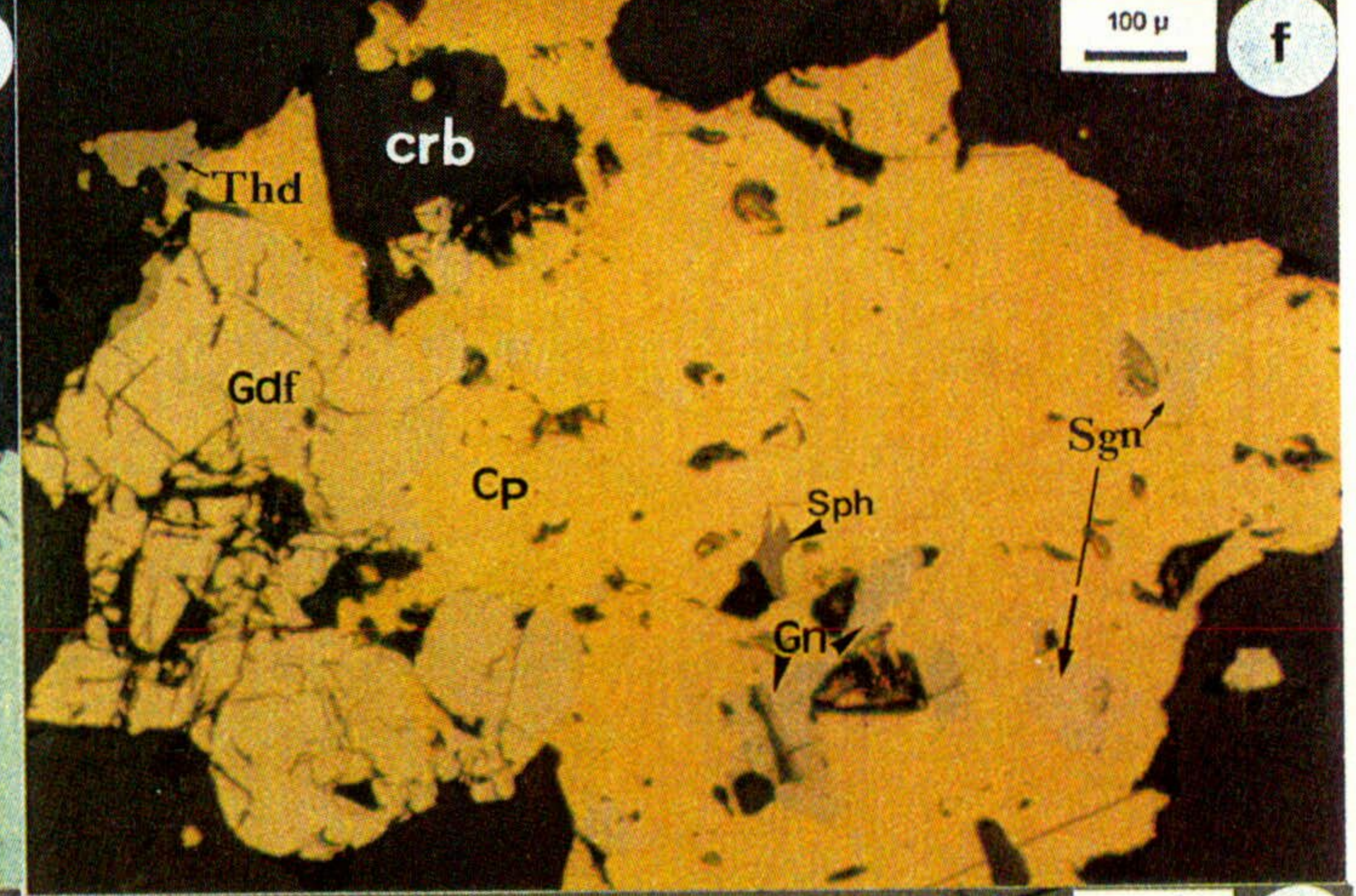
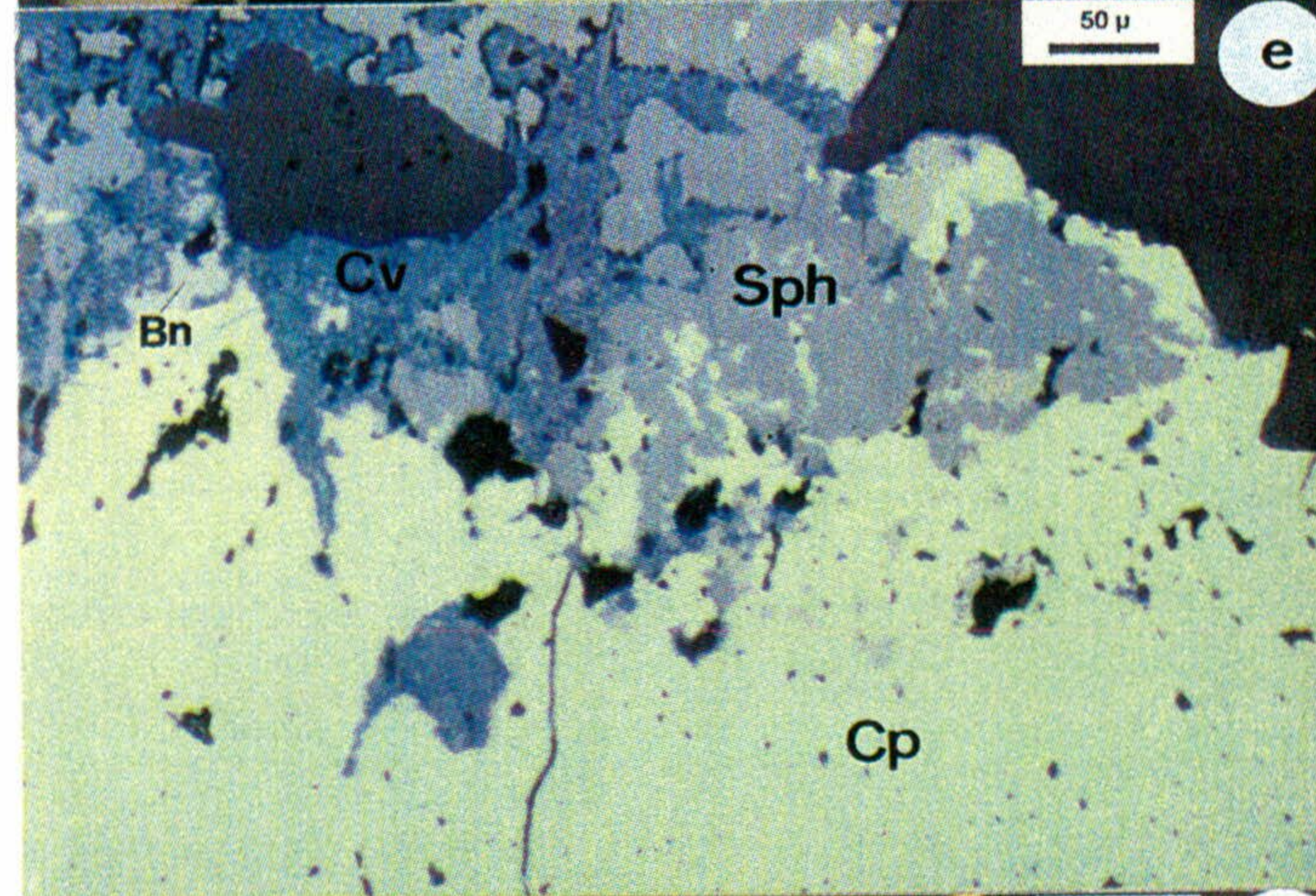
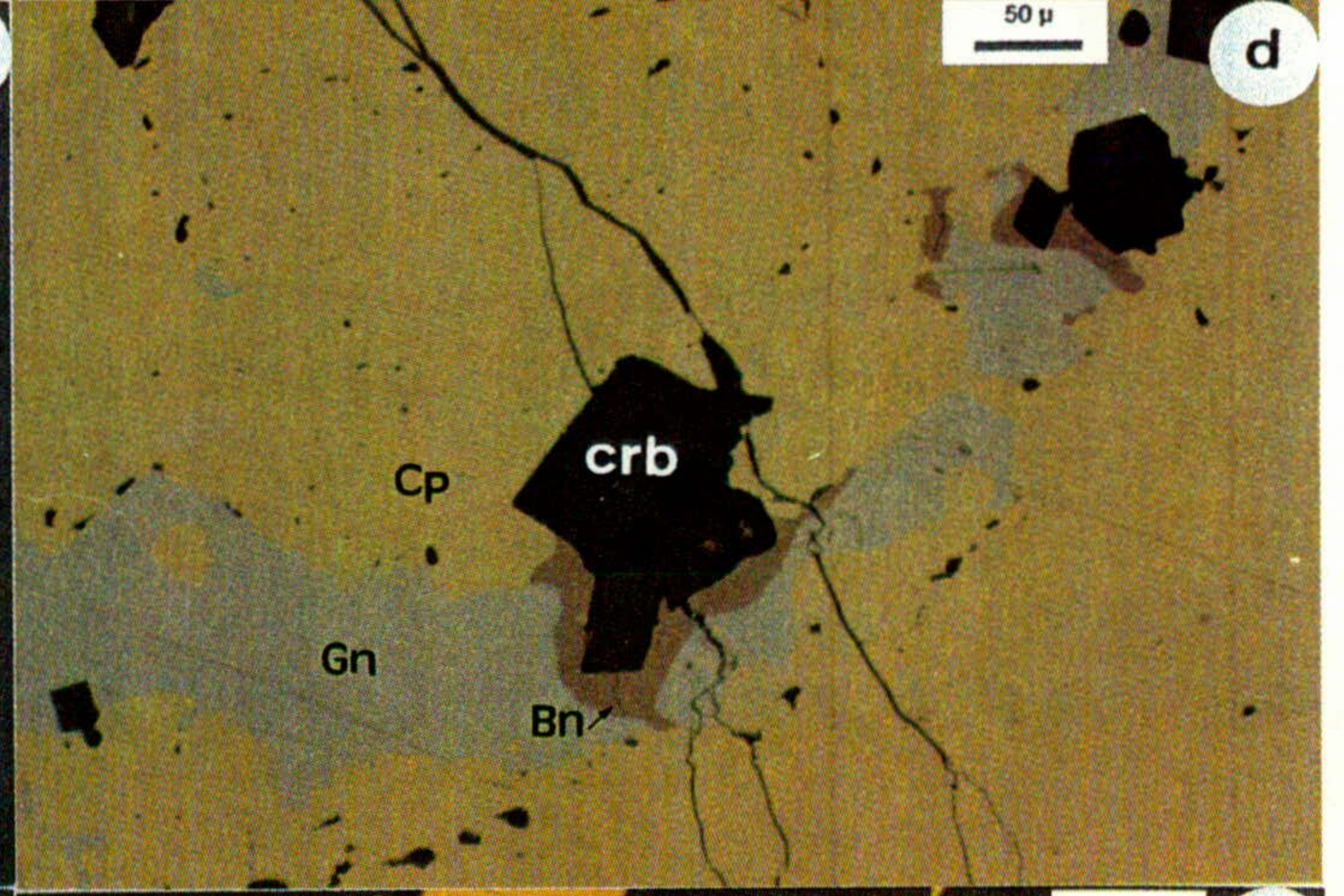
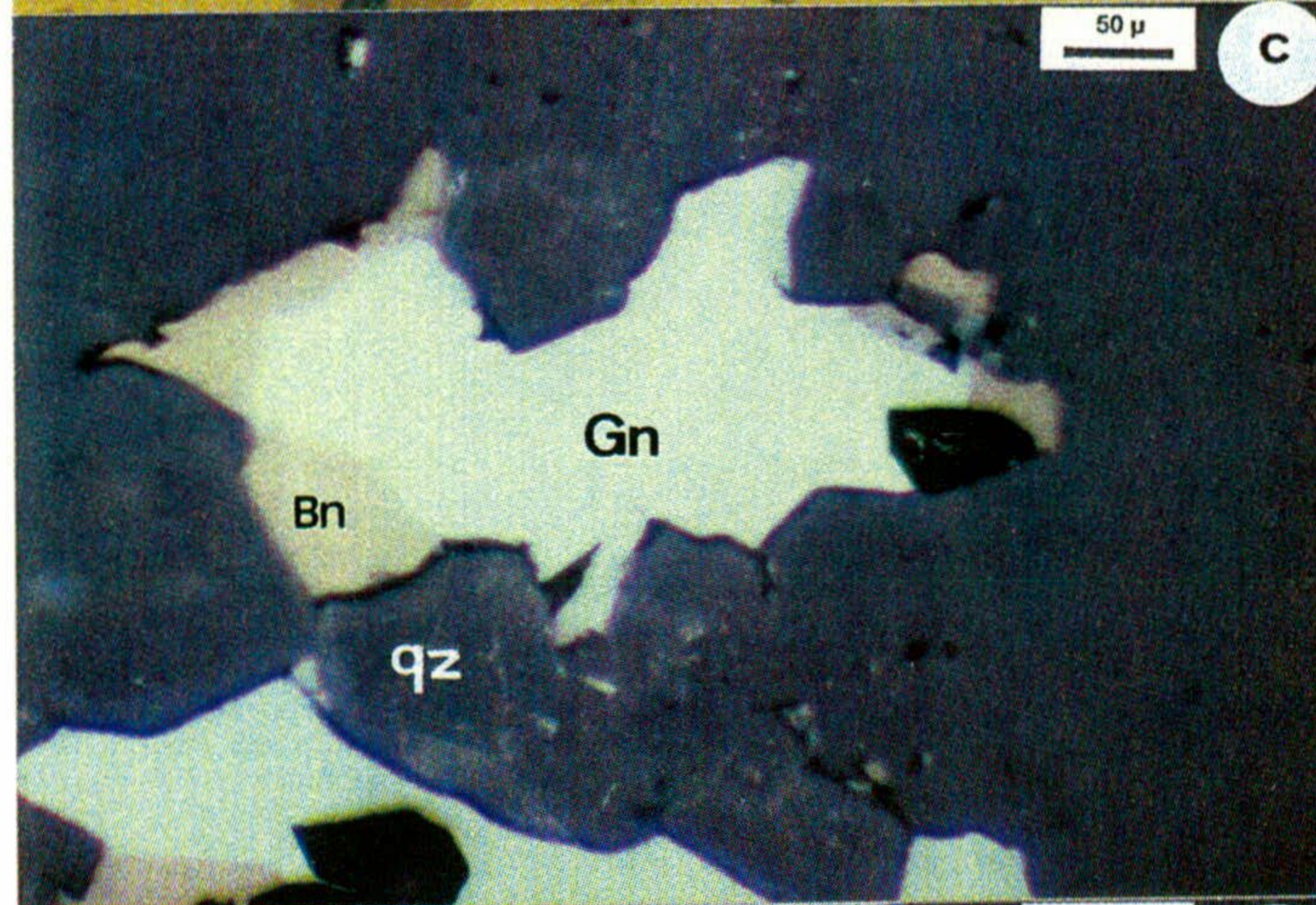
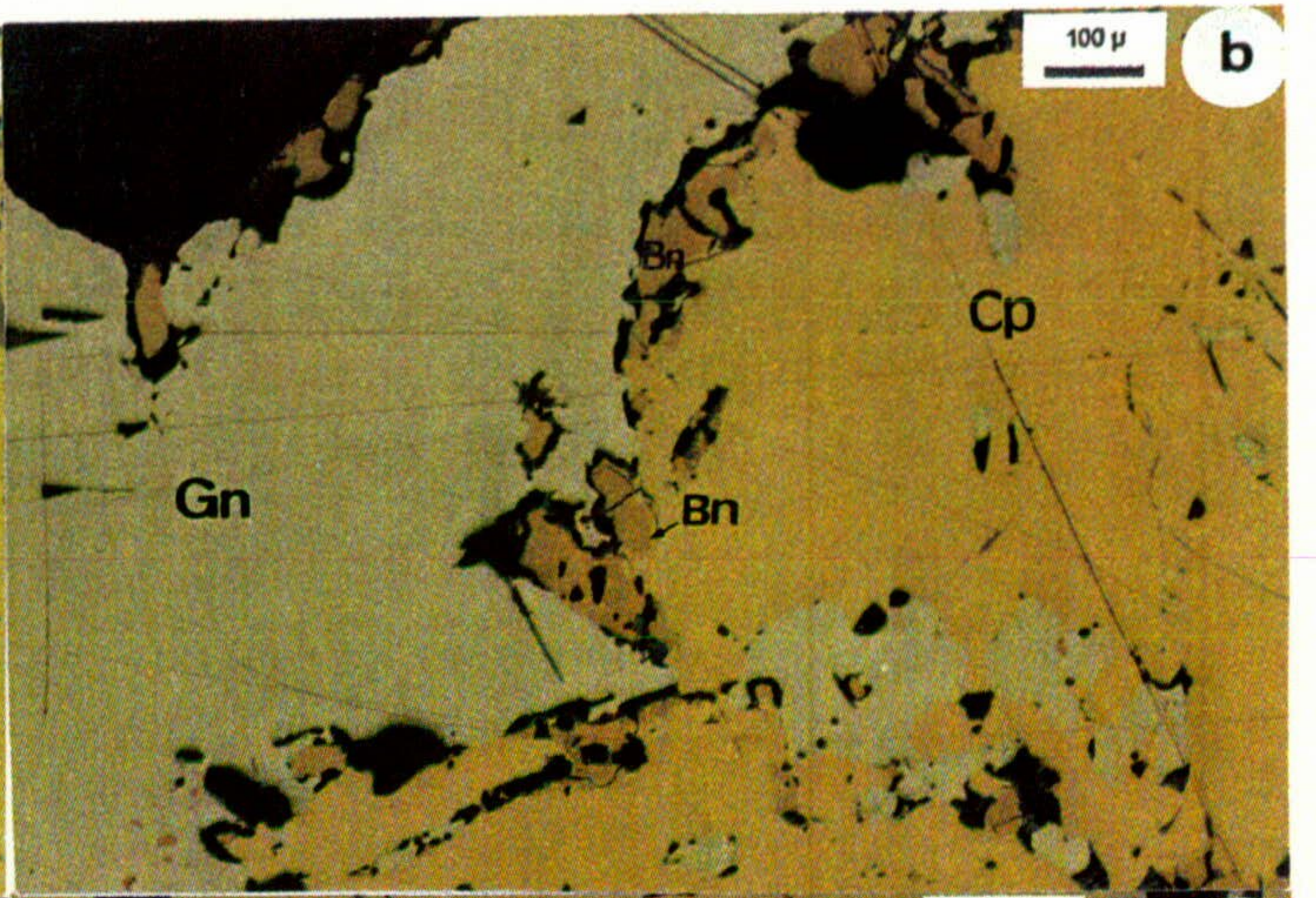
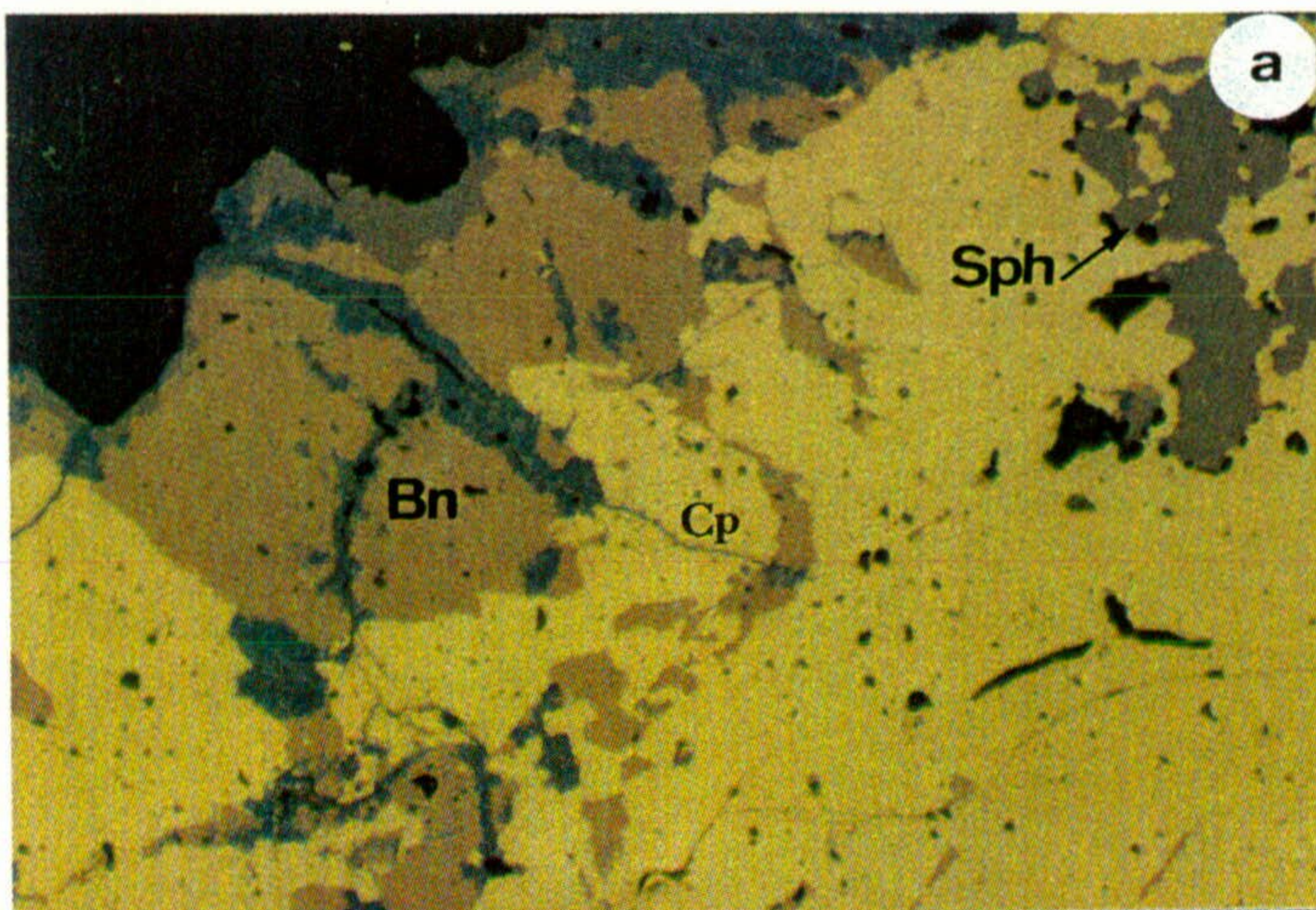
La esfalerita presenta un contenido en Fe no superior al 1.63 % en peso lo cual corresponde a 2.47 en % molar de FeS. La pirita contiene trazas de Co y Ni en proporciones relativamente altas y puede que tenga trazas de Au (300-600? ppm).

La bournonita, calcopirita y galena muestran composiciones químicas coincidentes con las fórmulas teóricas.

Por último, los datos correspondientes a los análisis de las cloritas, que se encuentran asociadas al cuarzo y algunos cristales de pirita, se dan en las tablas correspondientes del *Anexo I*. Su composición química es bastante variable, con contenidos en FeO, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comprendidos entre (21.13-31.38%), (8.31-15.29%) y 20.68-26.54%) respectivamente. La utilización de la composición de dichas cloritas, como indicador de la temperatura de formación, aplicando los métodos geotermométricos, ha proporcionado resultados variables que se resumen en el apartado VI.2.2 del capítulo VI, y en la Tabla VI.2.1 se dan los valores de temperatura obtenidos aplicando el geotermómetro de Walshe (1986).

**Lamina IV. 1. Hriyech**

- Foto IV.1 -a. Pirita subidiomorfa, zonada y rodeada de cobaltita.*
- Foto IV.1 -b. Intercrecimiento de calcopirita ulmanita con cristales de pirita idiomorfa rodeada de gersdorfita.*
- Foto IV.1 -c. Pirita cataclástica rodeada de gersdorfita y tetraedrita, y calcopirita I reemplazando parcialmente a la pirita.*
- Foto IV.1 -d. Intercrecimiento de siegenita, ulmanita y calcopirita.*
- Foto IV.1 -e. Esfalerita I intercrecida y parcialmente reemplazada por calcopirita II.*
- Foto IV.1 -f. Pirita recrecida por cobaltita y gersdorfita, junto con tetraedrita y calcopirita con microintercrecimientos de esfalerita y ulmanita.*
- Foto IV.1 -g. Tetraedrita masiva con inclusiones de calcopirita y carbonatos.*
- Foto IV.1 -h. Tetraedrita masiva englobando a calcopirita, pirita y siegenita.*





## IV DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS

---

### IV.2. INDICIO DE Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co) DE AÑN-JIR

- IV.2.1. Descripción del yacimiento
- IV.2.2. Mineralogía y texturas
- IV.2.3. Secuencia paragenética
- IV.2.4. Quimismo mineral



## **IV.2 INDICIO DE Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co) DE AÏN-JIR**

### **IV.2.1 Descripción del yacimiento**

El indicio no presenta ningún interés económico. Fue descubierto por la compañía española de Beni-Mzala que, efectuando una galería de exploración, encontraron pequeños filones de cuarzo con calcopirita y galena en menor proporción.

Además, se han podido distinguir venas de carbonatos (dolomita mayoritaria y ankerita), con menas tipo BPGC, rellenando fracturas en areniscas micáceas o grauvacas del Devono-Carbonífero de la Unidad Kudiat-Tizian de los Ghomárides .

### **IV.2.2 Mineralogía y texturas**

La asociación mineralógica es más diversificada de lo que aparenta y está formada por calcopirita, bornita, galena y esfalerita como mayoritarios, gersdorfitas más o menos abundante y por tetraedrita y pirita como minerales accesorios. Los minerales secundarios están representados por covellina, calcocita, goethita, y cerusita. La ganga está compuesta por carbonatos (dolomita y ankerita) y/o cuarzo. Los filosilicatos presentes son del tipo micas blancas, no existiendo clorita.

Es de resaltar que la bornita presenta exsoluciones de calcopirita distribuidas según las tres direcciones de la exfoliación del primer mineral. Se ha observado también en la bornita una textura de intercrecimiento casi micrográfica entre tetraedrita y ulmanita (o gersdorfitas).

La *calcopirita* I es la mena más abundante, y se presenta xenomórfica y generalmente masiva (Foto IV.2 -a, -b y -d). Este tipo parece ser muy temprano, de hecho esta

parcialmente reemplazada por bornita, galena y levemente por esfalerita. Sin embargo, se ha observado una segunda generación de calcopirita que esta reemplazando a la bornita la cual, a su vez, esta sustituyendo a cristales de pirita. Existe un tipo intermedio donde la calcopirita forma exsoluciones alineadas en la bornita según las tres direcciones de exfoliación de esta última.

La *bornita* (Fotos IV.2 -a, -b y -d) es la segunda mena presente en mayor proporción, y generalmente se encuentra rodeando a la calcopirita I o reemplazándola en los bordes o en sus fisuras. Este mineral contiene a su vez y a menudo exsoluciones de calcopirita. Se ha puesto de manifiesto que la bornita también puede reemplazar, de manera más o menos completa, a los cristales de pirita tanto los framboidales como los subidomórficos.

La *galena*, xenomorfa, (Foto IV.2 -b) se encuentra casi siempre junto a la bornita y rellenando junto con esta los huecos y fisuras de la calcopirita (Foto IV.2 -c y -d.)

La *esfalerita* es xenomórfica y se localiza generalmente alrededor de la calcopirita I y, a veces, (Foto IV.2 -e) incluida en sus bordes. Además esta esfalerita, ocasionalmente, engloba algunos granos de calcopirita o esta atravesada por venillas tanto de este último mineral como de galena y bornita.

La *gersdorfit*a (Foto IV.2 -f y -g) esta presente en proporción muy irregular, en forma de granos pequeños con aspecto idiomórfico o subidiomórfico, rellenando huecos en el cuarzo, sobre todo, o bien, ocasionalmente, incluida en los bordes de la calcopirita.

La *tetraedrita* es poco abundante con aspecto xenomórfico, y se localiza en el interior de los bordes de la calcopirita o alrededor de ella, pero casi siempre asociada a la bornita. También se ha observado una textura casi micrográfica muy fina de intercrecimiento de la

tetraedrita con probable gersdorfitita en el seno de la bornita, muy parecida la encontrada en Hriyech..

Como minerales secundarios aparecen *covellina* y *calcosina*, (Foto IV.2 -a y -e) procedentes principalmente de la alteración de la bornita, y *cerusita* de alteración de la galena.

La ganga esta formada casi exclusivamente por cuarzo I, (Foto IV.2 -c ) parcialmente recristalizado, pero mayoritariamente idiomórfico con grandes secciones hexagonales y agrupados en formas concéntricas. Además la ganga puede también estar, localmente, mayoritariamente constituida por carbonatos dolomita (y ankerita) muy tempranos (Foto IV.2 -h). Existe además cuarzo II subidiomórfico, menos abundante y más tardío que aparece siempre acompañando a las menas.

La *clorita* es inexistente, sin embargo las *micas blancas* son muy abundantes pero siempre asociadas a cantos y restos de las rocas encajantes (areniscas sobre todo).

#### **IV.2.3 Secuencia paragenética**

En la Fig. IV.2.1 se da la secuencia paragenética de los minerales encontrados en el indicio de Aïn-Jir, deducida del estudio mineralógico y textural de las muestras.

Se distinguen cuatro etapas de mineralización, con una secuencia de depósito muy parecida a la del yacimiento de Hriyech anteriormente estudiado.

	I	II	III	IV
Muscovita	██████████	██████████		
Cuarzo (I)	██████████			
Carbonatos	██████████	██████████		
Pirita	██████████	██████████		
Gersdorfitita	██████████			
Cuarzo (II)		██████████		
Calcopirita (I)	██████████	██████████		
Esfalerita		██████████		
Bornita		██████████		
Galena		██████████		
Calcopirita (II)			██████████	
Tetraedrita			██████████	
Calcocita				██████████
Covellina				██████████
Marcasita				██████████

Fig. IV.1.- Secuencia paragenética de Aïn-Jir

#### IV.2.4 Quimismo mineral

En la Tabla IV.2.1 se dan los valores medios de los análisis realizados mediante microsonda electrónica de las fases mas representativas de este yacimiento. En el *Anexo I* se dan los resultados totales de dichos análisis.

El quimismo deducido a partir de dichos análisis queda resumido como sigue :

La calcopirita, como es habitual, presenta una composición química que coincide perfectamente con la composición teórica. La bornita, igualmente muestra una formula estructural semejante a la formula teórica.

## Indicio de Cu-Pb-Zn-As-Ni-(Co) de Aïn-Jir

Tabla IV.2.1- Análisis químico mediante microsonda electrónica de gersdorfita y tetraedrita de Aïn Jir. (Valores medios y formula estructural. N = número de análisis).

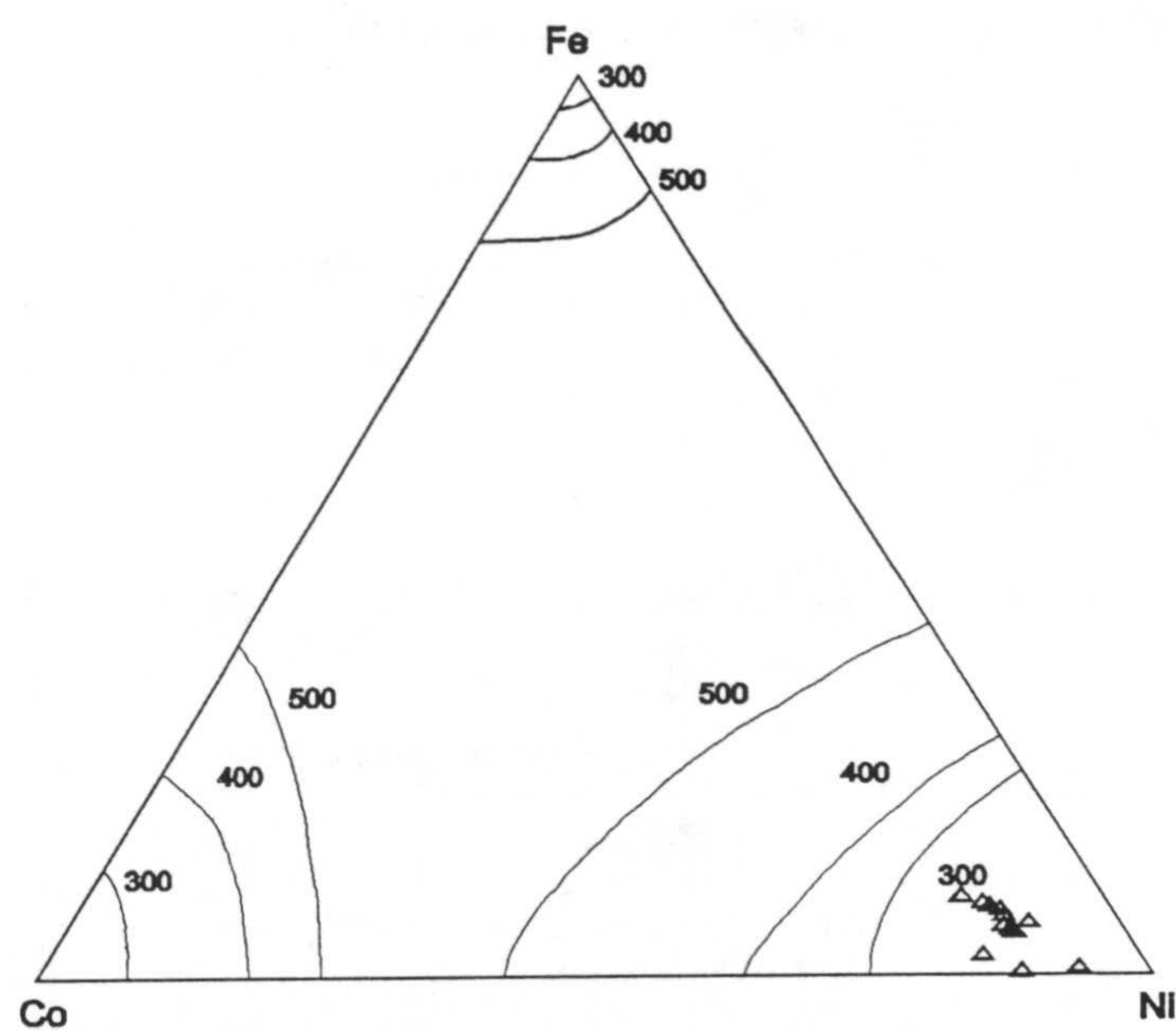
<b>Gersdorfita</b>				<b>Tetraedrita</b>			
	<b>N=23</b>				<b>N=7</b>		
	<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>		<b>MEDIA</b>	<b>MIN.</b>	<b>MAX.</b>
S	<b>20,00</b>	19,01	20,62	S	<b>24,94</b>	24,07	25,25
As	<b>42,30</b>	40,06	44,08	As	<b>2,35</b>	0,48	4,68
Sb	<b>0,94</b>	0,00	2,55	Sb	<b>25,62</b>	22,34	29,08
Fe	<b>1,78</b>	0,33	3,16	Fe	<b>0,44</b>	0,26	0,76
Co	<b>3,83</b>	2,50	5,24	Cu	<b>37,73</b>	36,05	39,08
Ni	<b>30,15</b>	27,63	33,21	Zn	<b>7,22</b>	7,13	7,36
Pb	<b>0,11</b>	0,00	0,66	Pb	<b>0,12</b>	0,00	0,21
cu	<b>0,10</b>	0,00	0,69	Ag	<b>0,31</b>	0,03	1,66
Total	<b>99,23</b>			Bi	<b>0,05</b>	0,00	0,10
				Total	<b>98,78</b>		
				Formula estructural ajustada a 29 atomos			
Formula estructural ajustada a 3 atomos				S	<b>12,97</b>	12,69	13,11
S	<b>1,03</b>	1,00	1,08	Sb	<b>3,51</b>	3,03	4,04
As	<b>0,94</b>	0,90	0,95	As	<b>0,57</b>	0,11	1,03
Fe	<b>0,05</b>	0,01	0,09	Cu	<b>9,89</b>	9,59	10,15
Co	<b>0,11</b>	0,07	0,14	Fe	<b>0,14</b>	0,08	0,23
Ni	<b>0,85</b>	0,78	0,95	Zn	<b>1,87</b>	1,81	1,88
Sb	<b>0,01</b>	0,00	0,04	Ag	<b>0,05</b>	0,00	0,26
				Pb	<b>0,01</b>	0,00	0,02

La gersdorfita, (Fig. IV.2.2), es en este caso muy niquelífera y por lo tanto relativamente pobre en cobalto (Co:2.5-4.7 %; Ni:27.9-33.1 %).

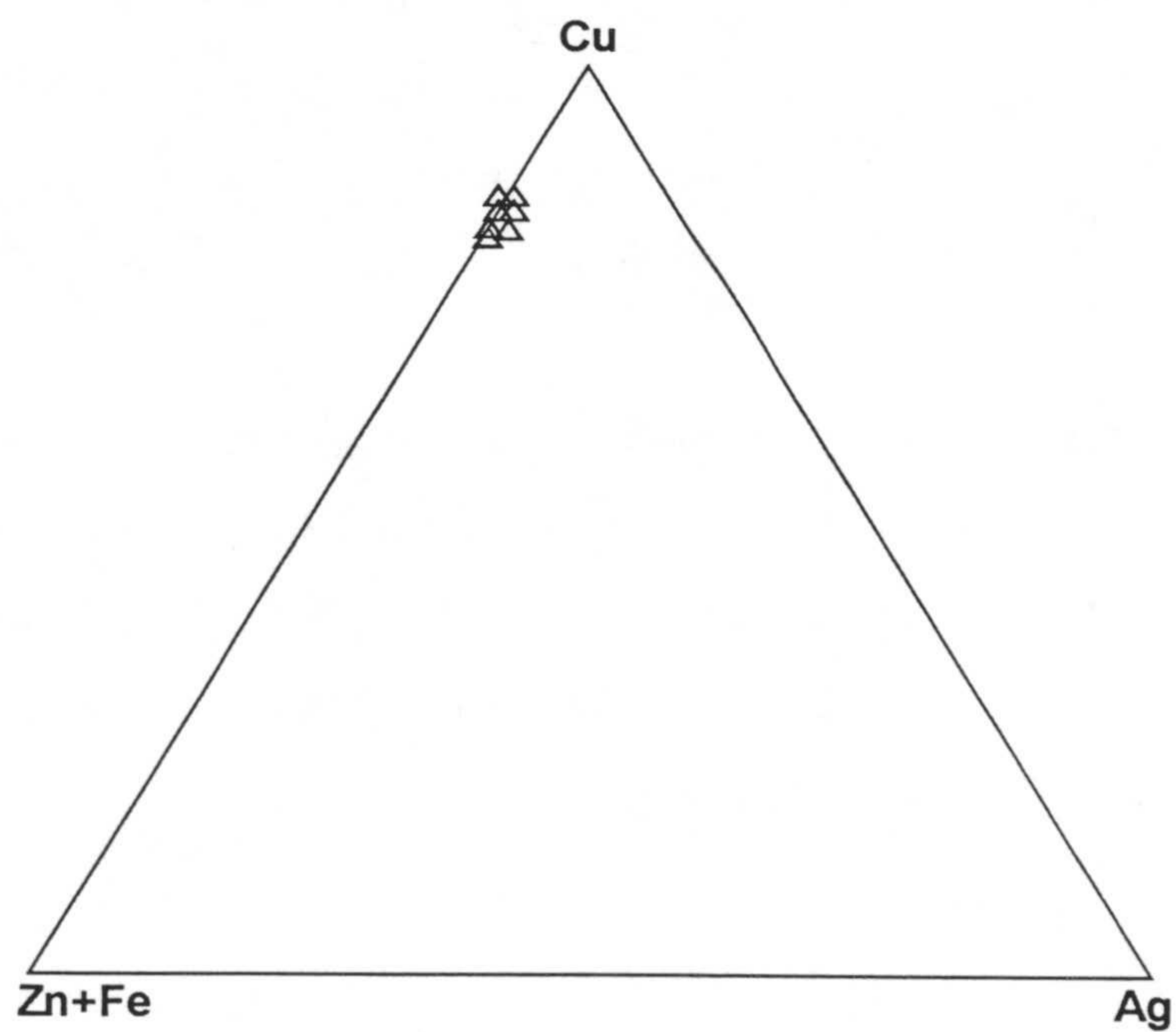
La tetraedrita, (Fig. IV.2.3), además de su bajo contenido en plata (Ag: 0.04-1.66 %), muestra una concentración significativa de arsénico (As: 0.50-4.68 %) (Fig. IV.2.4).

La esfalerita presenta una composición química muy pobre en Fe y la proporción molar del FeS en su seno varía entre 0.45 y 0.51 %mol (vease Anexo I). La galena no contiene impurezas significativas en su composición química. La piritita presenta unos contenidos relativamente altos en Co y Ni y una relación de los elementos en trazas Co/Ni comprendida generalmente entre 1 y 10 (ver Anexo I).

Por último los datos correspondientes a los análisis de las moscovitas asociadas con cuarzo y piritita se recopilan en el *Anexo I*, y el tratamiento de los resultados obtenidos para calcular los valores geotermométricos quedan resumidos en la Tabla VI.2.2 del correspondiente capítulo VI.



*Fig. IV.2.2.- Proyección sobre el diagrama composicional Fe-Co-Ni de Klemm (1965) de la gersdorfita de Aïn Jir*



*Fig. IV.2.3.- Proyección sobre el diagrama composicional Cu-(Zn+Fe)-Ag de la tetraedrita de Aïn Jir*



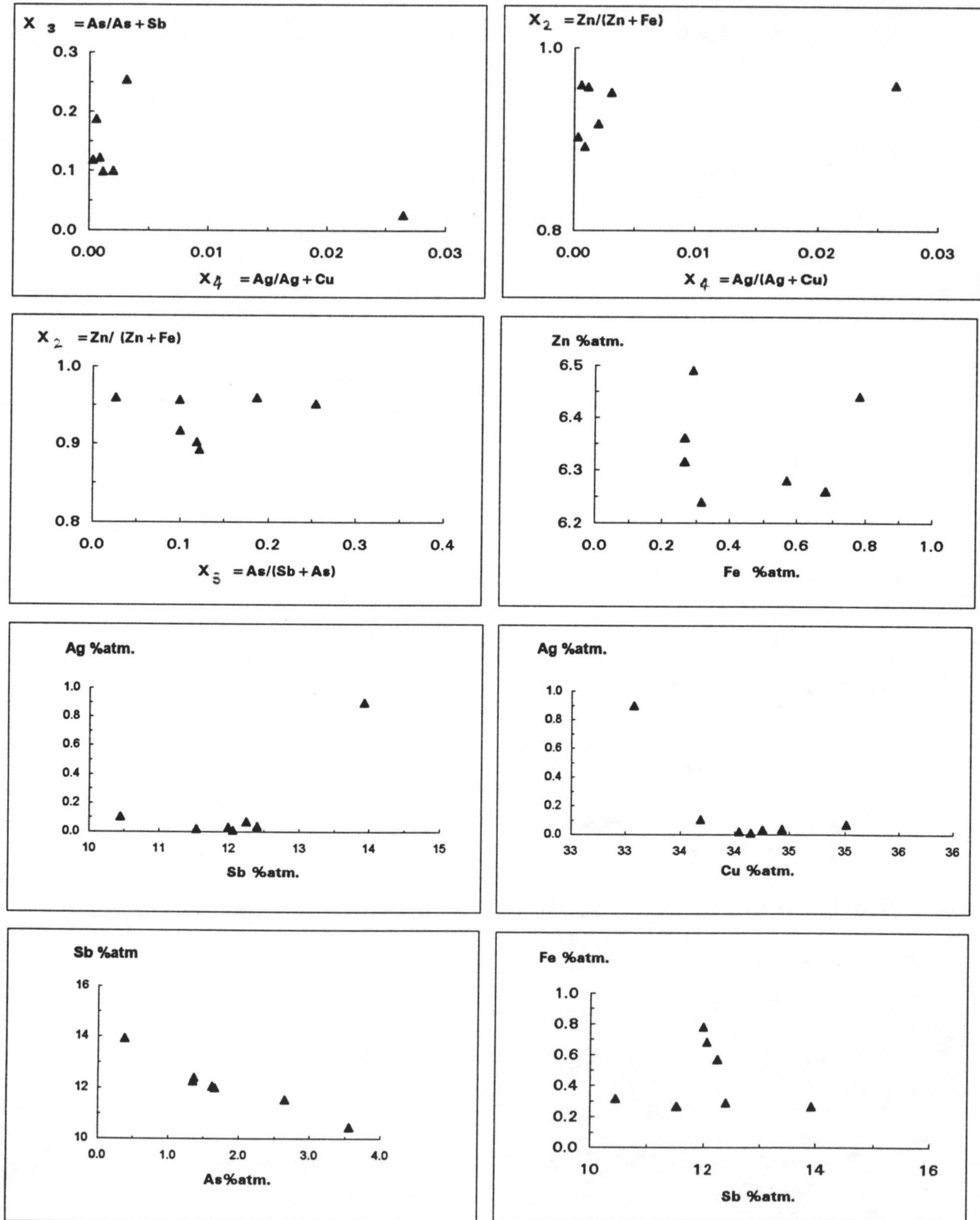


Fig.IV.2.4.- Diagramas binarios entre los parámetros  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$ , y entre Fe-Zn, Sb-Ag, Cu-Ag, Sb-As y Sb-Fe de las tetraedritas de Aïn Jir.

**Lamina IV. 2 Aïn Jir**

- Foto IV.2 -a. Calcopirita con bornita y esfalerita. Se observa la alteración parcial de bornita a covellina a partir de las fracturas.*
- Foto IV.2 -b. Galena y bornita bordeando a calcopirita.*
- Foto IV.2 -c. Galena y bornita rellenando venillas y huecos intersticiales de cuarzo.*
- Foto IV.2 -d. Venilla de galena, bornita y carbonatos atravesando la calcopirita.*
- Foto IV.2 -e. Esfalerita y bornita alterada a covellina reemplazando a la calcopirita.*
- Foto IV.2 -f. Gersdorffita bordeando a calcopirita que engloba cristales idiomorfos de siegenita. Se observa también la presencia de tetraedrita en el borde de la calcopirita y galena y esfalerita rellenando huecos intersticiales de la misma.*
- Foto IV.2 -g. Cristales subidiomorfos de gersdorffita agrupados en forma vermicular.*
- Foto IV.2 -h. Venilla rellena de bornita, calcopirita, (esfalerita y galena) en la ganga formada por carbonatos.*

**Lamina IV. 3. Aïn Gharnoq (continuación)**

*Foto IV.3-i. Cristales de esfalerita con núcleo y zonas enriquecidos en Fe.*

*Foto IV.3-j. Cristales zonados de esfalerita con núcleos enriquecidos en Fe.*

*Foto IV.3-k. Cristal zonado de esfalerita con núcleo enriquecido en Fe.*

*Foto IV.3-l. Cristales zonados de esfalerita con bandas enriquecidas en Fe.*



## IV DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS

---

### IV.4 YACIMIENTO DE Pb-Zn-Cu-Sb-Ag DE HAÏDRA

- IV.4.1. Descripción del yacimiento
- IV.4.2. Mineralogía y texturas
- IV.4.3. Secuencia paragenética
- IV.4.4. Quimismo mineral



### **IV.3 YACIMIENTO DE Pb-Zn-Cu DE AÏN-GHARNOQ E INDICIO DE KURB EL-HUDUD**

#### **IV.3.1 Descripción de los yacimientos**

La mineralización de Aïn-Gharnaq encaja en la serie flyschoide de la Unidad de Akaili que está constituida por esquistos epimetamórficos y areniscas verdes con abundantes niveles de "calizas alabeadas". Esta serie se complica aquí aún más como consecuencia de una tectónica intensa.

La morfología dominante es filoniana y muestra una estructura brechoide. Los cantos de esquistos, areniscas y calizas están cementados por una abundante ganga de calcita y cuarzo. La mineralización puede presentarse también como diseminación en los bloques de rocas encajantes que fueron atrapados en la red filoniana. La galena cristaliza preferentemente en las calizas mientras que la pirita y la calcopirita lo hacen en los esquistos y areniscas.

El indicio de Kurb El-Hudud encaja en las mismas "calizas alabeadas", y en este caso la mineralización se presenta en forma de venas lenticulares de cuarzo, pobres en menas y que aparentemente aprovechan las superficies de estratificación. La mineralización aparece también, a veces, diseminada en las rocas encajantes.

Ambos afloramientos se tratan a continuación como uno solo por su similitud.

#### **IV.3.2 Mineralogía y texturas**

La asociación mineral es de tipo BPGC, sin ser económicamente importante. Las menas de esfalerita, pirita, galena y calcopirita están generalmente presentes con formas

cristalinas idiomórficas o subidiomórficas. La esfalerita está zonada y muestra la particularidad de ser muy rica en microinclusiones de calcopirita "disease", sobre todo en los bordes de grano o en sus fisuras. La ganga está constituida principalmente por un cuarzo masivo, otro cristalino idiomórfico y calcita idiomórfica. Hay que anotar también la presencia de clorita y micas blancas.

La *pirita* esta presente en forma de grandes cristales idiomórficos o subidiomórficos, ocasionalmente con una estructura cataclástica (Fotos IV.3 -a y -b), cuyas fracturas estan rellenas de calcopirita y a veces galena.

La *calcopirita* aparece xenomórfica (Foto IV.3 -c) o subidiomórfica de gran tamaño y frecuentemente esta reemplazando a los cristales de pirita a partir de sus bordes o fisuras.

La *galena* se individualiza generalmente en cristales idiomórficos de mayor tamaño que cristalizan en venillas y otras veces xenomórfica en huecos o cavidades casi geódicas de la ganga o en los intersticios de esta, pero siempre muy asociada a calcopirita y esfalerita (Foto IV.3 -c).

La *esfalerita*, a su vez, está presente como grandes cristales idiomórficos con una zonación muy marcada (Foto IV.3 -d), con colores desde el acaramelado hasta el marron-rojizo que indican una variación en el contenido en hierro. Este mineral es muy rico en microinclusiones de calcopirita "disease", en forma de pequeñas gotas distribuidas al azar (Foto IV.3 -e) y raras veces en formas alineadas (Foto IV.3 -f), con mayor concentración hacia los bordes del cristal (Foto IV.3 -g) y a nivel de las fisuras, mientras que hacia el centro del cristal de esfalerita la concentración de calcopirita disminuye pero el tamaño de grano de estas microinclusiones parece aumentar.

La ganga esta constituida por *cuarzo-I* masivo e idiomorfo y *calcita* subidiomórfica (Foto IV.3 -h) ambos muy tempranos formando la mayor proporción de los filones y de las



venas, y por un *cuarzo-II* que cristaliza de manera idiomórfica y aparece con secciones hexagonales asociado muy estrechamente a las menas y apenas está levemente corroído por algunas de ellas. Además se pueden observar algunas venillas de cuarzo o calcita que rellenan fisuras muy tardías. La *clorita* existe frecuentemente como cristales aciculares asociados a la pirita y/o al cuarzo.

Dentro de los filones suelen quedar atrapados algunos restos de rocas encajantes, siendo de destacar, además de las areniscas con feldespatos y calizas silicificadas, la presencia espectacular de una diabasa muy cloritizada y silicificada parcialmente reemplazada por la mineralización. En contacto con esta roca diabásica existe una franja de cuarzo idiomórfico (secciones hexagonales) que la separa del otro componente de la ganga, la calcita, o de las menas, esfalerita sobre todo. Estas diabasas parecen similares a las diabasas del Mioceno que afloran en forma de diques bien conocidos en la base de los Maláguides (Torres Roldán et al., 1986)

### **IV.3.3 Secuencia paragenética**

En la Fig. IV. 3.1 se da la secuencia paragenética de los minerales encontrados en el yacimiento de Aïn Gharnoq, deducida del estudio mineralógico y textural de las muestras. Se trata de una secuencia de cristalización normal, salvo las dos generaciones de cuarzo. La única variación a destacar es la zonación de las esfaleritas, como se verá mas adelante en el siguiente apartado del quimismo y la presencia de calcopirita "disease" incluida en las esfaleritas.

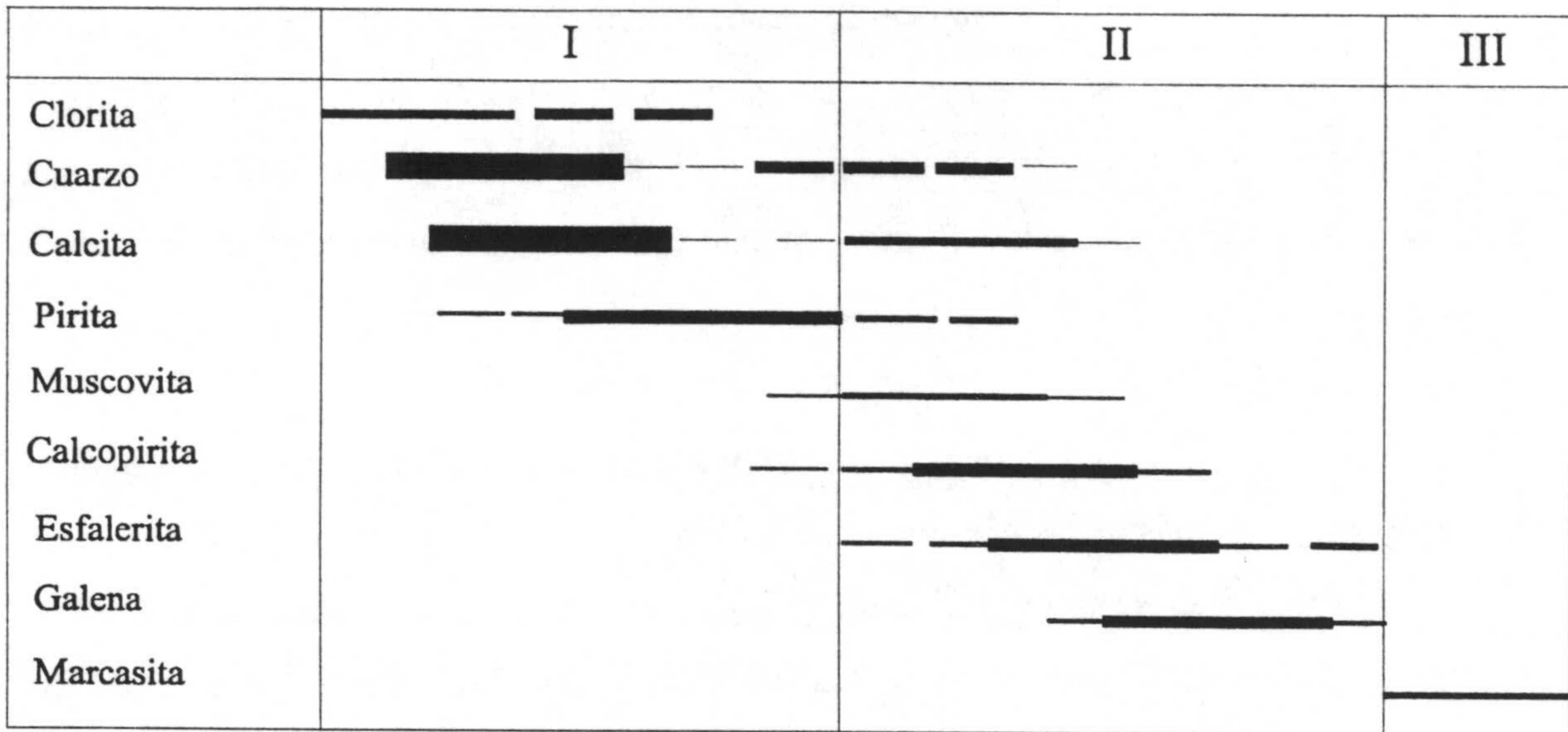


Fig. IV.3.1.- Secuencia paragenética de Aïn Gharnog

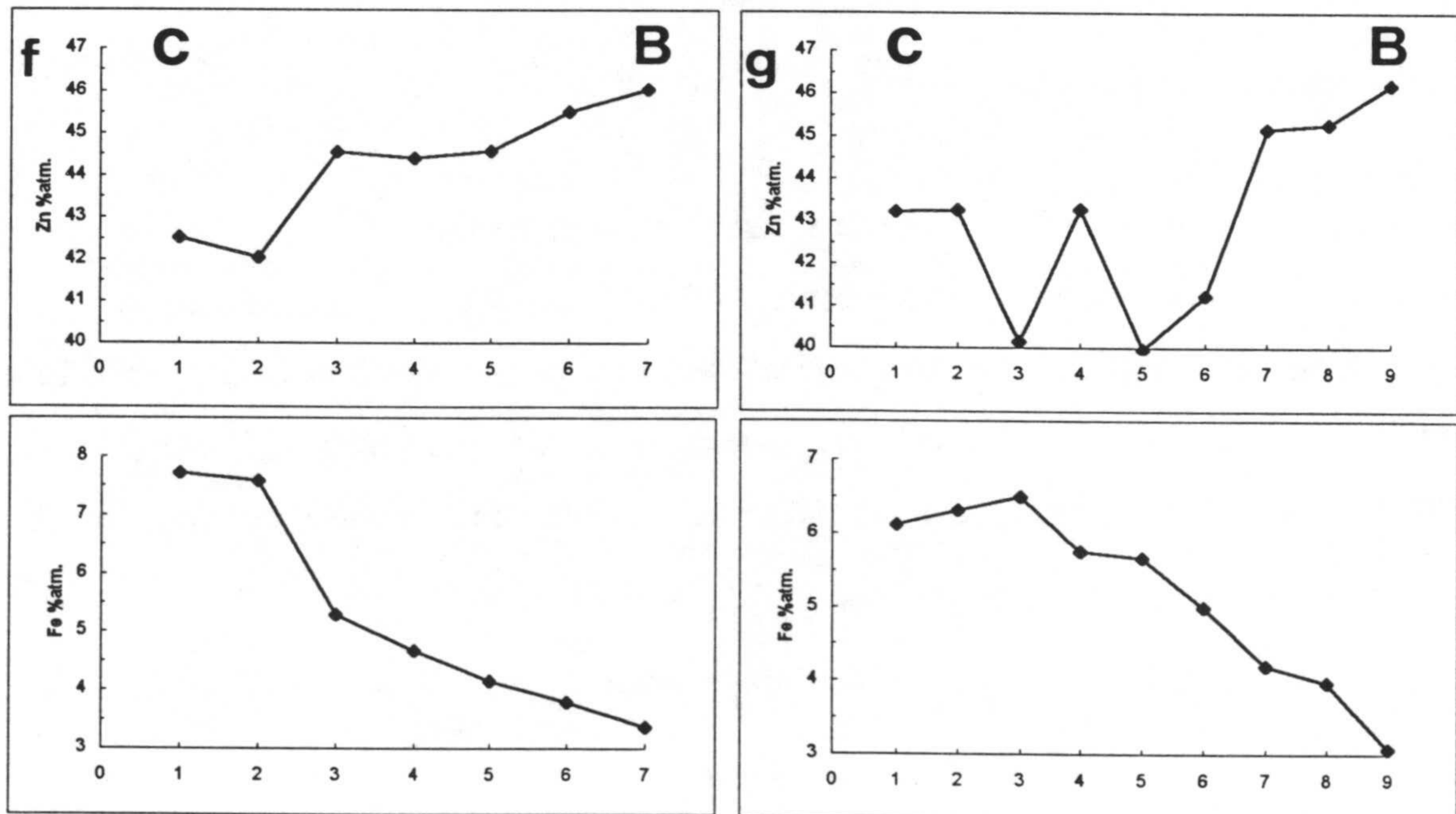


Fig. IV.3.2 Perfil composicional de esfaleritas con inclusiones de calcopirita correspondientes a los cristales de las Fotos IV.3 -f y -g (C : centro, B :borde) .

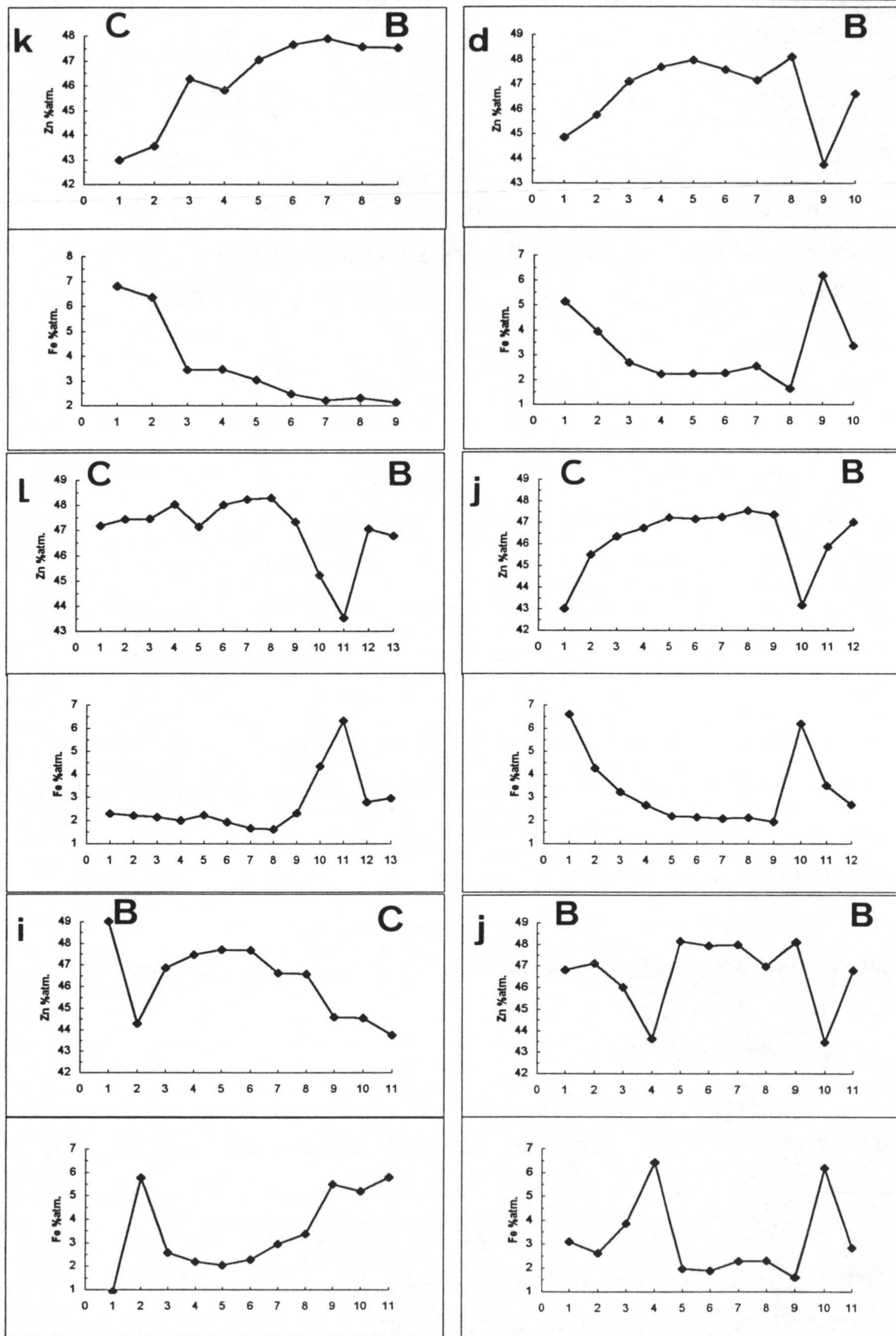


Fig. IV.3.3. Perfiles composicionales de esfaleritas zonadas correspondientes a las Fotos IV.3 -d, i, -j, k y -l (C : centro, B :borde).

#### IV.3.4 Quimismo mineral

En estos afloramientos se han analizado mediante microsonda electrónica algunos cristales de pirita, calcopirita y galena, los cuales no presentan ninguna variación en su quimismo digna de mención, salvo que la pirita muestra en su composición química una concentración relativamente alta de los elementos en trazas de tipo Co y Ni, con una relación Co/Ni comprendida generalmente entre 1 y 10.

Sin embargo, la esfalerita, por presentar cristales con distintos tipos de zonación e inclusiones, se ha analizado mas detalladamente. En la Fig. IV.3.2 se dan los perfiles para el Fe y el Zn de esfaleritas con inclusiones de calcopirita "disease" (Foto IV.3 -g, -h) y en la Fig. IV.3.3 se dan los perfiles para el Fe y el Zn de diversos cristales zonados (Fotos IV.3 -d, -i, -j, -k, y -l). En el *Anexo I* de esta memoria se dan todos los resultados de dichos análisis.

En este caso se observa que la esfalerita es la más rica en Fe de todos los afloramientos estudiados, presentando una alta concentración molar de FeS que varía entre 6.10 y 15.60 %mol. La gran variación que existe dentro de este grupo de esfaleritas se debe probablemente a la presencia de la calcopirita "disease" (Barton y Bethke, 1987) en el seno de la esfalerita, que produce una disminución local del contenido en hierro. En efecto, se ha observado un constante decrecimiento de la concentración de hierro en la esfalerita desde la zona más pura (4.5- 7.3 % en peso de Fe) hacia la parte más rica en inclusiones de calcopirita "disease" (3.4- 4.75 % en peso de Fe).

Por lo que se refiere a los cristales zonados de esfalerita se observa dos tipos de cristales : unos con un nucleo mas rico en Fe y otros con bandas y/o nucleos tambien enriquecidos en Fe con una variación composicional, a veces concentrica con valores que oscilan entre 6.80 y 0.92% en peso de Fe (veanse valores en el Anexo I). Generalmente los contenidos mas alto en Fe se dan el centro de los cristales.

Los resultados de los análisis realizados en las cloritas encontradas en estas asociaciones quedan recogidos en el *Anexo I*. Su composición química es bastante variable, con contenidos en FeO, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que oscilan (29.45- 32.92%), (8.30-11.30%) y (18.96-22.38%) respectivamente. La utilización de la composición de dichas cloritas, como indicador de la temperatura de formación, aplicando los métodos geotermométricos, ha proporcionado resultados variables que se resumen en el apartado VI.2.2 del capítulo VI, y en la Tabla VI.2.1 se dan los valores de temperatura obtenidos aplicando el geotermómetro de Walshe (1986).

**Lamina IV. 3. Aïn Gharnoq**

- Foto IV.3 -a. Pirita idiomorfa, cataclástica y rodeada por calcopirita xenomórfica, que a su vez engloba cristales de cuarzo I, y galena posterior.*
- Foto IV.3 -b. Pirita muy cataclastizada, con calcopirita relleno de sus fracturas, y en contacto con esfalerita.*
- Foto IV.3 -c. Fractura rellena de pirita idiomorfa, esfalerita, calcopirita y galena.*
- Foto IV.3 -d. Cristal idiomórfo de esfalerita, zonado, que engloba parcialmente a cristales de pirita y rodeado de cuarzo II. (Luz transmitida).*
- Foto IV.3 -e. Cristal de esfalerita con calcopirita "disease" con distribución al azar, en contacto con galena y calcopirita.*
- Foto IV.3 -f. Cristal de esfalerita con calcopirita "disease" con ligera orientación cristalográfica.*
- Foto IV.3 -g. Cristal de esfalerita con calcopirita "disease" concentrada en el borde del cristal, en contacto con calcopirita y cuarzo.*
- Foto IV.3 -h. Cristales de cuarzo I idiomorfo y calcita con pirita intersticial. (Luz transmitida).*

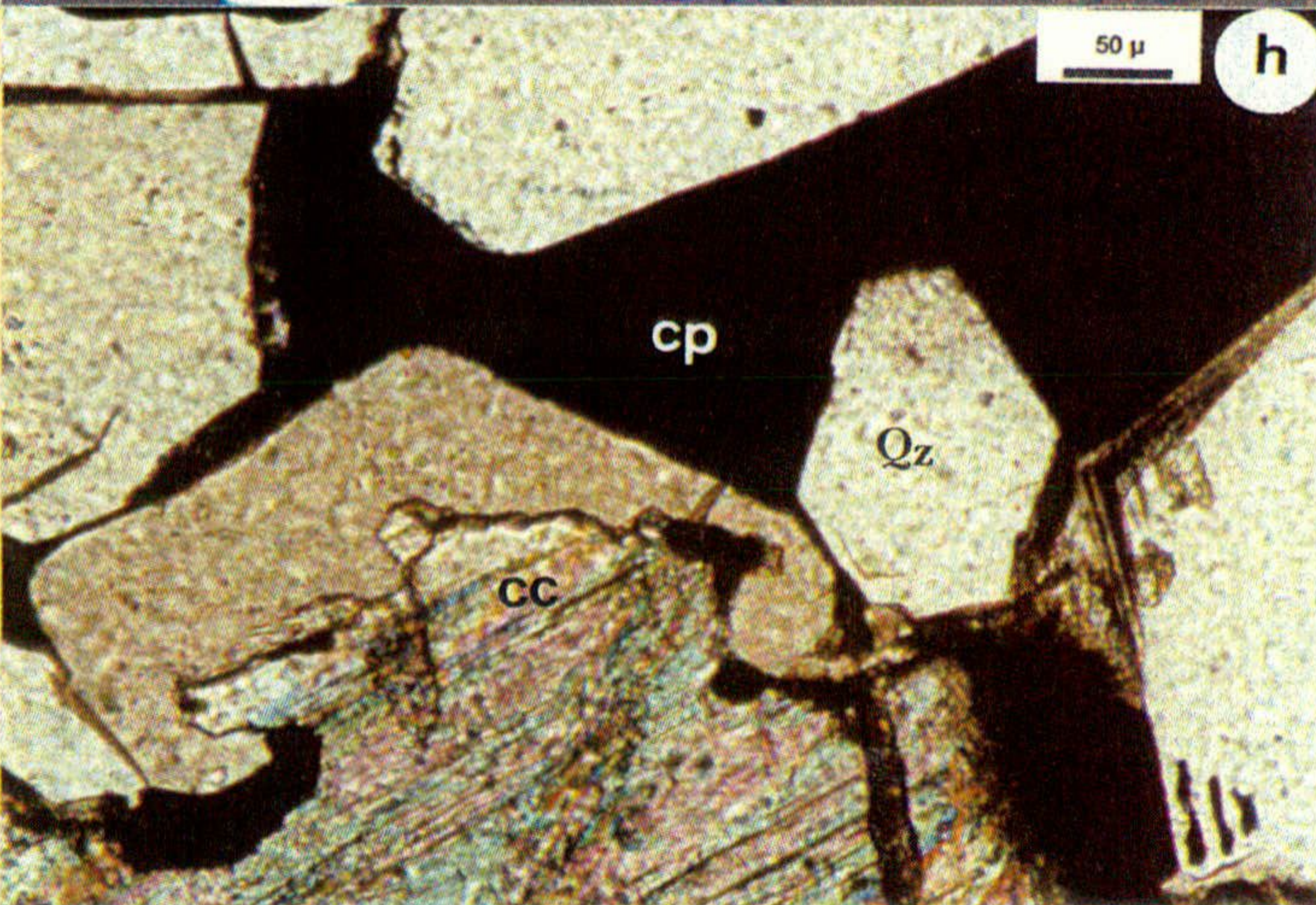
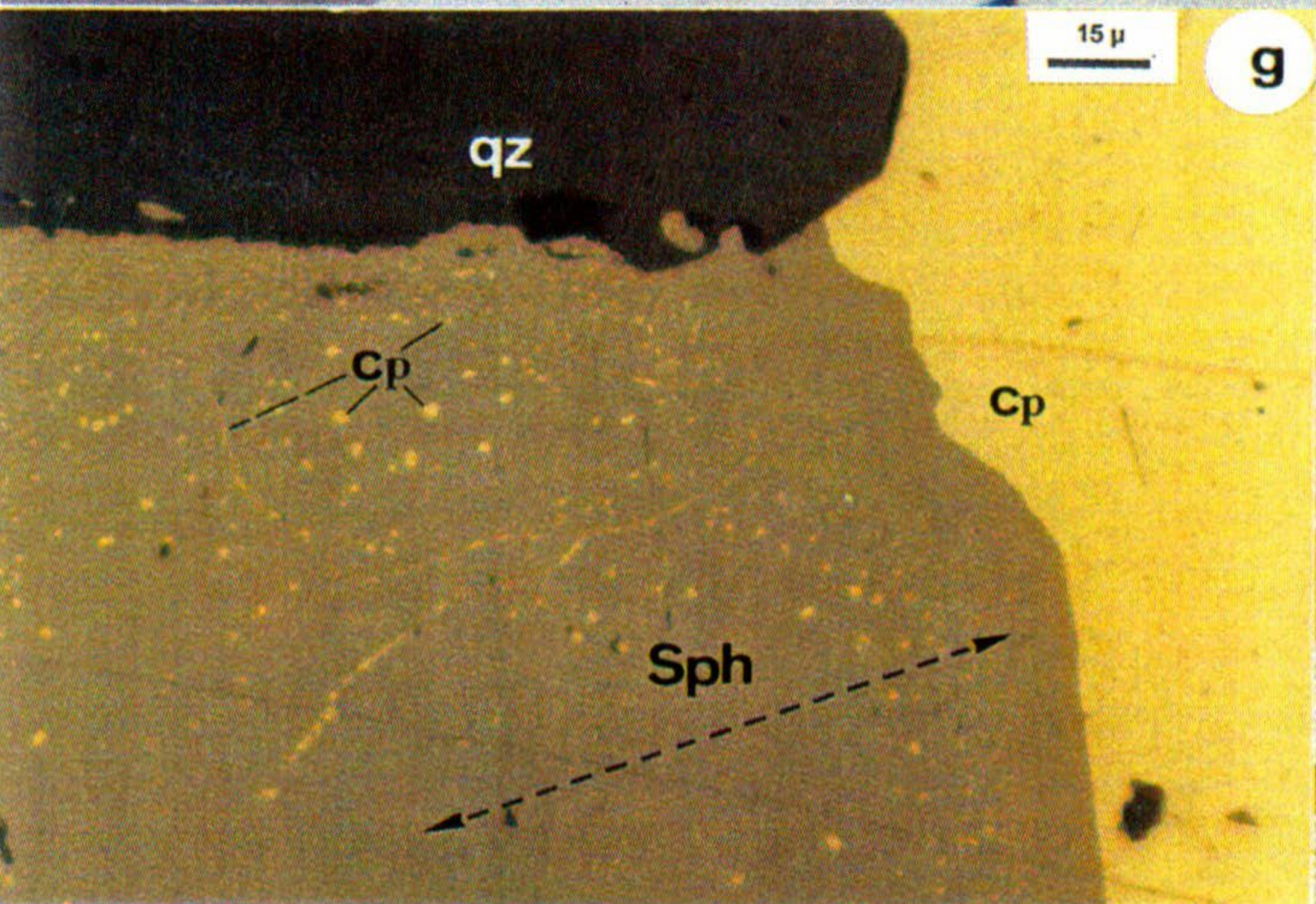
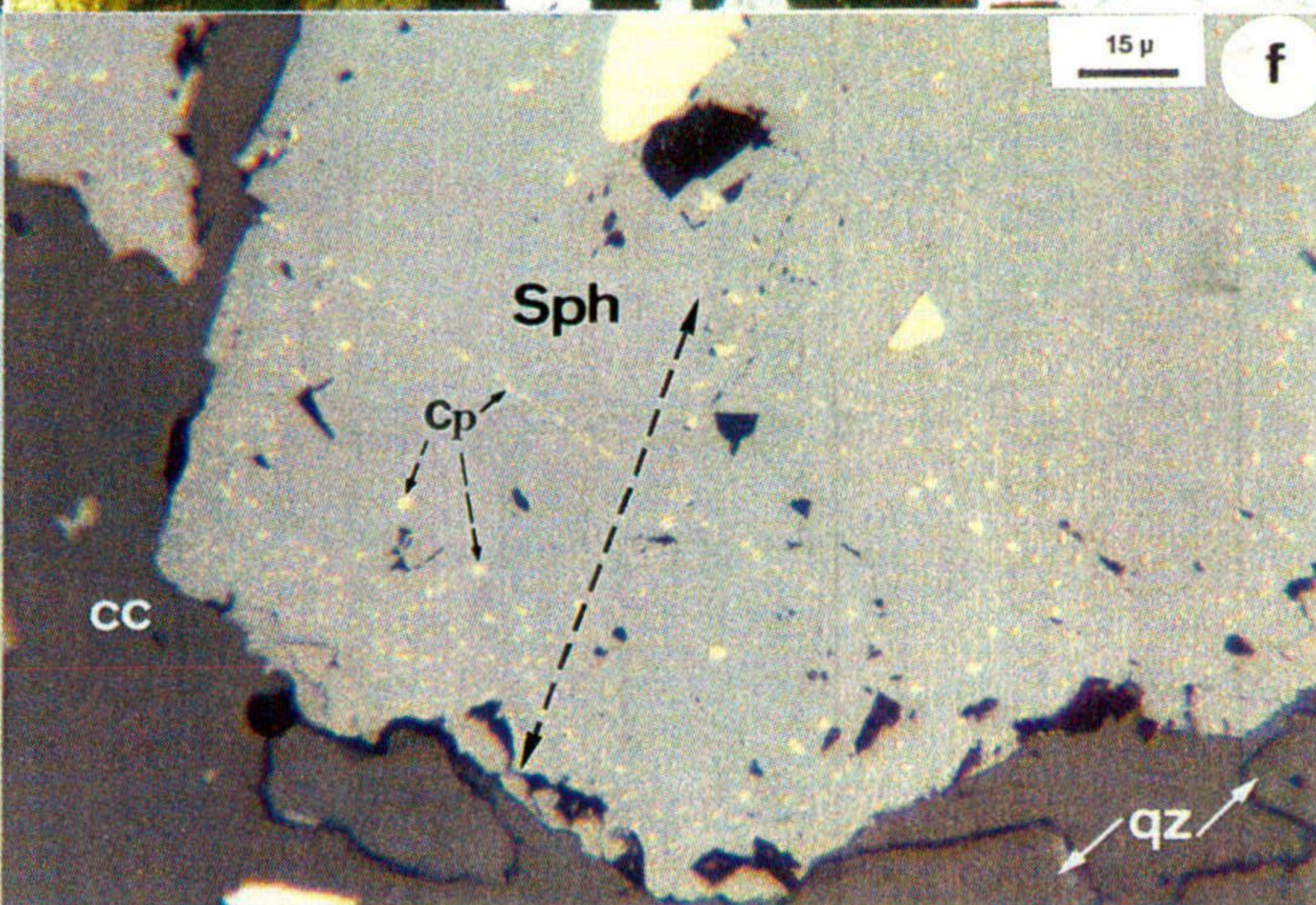
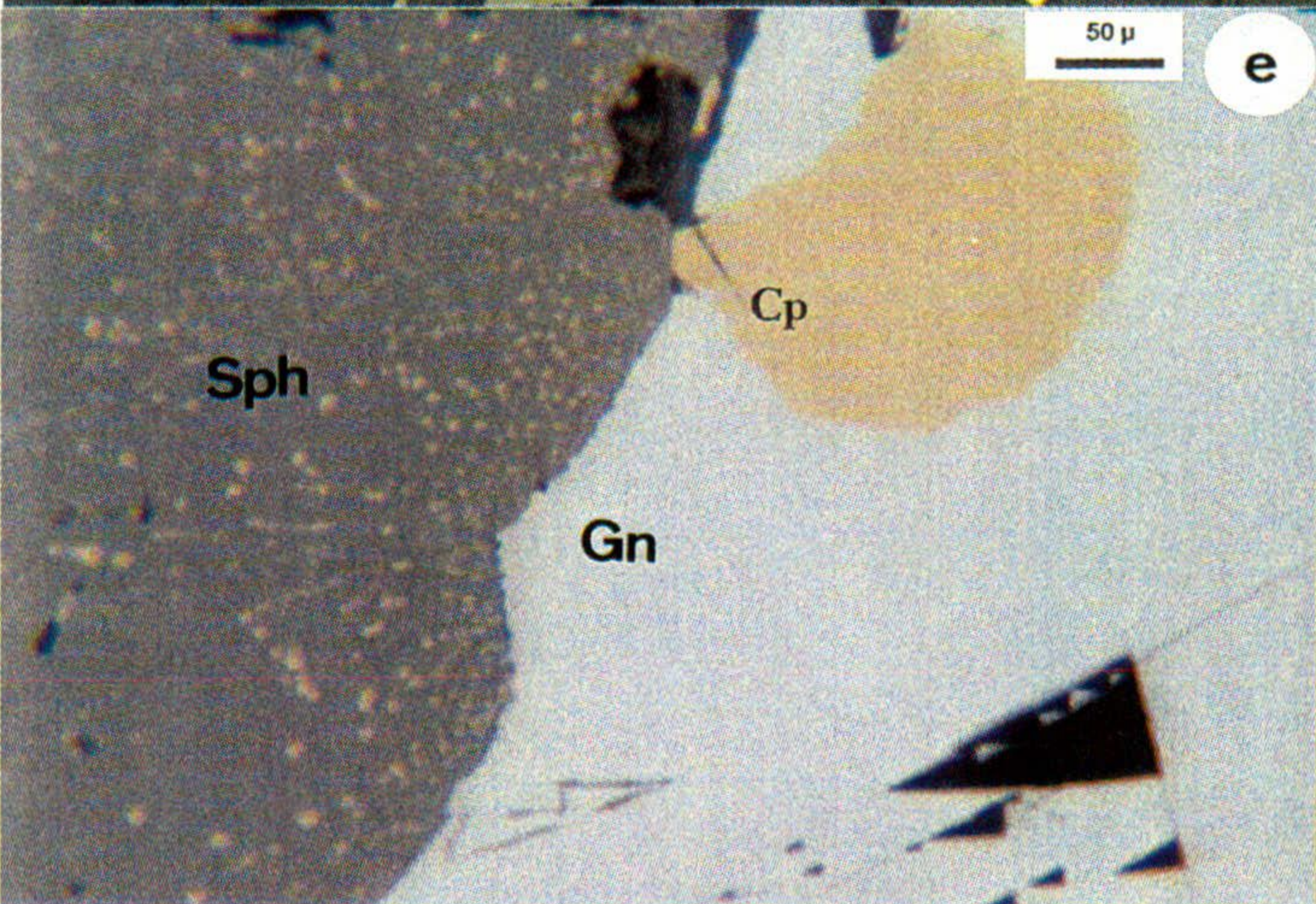
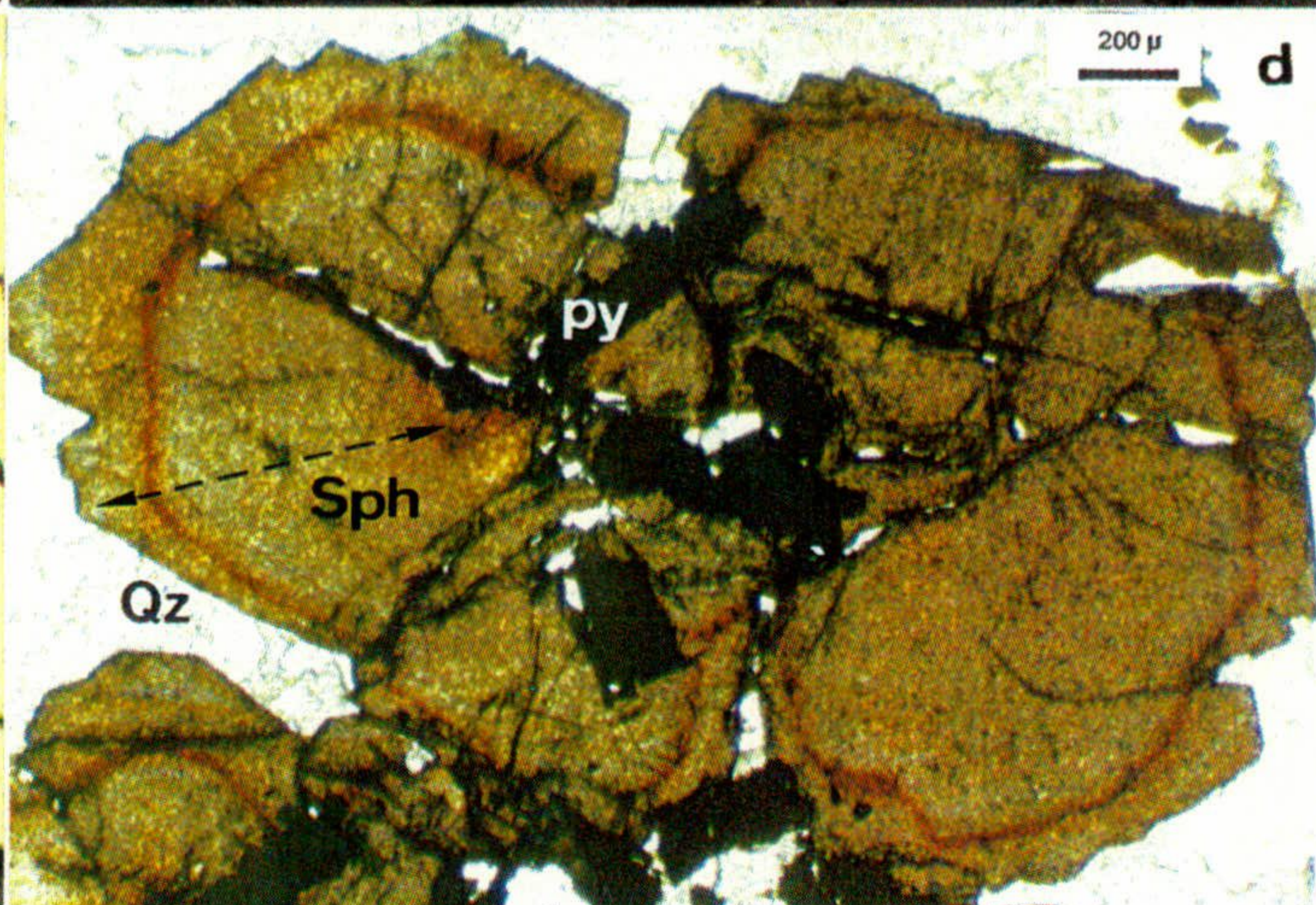
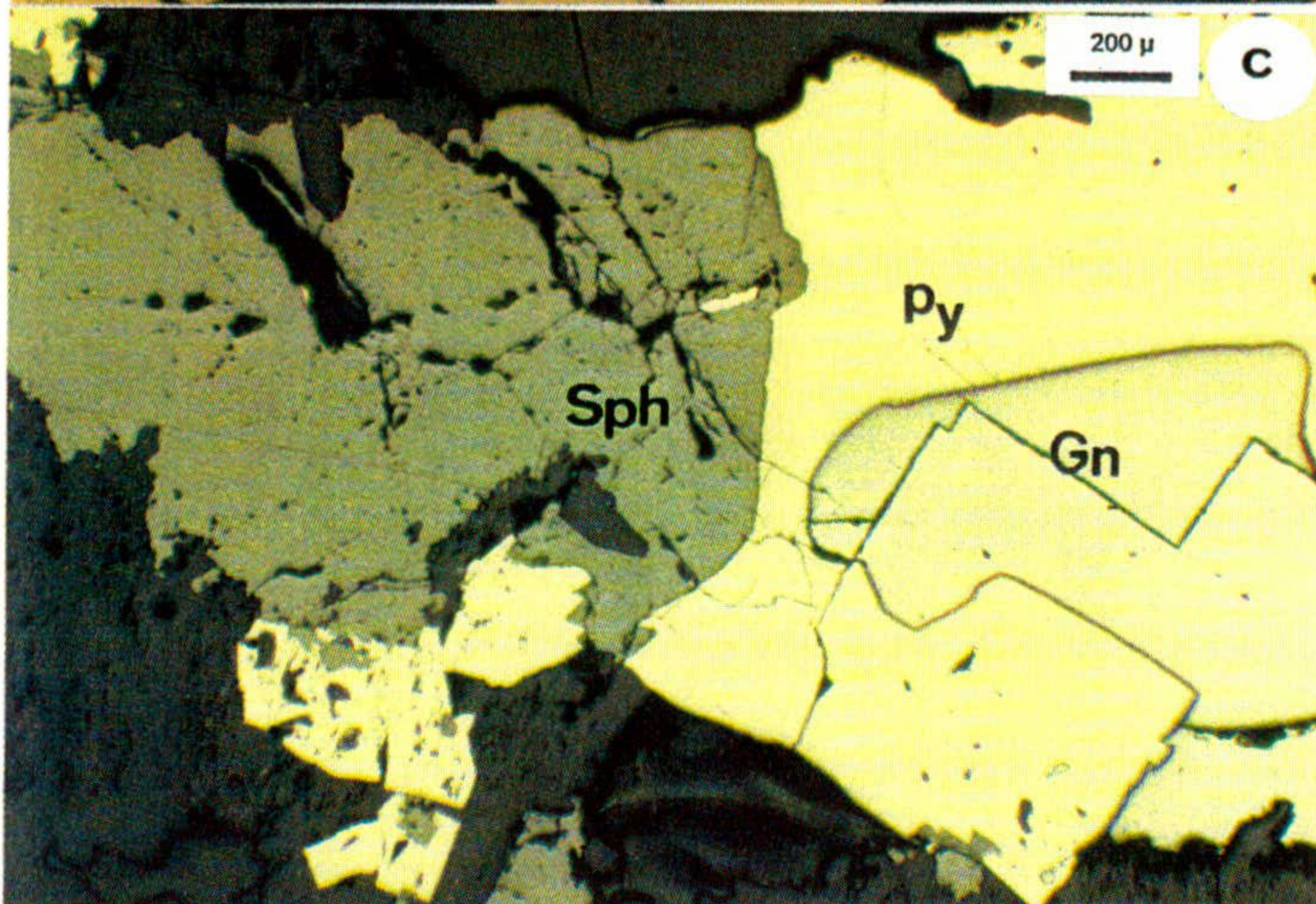
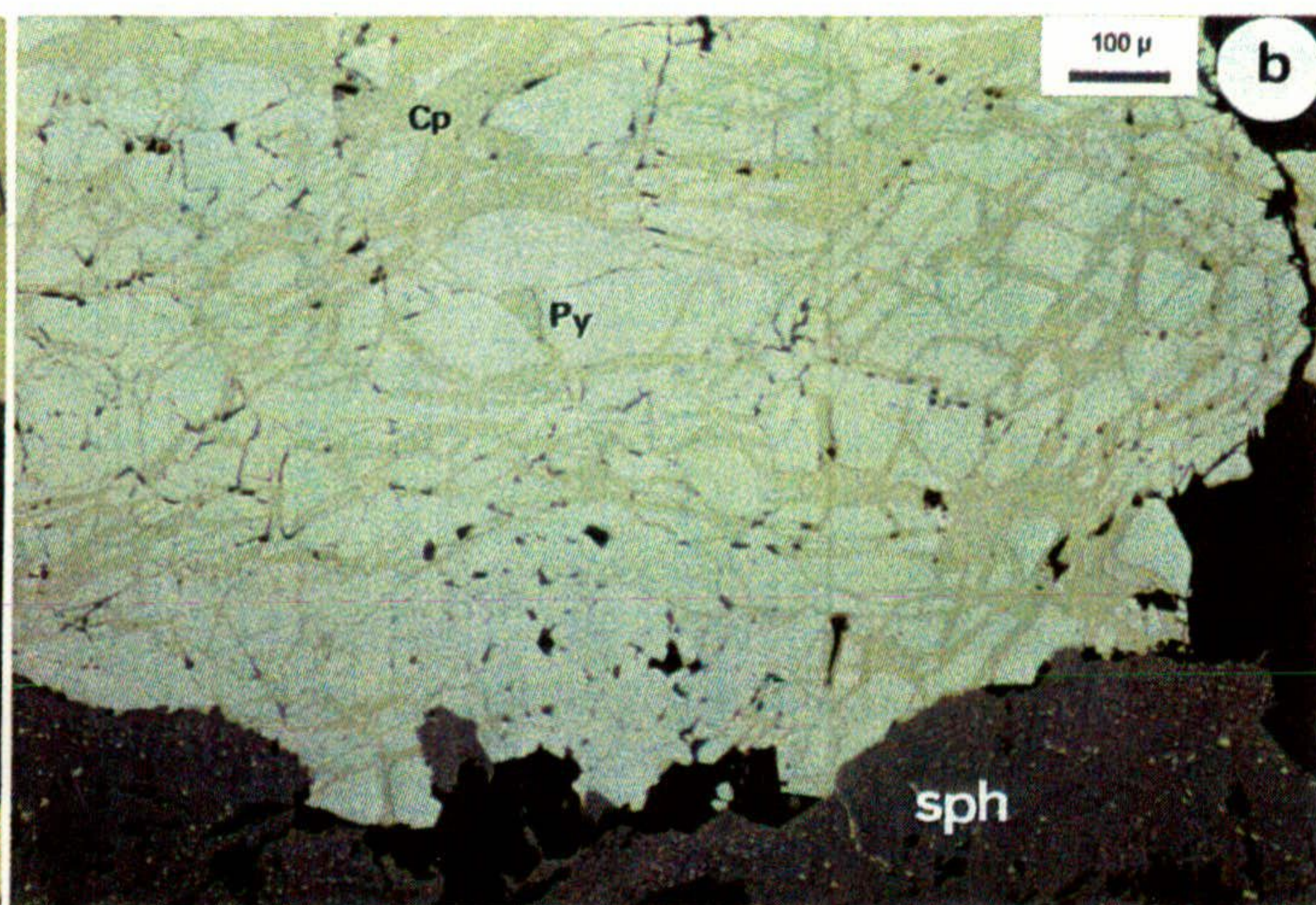
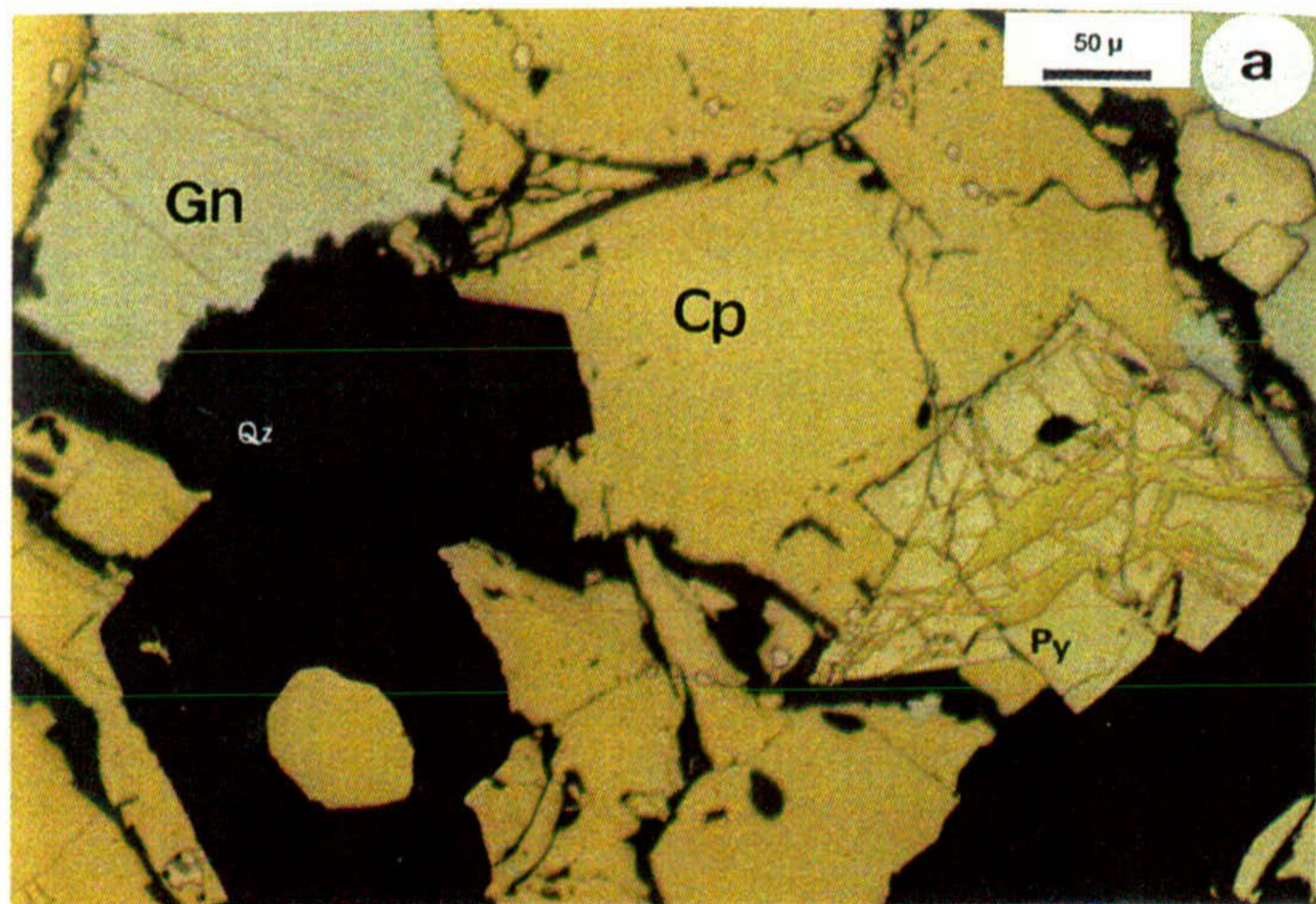
**Lamina IV. 3. Aïn Gharnoq (continuación)**

*Foto IV.3-i. Cristales de esfalerita con núcleo y zonas enriquecidos en Fe.*

*Foto IV.3-j. Cristales zonados de esfalerita con núcleos enriquecidos en Fe.*

*Foto IV.3-k. Cristal zonado de esfalerita con núcleo enriquecido en Fe.*

*Foto IV.3-l. Cristales zonados de esfalerita con bandas enriquecidas en Fe.*





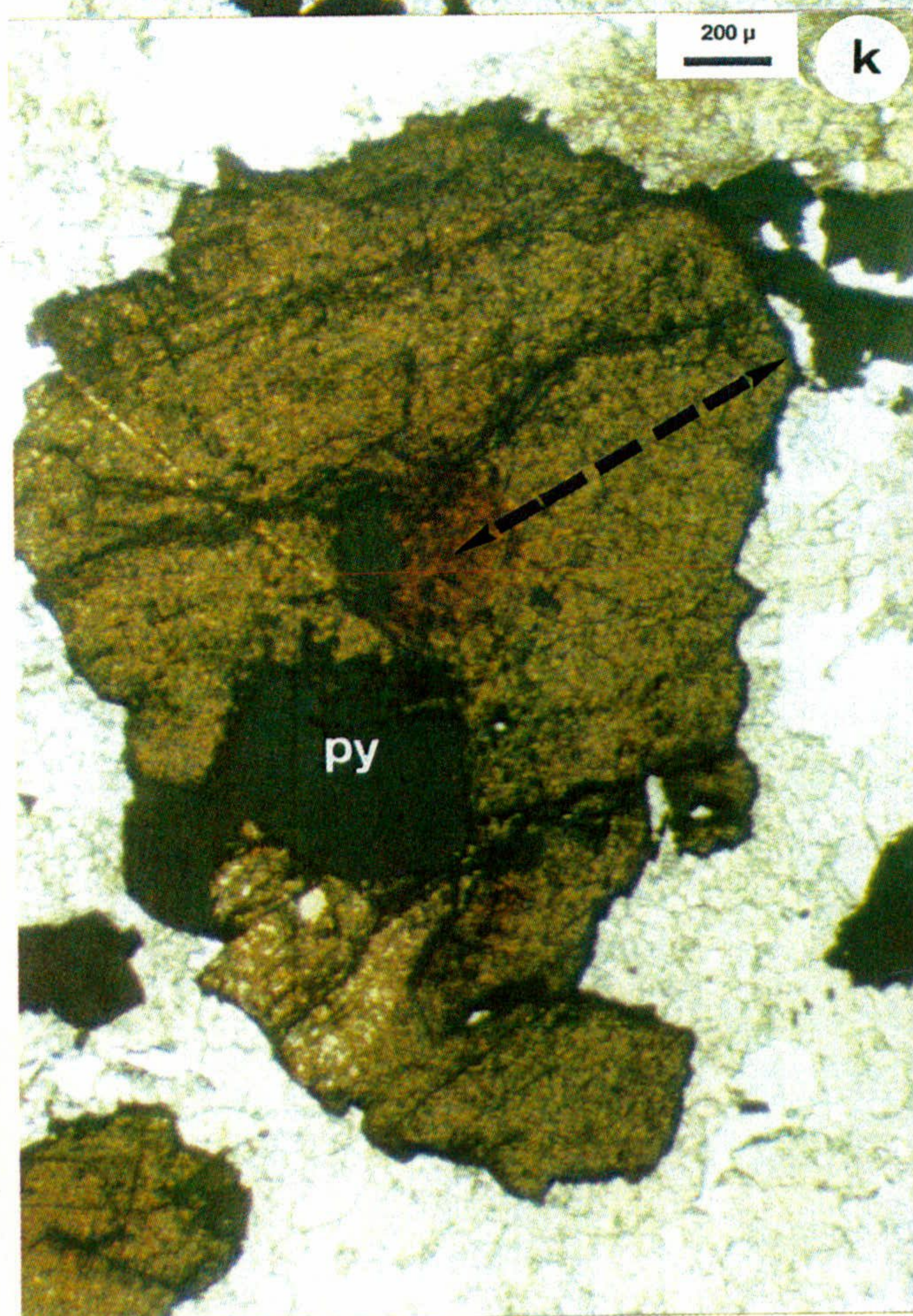
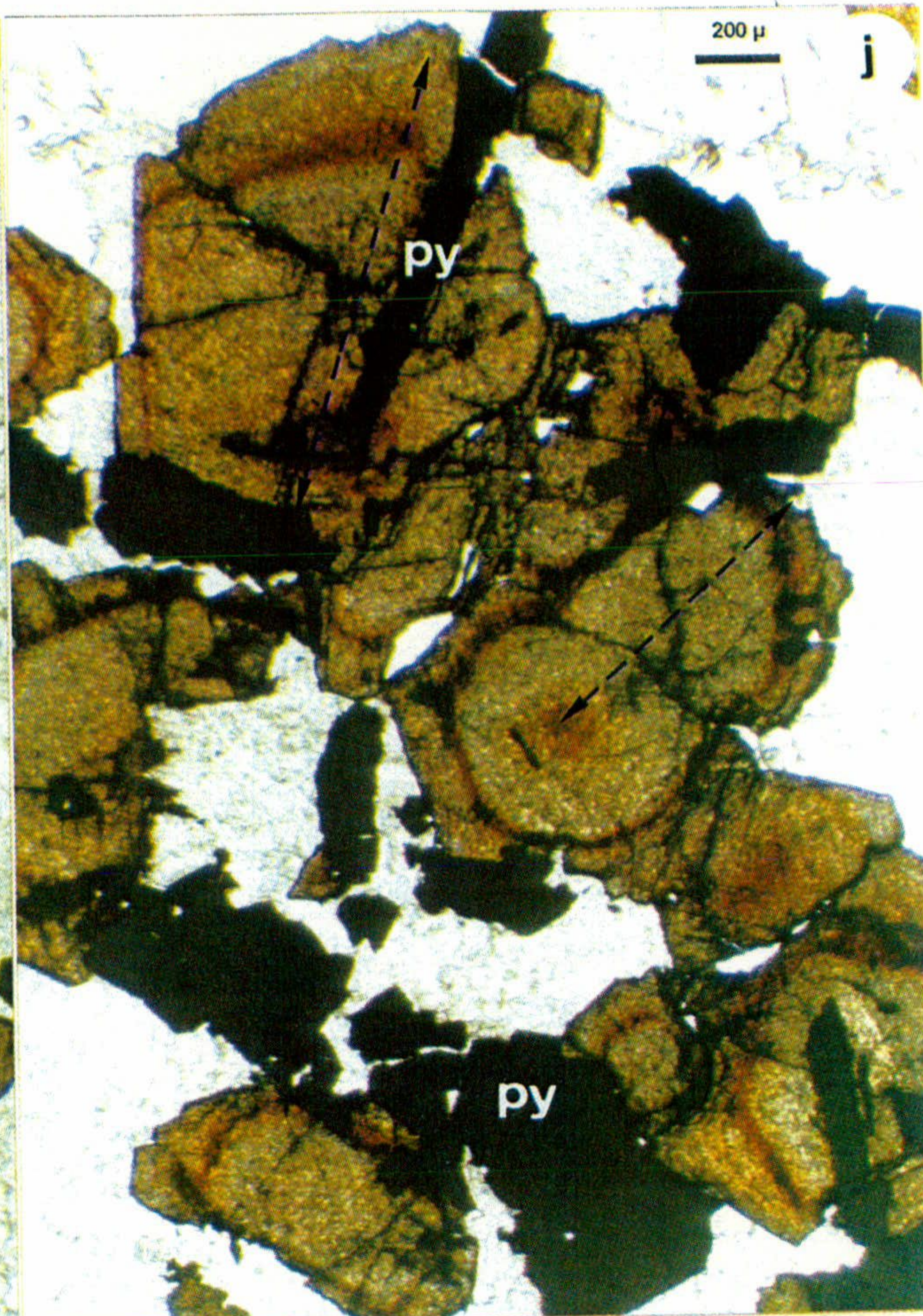
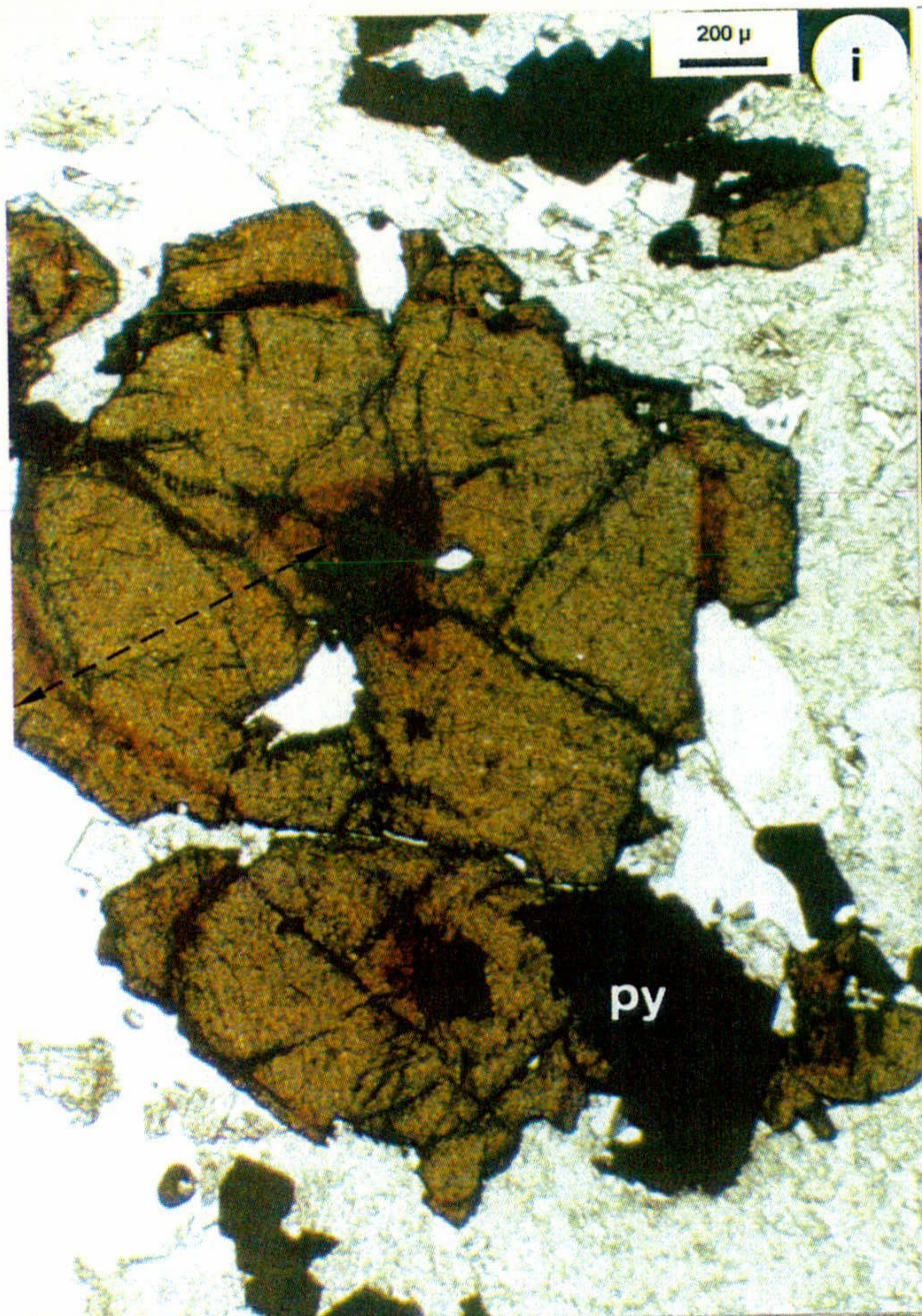
**Lamina IV. 3. Aïn Gharnoq (continuación)**

*Foto IV.3-i. Cristales de esfalerita con núcleo y zonas enriquecidos en Fe.*

*Foto IV.3-j. Cristales zonados de esfalerita con núcleos enriquecidos en Fe.*

*Foto IV.3-k. Cristal zonado de esfalerita con núcleo enriquecido en Fe.*

*Foto IV.3-l. Cristales zonados de esfalerita con bandas enriquecidas en Fe.*



## **IV DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS**

---

### **IV.4 YACIMIENTO DE Pb-Zn-Cu-Sb-Ag DE HAÏDRA**

- IV.4.1. Descripción del yacimiento
- IV.4.2. Mineralogía y texturas
- IV.4.3. Secuencia paragenética
- IV.4.4. Quimismo mineral



#### **IV.4 YACIMIENTO DE Pb-Zn-Cu-Sb-Ag DE HAÏDRA**

##### **IV.4.1 Descripción del yacimiento**

El yacimiento de Haïdra encaja en la serie flyschoides con "calizas alabeadas" del Devónico de la Unidad de Akaili. Una falla principal que se prolonga desde el poblado Zeitun hasta el de Asfa divide la serie en dos partes, la primera al NW, rica en calizas, y la otra al SE, esencialmente esquistosa.

La morfología de la mineralización es de tipo filoniano y se presenta rellenando fracturas de dirección NE-SW, satélites de la falla principal, que recortan el flanco Este de un "brachyanticlinal" calcáreo.

La explotación se ha concentrado preferentemente sobre un filón principal localizado en una zona de fracturación de unos 20 m de potencia y con fuerte buzamiento (50-70°SE). Sin embargo, los filones satélites se localizan en fracturas secundarias paralelas a la principal pero de poca potencia (1 a 2 m).

Los filones presentan una estructura bandeada y a veces brechoide.

##### **IV.4.2 Mineralogía y texturas**

El yacimiento de Haïdra presenta una asociación mineralógica compleja rica en sulfuros y sulfosales. La galena es la mena más abundante, se encuentra asociada a otros sulfuros como esfalerita, (calcopirita y pirita) y puede junto a la fluorita y a veces siderita dar lugar a una estructura bandeada más o menos regular.

La *galena* es la mena más abundante, se encuentra masivamente formando una estructura casi bandeada en alternancia con el componente más frecuente de la ganga, la fluorita. Está generalmente englobando el resto de las menas (Fotos IV.4-a, -b) y es muy rica en inclusiones subredondeadas de sulfosales de tipo bourmonita, tetraedrita, freibergita y con menos frecuencia boulangerita y pirargirita, las cuales se encuentran "diseminadas" irregularmente (Fotos IV.4-c, -d, -e, -f).

La *pirita* esta presente como pequeños cristales idiomórficos o subidiomórficos generalmente incluidos en galena sobre todo. También existen finos granos framboidales de pirita que parecen estar remobilizados y junto a restos filíticos probablemente de la roca de caja .

La *calcopirita*, xenomórfica, se encuentra asociada a la esfalerita (Foto IV.4-a). Estos dos minerales parecen casi intercrecidos. La calcopirita puede contener ocasionalmente inclusiones de sulfosales del tipo tetraedrita y bourmonita. Existen además microinclusiones de calcopirita "disease" diseminados en forma de polvo muy fino o a veces en formas alineadas dentro de la esfalerita.

La *esfalerita* se presenta en forma masiva, xenomorfa, pero en proporción moderada (Foto IV.4-a, -b). Este mineral muestra ocasionalmente microinclusiones de calcopirita "disease" distribuidas aleatoriamente, comparables a las encontradas en las esfaleritas del yacimiento de Aïn-Gharnouq, y algunas inclusiones de pirita subidiomórfica y levemente corroída.

Las *sulfosales* son abundantes y diversas : bourmonita, boulangerita, tetraedrita, freibergita y en menor cuantía pirargirita, siendo ésta última la primera vez que se cita entre las mineralizaciones del Rif. Siempre se las encuentran como inclusiones en la galena (Fotos IV.4-c, -d, -e, -f) y a veces en la calcopirita.

Generalmente todas ellas aparecen también como fases individualizadas en forma de granos aislados o compuestos, independientes o intercrecidos entre sí, como es el caso de la tetraedrita y la boulangerita, a las que a veces se les suman calcopirita y/o esfalerita. Sin embargo raras veces se observaron granos de tetraedrita fuera de la masa de galena (Foto IV.4-d, -h), pero en este caso, siempre en asociación con ella, son de mayor tamaño y pobres en Ag.

Mayoritariamente las inclusiones de sulfosales desarrolladas en la galena se presentan en forma de granos subredondeados aislados e independientes, principalmente *tetraedrita* o *bournonita* (Fotos IV.4-c, -e). La *pirargirita* y *freibergita*, muy accidentales, también se han encontrado como granos aislados en la galena con formas vermiculares o subredondeadas.

A veces los granos están compuestos por un núcleo de bournonita y una aureola de tetraedrita o de tetraedrita con calcopirita y esfalerita (Foto IV.4-d y -e), siendo también frecuentes los granos compuestos, casi exclusivamente por boulangerita y bournonita (Foto IV.4-f) o por tetraedrita y bournonita (Foto IV.4-g). Pero además también se ha observado en la galena los siguientes tipos de texturas de intercrecimiento, un poco más complejas:

*boulangerita* y *tetraedrita-Ag* intercrecidas con esfalerita y calcopirita (Foto IV.4-i)

*boulangerita* y *tetraedrita-Ag* intercrecidas con esfalerita y/o calcopirita (Fotos IV.4-j, -l) y bordeadas de tetraedrita y/o calcopirita.

*boulangerita* y *bournonita* intercrecidas con tetraedrita y bordeadas de calcopirita y esfalerita (Foto IV.4-k)

La ganga (Foto IV.4-h) está constituida fundamentalmente por *fluorita* masiva de color blanco lechoso, por carbonatos de tipo *siderita*, y en mucha menor proporción por un *cuarzo* tardío idiomórfico (secciones hexagonales) muy asociado a las menas, sobre todo la

galena, que lo corroe levemente. Hay también cristales de *clorita* generalmente fibrosoradiales muy vinculada al cuarzo y claramente posterior a los primeros cristales de siderita.

Los minerales secundarios están formados por *covellina*, *marcasita* y en menor cuantía *goethita*, *cerusita* y *smithsonita*.

#### IV.4.3 Secuencia paragenética

En la Fig. IV.4.1 se da la secuencia paragenética de los minerales encontrados en el yacimiento de Haïdra, deducida del estudio mineralógico y textural de las muestras.

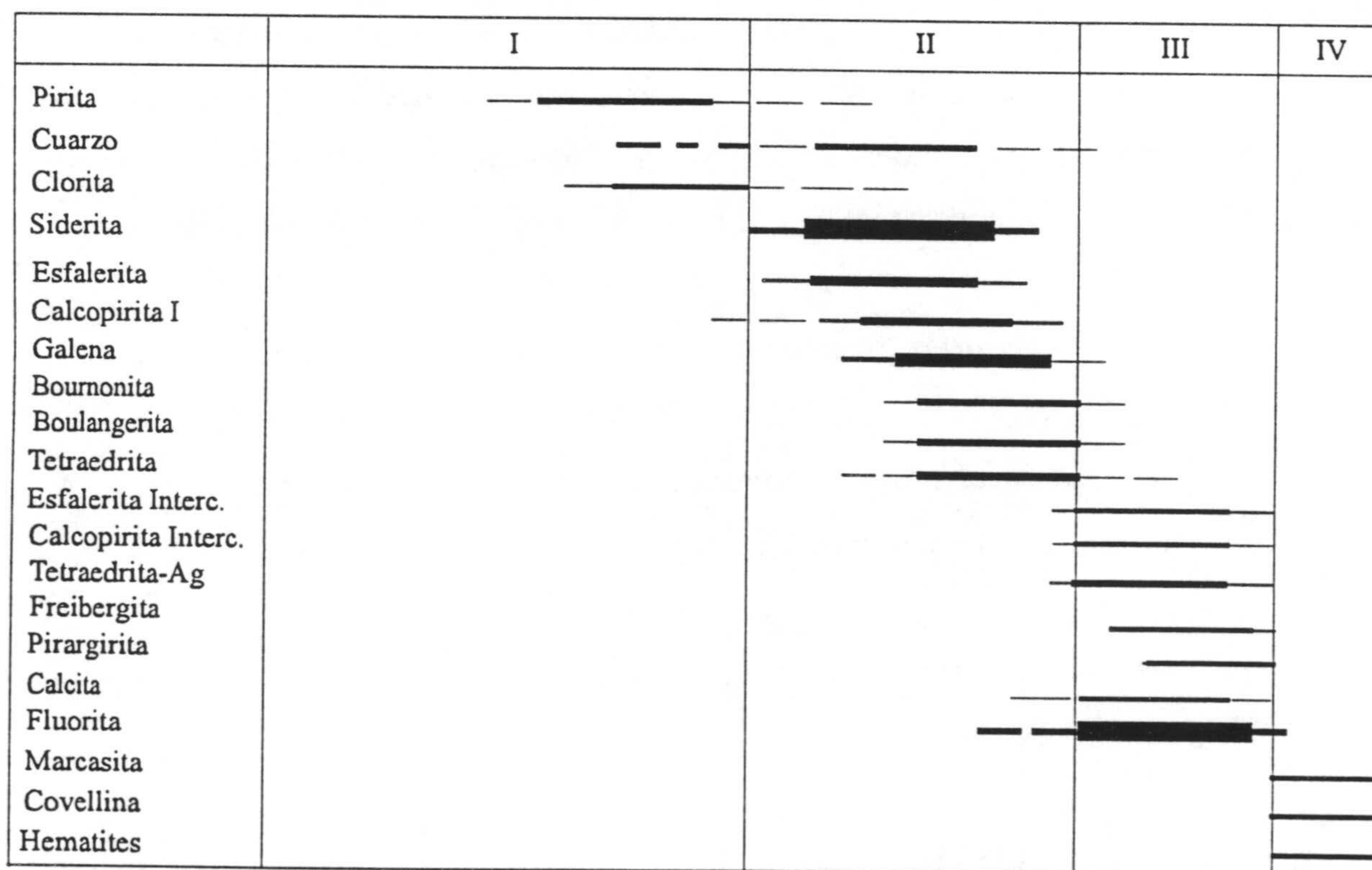


Fig. IV.4.1.- Secuencia paragenética de Haïdra

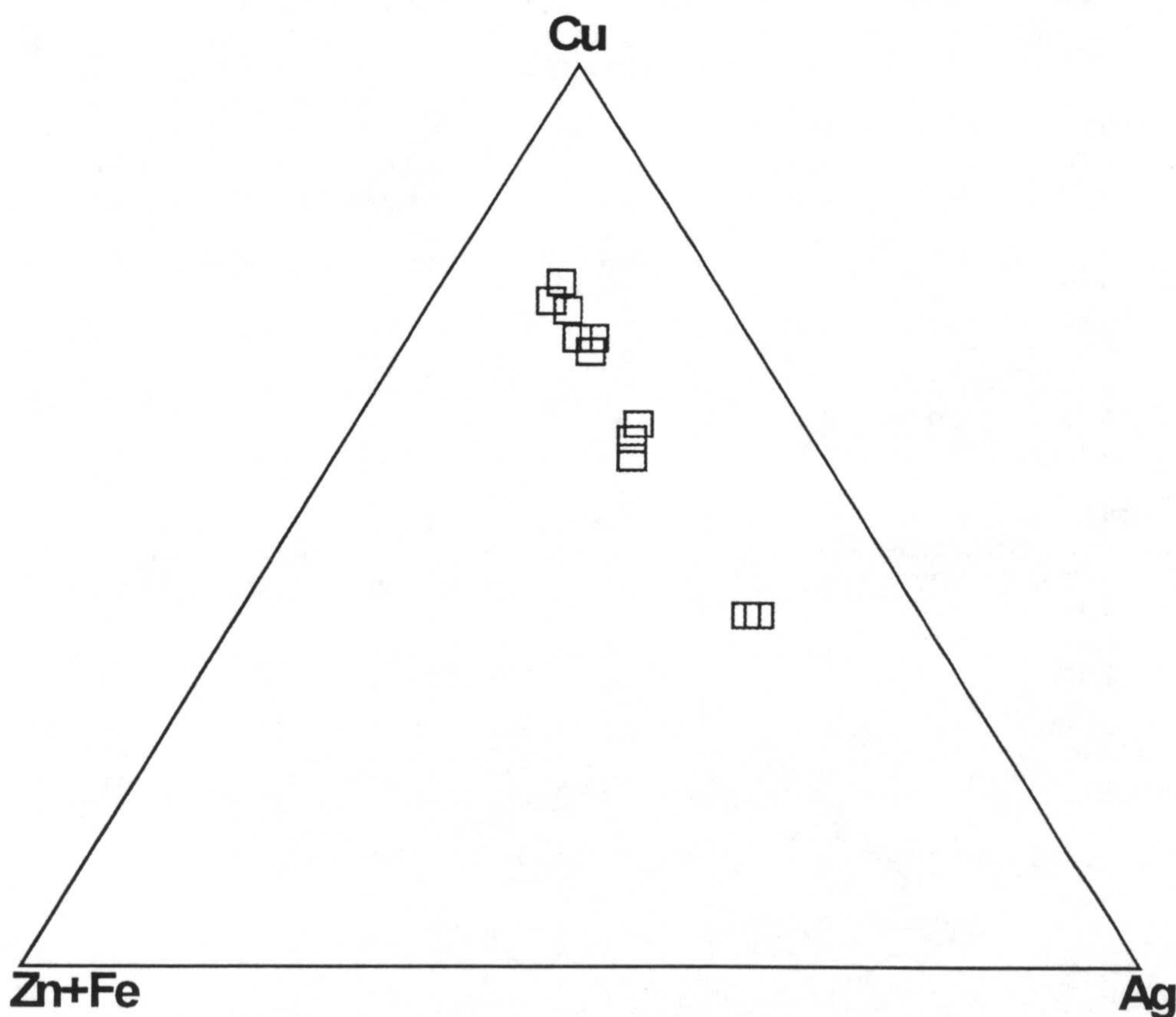


#### IV.4.4 Quimismo mineral

En la Tabla IV.4.1 se dan los valores medios de los análisis realizados mediante microsonda electrónica de las sulfosales mas representativas de este yacimiento. En el *Anexo I* se dan los resultados totales de dichos análisis.

El quimismo deducido a partir de dichos análisis queda resumido como sigue :

La boulangerita que se presenta en forma de inclusiones dentro de la galena muestra una composición química muy parecida a la composición teórica, a excepción de un grupo de análisis de los cristales que aparecen intercrecidos, en donde se han detectado leves



*Fig. IV.4.2.- Proyección sobre el diagrama composicional Cu-(Zn+Fe)-Ag de las tetraedritas de Haïdra.*

*Tabla IV.4.1- Análisis mediante microsonda electrónica de boulangerita, bournonita, tetraedrita, freibergita y pirargirita de Haïdra. (Valores medis y fórmula estructural. N = número de análisis).*

**Boulangerita**

	N=5		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	18,62	18,44	18,66
As	0,14	0,10	0,21
Sb	26,13	25,31	25,31
Fe	0,01	0,00	0,03
Co	0,02	0,00	0,05
Ni	0,00	0,00	0,01
Cu	0,11	0,01	0,24
Zn	0,01	0,00	0,05
Pb	55,34	55,25	55,45
Ag	0,00	0,00	0,00
Bi	0,12	0,00	0,35
total	100,51		

Fórmula estructural reajustada a 20 atomos

S	10,88	10,81	11,02
Sb	4,02	3,89	4,06
As	0,04	0,02	0,05
Fe	0,00	0,00	0,01
Pb	5,01	4,98	5,03
Cu	0,03	0,00	0,07

**Boulangerita -Cu-Fe**

	N=5		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	18,98	18,06	19,39
As	0,14	0,05	0,26
Sb	24,97	23,77	25,65
Fe	0,68	0,14	1,83
Co	0,01	0,00	0,04
Ni	0,01	0,00	0,03
Cu	1,13	0,46	1,91
Zn	0,12	0,04	0,25
Pb	53,86	51,39	55,88
Ag	0,15	0,00	0,38
Bi	0,21	0,00	0,43
total	100,25		

S	10,83	10,75	10,95
Sb	3,75	3,59	3,88
As	0,03	0,01	0,06
Fe	0,22	0,05	0,59
Pb	4,76	4,42	4,98
Cu	0,32	0,13	0,54

**Bourmonita**

	N=35		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	19,60	18,78	20,23
As	0,12	0,01	0,28
Sb	25,27	24,20	28,04
Fe	0,21	0,00	1,82
Cu	12,93	9,61	16,40
Zn	0,08	0,00	0,62
Pb	41,50	36,81	43,14
Ag	0,12	0,00	1,47
Bi	0,16	0,00	0,87

total 99,98

Formula estructural reajustada a 6 atomos

S	2,98	2,82	3,06
Sb	1,01	0,96	1,13
Pb	0,98	0,82	1,02
Cu	0,99	0,74	1,19

**Tetraedrita**

	N=29		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	24,83	24,12	25,42
As	0,22	0,04	0,51
Sb	28,78	27,73	29,39
Fe	3,69	2,55	5,52
Cu	36,82	35,82	37,79
Pb	0,17	0,00	2,89
Zn	3,22	0,17	4,43
Bi	0,11	0,00	0,48
Ag	1,43	1,00	2,10
Se	0,03	0,00	0,24
Hg	0,08	0,00	0,89
total	99,37		

Formula estructural reajustada a 29 atomos

S	13,02	12,80	13,17
As	0,05	0,01	0,11
Sb	3,97	3,83	4,09
Fe	1,11	0,77	1,66
Cu	9,74	9,59	9,89
Zn	0,85	0,27	1,15
Ag	0,22	0,15	0,33

**Yacimiento de Pb-ZnCu-Sb-Ag de Haïdra**

*Tabla IV.4.1 (Continuación)*

**Tetraedrita -Ag**

	N=6		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	24,36	23,09	26,72
As	0,13	0,06	0,22
Sb	27,32	24,27	28,95
Fe	3,76	2,40	6,09
Cu	30,80	29,08	32,31
Pb	1,97	0,00	9,58
Zn	2,40	0,26	3,65
Bi	0,08	0,00	0,46
Ag	9,40	7,93	11,52
Co	0,02	0,00	0,08
Ni	0,00	0,00	0,00
Total	100,23		
Formula estructural reajustada a 29 atomos			
S	13,17	12,82	13,82
As	0,03	0,01	0,05
Sb	3,90	3,42	4,12
Fe	1,16	0,77	1,81
Cu	8,42	7,73	8,90
Zn	0,65	0,07	1,00
Ag	1,51	1,27	1,77

**Tetraedrita -Ag**

	N=10		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	22,59	21,66	23,02
As	0,15	0,07	0,27
Sb	26,77	25,55	27,87
Fe	3,89	2,34	6,82
Cu	23,67	22,69	24,62
Pb	0,64	0,00	2,61
Zn	2,59	1,51	4,26
Bi	0,07	0,00	0,21
Ag	18,75	17,55	19,81
Co	0,11	0,00	0,43
Ni	0,02	0,00	0,07
Total	99,24		
S	12,88	12,65	13,03
As	0,04	0,02	0,06
Sb	4,02	3,91	4,15
Fe	1,27	0,76	2,22
Cu	6,81	6,49	7,06
Zn	0,72	0,42	1,18
Ag	3,18	3,05	3,37

**Freibergita**

	N=2		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	20,55	20,40	20,69
As	0,28	0,20	0,37
Sb	26,44	26,42	26,45
Fe	4,11	4,02	4,19
Cu	15,54	15,52	15,56
Pb	0,14	0,13	0,16
Zn	1,70	1,50	1,90
Bi	0,01	0,00	0,01
Ag	30,81	30,74	30,89
Co	0,02	0,00	0,03
Ni	0,00	0,00	0,00
Total	99,59		
formula estructural reajustada a 29 atomos			
S	12,45	12,41	12,50
As	0,07	0,10	0,05
Sb	4,22	4,23	4,21
Fe	1,43	1,46	1,39
Cu	4,75	4,76	4,74
Zn	0,50	0,45	0,56
Ag	5,55	5,58	5,52

**Pirargirita**

	N=3		
	MEDIA	MIN.	MAX.
S	17,09	16,97	17,27
As	0,25	0,15	0,32
Sb	22,49	22,29	22,68
Fe	0,01	0,00	0,03
Co	0,01	0,00	0,02
Ni	0,01	0,00	0,02
Cu	0,01	0,00	0,02
Zn	0,02	0,00	0,05
Pb	0,13	0,07	0,19
Ag	60,74	61,80	59,96
Bi	0,00	0,00	0,00
Total	100,75		
Formula estructural ajustada a 7 atomos			
S	2,90	2,90	2,91
As	0,02	0,01	0,02
Sb	1,01	0,99	1,02
Ag	3,07	3,05	3,08

concentraciones de Fe y Cu (0.68 % en peso de valor medio) y (1.13% en peso de valor medio) respectivamente, posiblemente consecuencia de contaminación de la calcopirita intercrecida con ella.

La bournonita su composición química no presenta ninguna particularidad y su fórmula estructural calculada es equiparable a la fórmula teórica.

En el grupo de las tetraedritas (Fig. IV.4.2) cabe distinguir dos tipos : uno de ellos, mas pobre en Ag (con un 1,43% en peso de valor medio), que corresponde a los cristales de tetraedrita que aparece individualizada en contacto con la galena y un segundo tipo mas rico en Ag con cristales cuyos contenidos en Ag dan valores medios de 9,45% en peso y 18,75% en peso. Estas ultimas siempre se corresponden con las tetraedritas que aparecen intercrecidas con bournonita, boulangerita, calcopirita y esfalerita. En la Fig. IV.4.3 se han representado los valores correspondientes a los parámetros  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  y en la Fig. IV.4.4 las relaciones entre parejas de átomos Fe-Zn, Sb-Ag, Cu-Ag, Sb-As y Sb-Fe.

Obviamente el contenido en Ag aumenta considerablemente en las freibergitas llegando a valores que oscilan entre 18.50 y 30.70 % en peso.

La pirargirita (platas rojas): presenta una composición química análoga a la composición teórica.

La galena, rica en inclusiones de sulfosales argentíferas del tipo freibergita o pirargirita, presenta concentraciones de plata en trazas cuantificadas en 600 a 1800 ppm de Ag.

La esfalerita contiene una concentración moderada de hierro que varía entre 5 y 6.65 % molar de FeS.

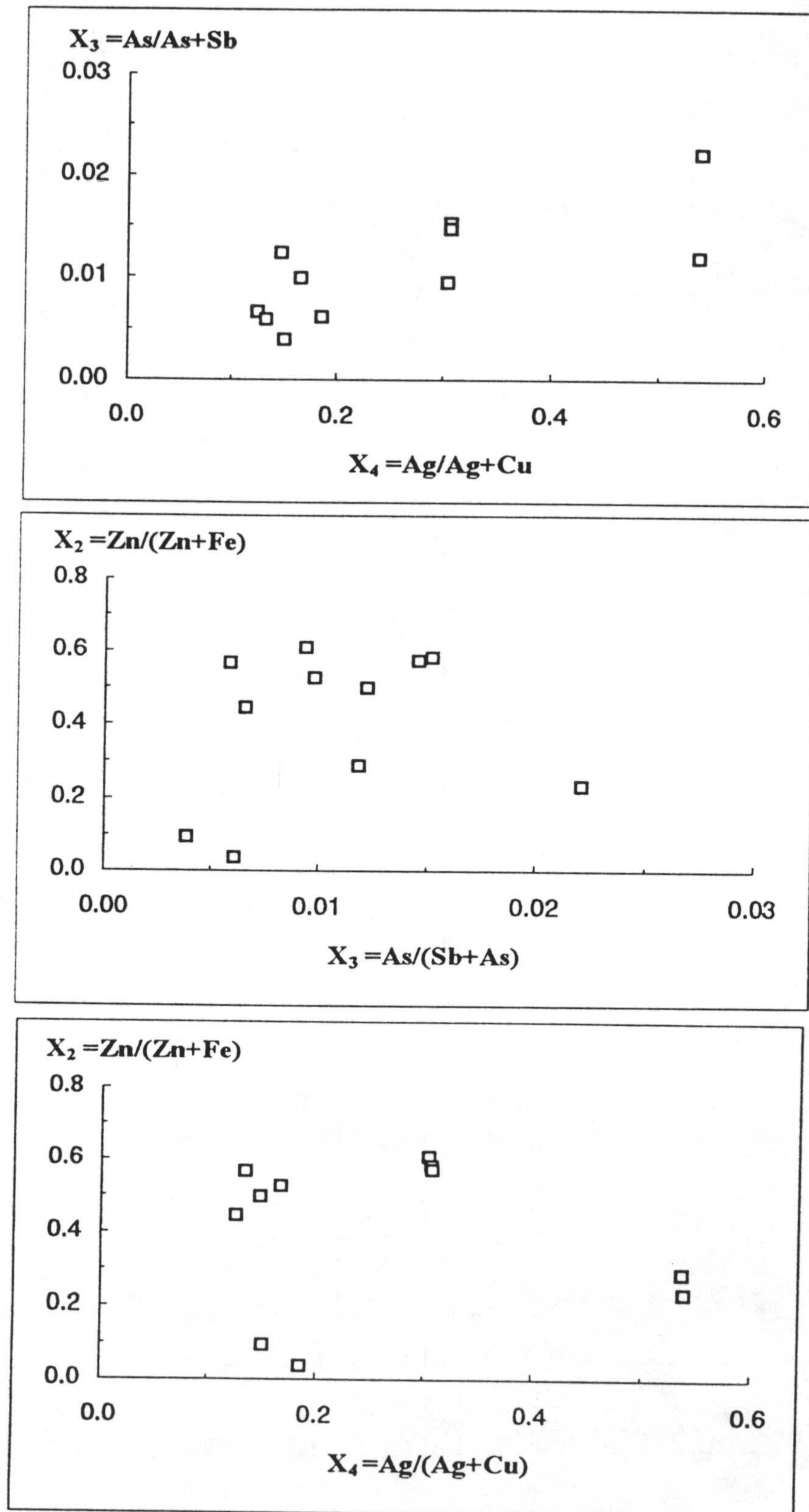


Fig. IV.4.3.- Diagramas binarios entre los parámetros  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  de las tetraedritas de Haïdra

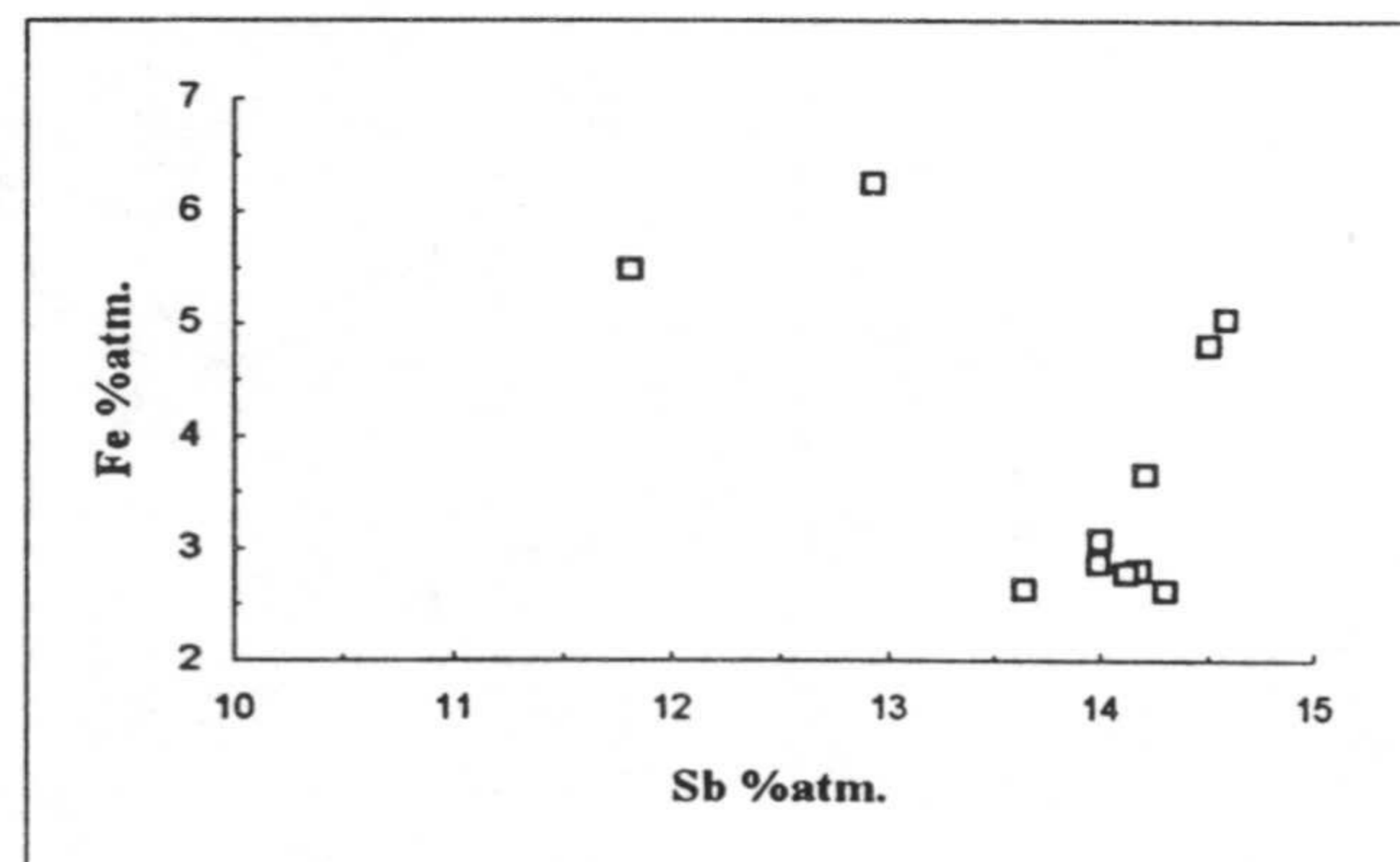
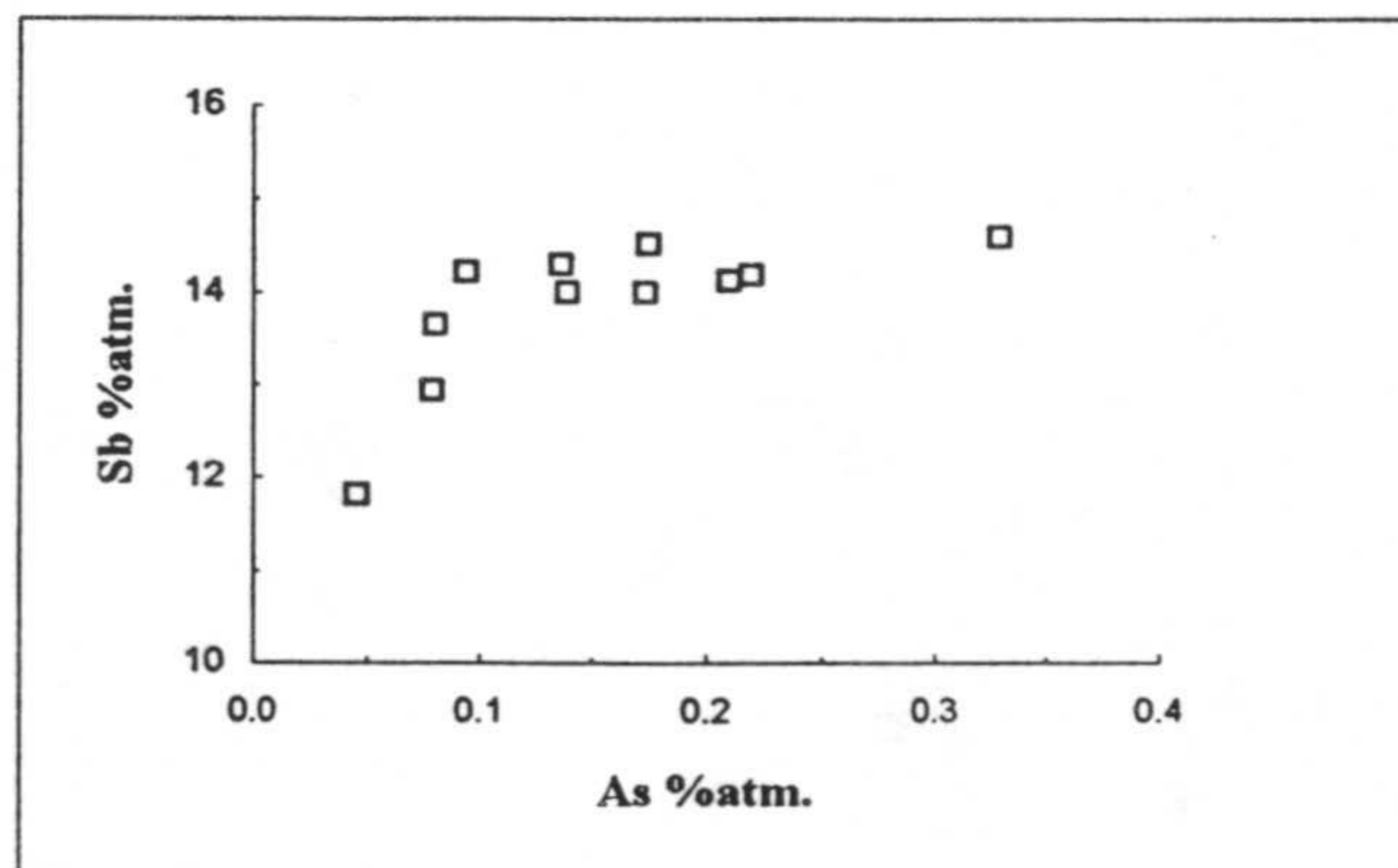
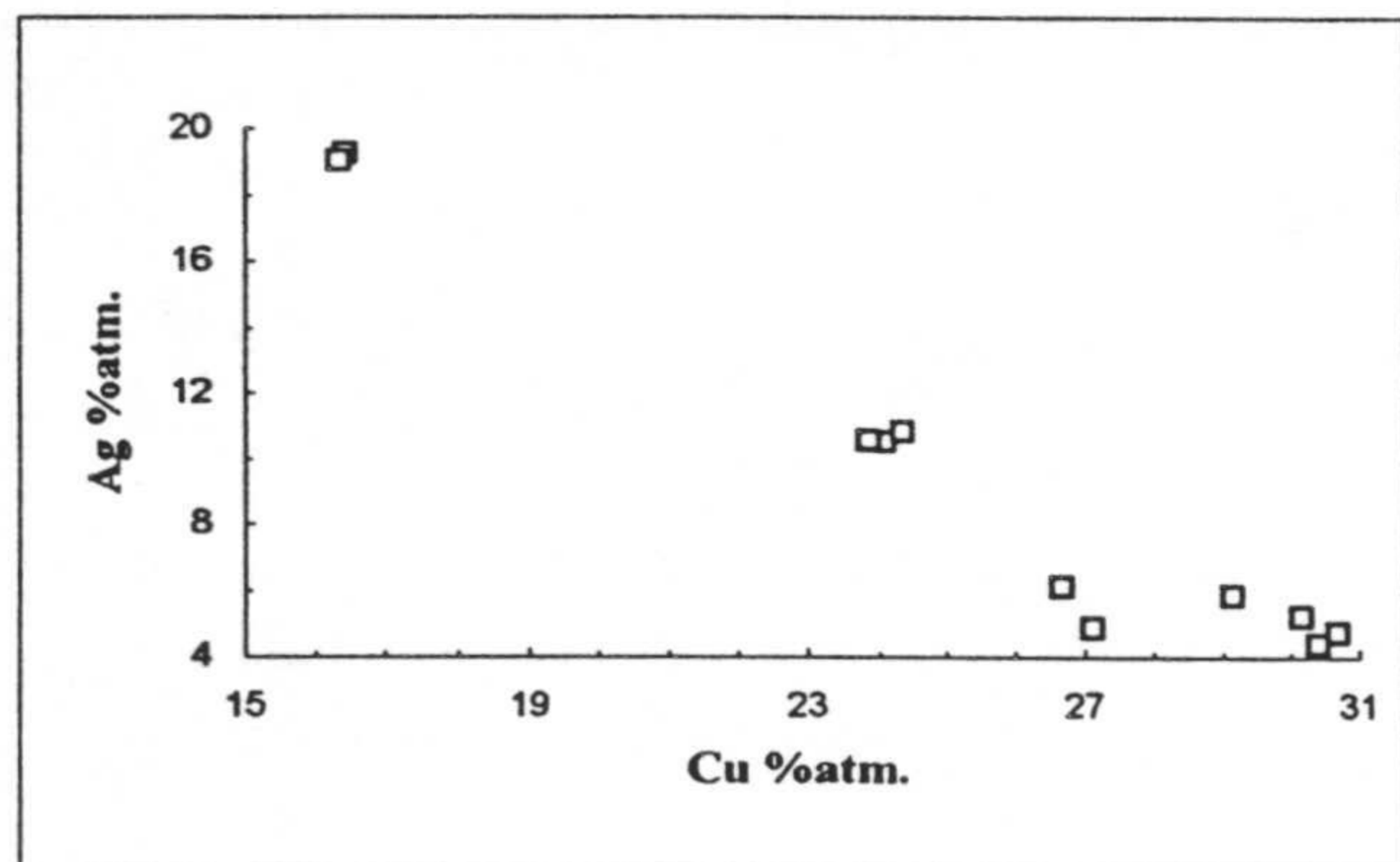
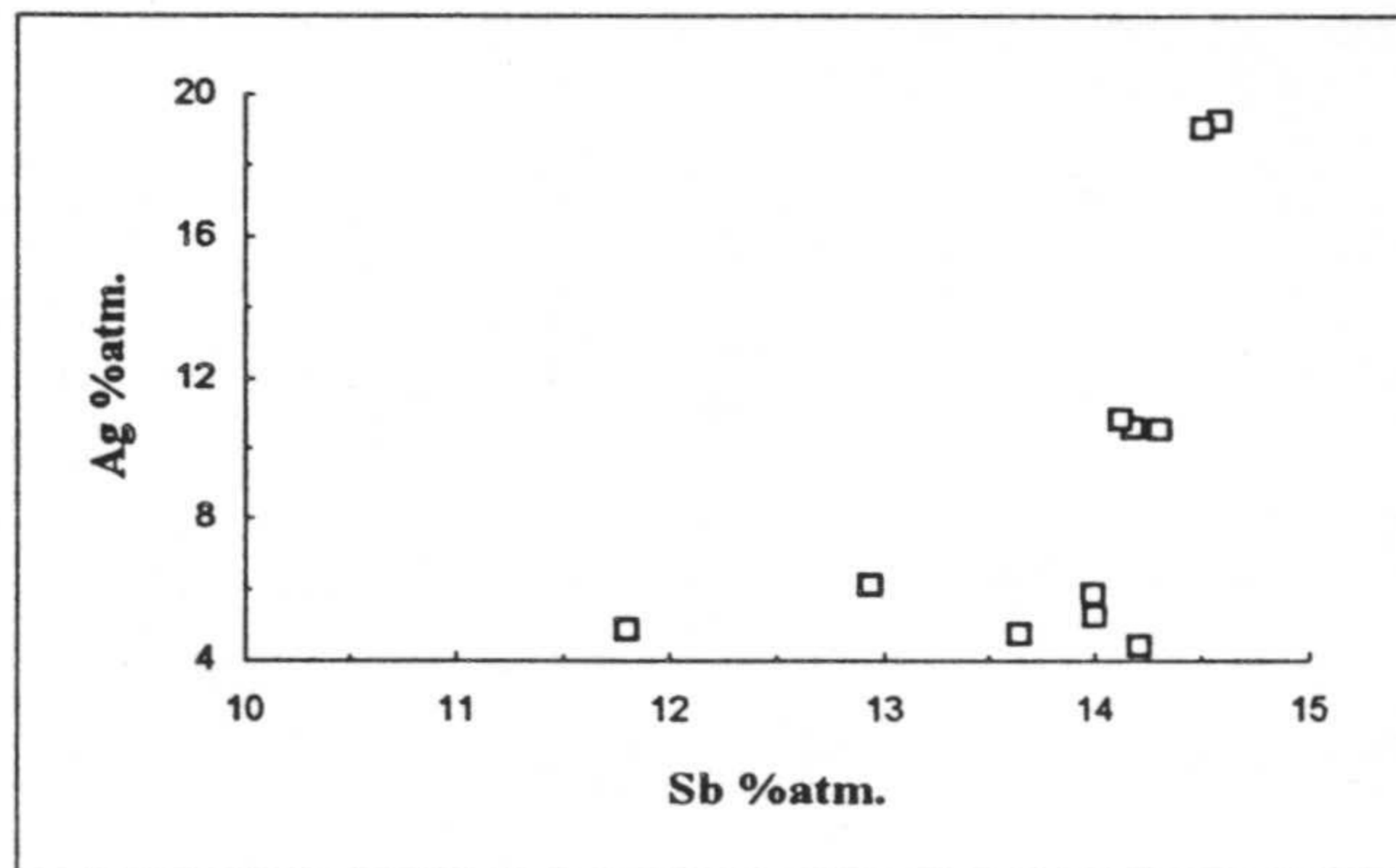
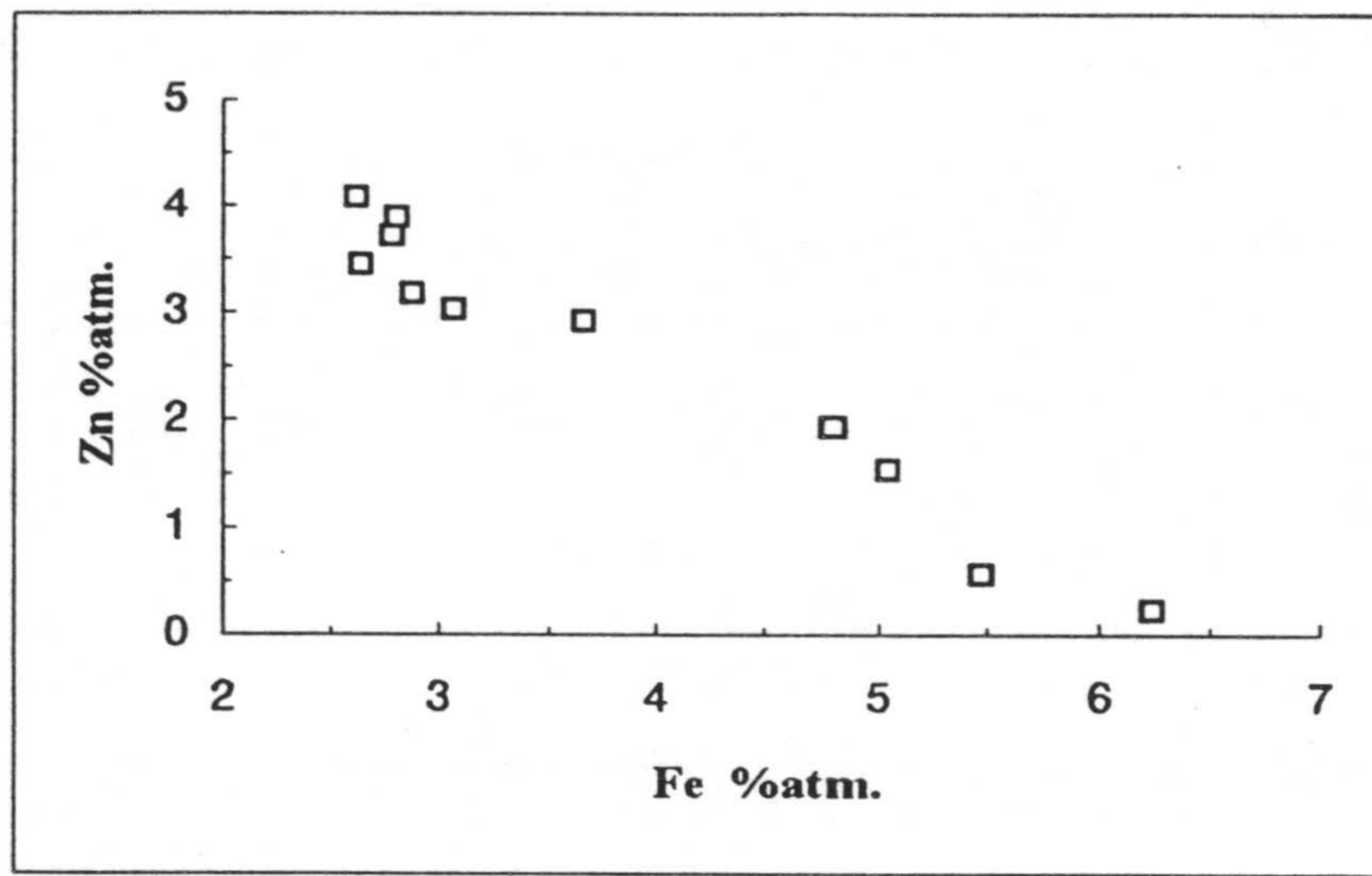


Fig. IV.4.4 Diagramas binarios entre Fe-Zn, Sb-Ag, Cu-Ag, Sb-As y Sb-Fe de las tetraedritas de Haïdra

La calcopirita, como en todos los casos anteriores, su composición química coincide perfectamente con su fórmula estructural teórica.

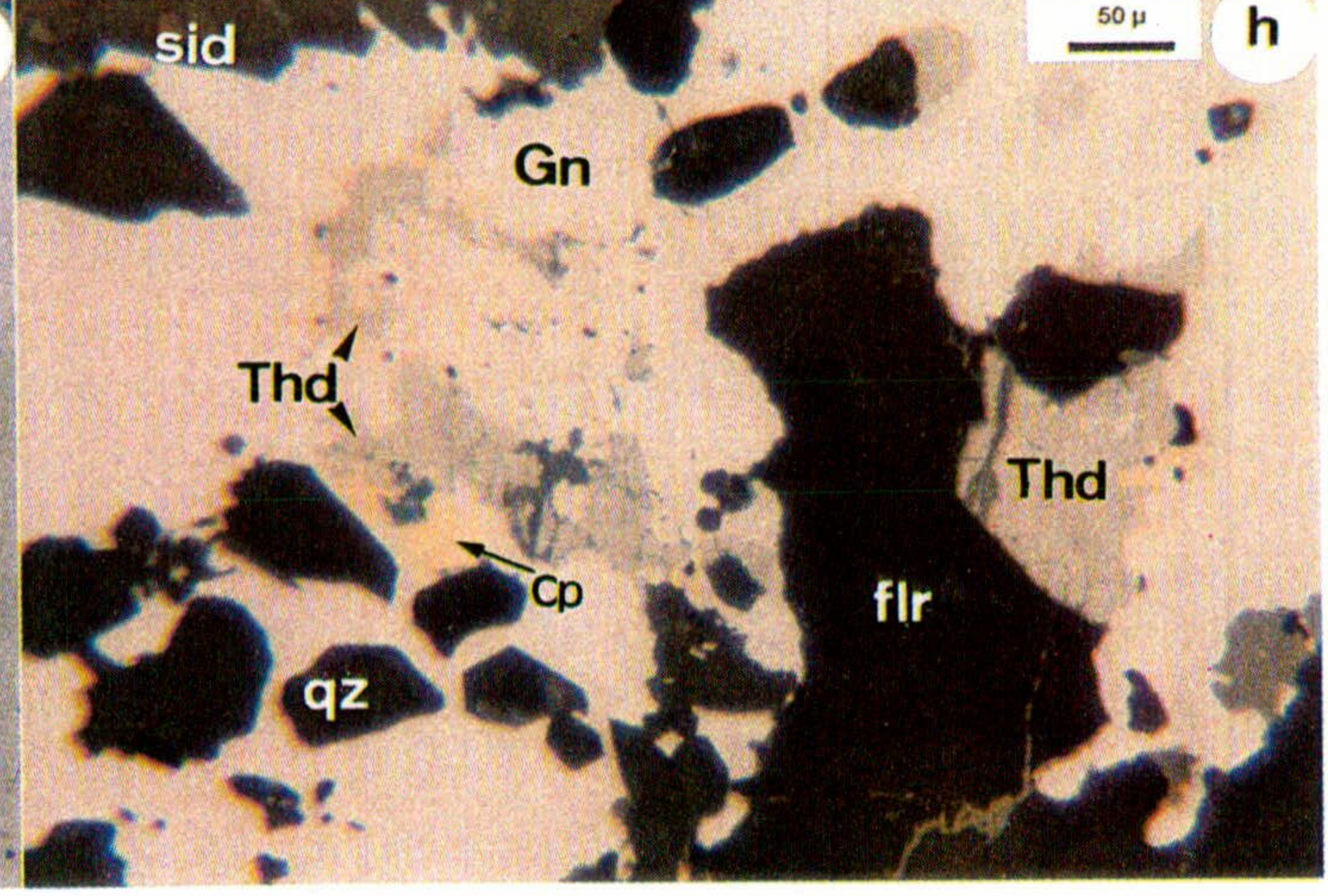
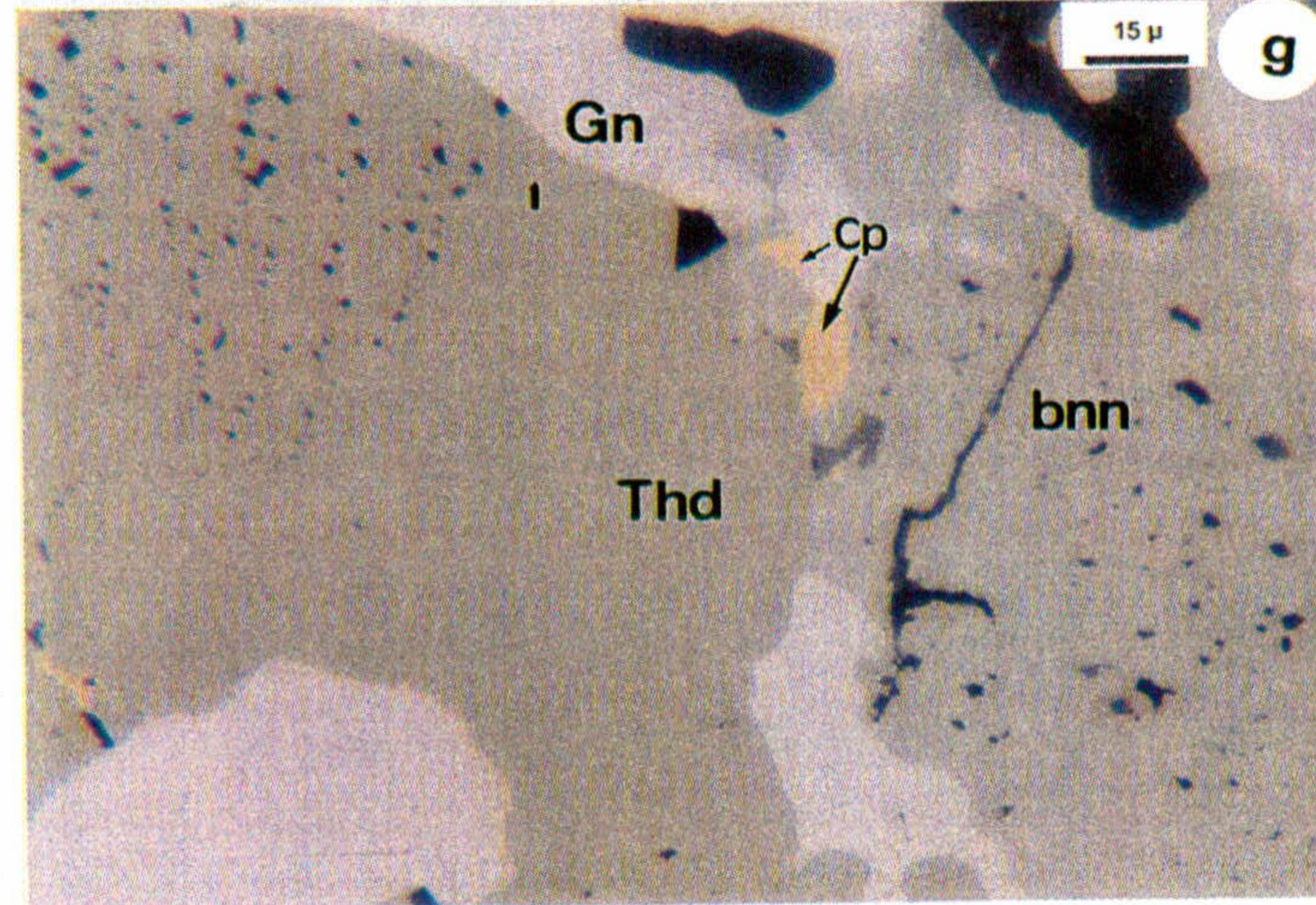
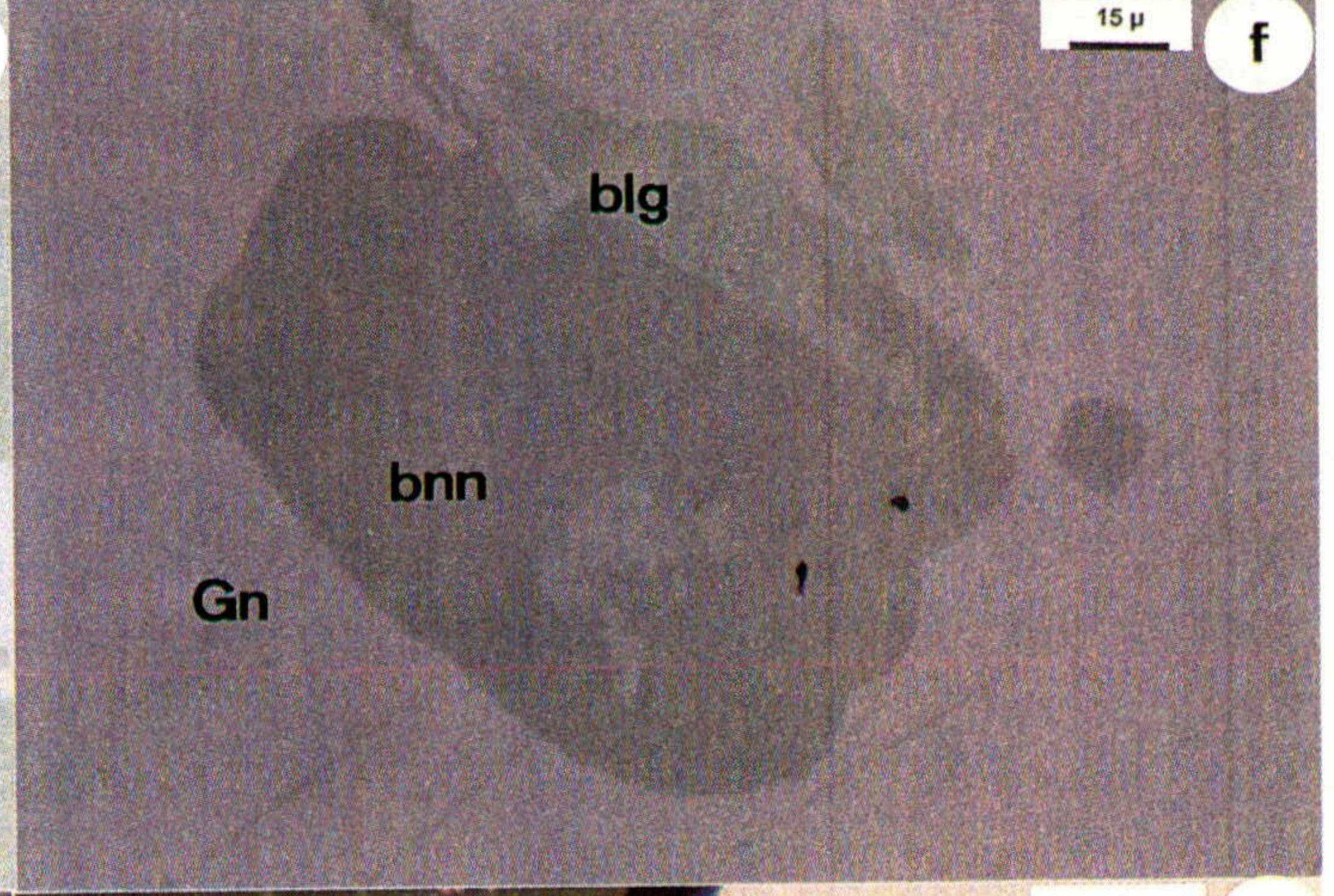
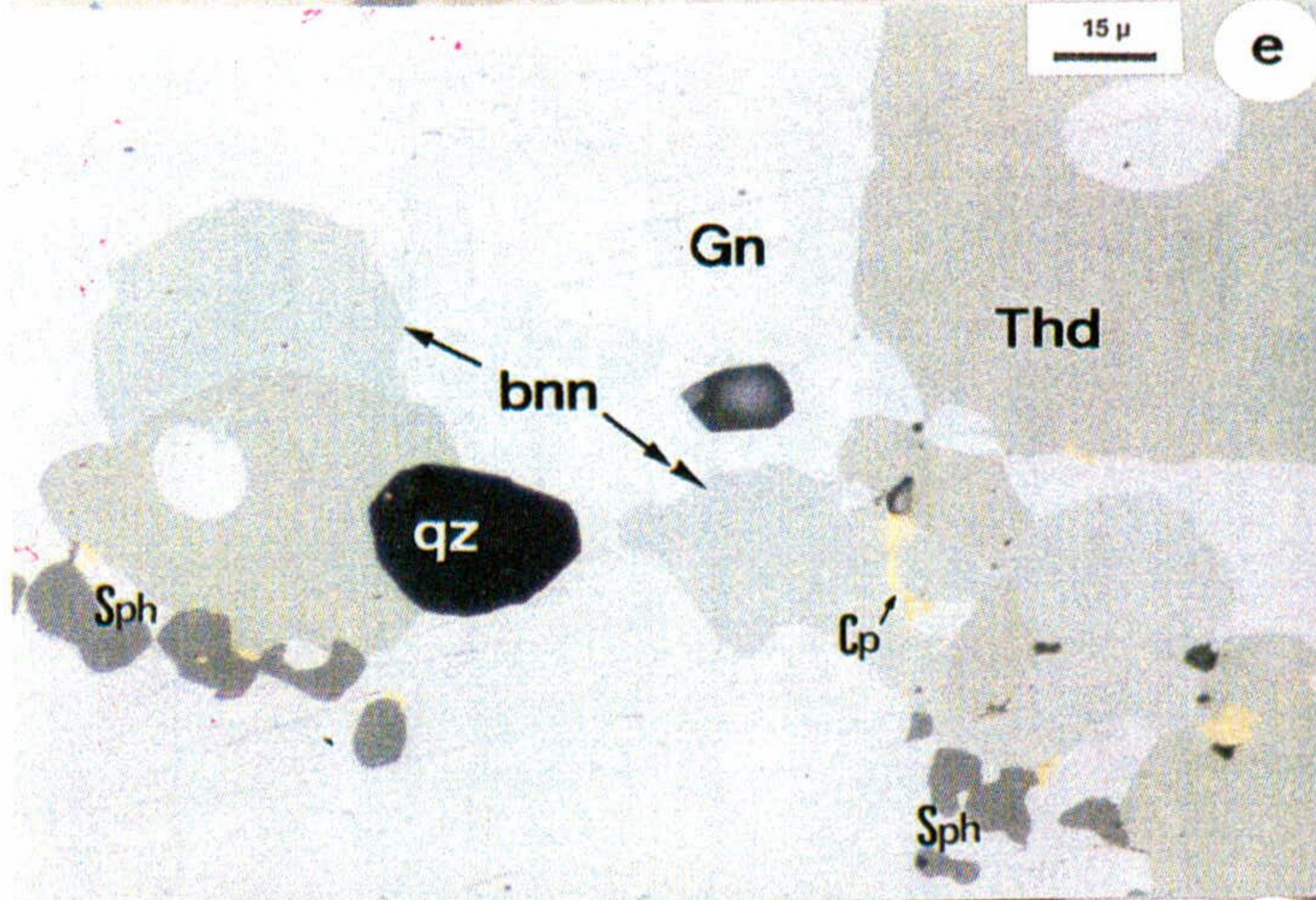
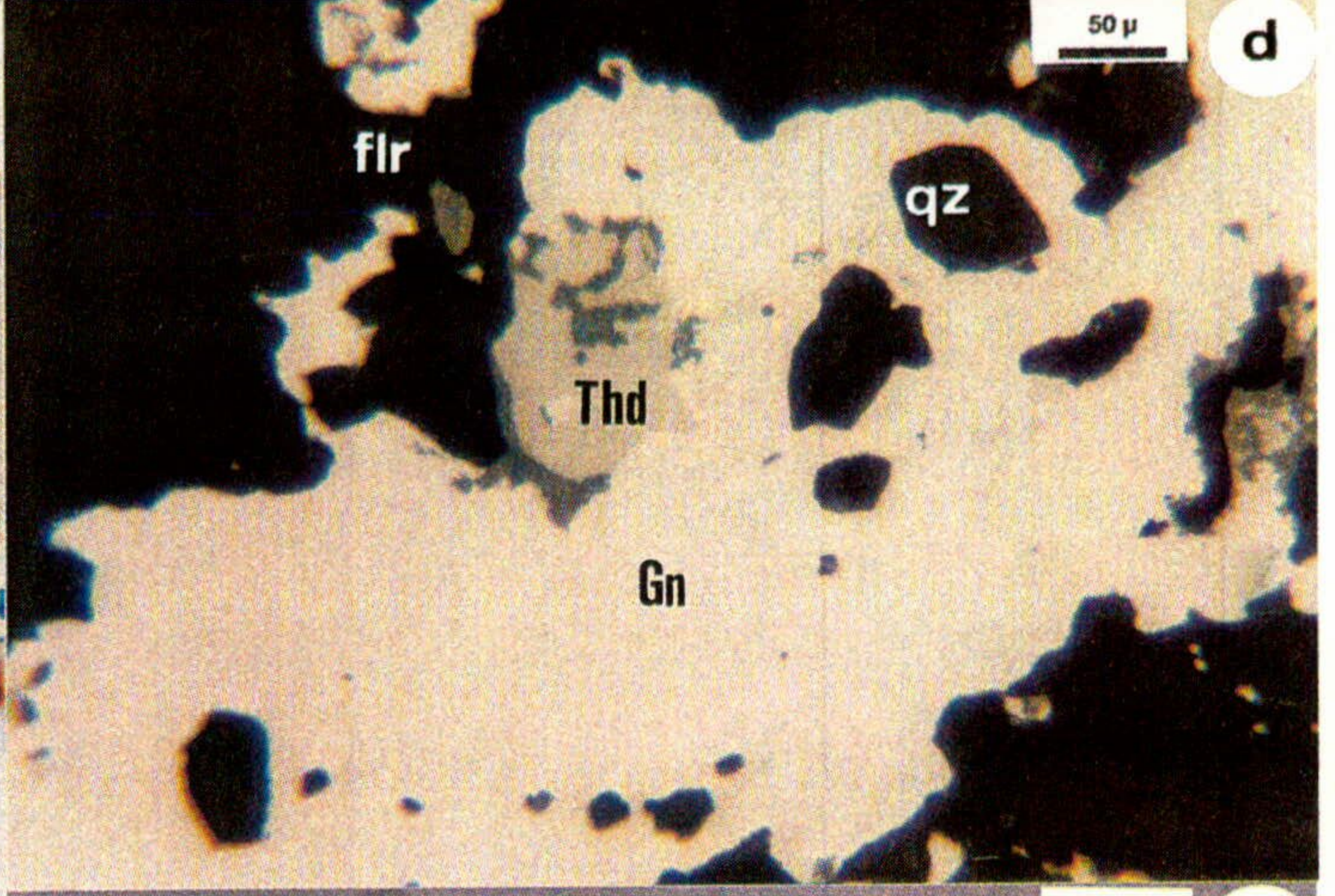
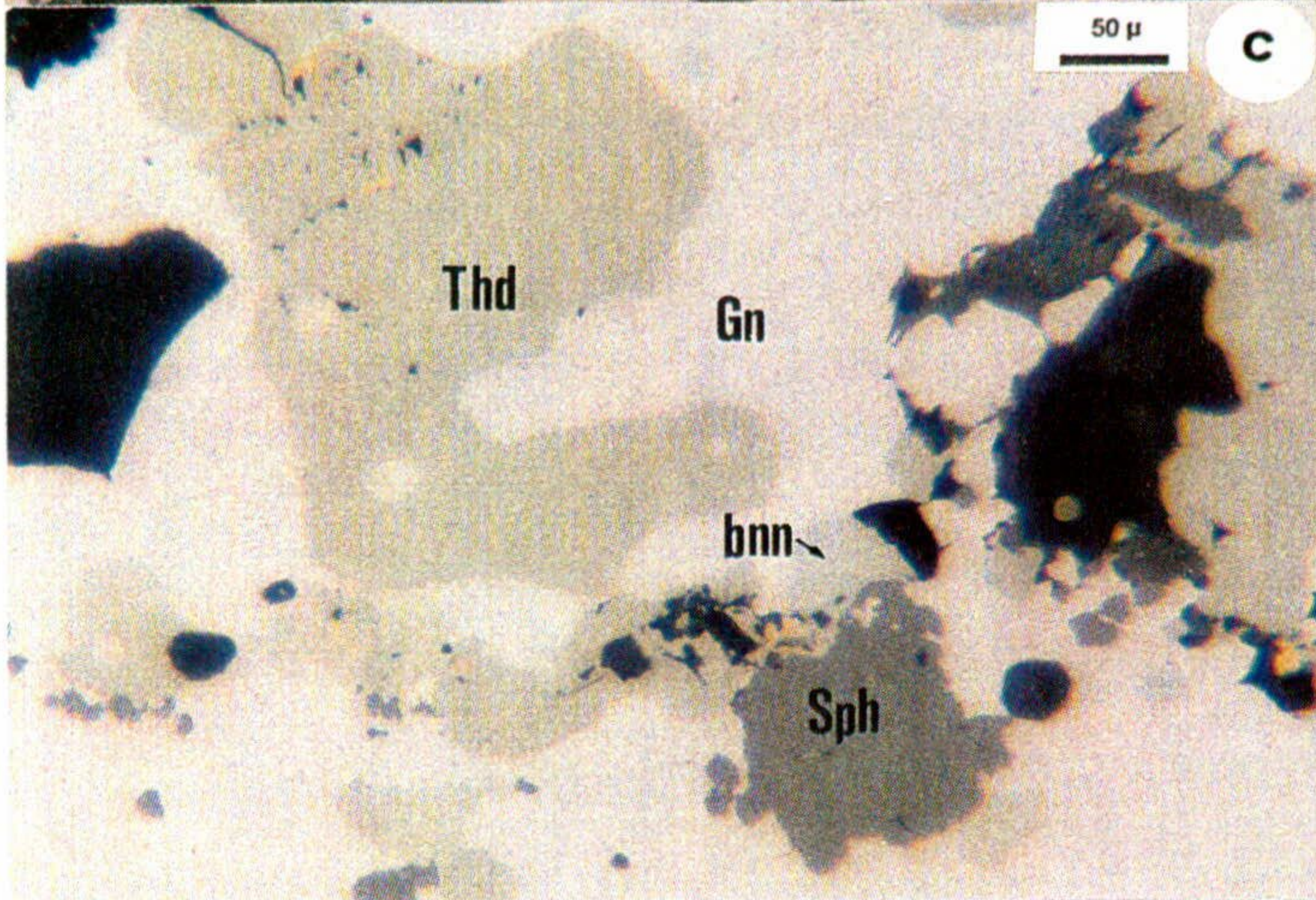
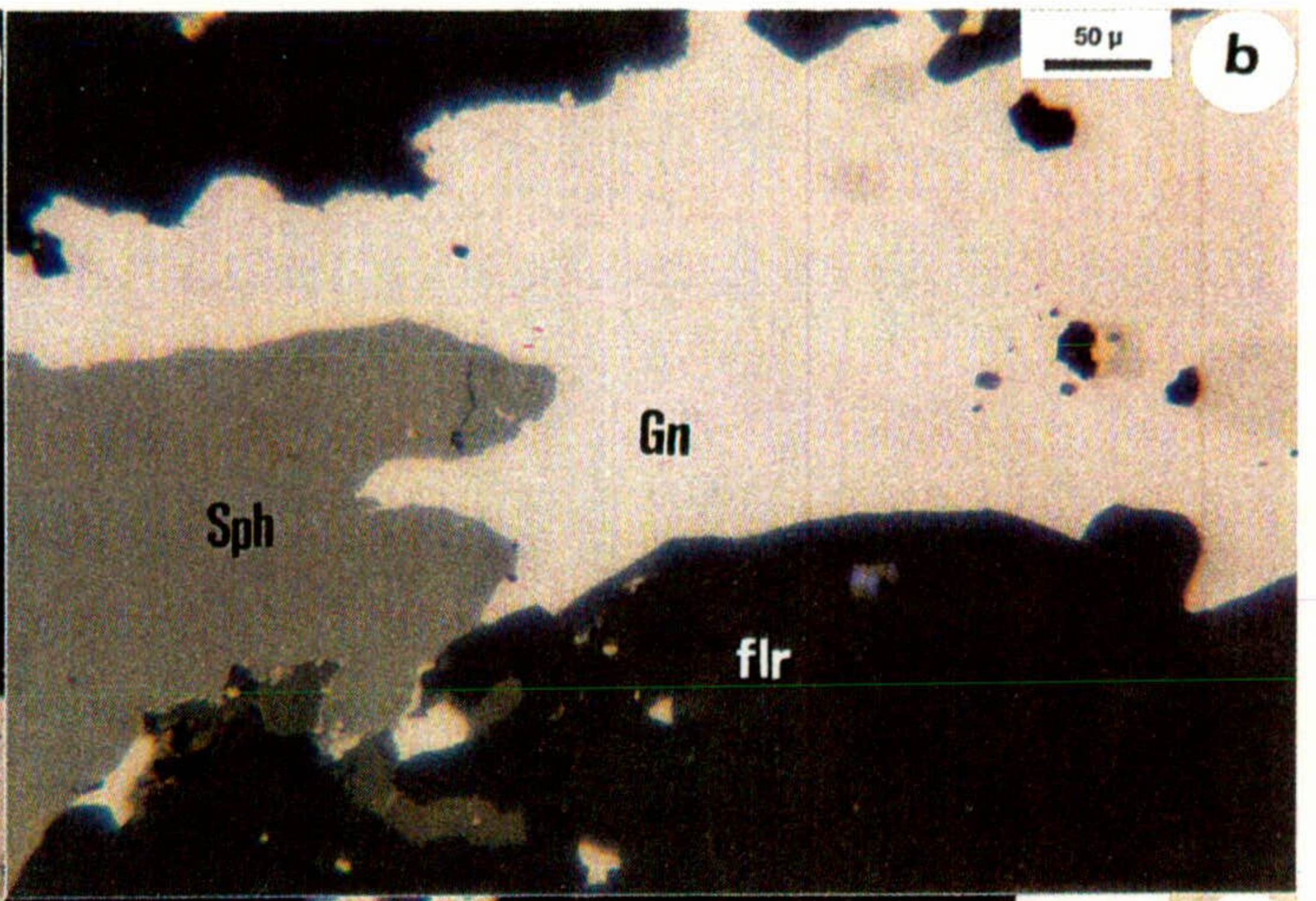
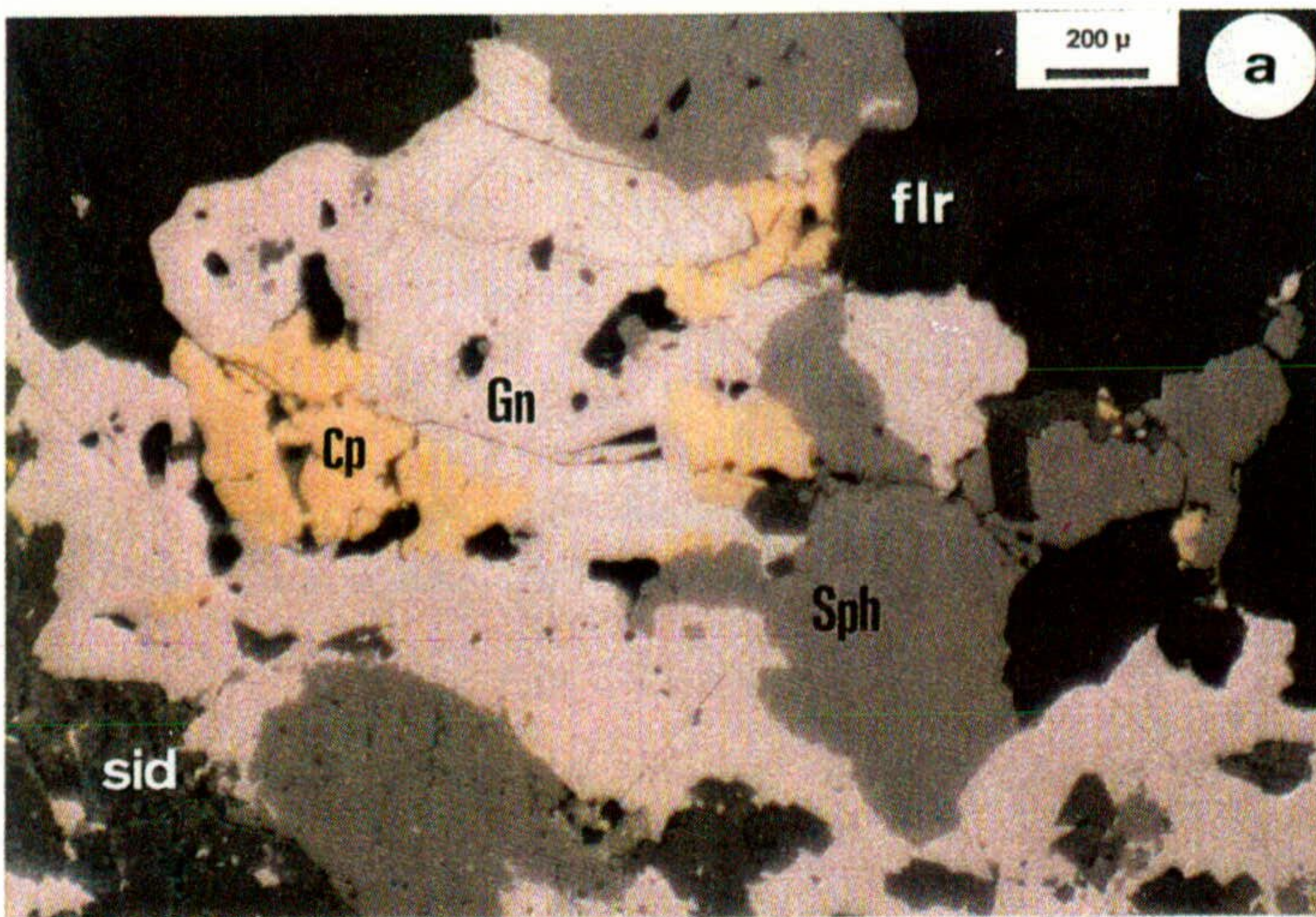
La pirita contiene trazas de Co y Ni con proporciones relativamente altas cuya relación Co/Ni oscila generalmente entre 1 y 10 que la identifica (según Brill, 1989) con las piritas filonianas, lo cual se podría interpretar posiblemente como consecuencia de un proceso hidrotermal donde la fuente de los metales o parte de ellos (Co y Ni al menos) sería probablemente de origen profundo.

Por último, los datos correspondientes a los análisis de las cloritas, que se encuentran asociadas al cuarzo y pirita, se dan en las tablas correspondientes del *Anexo I*. Su composición química es relativamente poco variable y pobre en Mg. Los contenidos en FeO, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> están comprendidos entre (40.93-43.05%), (1.27-3.26%) y (20.31-24.77%) respectivamente. La utilización de la composición de dichas cloritas, como indicador de la temperatura de formación, aplicando los métodos geotermométricos, ha proporcionado resultados variables que se resumen en el apartado VI.2.2 del capítulo VI, y en la Tabla VI.2.1 se dan los valores de temperatura obtenidos aplicando el geotermómetro de Walshe (1986).

**Lamina IV. 4. Haïdra**

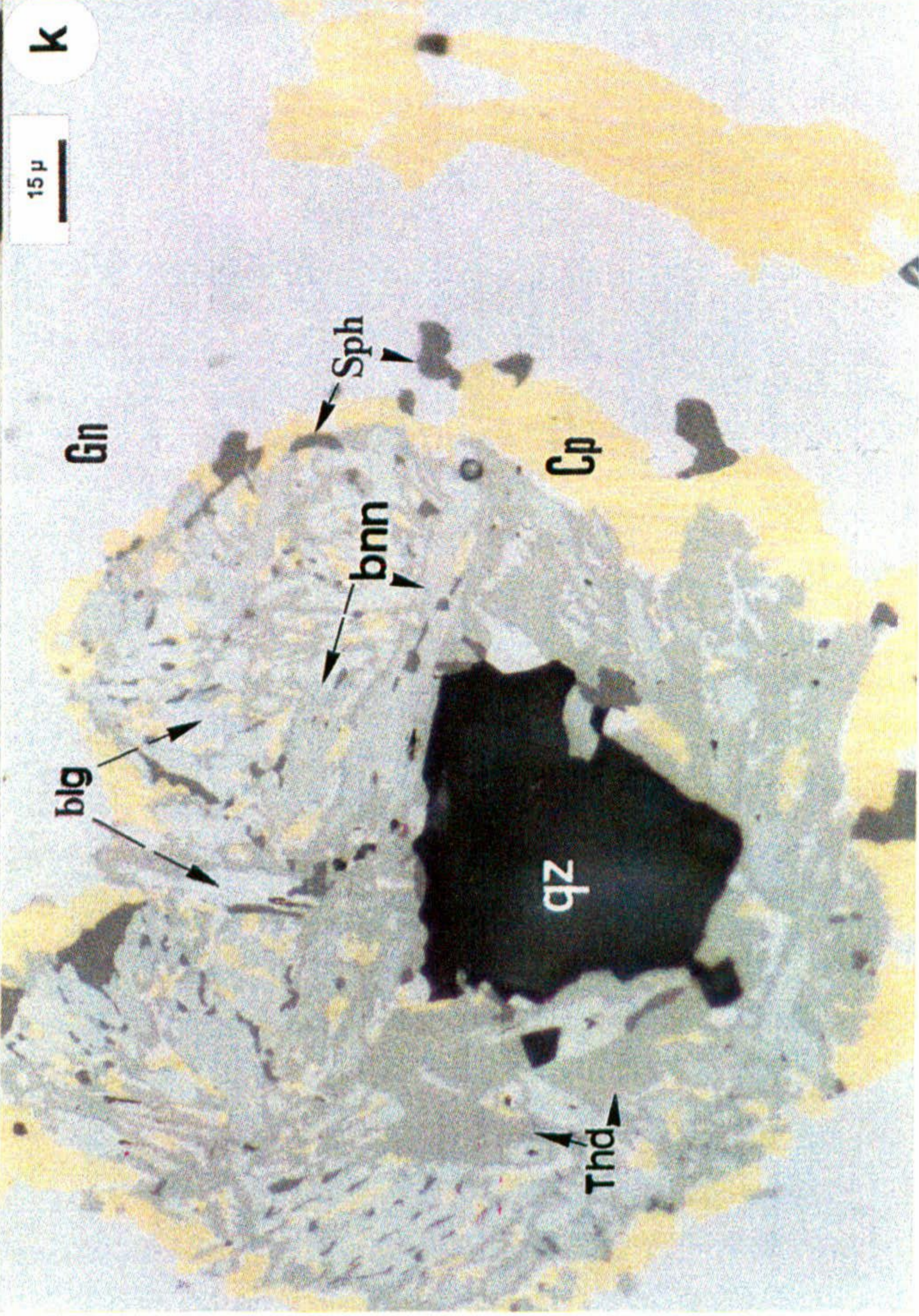
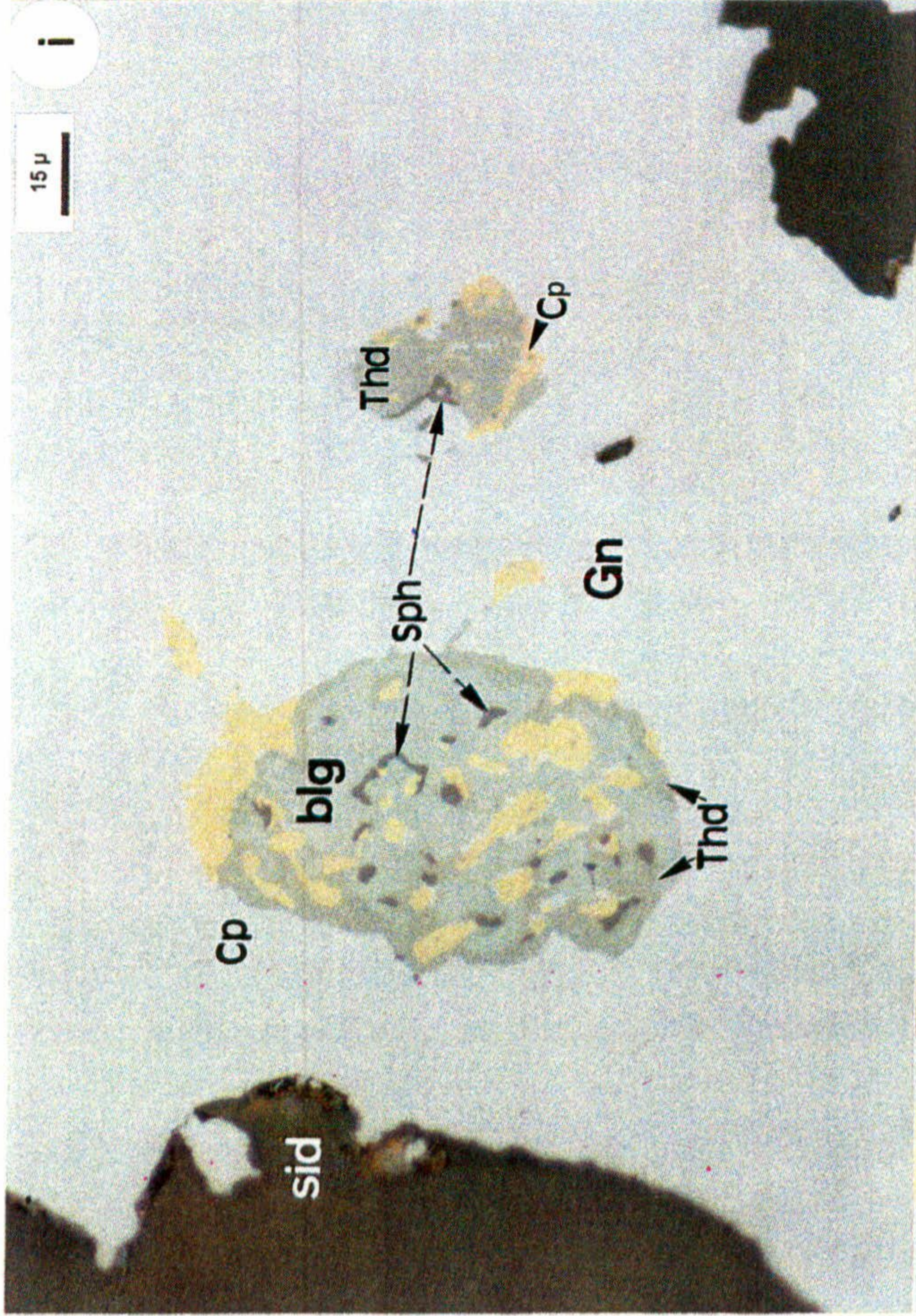
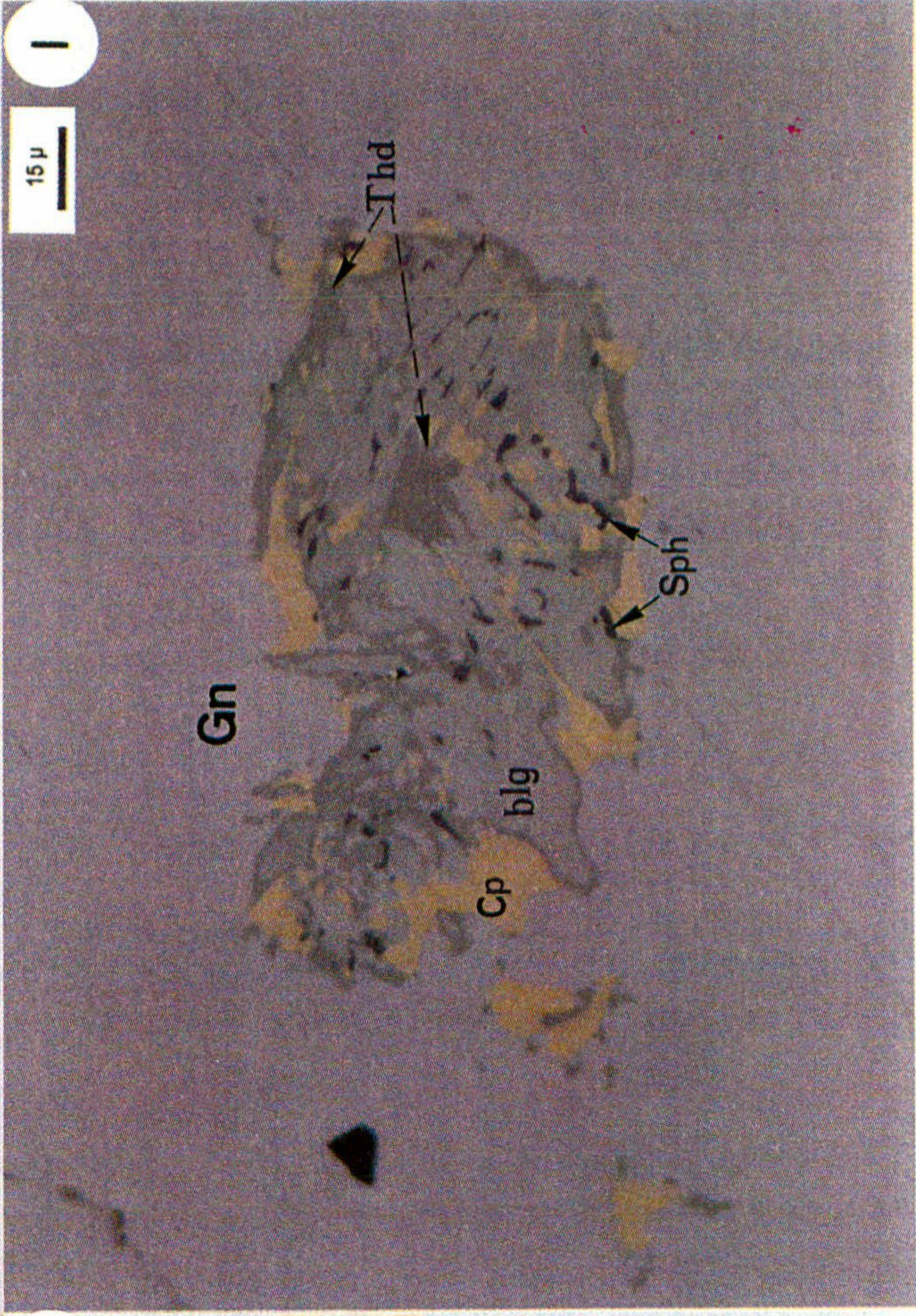
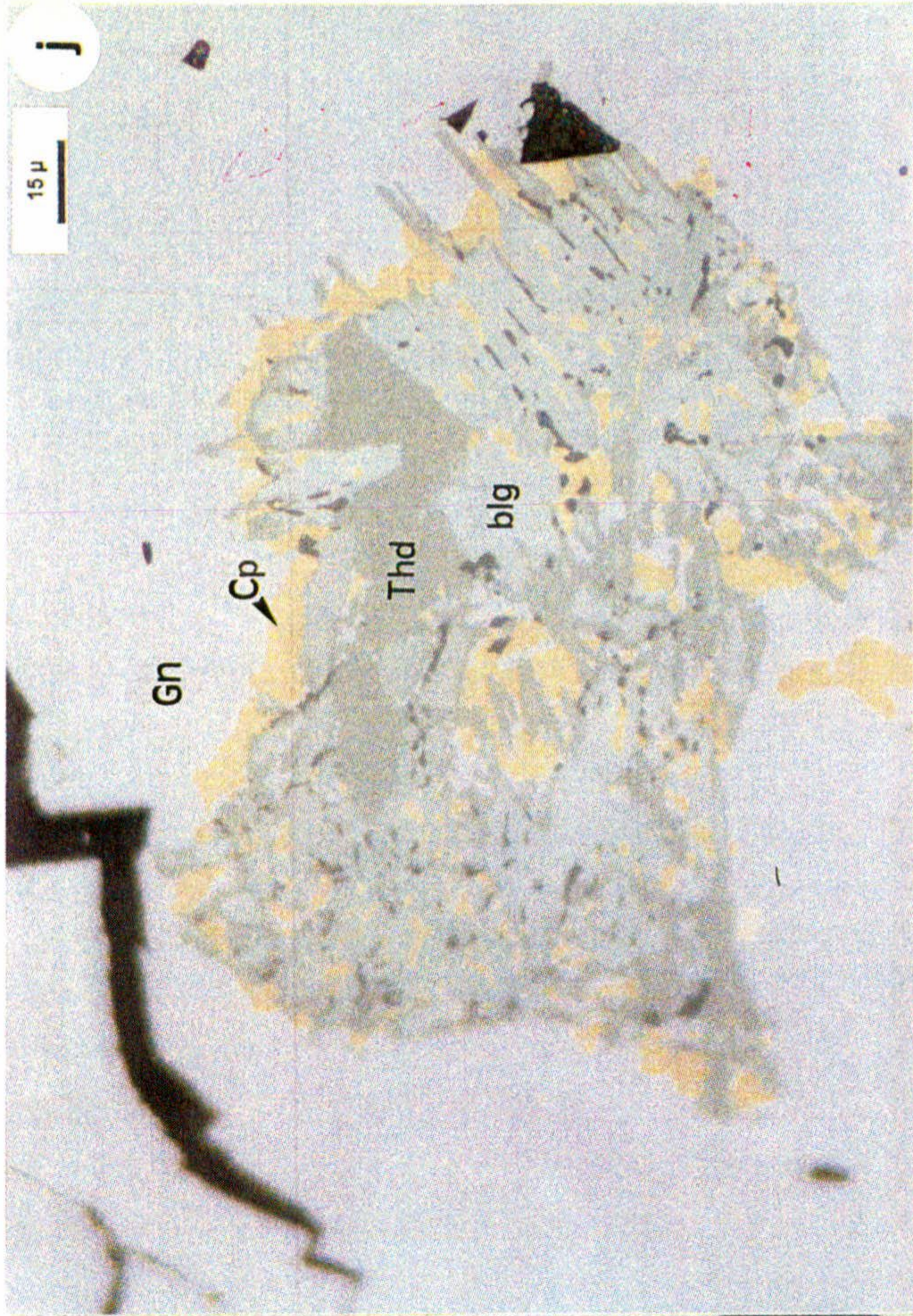
- Foto IV.4 -a. Fractura rellena de galena que engloba a calcopirita y esfalerita.*
- Foto IV.4 -b. Esfalerita y galena xenomorfas rellinando una venilla.*
- Foto IV.4 -c. Galena con inclusiones de tetraedrita, bournonita y esfalerita.*
- Foto IV.4 -d. Fractura rellena de galena con tetraedrita en los bordes, ligeramente alterada a covellina.*
- Foto IV.4 -e. Inclusiones en galena de granos subredondeados de bournonita y tetraedrita individualizados, junto con esfalerita II y calcopirita II.*
- Foto IV.4 -f. Inclusión de bournonita-boulangerita en galena.*
- Foto IV.4 -g. Detalle de intercrecimiento de tetraedrita y bournonita con pequeños cristales de calcopirita, incluidos en galena. Ganga de cuarzo.*
- Foto IV.4 -h. Tetraedrita en bordes e interior de galena y tetraedrita-Ag en el interior de la galena. Ganga de fluorita, siderita y cuarzo.*





**Lamina IV. 4. Haïdra (continuación)**

- Foto IV.4 -i. Inclusiones en galena de intercrecimientos de boulangerita y tetraedrita con esfalerita y calcopirita.*
- Foto IV.4 -j. Inclusión en galena de intercrecimiento de tetraedrita-Ag,- boulangerita-esfalerita-calcopirita rodeado de una aureola de calcopirita.*
- Foto IV.4 -k. Inclusión en galena de boulangerita-bournonita-tetraedrita intercrecidas con calcopirita y esfalerita.*
- Foto IV.4 -l. Inclusión en galena de intercrecimiento de tetraedrita-Ag con boulangerita y esfalerita y rodeadas de calcopirita.*





## IV DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS

---

### IV.5. YACIMIENTOS DE Sb-As-(Au) DE FNIDEK

- IV.5.1. Descripción del yacimiento
- IV.5.2. Mineralogía y texturas
- IV.5.3. Secuencia paragenética
- IV.5.4. Quimismo mineral



## **IV.5 YACIMIENTOS DE Sb-As-(Au) DE (FNIDEK)**

### **IV.5.1 Descripción de los yacimientos**

La mineralización se localiza al Este de la ventana tectónica de Beni-Mzala y encaja en las calizas alabeadas del Devónico de la Unidad Akaïli de los Ghomárides.

La individualización de la mineralización toma morfologías distintas: desde filones de cuarzo y calcita con estibina discordantes o lenticulares y concordantes con la estratificación; masas o montones de estibina más o menos ricos en ganga; disseminación de la estibina en las rocas de caja (calizas principalmente). La estructura puede ser masiva, rica en estibina, o brechoide, con abundantes cantos de rocas de caja y ganga.

### **IV.5.2 Mineralogía y texturas**

La asociación mineral en todo el distrito antimonífero de Fnidek es constante y muy simple y esta constituida por estibina, arsenopirita, pirita y ganga de cuarzo y carbonatos.

La *pirita* aparece disseminada en forma de granos framboidales, que a veces se aglomeran, en el seno de la roca de caja (Foto IV.5-a). Pero la mas abundante se manifiesta en forma de cristales idiomórficos, con claros fenomenos de recristalización (Foto IV.5-b), o subidiomórficos. Este tipo suele estar intimamente relacionado con la arsenopirita y se encuentra tanto englobados por los agregados y masas de la estibina como disseminados en la ganga o en los cantos y restos de la roca encajante (Foto IV.5 -c).

La *arsenopirita* se encuentra como cristales idiomórficos, generalmente romboedricos (Foto IV.5 -a, -c), aislados o agrupados pero siempre asociados a la pirita y a veces

intercrecida con ella. Se hallan frecuentemente diseminados en la ganga de cuarzo masivo o englobados por la estibina.

La *estibina* es la mena principal y mas abundante. Aparece relleno de fracturas mostrando una morfología segmentada con calcita (Foto IV.5 -c), o bien relleno de los huecos que dejan los minerales de la ganga, tanto de cuarzo como de calcita (Fotos IV.5 -d). Se presenta generalmente en masas poligranulares (Foto IV.5-e), parcialmente recristalizada y levemente deformada, con un pleocroísmo notable y fuerte anisotropía y con maclas polisintéticas espectaculares (Foto IV.5-f). También existen frecuentemente cristales aciculares de la misma.

La ganga esta constituida por un *cuarzo* masivo blanco-lechoso, muy abundante, que se vuelve transparente en las inmediaciones de su contacto con la estibina, y un *segundo cuarzo* en granos idiomórficos y secciones subhexagonales que se encuentra incluido en la estibina pero apenas corroído por ella. La *calcita* también está presente en formas generalmente subidiomórficas o masivas y se encuentran muy a menudo reemplazada por la estibina y se asocia a veces con *carbonatos de hierro* o cristales idiomórficos de *dolomita*. La *moscovita* se ha localizado muchas veces en asociación con el cuarzo o la pirita.

Los minerales secundarios presentes son principalmente la *cervantita* (Foto IV.5 -g, -h) y *valentinita*, (ambas identificadas por difracción de rayos X) , que provienen de la alteración de la estibina, y la *goethita* de la oxidación de la pirita.

### IV.5.3 Secuencia paragenética

En la Fig. IV.5.1 se da la secuencia paragenética de los minerales encontrados en el distrito de Fnidek, deducida del estudio mineralógico y textural de las muestras.



	I	II	III
Moscovita	—————		
Cuarzo	—————	—————	
Arsenopirita	—————		
Pirita	—————	—————	
Dolomita		—————	
Calcita		—————	
Estibina		—————	
Cervantita			—————
Valentinita			—————

*Fig. IV.5.1.- Secuencia paragenética de Fnidek.*

#### IV.5.4 Quimismo mineral

En la Tabla IV.5.1 se dan los valores medios de los análisis realizados mediante microsonda electrónica de las fases mas representativas de este yacimiento. En el *Anexo I* se dan los resultados totales de dichos análisis.

El quimismo deducido a partir de dichos análisis queda resumido como sigue :

La estibina es relativamente rica en arsénico, oscilando su concentración entre 3.19 y 3.50% en peso. A pesar de ello su fórmula estructural coincide prácticamente con la formula teórica.

*Tabla IV.5.1- Análisis químico mediante microsonda electrónica de arsenopirita y estibina de Fnidek (Valores medios y fórmula estructural. N = número de análisis)*

<b>Arsenopirita</b>				<b>Estibina</b>			
	N=20				N=12		
	Media	MIN.	MAX.		MEDIA		
Cu	0,07	0,00	0,28	Cu	0,01	0,00	0,04
Fe	35,90	34,76	36,60	Fe	0,04	0,00	0,11
S	20,59	19,99	21,69	S	27,86	27,48	28,15
As	39,92	38,45	40,81	As	3,33	3,19	3,50
Co	0,02	0,00	0,06	Co	0,02	0,00	0,07
Sn	0,01	0,00	0,05	Sn	0,18	0,11	0,23
Ni	0,05	0,00	0,25	Ni	0,10	0,00	0,32
Au	0,06	0,00	0,14	Au	0,09	0,00	0,30
Te	0,02	0,00	0,05	Te	0,00	0,00	0,02
Zn	0,01	0,00	0,04	Zn	0,01	0,00	0,06
Hg	0,14	0,00	0,35	Hg	0,15	0,00	0,28
Sb	0,21	0,07	0,74	Sb	72,46	70,07	73,00
Se	0,19	0,15	0,23	Se	0,01	0,00	0,04
Bi	0,01	0,00	0,08	Bi	0,03	0,00	0,37
Ag	0,01	0,00	0,03	Ag	0,01	0,00	0,03
Total	97,22			Total	104,30		
Formula estructural reajustada a 3 atomos				Formula estructural reajustada a 5 atomos			
S	1,06	1,03	1,10	S	2,87	2,85	2,91
Fe	1,06	1,03	1,07	Sb	1,96	1,92	1,99
As	0,88	0,83	0,90	As	0,15	0,14	0,15

*Análisis de trazas de tres cristales de arsenopirita (valores en ppm)*

Au	1139	910	946
Bi	0	0	0
Sb	472	3811	1259
Ag	66	0	0

La arsenopirita contiene concentraciones de antimonio (entre 0.07 y 0.74% en peso). Su composición química revela un contenido en arsénico relativamente bajo, variando entre 38.45 y 42.70% en peso y con ligeras variaciones que preconizan ligeras zonaciones.. En la Fig. IV.5.2 se muestran los perfiles composicionales de dos cristales de arsenopirita.

Mención aparte merece la detección de Au, tanto en la arsenopirita como en la piritita y estibina (vease Anexo I). Los resultados obtenidos en el análisis rutinario de estos minerales revelaron un contenido de Au en trazas de hasta un 0.14 % en peso. En la Fig. IV.5.3 se representan algunos diagramas binarios de correlación de dicho elemento con As, Sb, Fe, Co y Ni, correspondientes a los mismos cristales de arsenopirita representados en la Fig. IV.5.2..

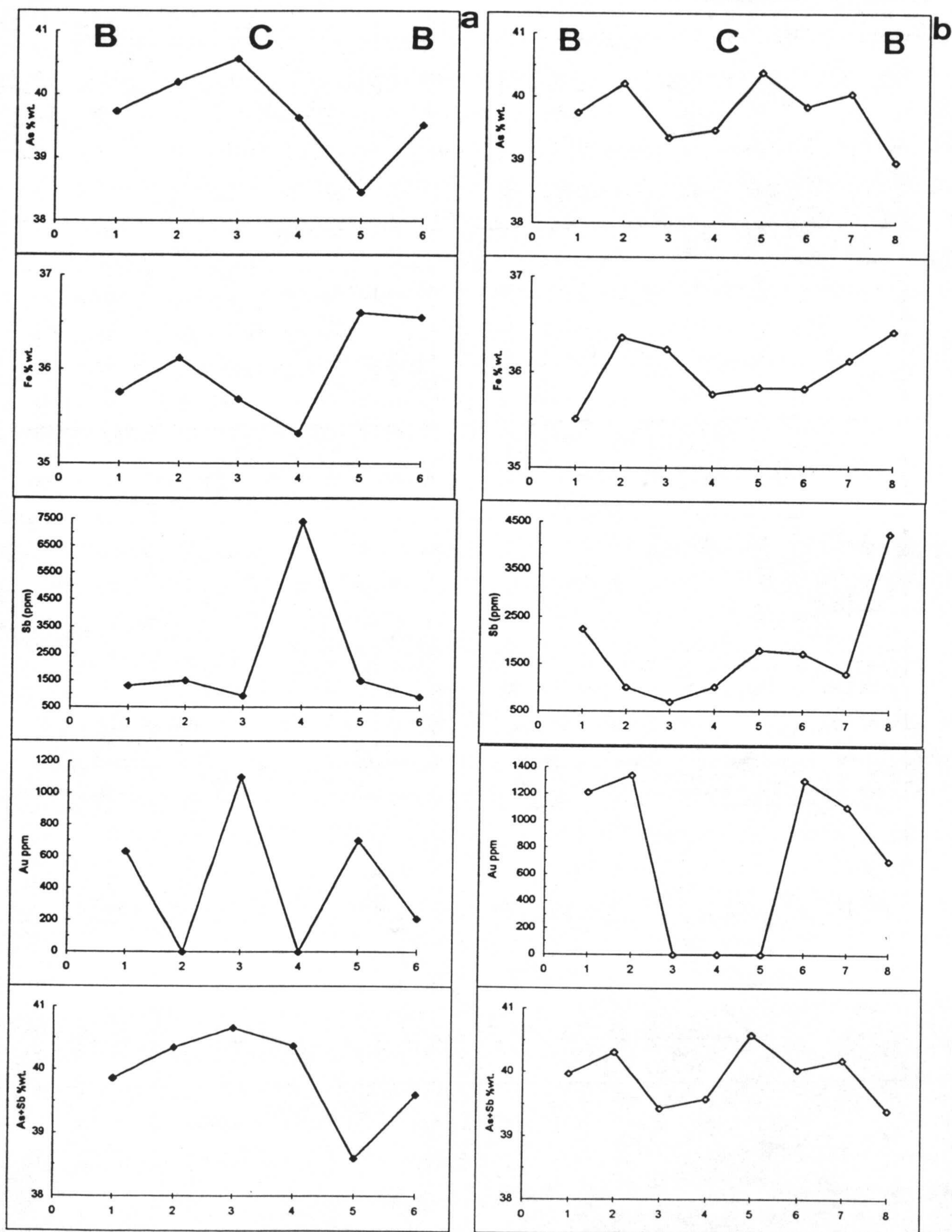


Fig. IV.5.2.- Perfiles composicionales de dos cristales de arsenopirita a y b del Anexo I (C : centro ; B : borde).

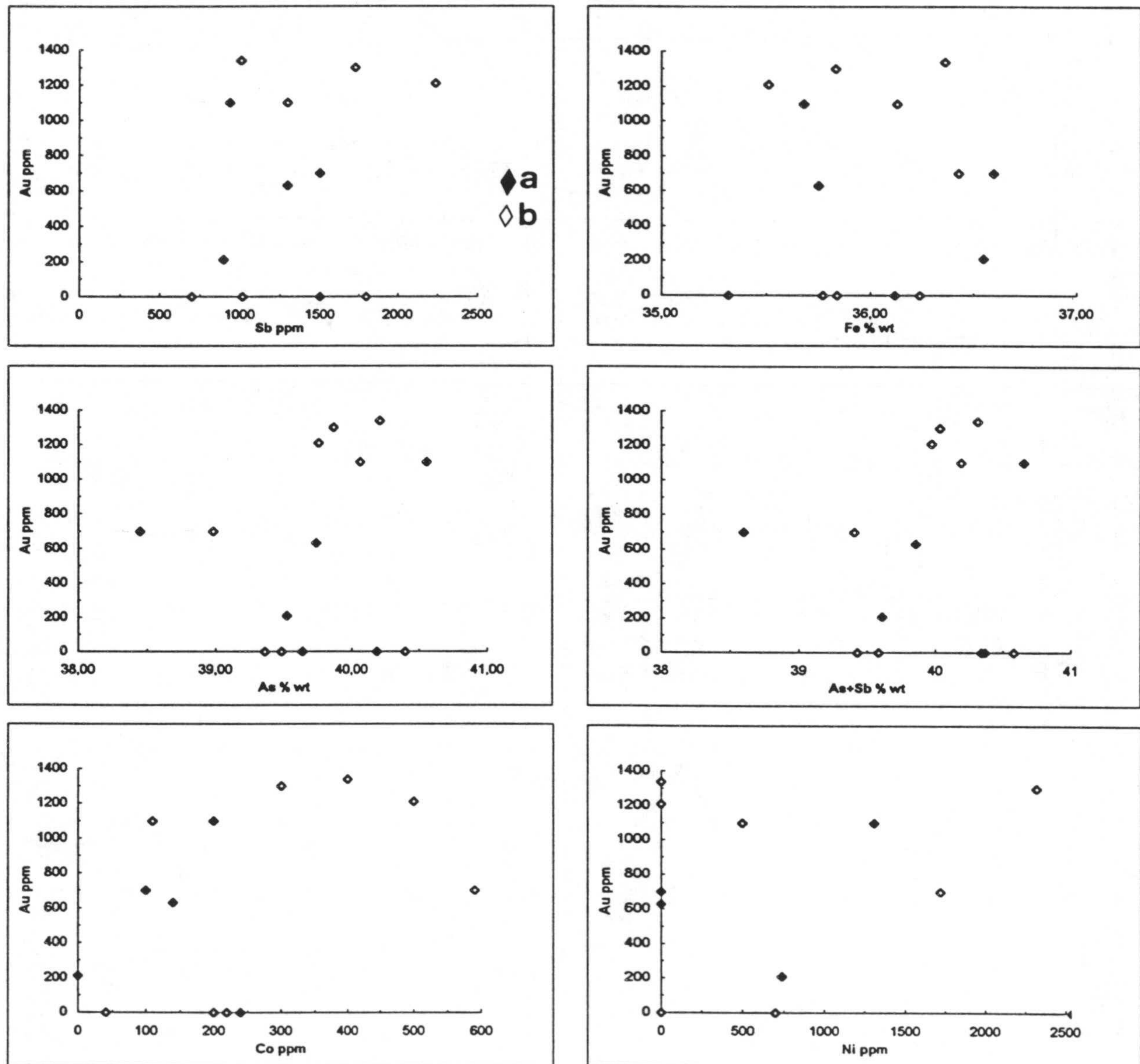


Fig. IV.5.3.- Diagramas binarios de dos cristales de arsenopirita **a** y **b** (los mismos de la Fig. IV.5.2)

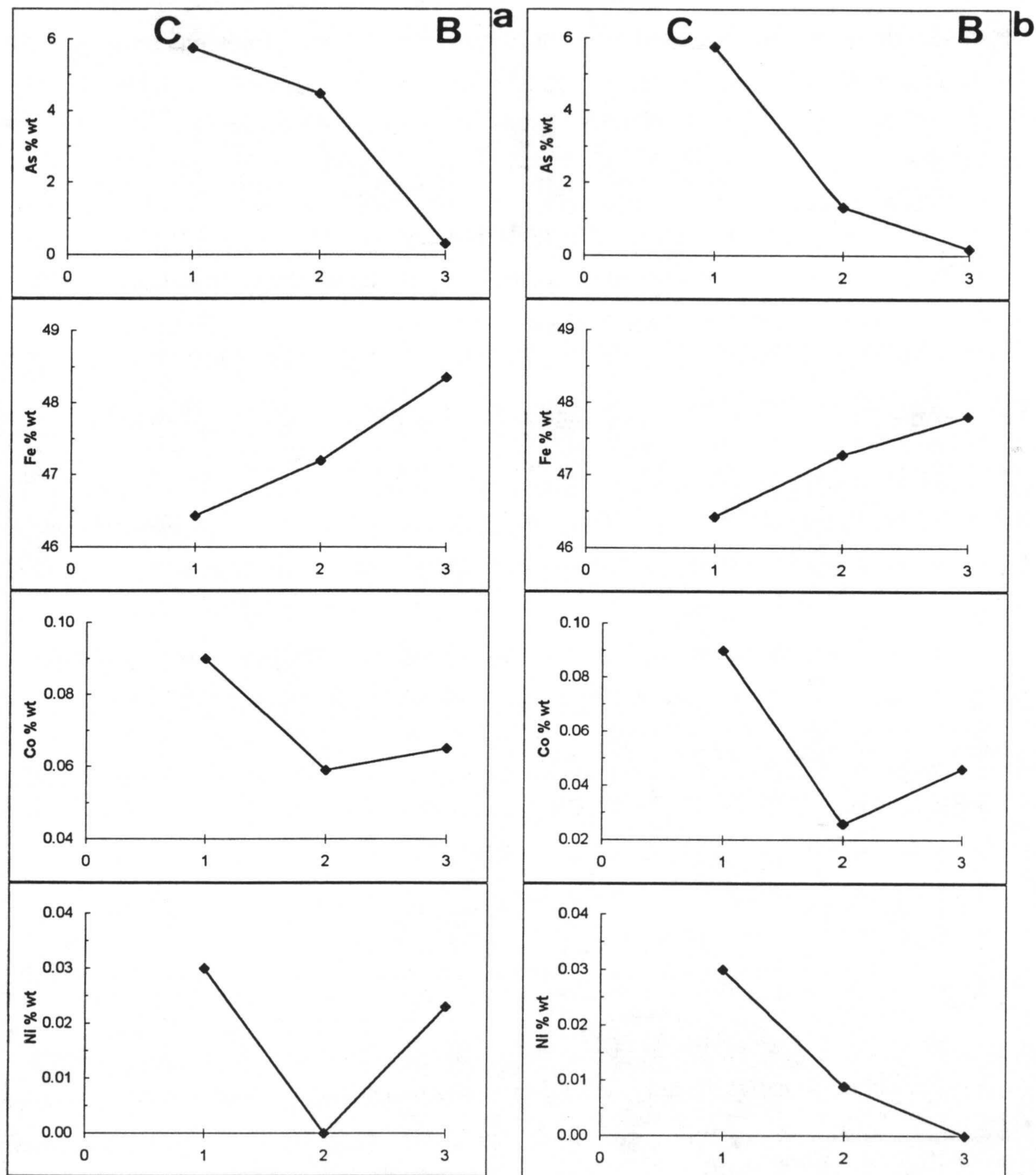


Fig. IV.5.4. Perfiles composicionales de dos cristales de pirita **a** y **b** del Anexol (C : centro ; B : borde).

Se realizaron, además, algunos análisis con rutina más específica para la determinación de trazas, en esos mismos cristales, obteniéndose valores entre 910 y 1139 ppm (Tabla IV.5.1).

Las piritas que se presentan en cristales idiomórficos o subidiomórficos, presentan una composición química con cantidades relativamente importantes en elementos trazas de tipo Co y Ni, con una relación Co/Ni comprendida entre 1 y 10. La pirita framboidal, sin embargo, muestra una relación Co/Ni más baja, variando entre 0.1 y 1.

Además, también se pone de manifiesto la diferencia entre estos dos tipos de piritas en los respectivos contenidos en arsénico: la pirita framboidal es más pobre en As, con valores que oscilan entre 0.19 y 0.34 % en peso, mientras que la pirita idiomorfa o subidiomorfa es más rica, oscilando su contenido en arsénico entre 0.15 y 5.76.

La amplia variación del contenido arsenical en este último tipo de pirita se debe a la zonación más o menos concéntrica que presentan estos cristales, en los cuales se ha observado, en términos generales, una variación decreciente del contenido en arsénico desde el centro hasta el borde de los granos de pirita (5.76 hasta 0.31% en peso). En la Fig. IV.5.4 se muestran los perfiles composicionales de los dos tipos de piritas.

La cervantita y valentinita, ante la imposibilidad de poderlas determinar mediante microsonda electrónica, se identificaron mediante difracción de rayos X (vease Anexo I).

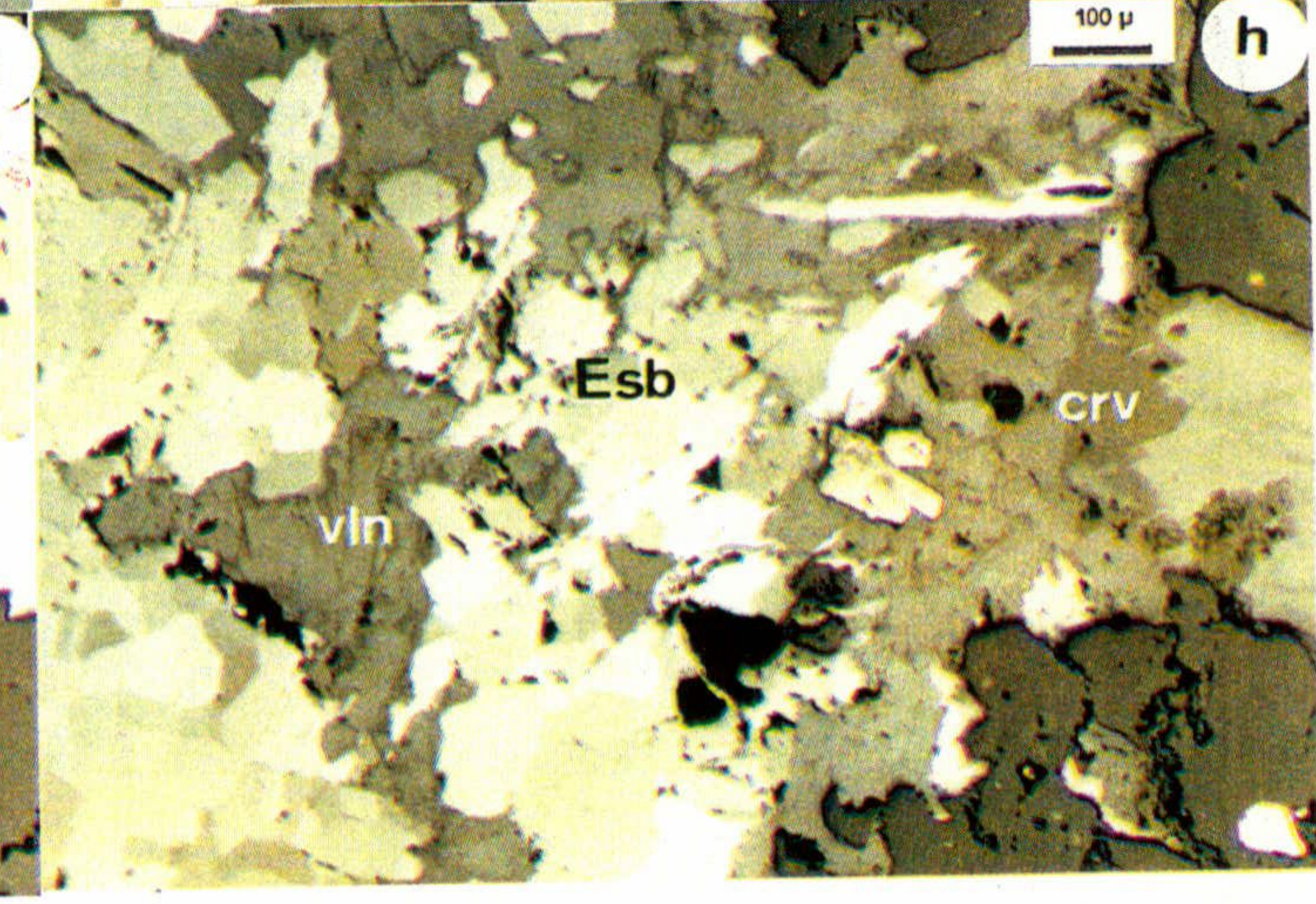
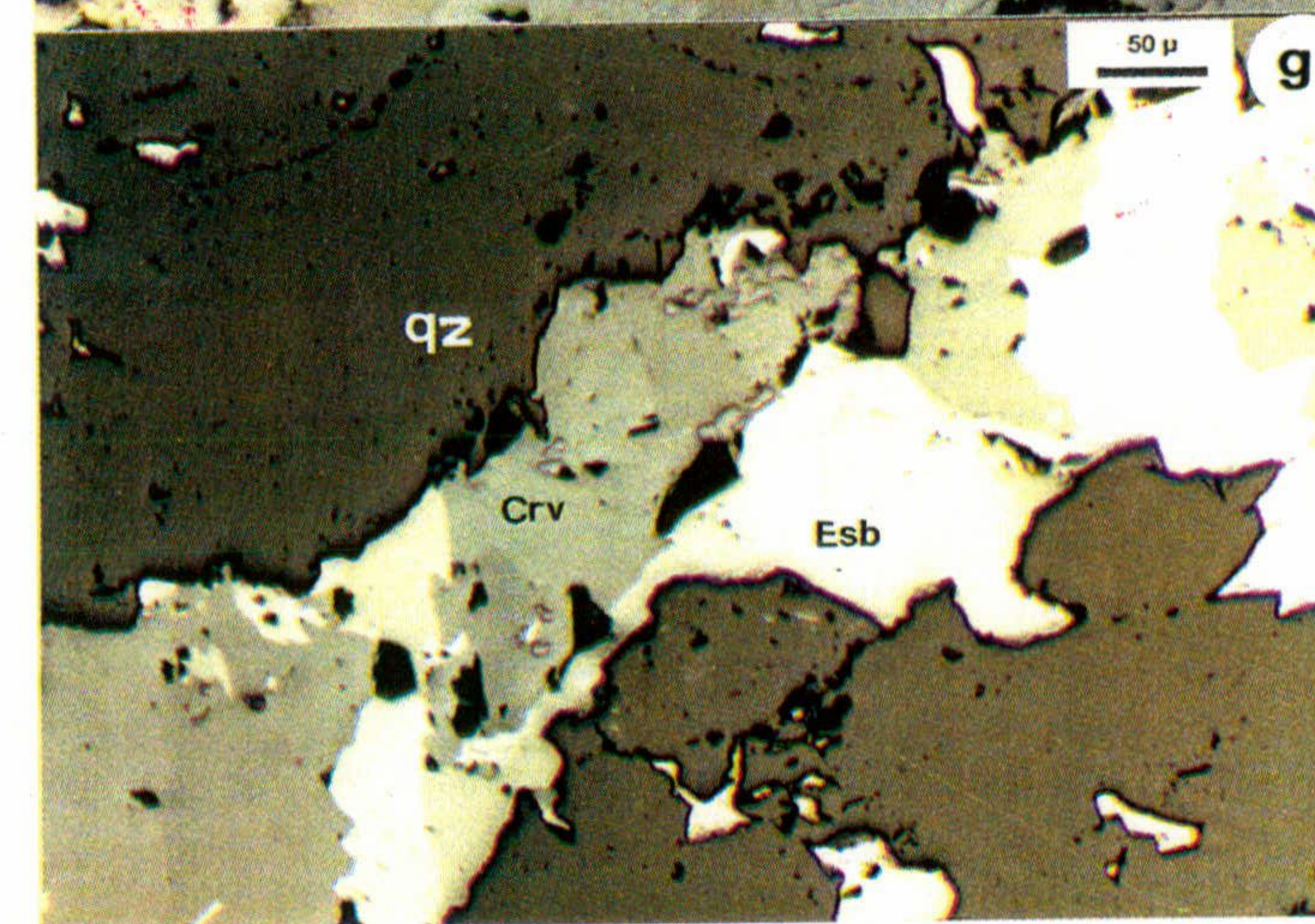
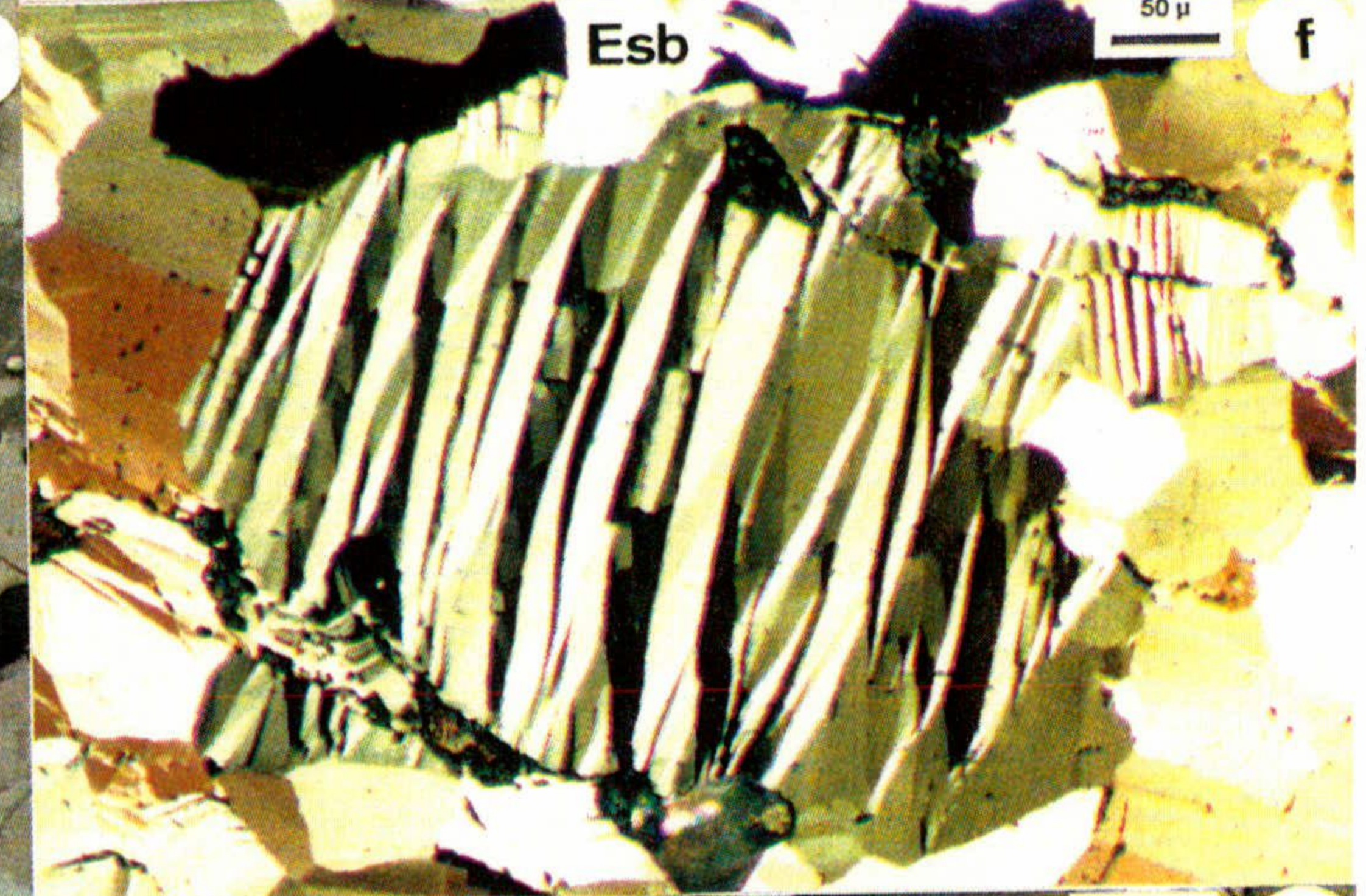
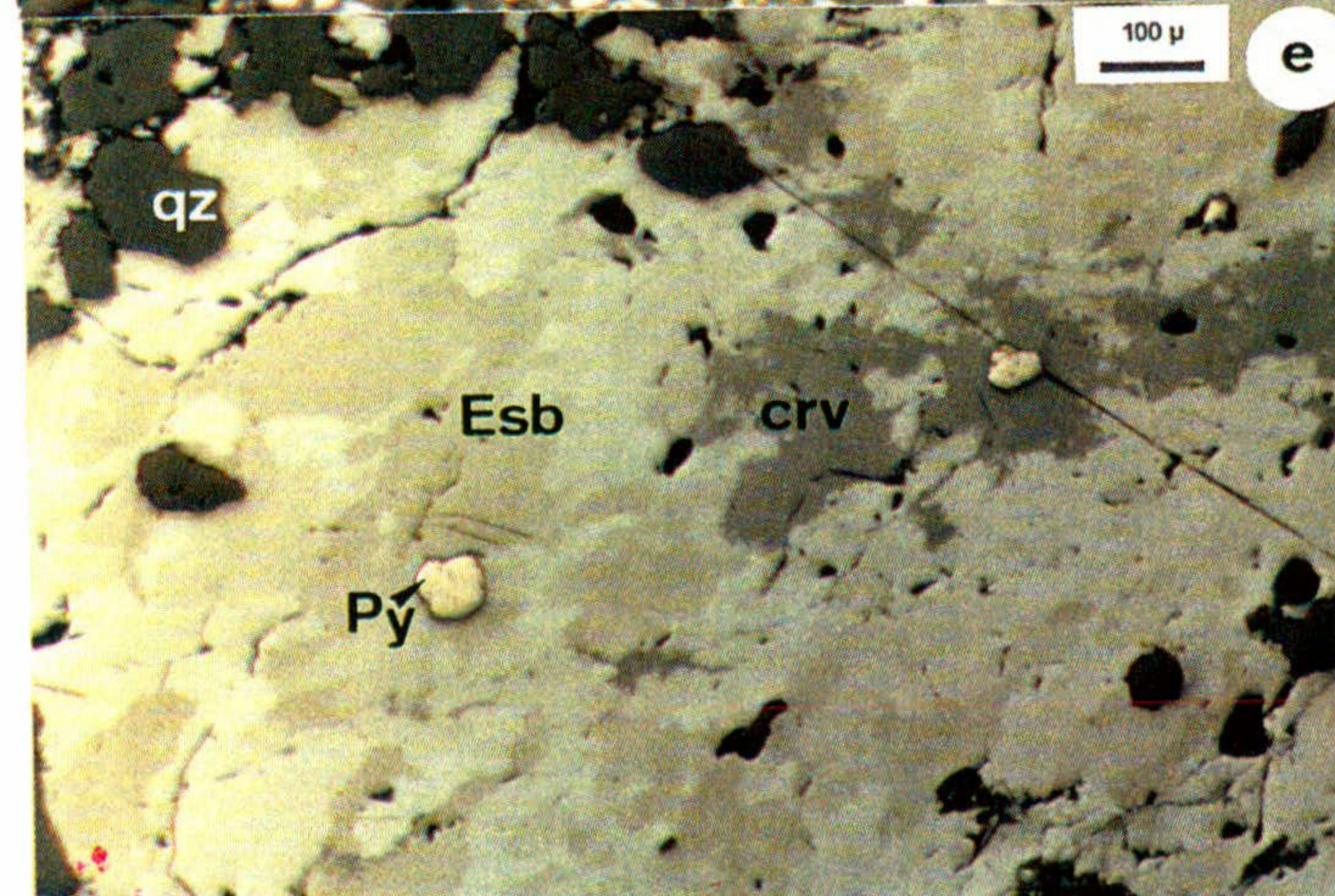
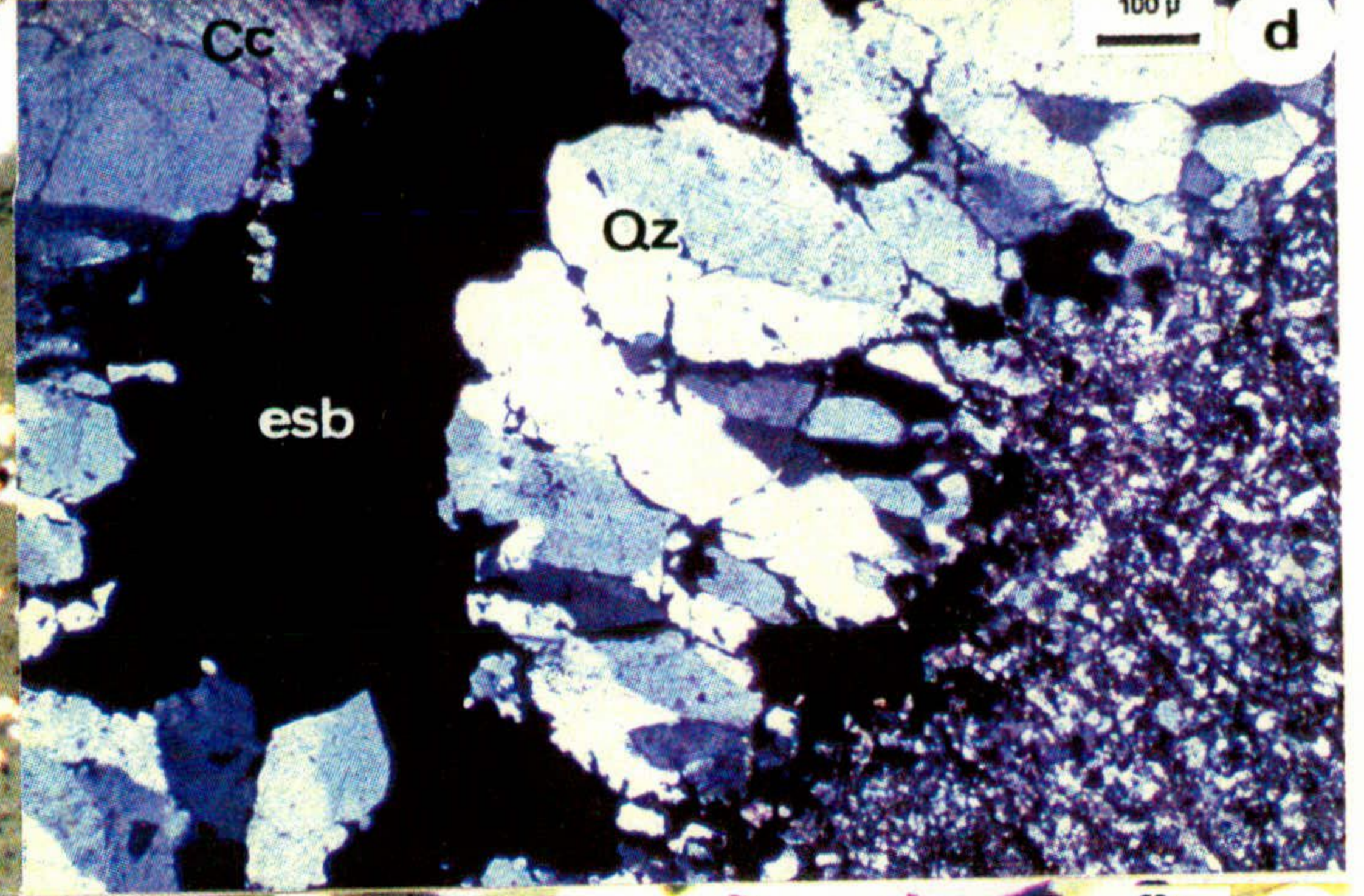
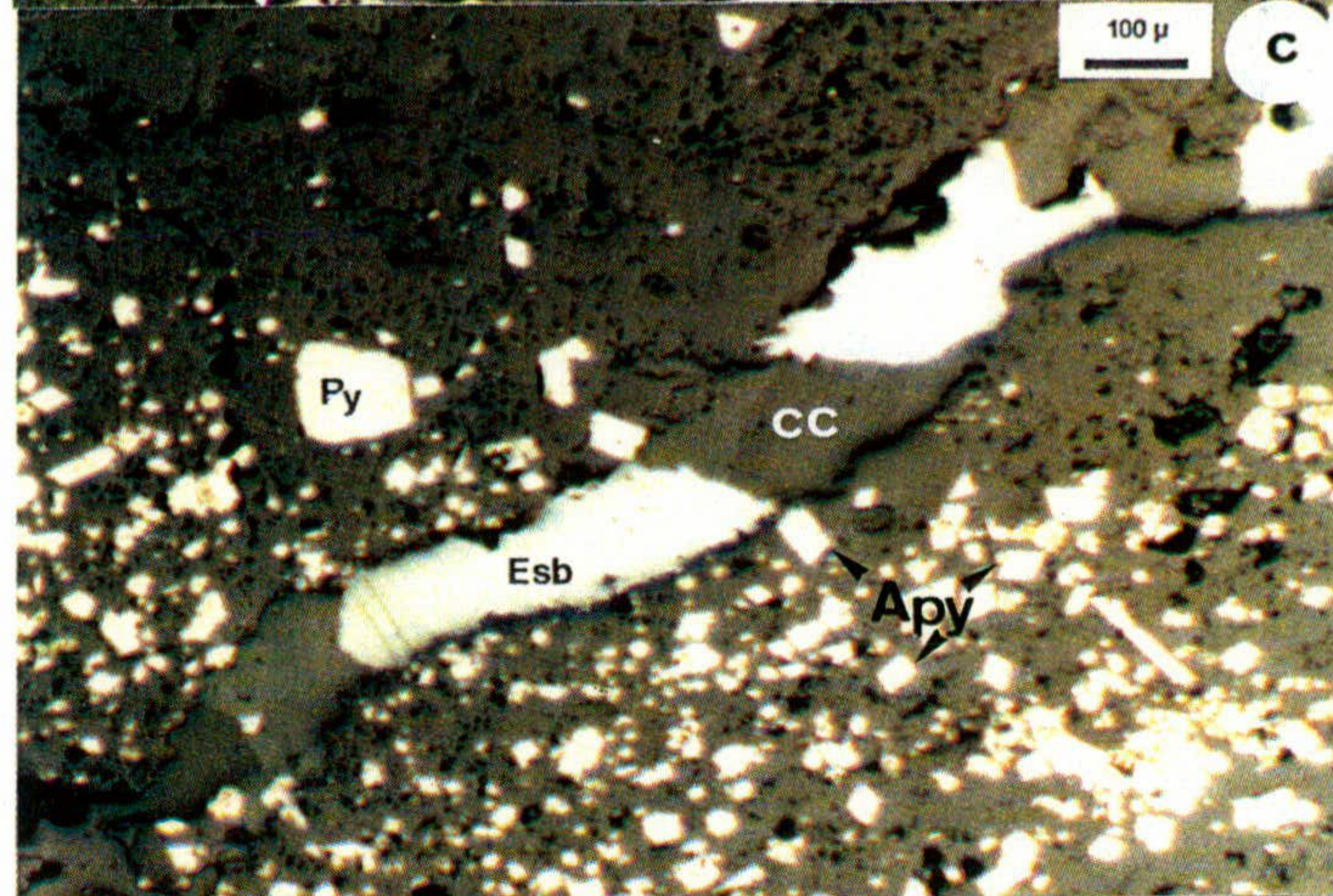
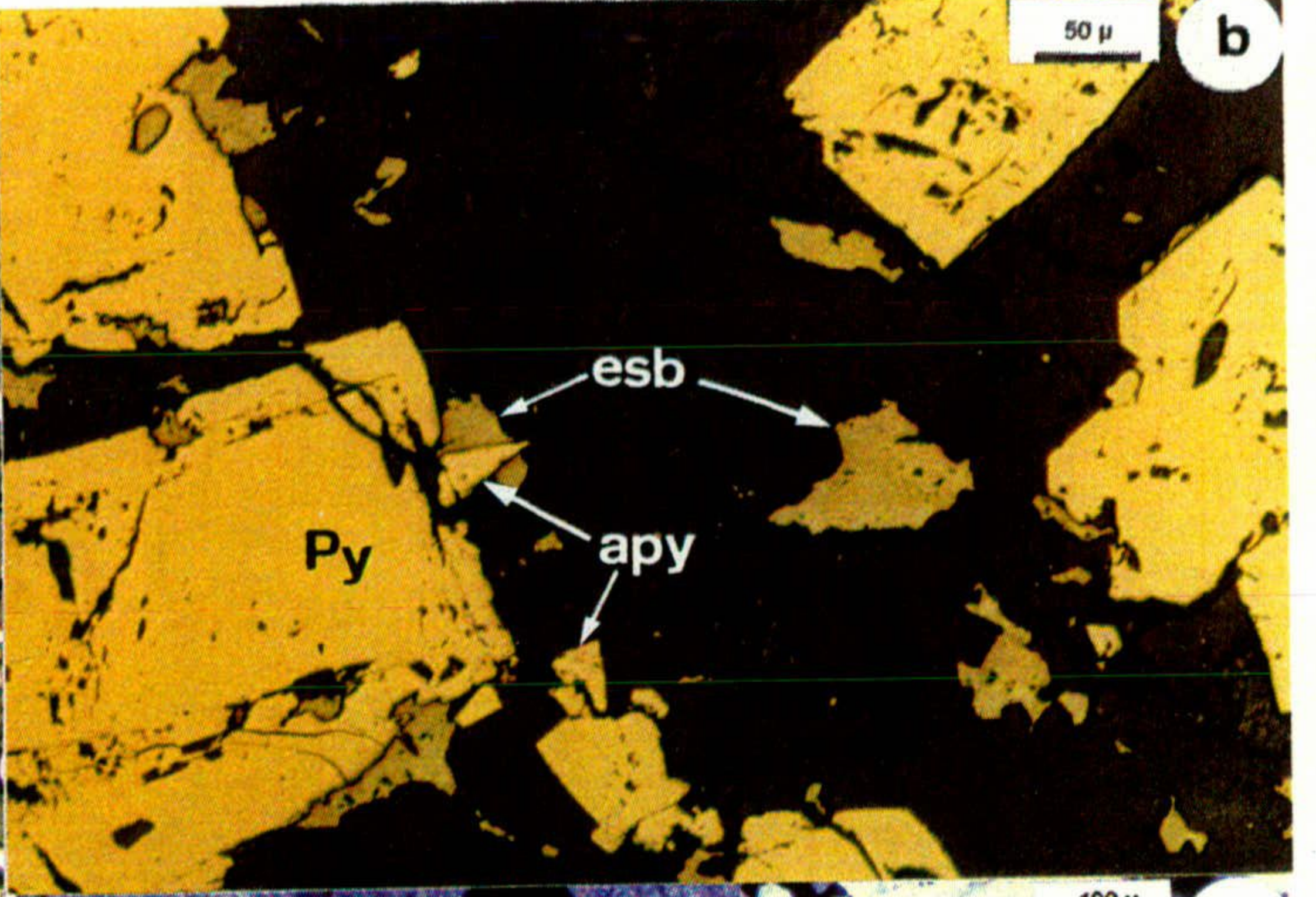
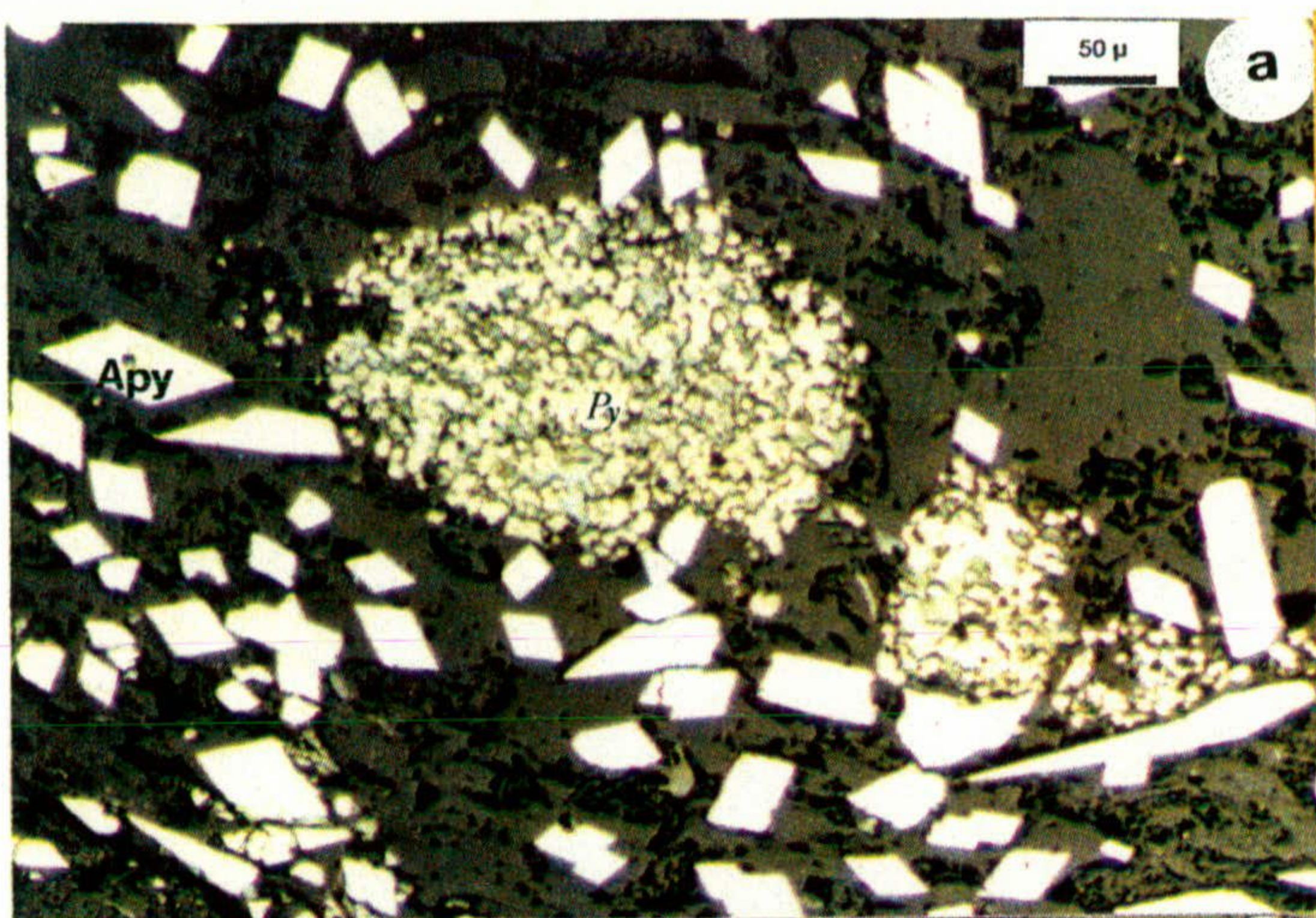
Por último se han realizado análisis de las moscovitas que se encontraban asociadas a los cuarzos, arsenopirita y pirita, con objeto de utilizar su composición química para el establecimiento del geotermómetro correspondiente, utilizando el método de la solución sólida moscovita-paragonita (Lambert, 1959). En términos generales las moscovitas de estos afloramientos presentan una relación Mg/Mg+Fe que oscila entre 0.45 y 0.84, con un porcentaje de paragonita comprendido entre 4.53 y 15.04. Los datos correspondientes a

dichos análisis se recogen en el *Anexo I* y el tratamiento de los resultados obtenidos para calcular los valores geotermométricos quedan resumidos en la Tabla VI.2.2 del correspondiente capítulo VI.

**Lamina IV. 5. Fnidek**

- Foto IV.5 -a. Pirita framboidal y arsenopirita idiomorfa (romboédrica), diseminadas en la ganga.*
- Foto IV.5 -b. Cristales de pirita recristalizados con algunos cristales de arsenopirita.*
- Foto IV.5 -c. Pirita, a veces framboidal, y arsenopirita diseminadas en la ganga. Obsérvese la fractura posterior, segmentada, rellena de estibina y calcita.*
- Foto IV.5 -d. Estibina relleno de los intersticios y/o huecos que dejan el cuarzo y la calcita (Luz transmitida).*
- Foto IV.5 -e. Estibina masiva, con notable pleocroismo de reflexión, englobando pirita y cristales de cuarzo.*
- Foto IV.5 -f. Cristales de estibina, con espectaluraes maclas polisintéticas.*
- Foto IV.5 -g. Fractura con relleno de estibina, parcialmente alterada a cervantita.*
- Foto IV.5 -h. Agregados de estibina con clara alteración a cervantita y valentinita.*







## V INCLUSIONES FLUIDAS E ISÓTOPOS ESTABLES

---

### V.1. INCLUSIONES FLUIDAS

- V.1.1. Descripción petrográfica
- V.1.2. Ciclo de enfriamiento
- V.1.3. Ciclo de calentamiento
- V.1.4. Características y comparación de los fluidos en los yacimientos estudiados
- V.1.5. Determinación de isocoras

### V.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

- V.2.1. Isótopos de S
- V.2.2. Isótopos de C y O



## V.1. INCLUSIONES FLUIDAS

### V.1.1. Descripción petrográfica

El análisis de las inclusiones ha consistido en un estudio microtermométrico de 272 inclusiones fluidas de diversas muestras representativas de los yacimientos de Hriyech, Aïn-Gharnaq, Haïdra y Beni-Mzala (Fnidek). Este tipo de análisis no se pudo realizar en el indicio de Aïn Jir por la mala calidad de las muestras. En el *Anexo II* están recopilados los datos obtenidos correspondientes a los yacimientos estudiados.

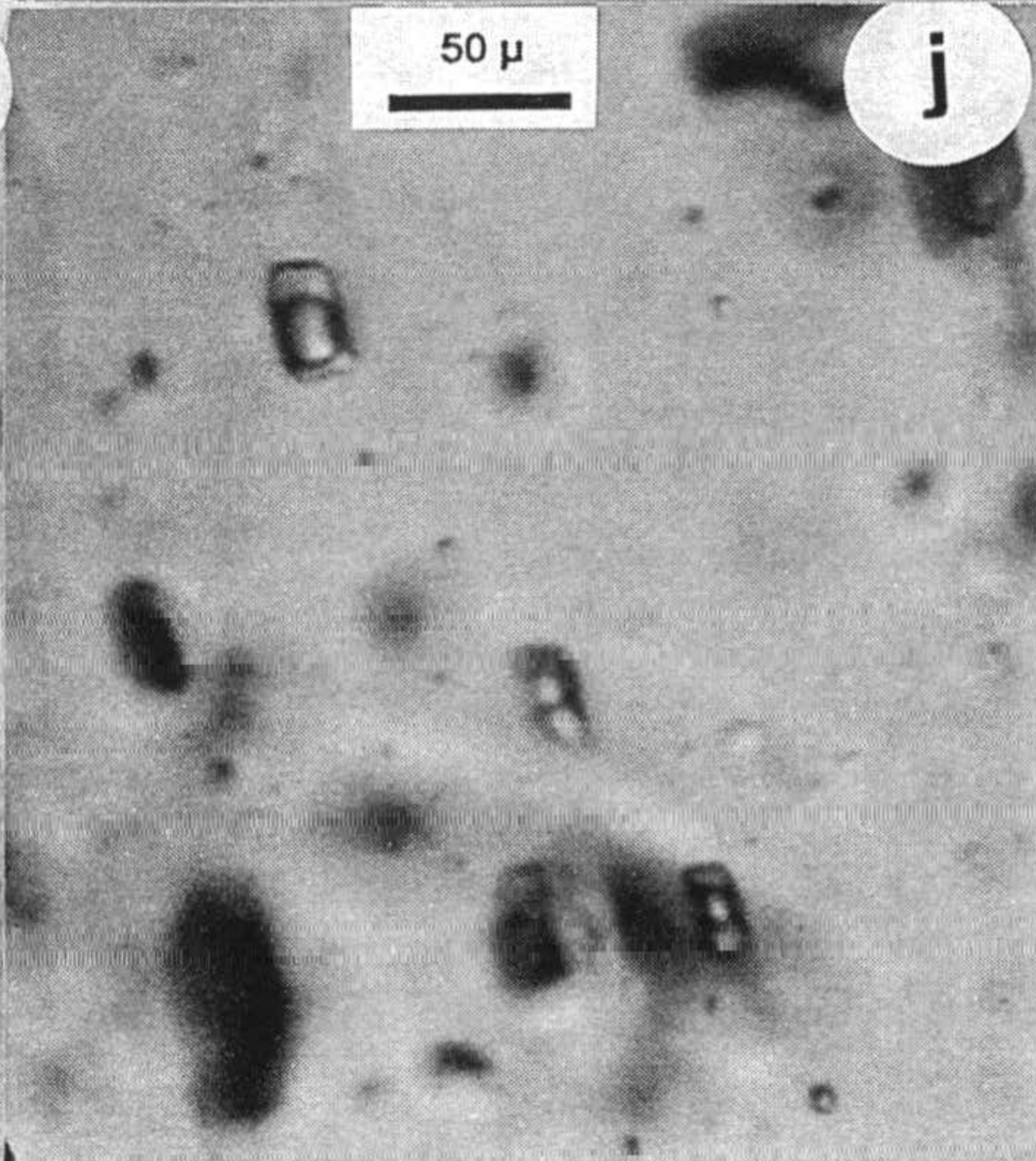
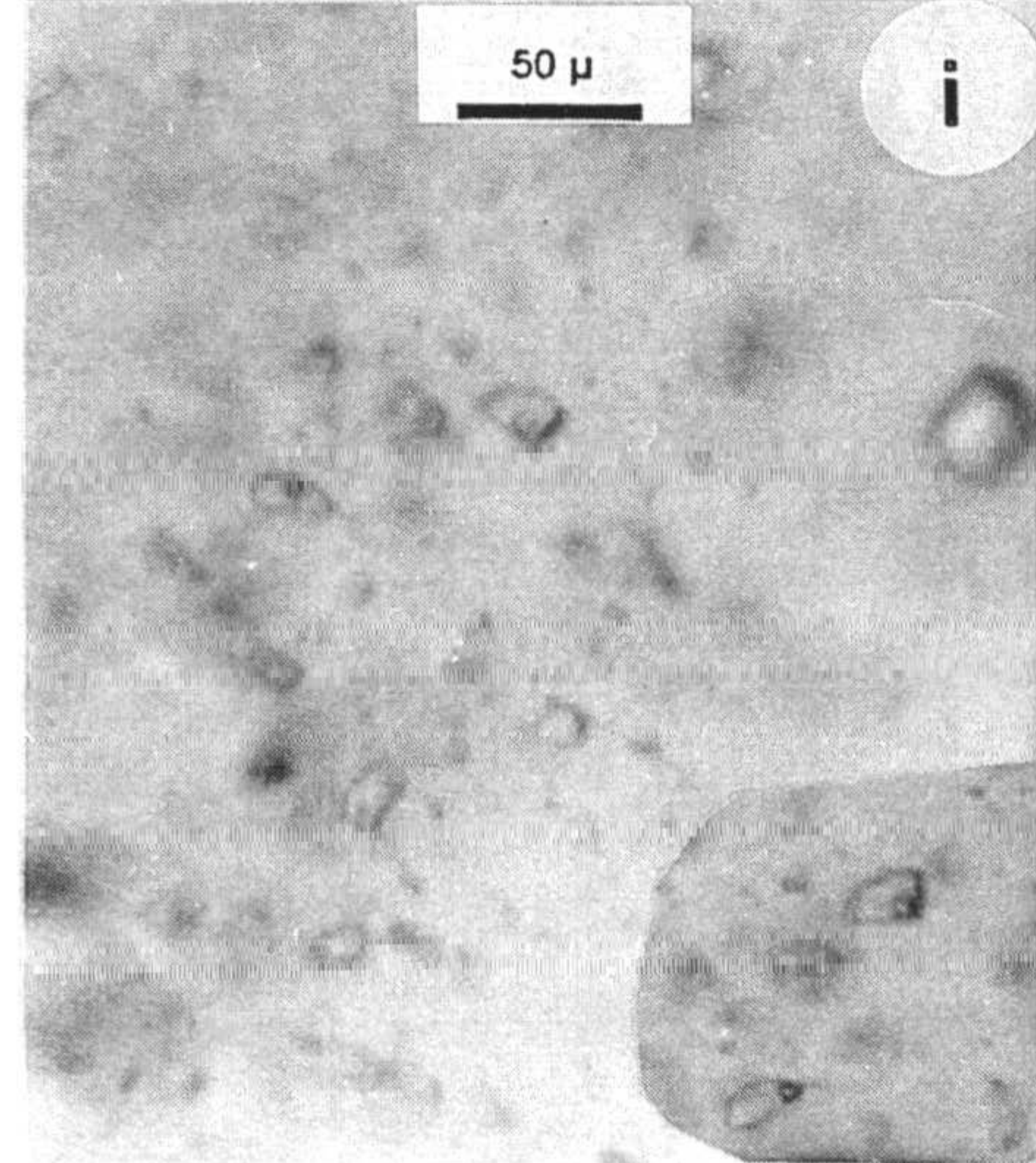
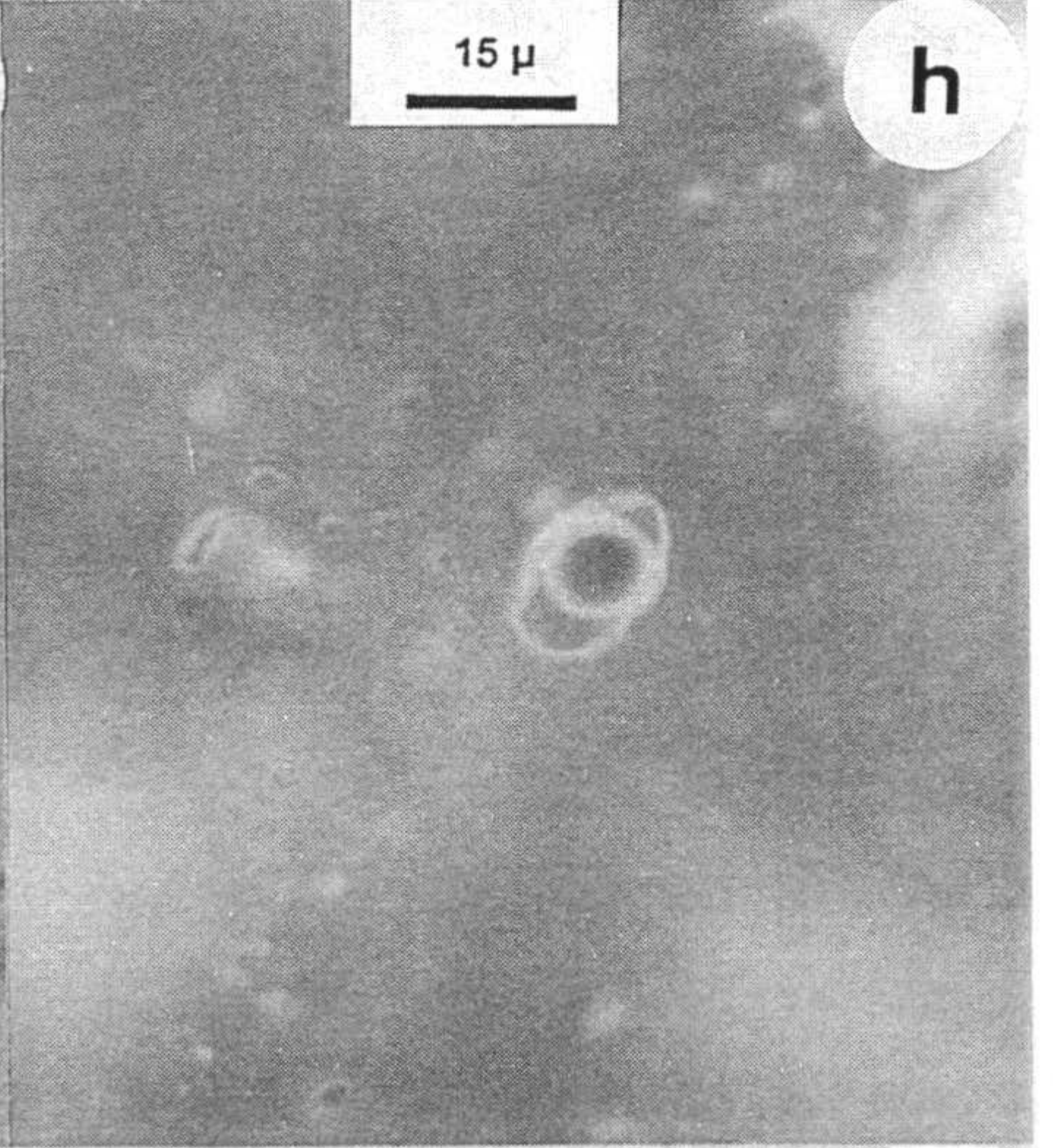
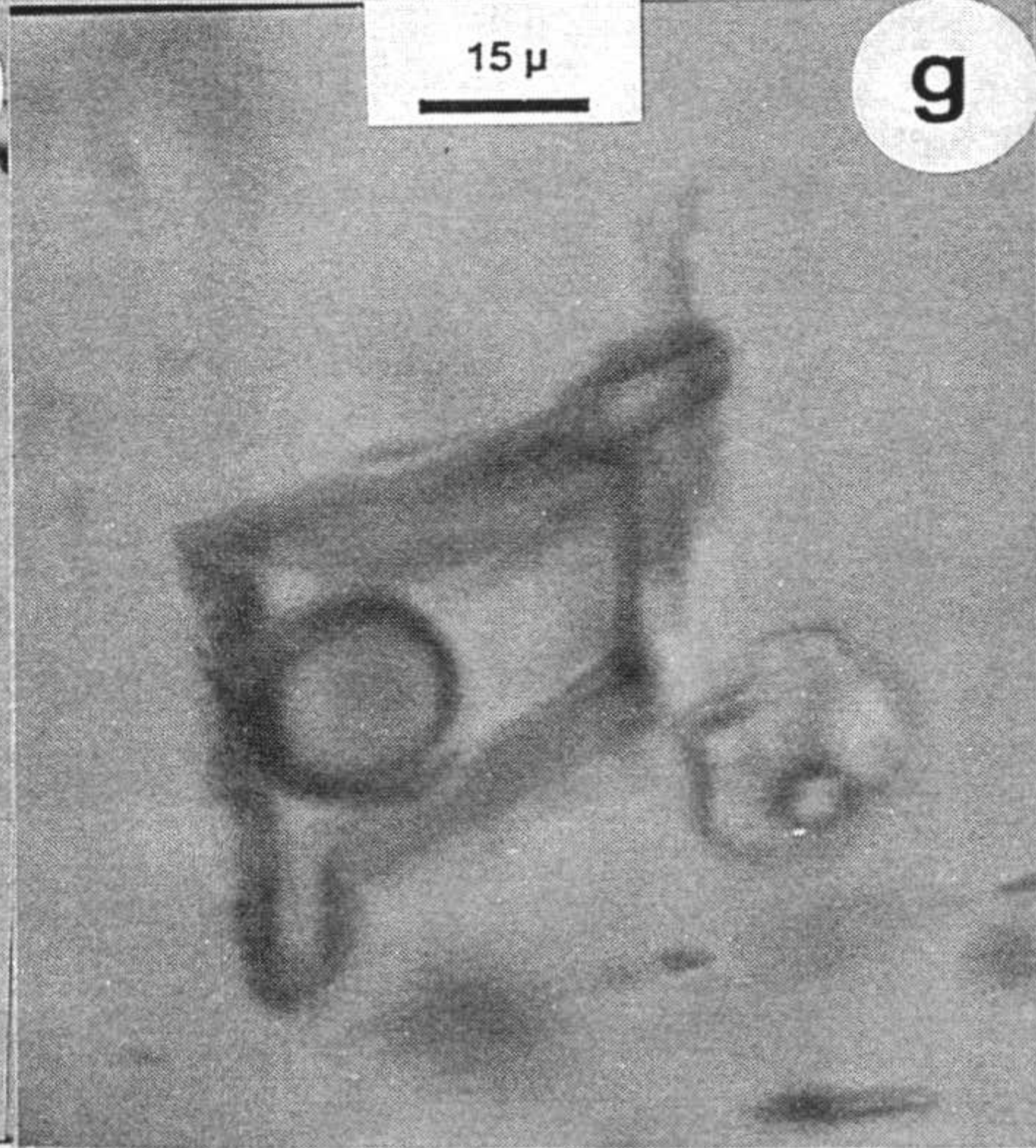
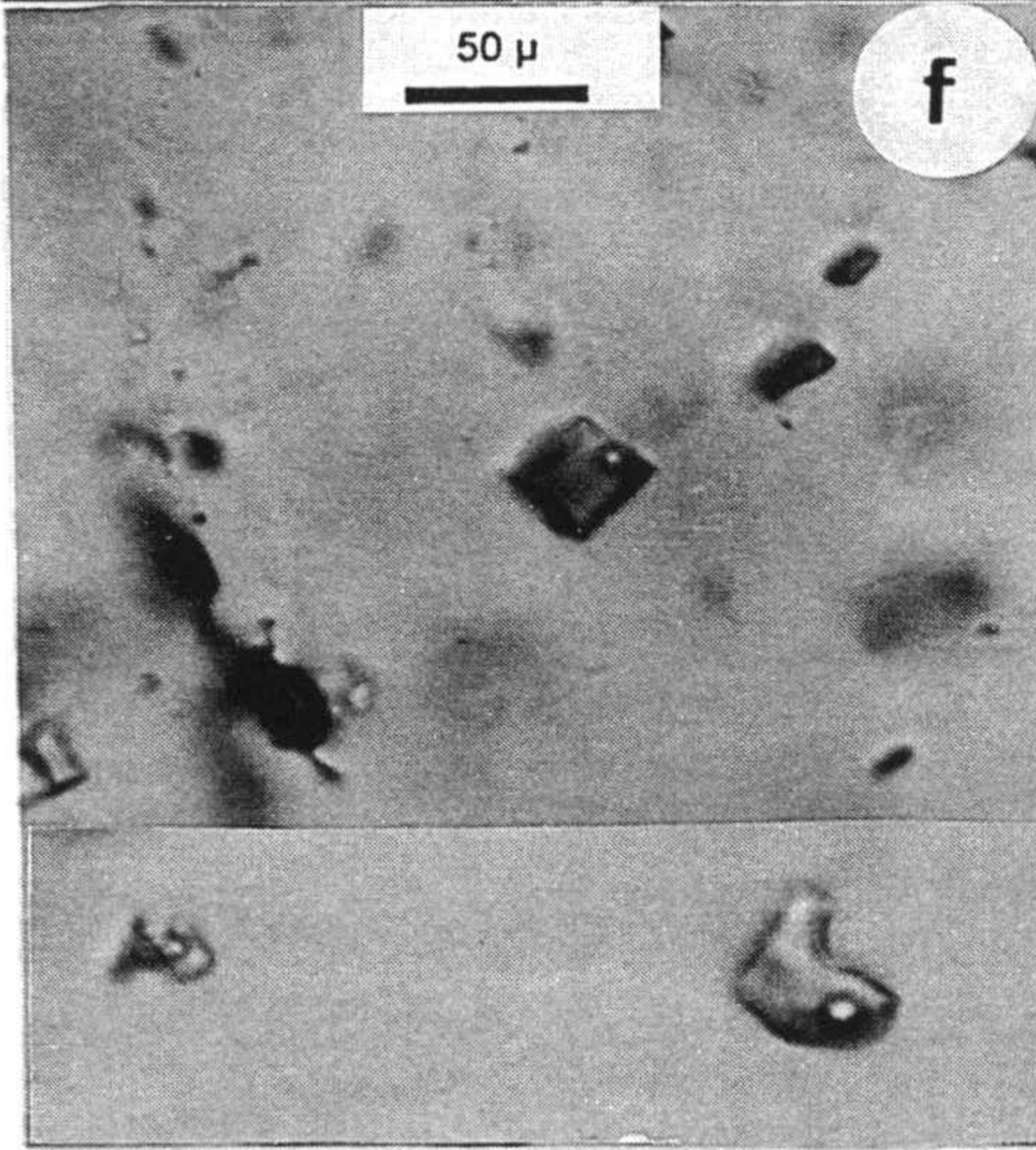
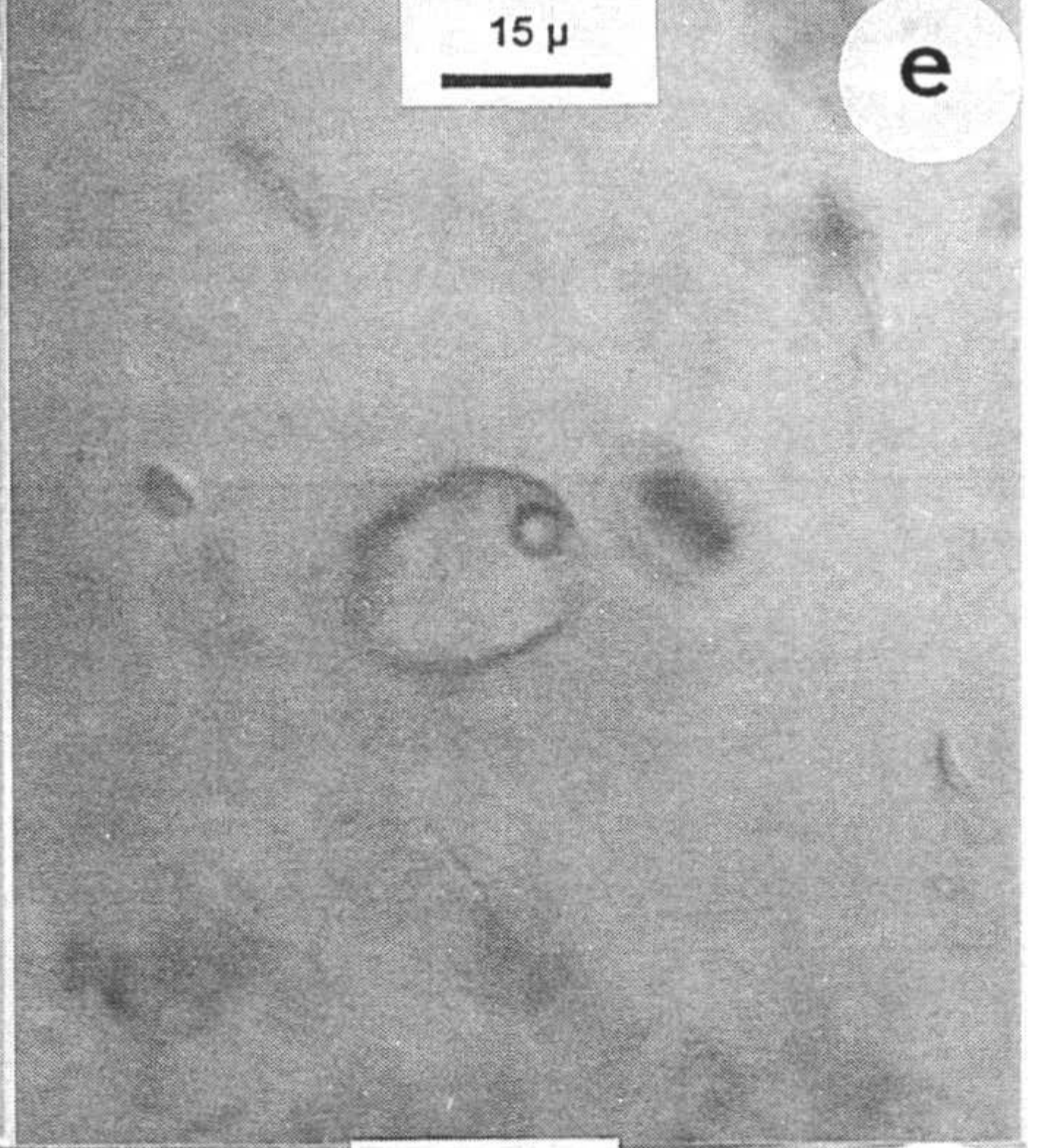
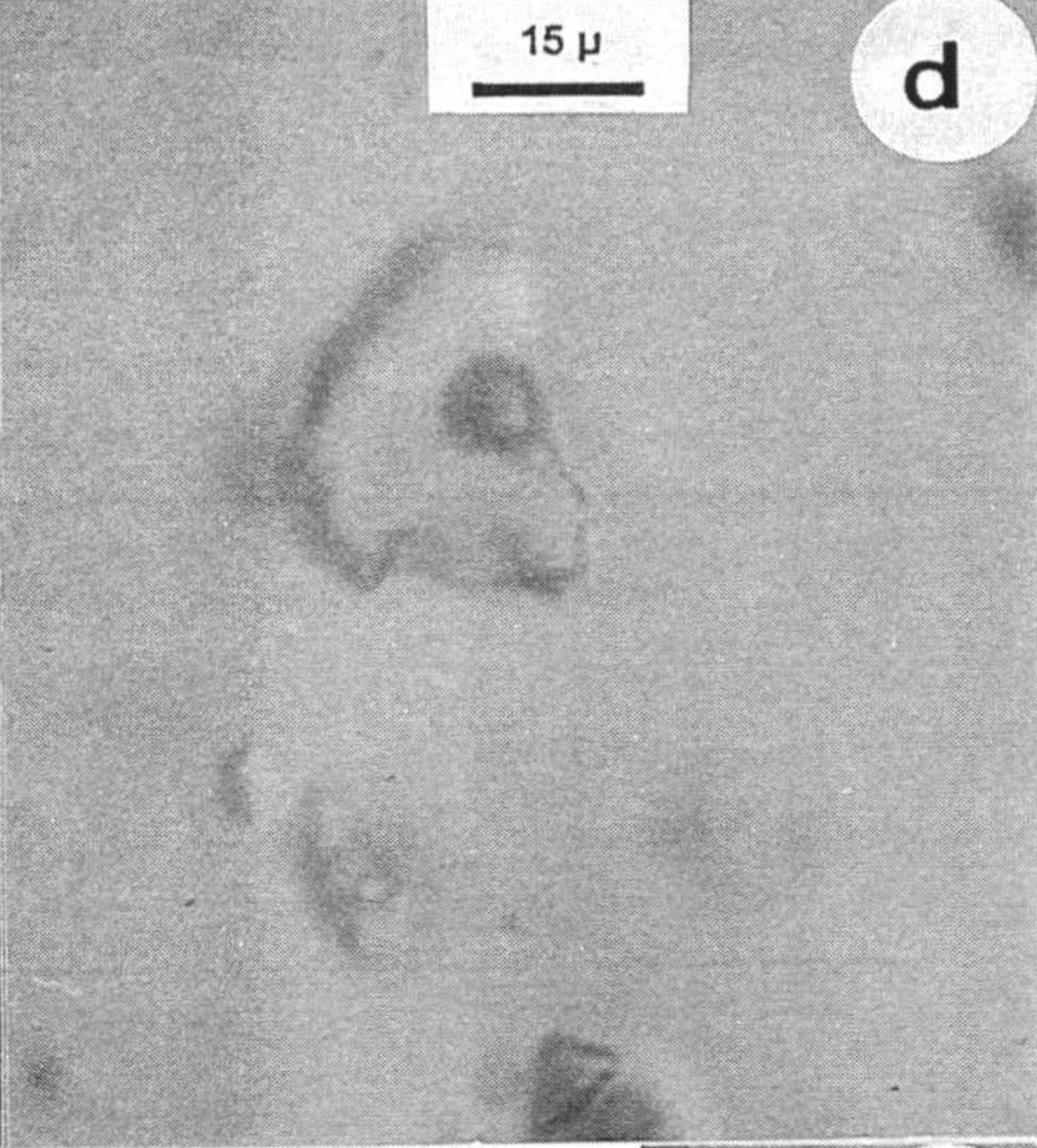
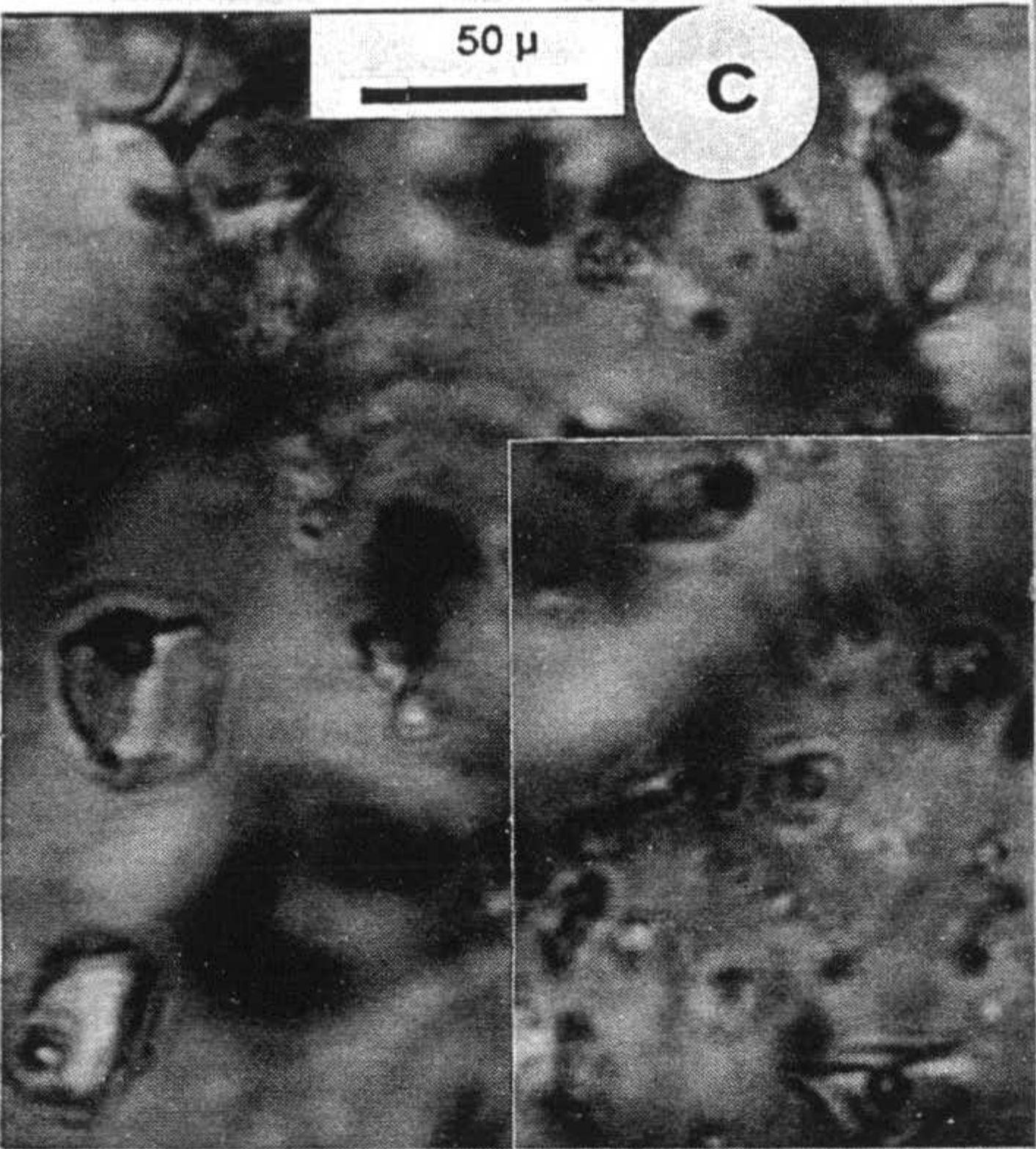
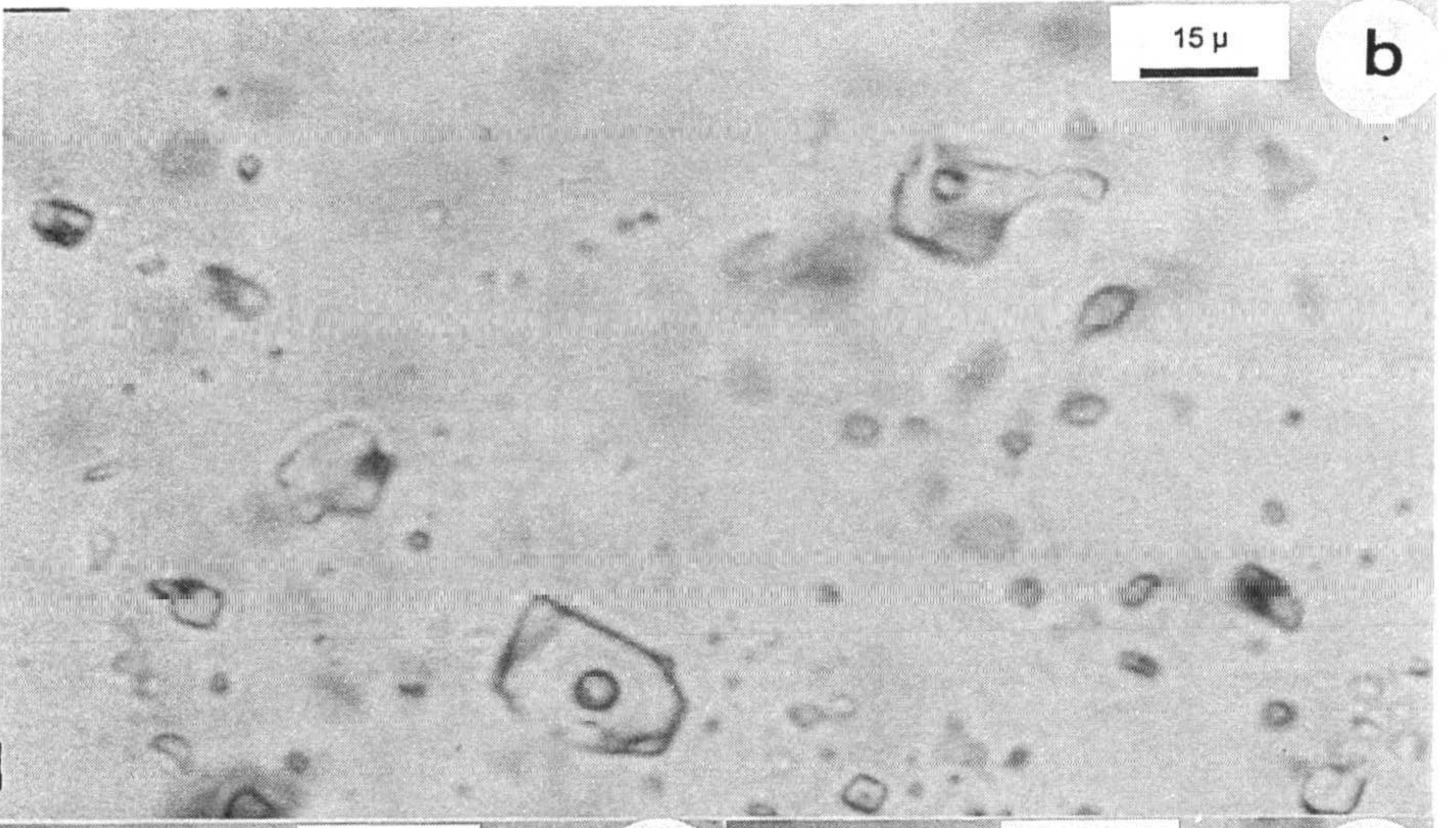
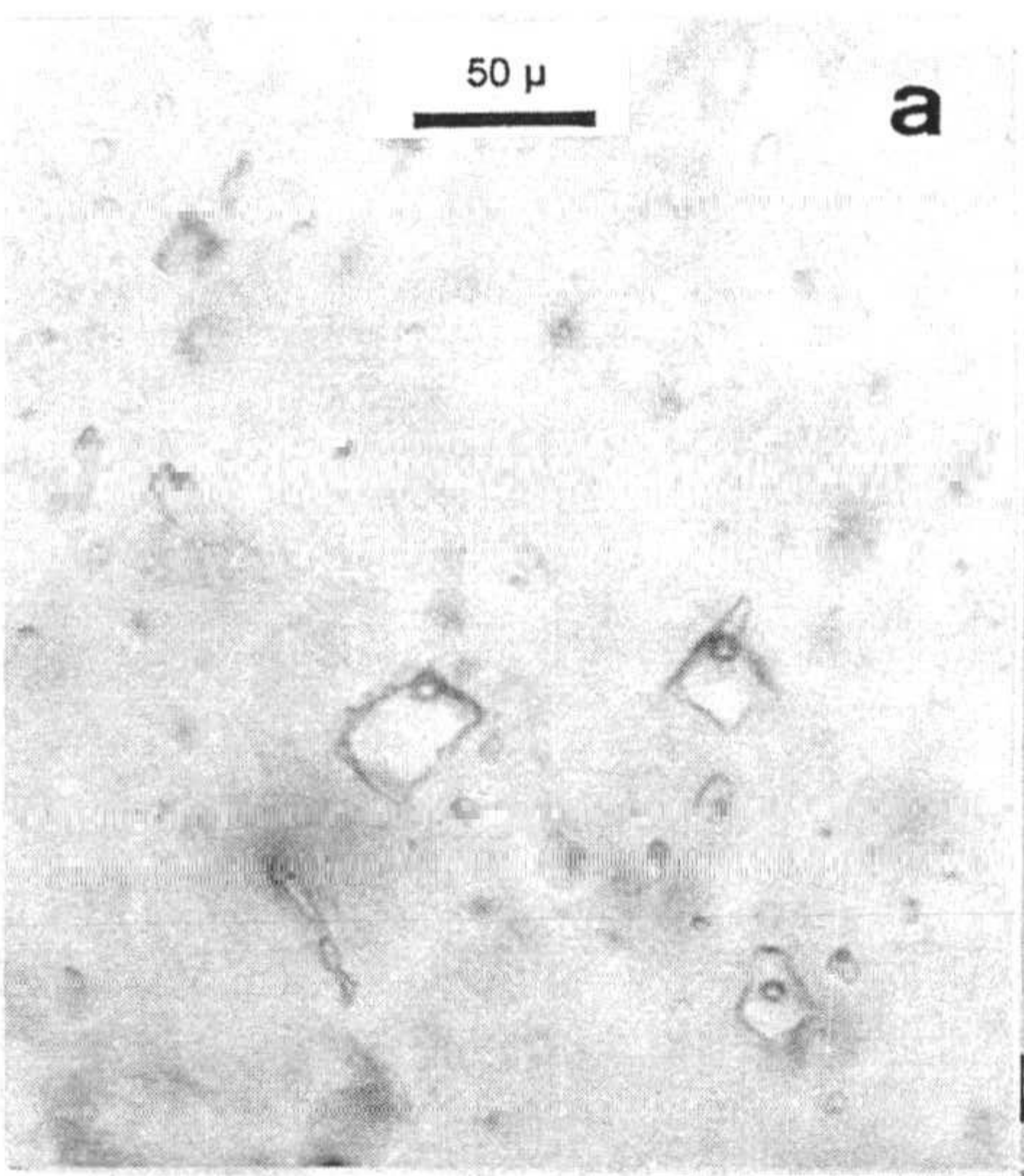
Todas las determinaciones se han efectuado fundamentalmente sobre las inclusiones fluidas existentes en cristales de cuarzo, a excepción de los yacimientos de Aïn-Gharnaq y de Haïdra en donde también se han realizado medidas en cristales de calcita y fluorita respectivamente. Para ello se prepararon previamente las correspondientes laminas delgado-bipulidas con espesores variables entre 100 y 200 micras.

Aunque también se han encontrado cristales de ankerita, esfalerita y siderita, sin embargo, ninguno de ellos han mostrado un grado de transparencia suficiente como para poder observar inclusiones fluidas en ninguna de las preparaciones delgado-bipulidas realizadas.

Todas las inclusiones fluidas estudiadas son de naturaleza primaria y solo las primarias aparecen aisladas, en grupos sin ninguna orientación determinada. Las secundarias aparecen en grupos más o menos alineados. Su tamaño oscila, en términos generales entre 10 y 30  $\mu$ , para las incluidas en los cristales de cuarzo, llegando a ser de hasta 50  $\mu$  para las encontradas en los cristales de calcita. Todas ellas presentan unas morfologías diversas, generalmente redondeadas más o menos regulares, ovaladas y elipsoidales y poligonales. (Ver Fotos V.1)

**Lamina V.1. Inclusiones Fluidas**

- Foto V.1 -a. Distribución aleatoria de inclusiones fluidas de forma poligonal en cuarzo de la mineralización de Fnidek.*
- Foto V.1 -b. Detalle de inclusiones fluidas de forma poligonal y subredondeada, en cuarzo de la mineralización de Fnidek.*
- Foto V.1 -c. Distribución aleatoria de inclusiones fluidas subovaladas en fluorita del yacimiento de Haïdra.*
- Foto V.1 -d. Detalle de una inclusion fluida de forma irregular en cuarzo del yacimiento de Haïdra.*
- Foto V.1 -e. Detalle de una inclusión fluida de forma ovalada en fluorita del yacimiento de Haïdra.*
- Foto V.1 -f. Distribución aleatoria de inclusiones fluidas de formas más o menos regulares en calcita del yacimiento de Aïn-Gharnog.*
- Foto V.1 -g. Detalle de una inclusion fluida que adquiere la forma romboédrica del cristal huésped-calcita del yacimiento de Aïn-Gharnog.*
- Foto V.1 -h. Inclusión fluida de forma elipsoidal en cuarzo del yacimiento de Aïn-Gharnog.*
- Foto V.1 -i. Distribución aleatoria de inclusiones fluidas de forma más o menos regulares en cuarzo del yacimiento de Hriyech.*
- Foto V.1 -j. Distribución casi-alineada de inclusiones fluidas de forma subelipsoidal en cuarzo del yacimiento de Hriyech.*
- Foto V.1 -k. Detalle de una inclusión fluida de forma subrectangular en cuarzo del yacimiento de Hriyech.*







A temperatura ambiente todas las inclusiones aparecen como bifásicas y están constituidas por un líquido acuoso y vapor de H<sub>2</sub>O, con una relación volumétrica de la burbuja gaseosa  $V_g/V_t$  (volumen de la fase gaseosa sobre volumen total de la inclusión fluida) que varía generalmente entre 5% y 25%.

### **V.1. 2. Ciclo de enfriamiento**

En la fase gaseosa no se ha observado ninguna evidencia microtermométrica de la presencia de CO<sub>2</sub> ni de otros volátiles (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, SH<sub>2</sub>) durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento de la inclusión fluida.

En la fase líquida, durante el ciclo de enfriamiento se han observado tres cambios de fase: inicio de fusión de hielo, fusión de la hidrohalita y fusión del último cristal de hielo.

En la Tabla V.1.1 se dan los intervalos de los valores obtenidos para los yacimientos estudiados (vease Anexo II para la totalidad de los valores encontrados).

Las *temperaturas iniciales de fusión del hielo* registradas en las inclusiones fluidas de los cristales de cuarzo oscilan entre -48°C y -36°C en Hriyech, -50°C y -41°C en Aïn-Gharnaq, -51°C y -38°C en Haïdra y -57°C y -42°C en Fnidek. En los cristales de calcita de Aïn-Gharnaq dichas temperaturas oscilan entre -52°C y -40°C y en los cristales de fluorita de Haïdra entre -54°C y -40°C.

Todos estos valores son inferiores a las temperaturas eutécticas de los sistemas NaCl-H<sub>2</sub>O (-20.8°C), NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O (-23.5°C) y H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> (-33.6°C), lo cual indica la existencia de un sistema polisalino del tipo NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, que según Shepherd et al, 1985 podría ser -55°C.

*Tabla V.1.1.- Datos microtermométricos deducidos de la I.F. de los yacimientos de Hriyech, Aïn-Gharnoq, Haïdra y Fnidek.*

Tipo de Yacimiento	Mineral	n	T. fusión inicial de hielo (°C)	T. fusión de hidrohalita (°C)	T. fusión final de hielo (°C)	Salinidad (% eq NaCl)	Temperatura de homogeneización (°C)
HRIYECH	Cuarzo (A)	54	(-48 a -36)	(-30.7 a -21.5)	(-5.3 a -1.1)	1.9 - 8.3	100 - 170 200 - 250 300 - 380
AÏN-GHARNOQ	Cuarzo (B)	32	(-50 a -41)	(-25.8 a -18.0)	(-5.5 a -2.4)	4.0 - 8.5	180 - 240
	Calcita	30	(-52 a -40)	(-34.5 a -17.5)	(-4.8 a -1.1)	3.1 - 7.6	100 - 140 180 - 220
HAÏDRA	Cuarzo (C)	64	(-51 a -38)	(-31.8 a -20.0)	(-11.0 a -3.5)	5.7 - 15.0	90 - 160 180 - 220
	Fluorita	33	(-54 a -40)	(-31.8 a -20.1)	(-10.0 a -3.5)	5.7 - 14.0	100 - 160 200 - 230
FNIDEK	Cuarzo (D)	59	(-57 a -42)	(-40.0 a -25.5)	(-22.2 a -9.7)	13.7 - 24.0	100 - 150 180 - 290 320 - 340

La *temperatura de fusión de la hidrohalita*  $TM_{\text{hidrohalita}}$ , fue difícil de determinar debido a la similitud óptica entre el hielo y la hidrohalita y a su pequeño tamaño. Por ello se siguió la rutina descrita por Masheder et al. (1988) que permite, mediante sucesivos ciclos de enfriamiento, observar la evolución de los pequeños cristales de hidrato de sal, que se habían formado entre las placas de hielo durante el proceso de enfriamiento, pues al crecer y agregarse en los sucesivos enfriamientos facilita la observación de su punto de fusión. Los valores encontrados, para las I. F. estudiadas en los cuarzos, oscilan entre  $-30.7^{\circ}\text{C}$  y  $-21.5^{\circ}\text{C}$  (Hriyech),  $-25.8^{\circ}\text{C}$  y  $-18^{\circ}\text{C}$  (Aïn-Gharnoq),  $-31.8^{\circ}\text{C}$  y  $-20^{\circ}\text{C}$  (Haïdra) y  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $25.5^{\circ}\text{C}$  (Fnidek),  $-34,5^{\circ}\text{C}$  y  $-17,5^{\circ}\text{C}$  para las I. F. estudiadas en la calcita de Aïn-Gharnoq, y  $-31,8^{\circ}\text{C}$  y  $-20,1^{\circ}\text{C}$  para las I. F. estudiadas en la fluorita de Haïdra. (Ver histogramas de  $TM_{\text{hidrohalita}}$  en Figs. V.1.1 a V.1.4).

Estos intervalos de temperaturas de fusión (siempre inferiores a las temperaturas de fusión del último cristal de hielo) permiten deducir, de acuerdo con el gráfico de Borisenko (1977) (en Shepherd et al. (1985)), que la relación en peso de NaCl/CaCl<sub>2</sub> es casi siempre inferior a la unidad.

La *temperatura de fusión del último cristal de hielo* (TM<sub>hielo</sub>), cae invariablemente por encima de la temperatura de fusión de la hidrohálita, en un intervalo de temperaturas que varía entre -5.3°C y -1.1°C (Hriyech), -5.5°C y -2.4°C (Aïn Gharnoq), -11°C y -3.5°C (Haïdra) y -22.2°C y -9.7 °C (Fnidek) para las I.F. de los cuarzos, -4,8°C y -1,1°C para las I.F. de la calcita de Aïn Gharnoq, y -10°C y -3,5°C para las I.F. de la fluorita de Haïdra (Ver histogramas de TM<sub>hielo</sub> en Figs V.1.5 a V.1.8).

Dichas temperaturas corresponden, según Bodnar (1994), a una *salinidad*, que expresada en % en peso equivalente de NaCl, oscila, para las I.F. de los cuarzos, entre 1,9 y 8,3% (Hriyech), 4 y 8.5% (Aïn-Gharnoq), 5.7 y 15% (Haïdra) y 13.7 y 24% (Fnidek). Para las I.F. de la calcita de Aïn-Gharnoq entre 3.1 y 7.6% y para las I.F de la fluorita de Haïdra entre 5.7 y 14 %. (Ver histogramas de salinidad en Fig. V.1.9 a V.1.12).

### **V.I. 3.- Ciclo de calentamiento**

*Temperatura de homogeneización*: Durante el proceso de calentamiento la homogeneización de todas las inclusiones fluidas ha tenido lugar a fase líquida (L+V => L), es decir, la burbuja de gas va desapareciendo progresivamente con el aumento de la temperatura hasta que solo queda fase líquida. Esto ocurre en un amplio intervalo de temperaturas, (Tabla V.1.1) que se distribuyen a su vez en diferentes intervalos para los distintos yacimientos estudiados (Ver histogramas de T homogeneización en Fig. V.1.13 a V.1.16)

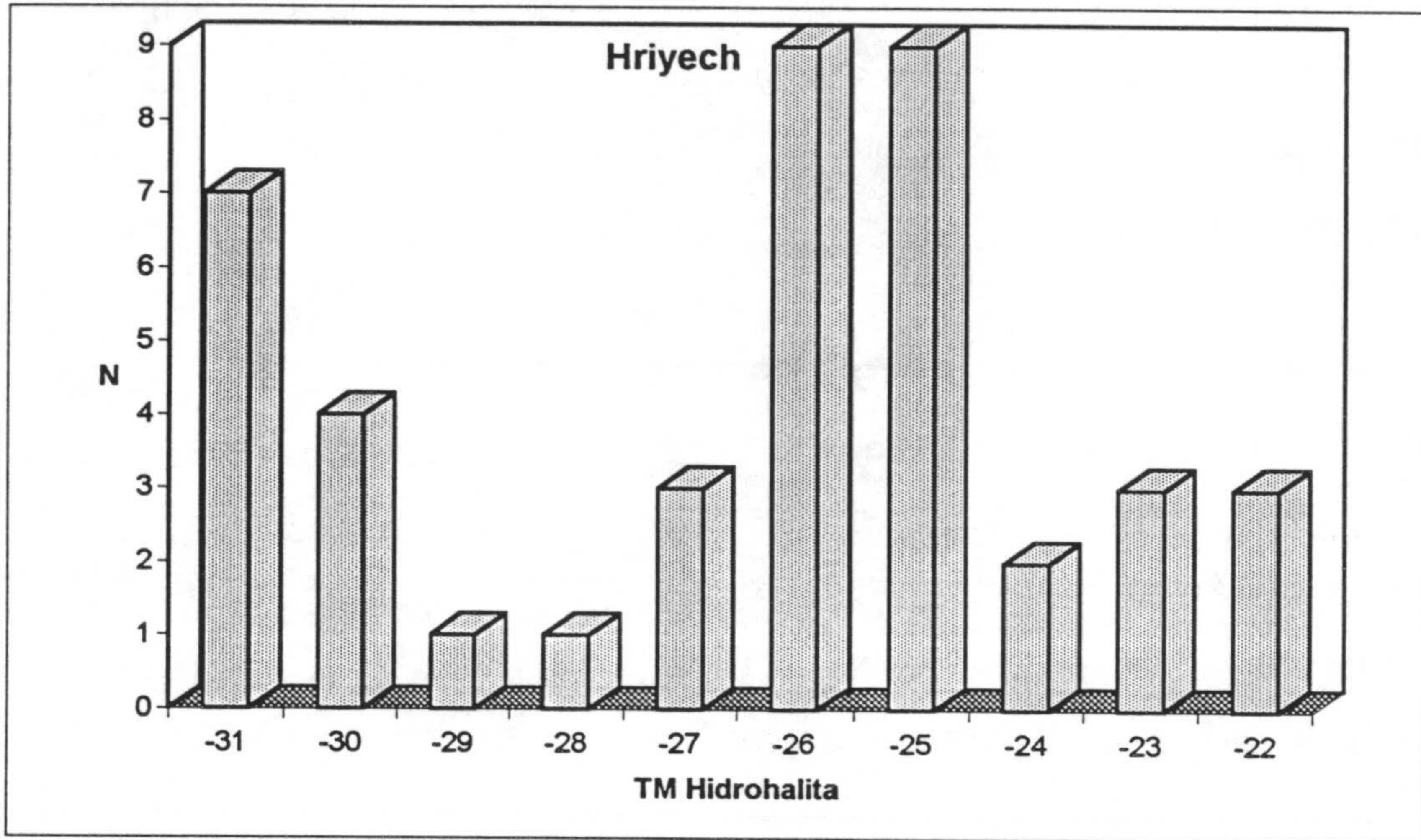


Fig.V.1.1.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión de hidrohalita en cuarzo (Hriyech).

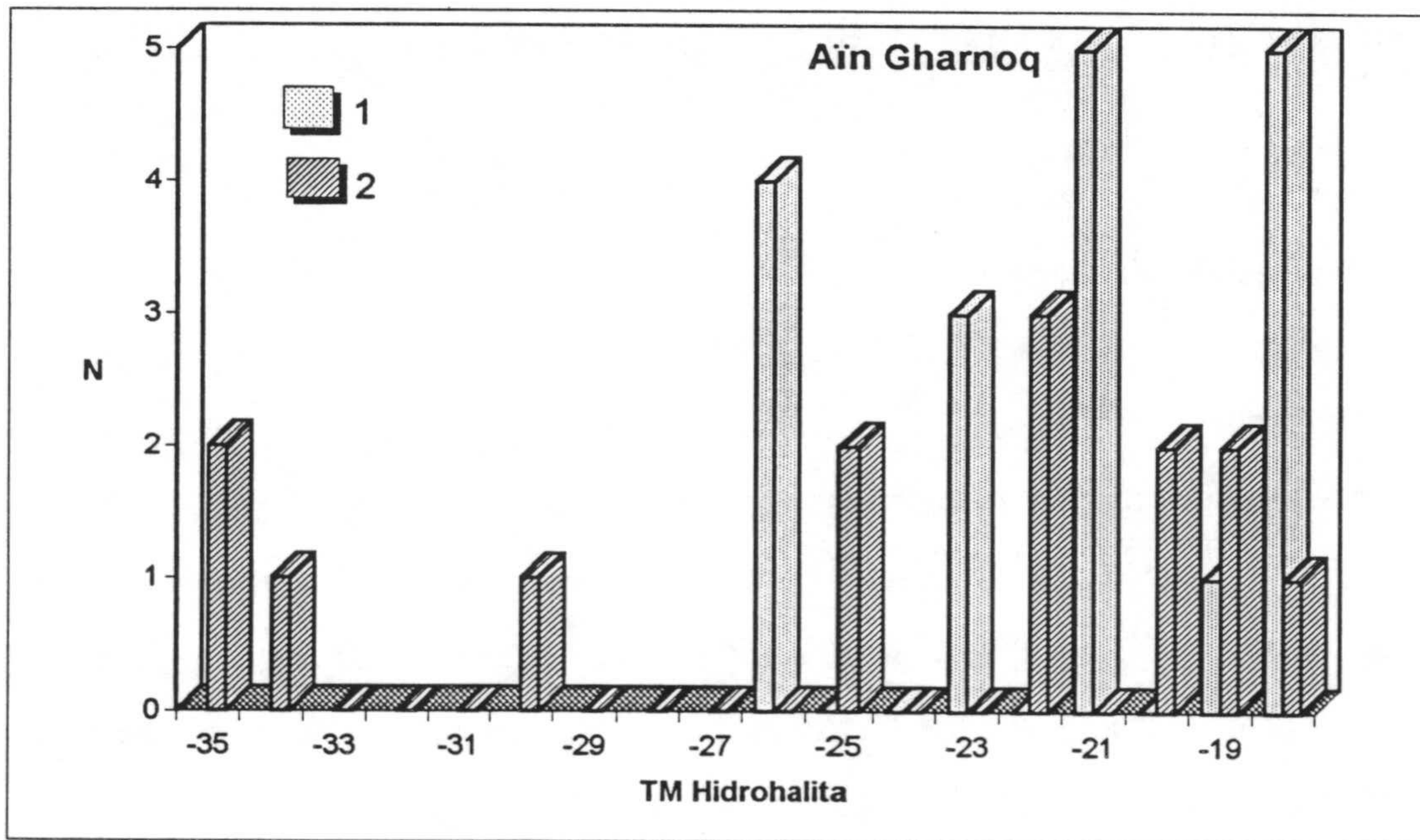
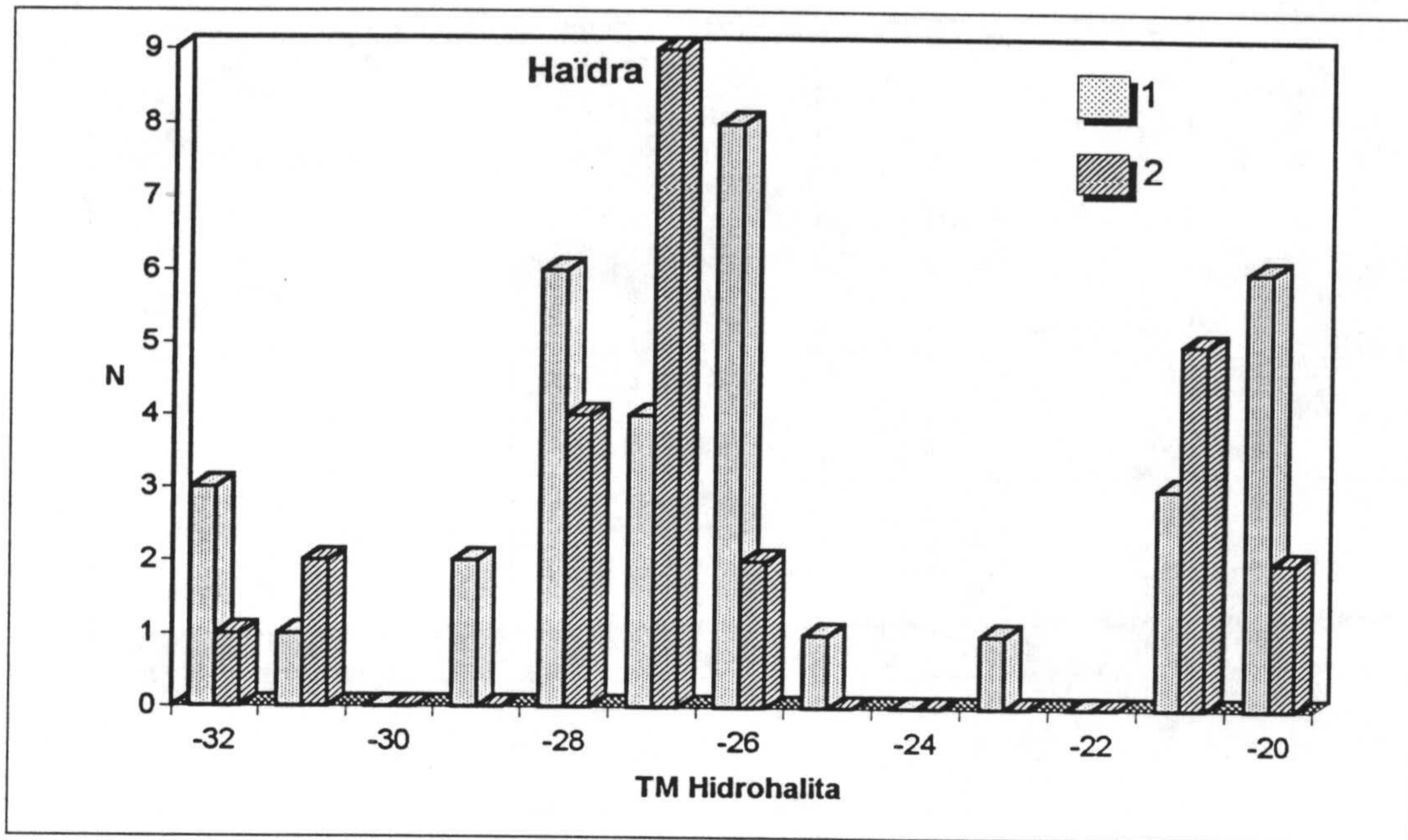
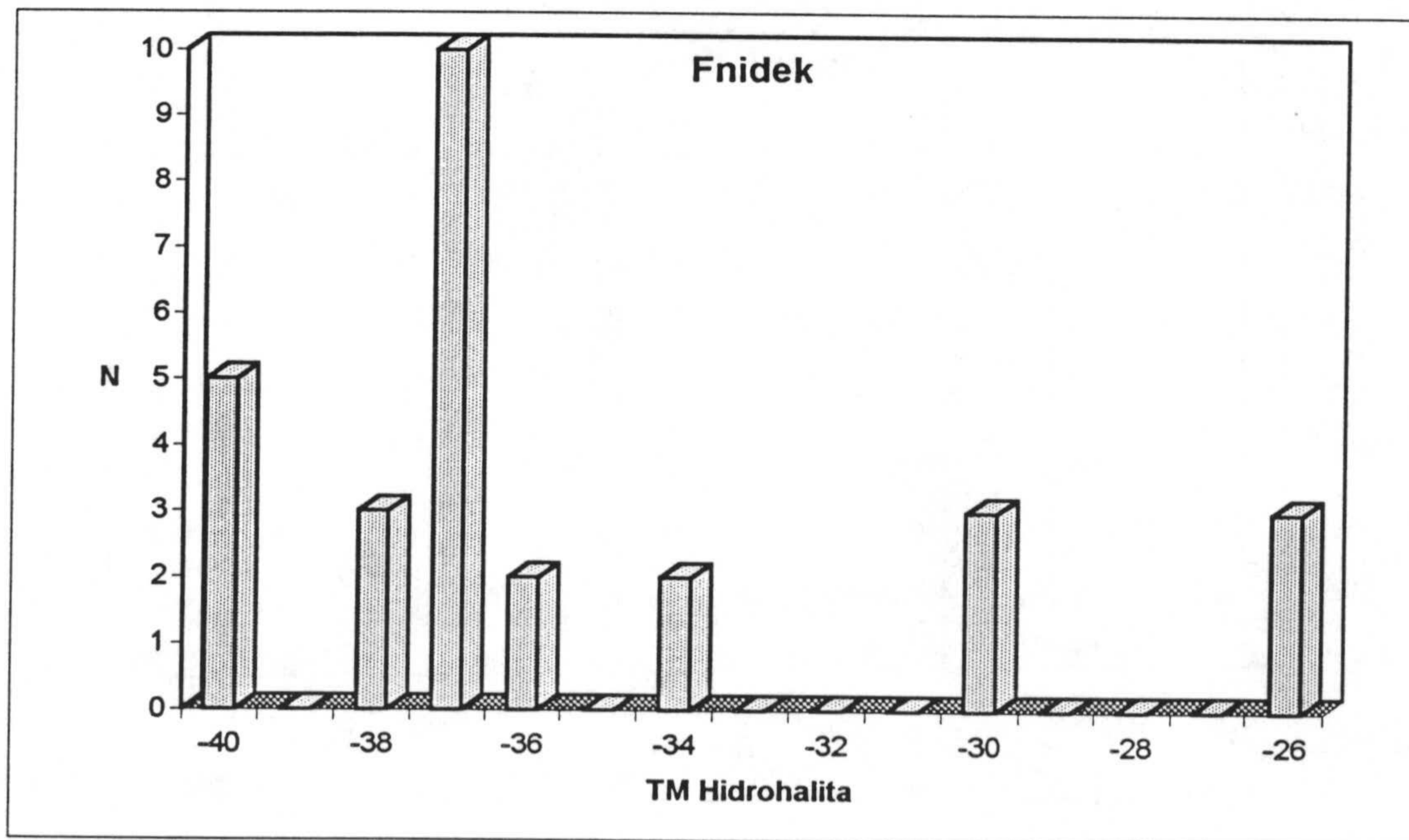


Fig.V.1.2.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión de hidrohalita (Aïn-Gharnog).  
(1) Cuarzo ; (2) Calcita.



*Fig.V.1.3.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión de hidrohálita (Haïdra). (1) Cuarzo ; (2) Fluorita.*



*Fig.V.1.4.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión de hidrohálita en cuarzo (Fnidek).*

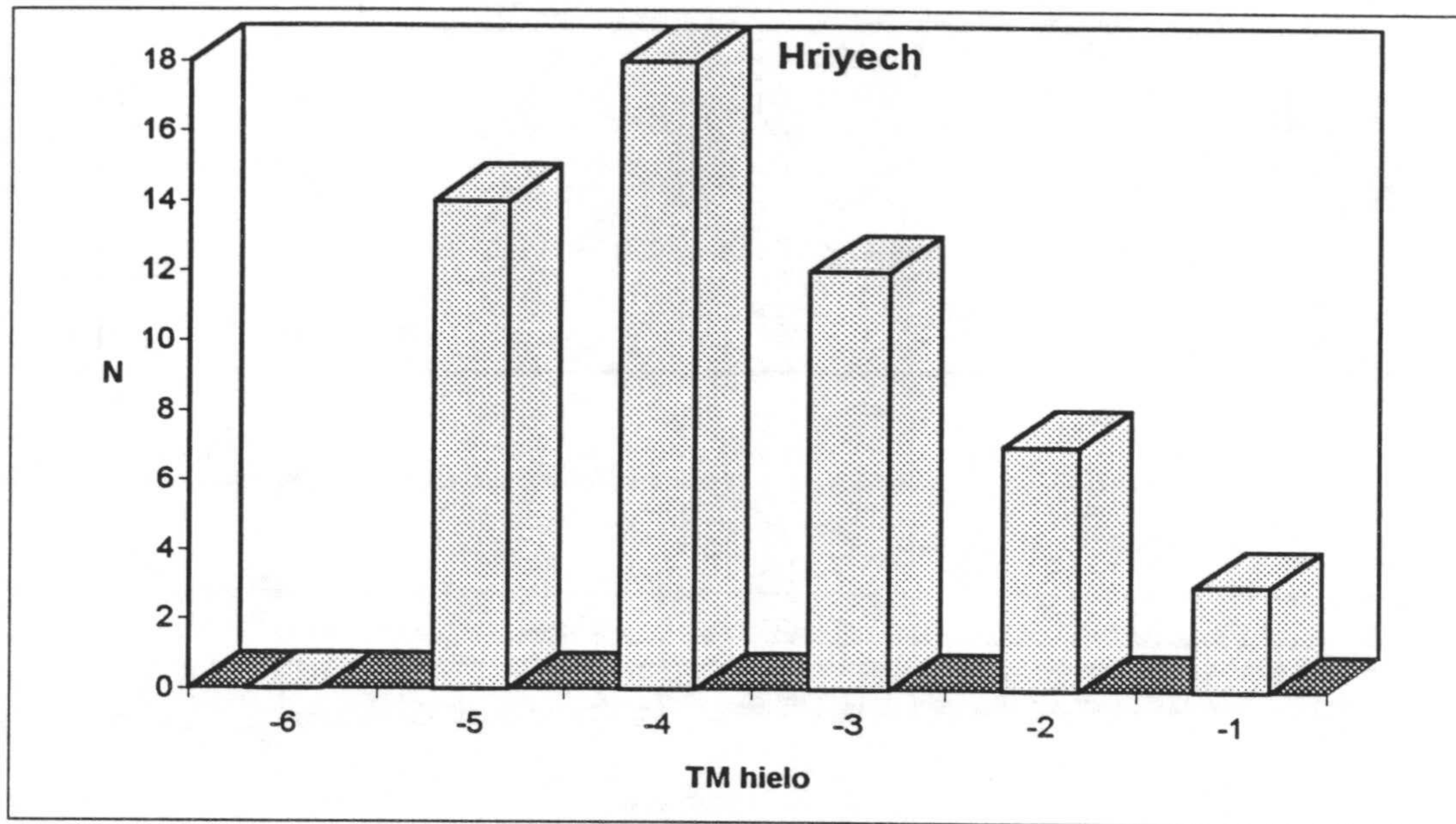


Fig. V.1.5.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión del hielo en cuarzo (Hriyech).

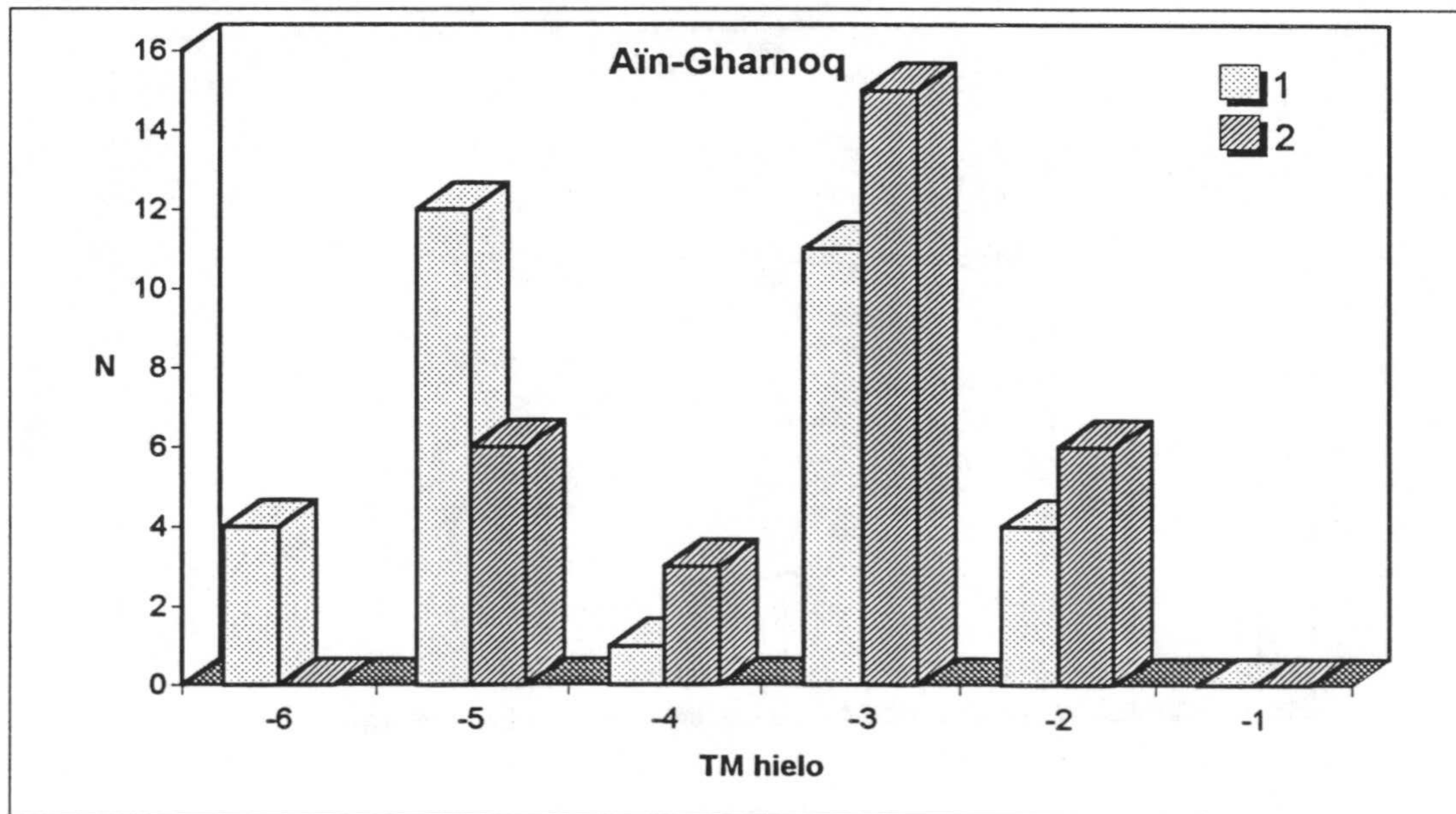
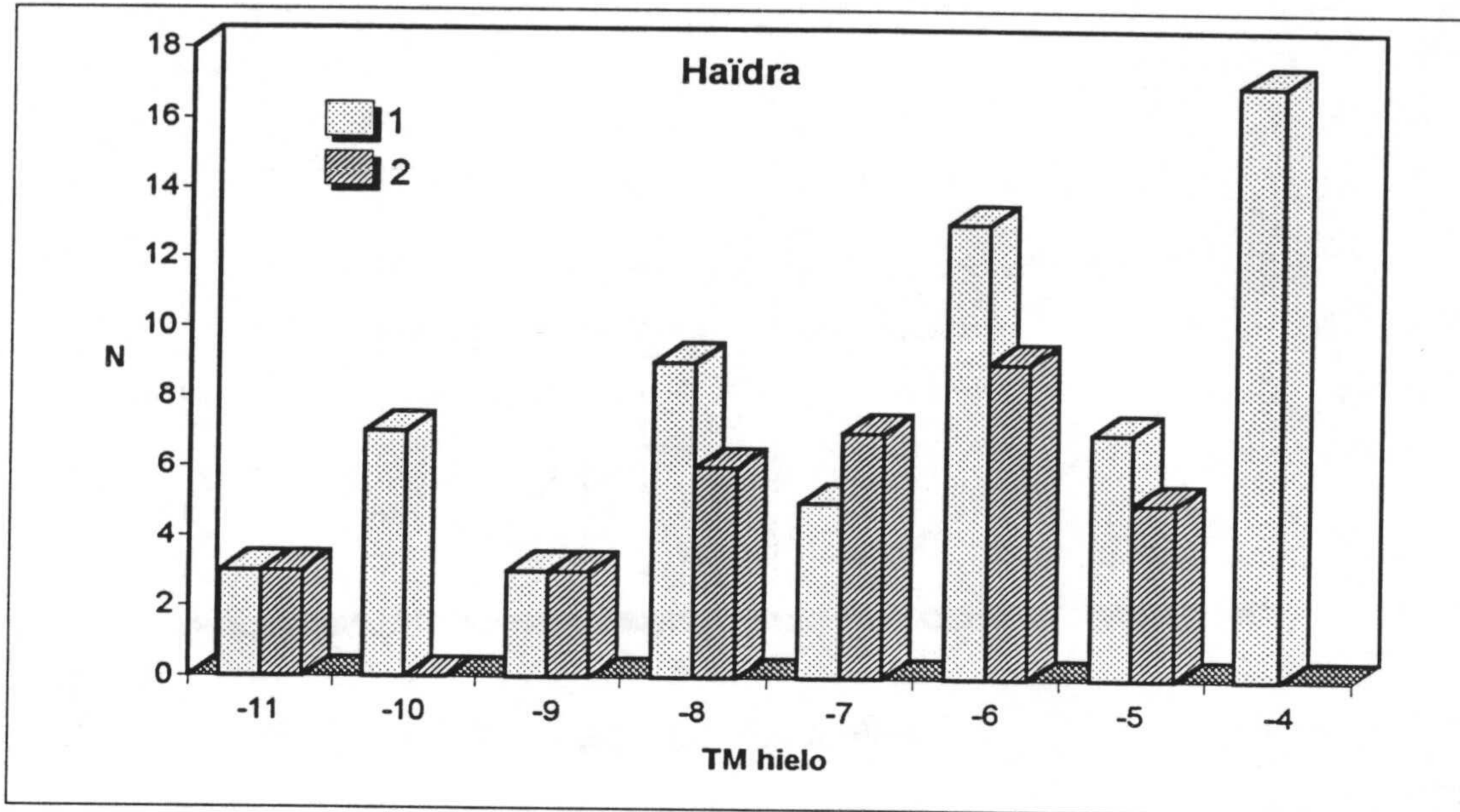
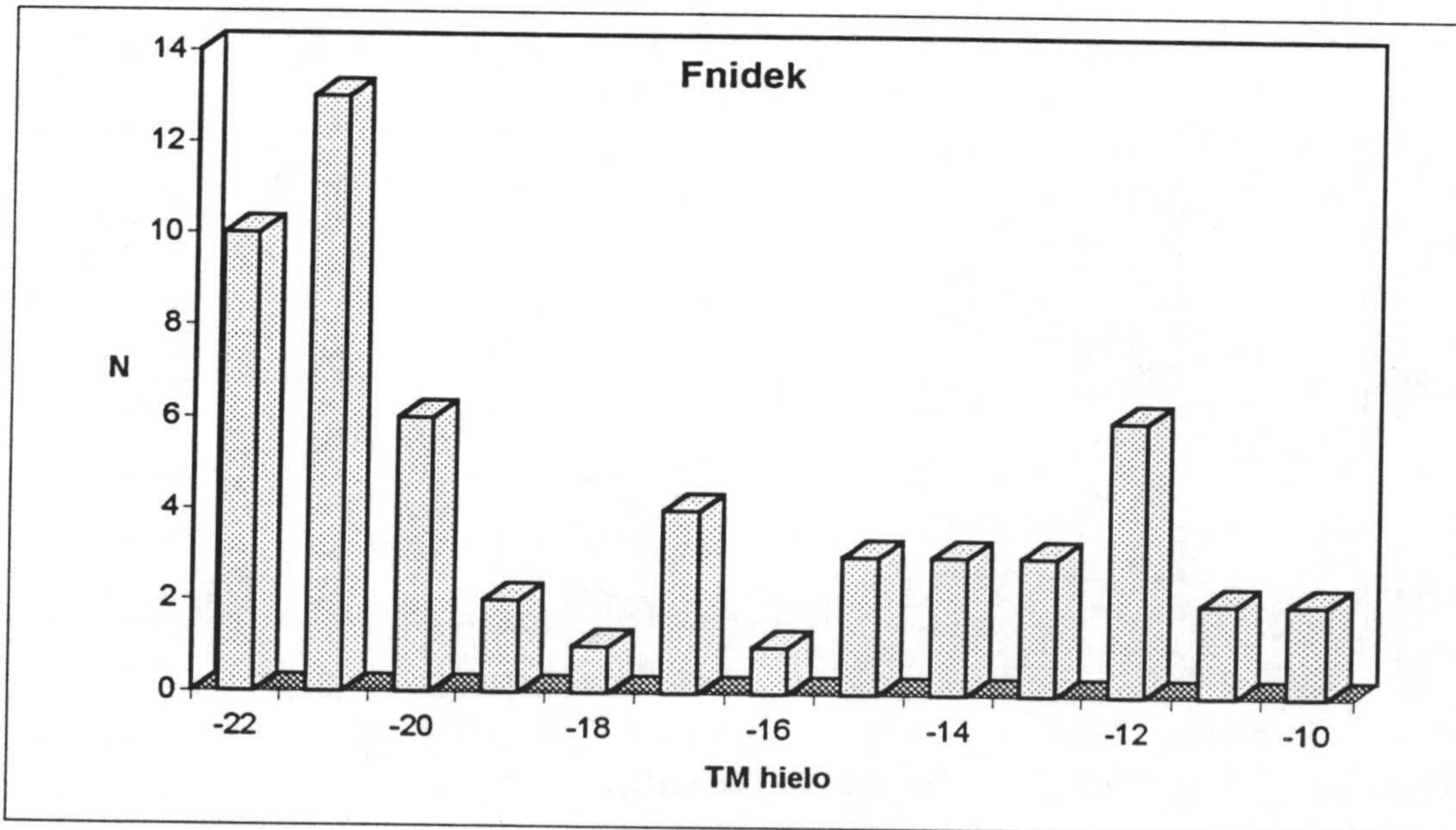


Fig.V.1.6.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión del hielo (Aïn-Gharnoq).(1) Cuarzo ; (2) Calcita.



*Fig.V.1.7.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión del hielo (Haidra). (1) Cuarzo ; (2) Fluorita.*



*Fig.V.1.8.- Histograma de frecuencia de temperatura de fusión del hielo en cuarzo (Fnidek).*

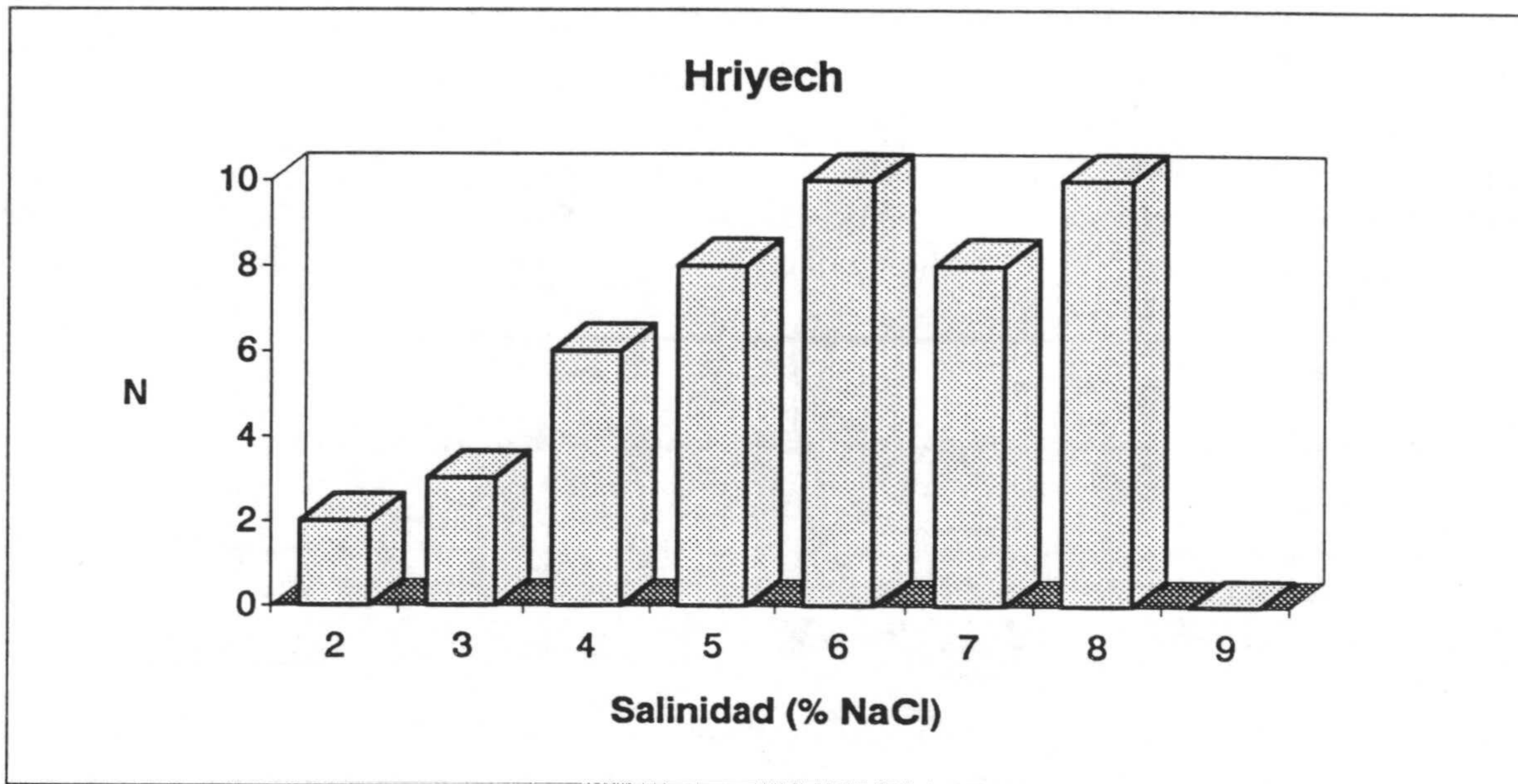


Fig. V.1.9.- Histograma de frecuencia de salinidad en cuarzo (Hriyech).

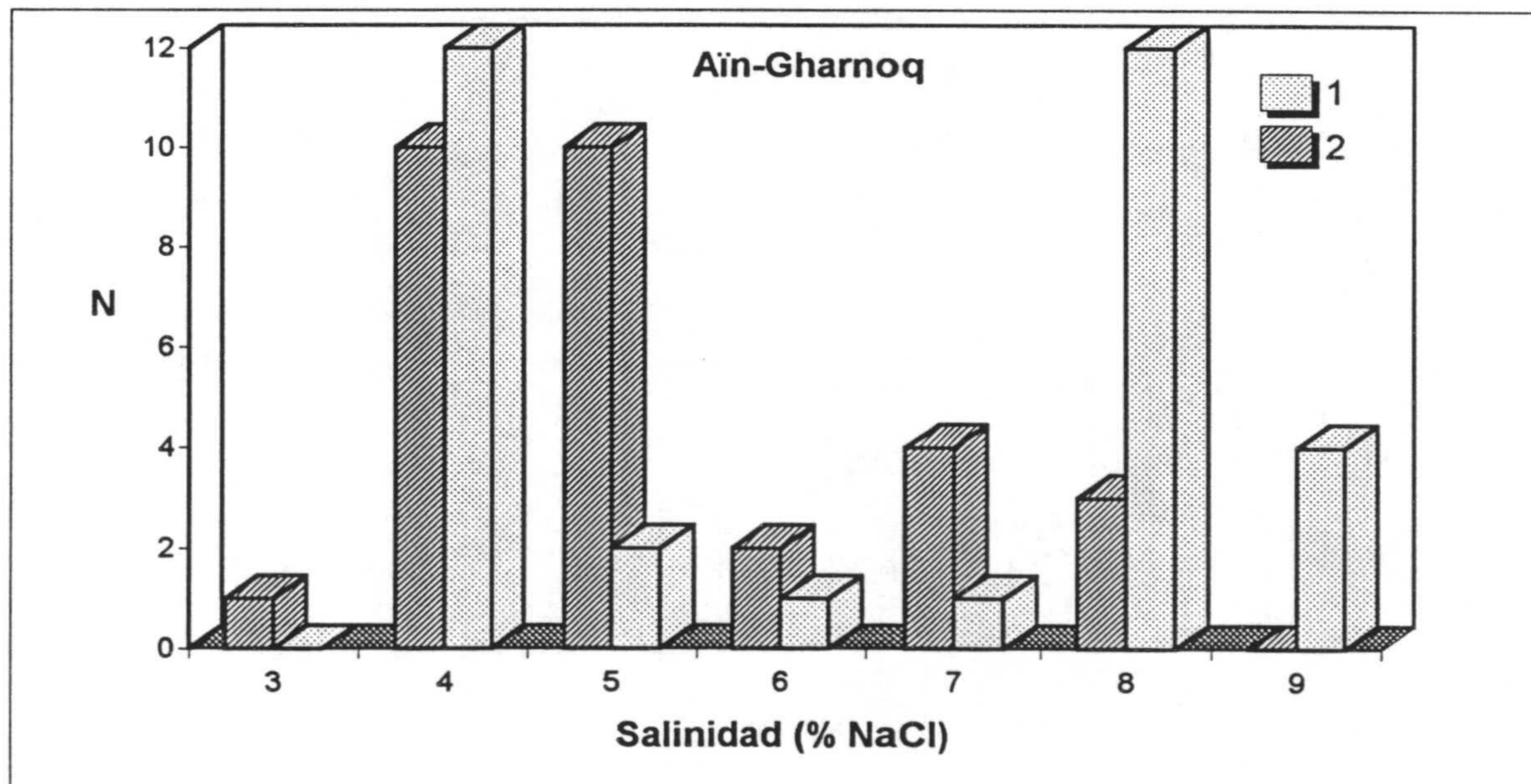
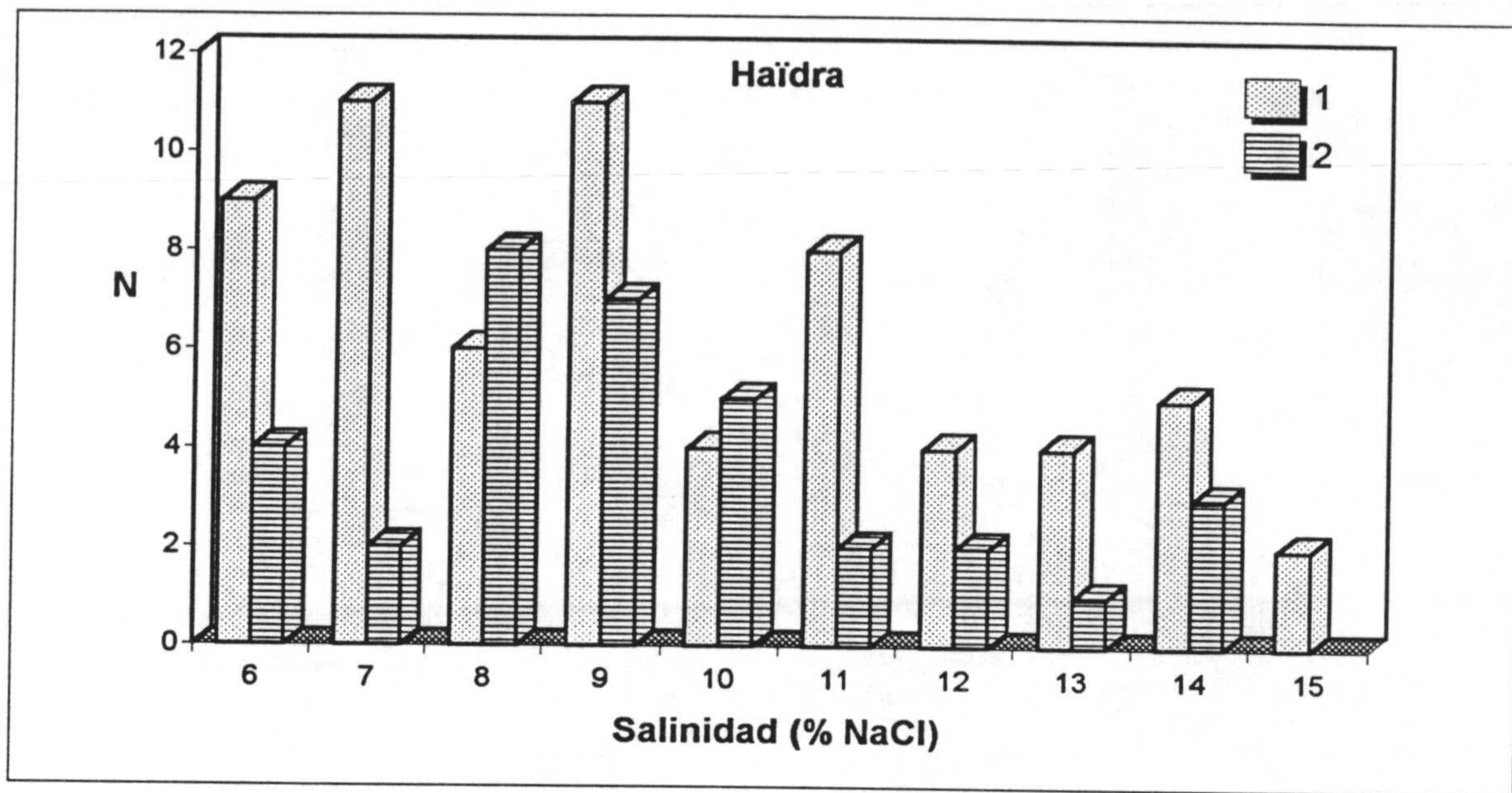
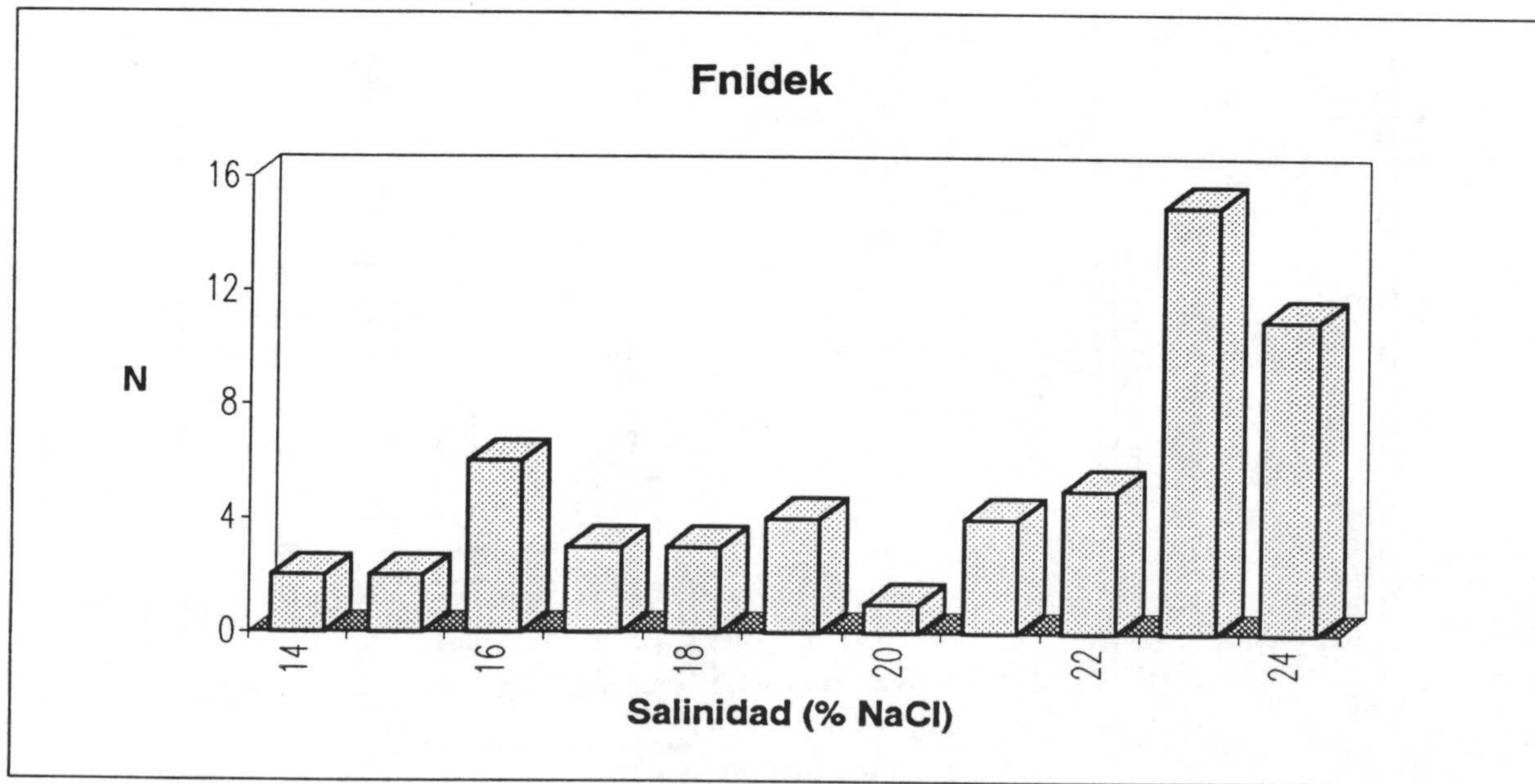


Fig.V.1.10.- Histograma de frecuencia de salinidad (Ain-Gharnoq) : (1) Cuarzo ; (2) Calcita.





*Fig.V.1.11.- Histograma de frecuencia de salinidad (Haïdra) : (1) Cuarzo ; (2) Fluorita.*



*Fig.V.1.12.- Histograma de frecuencia de salinidad en cuarzo (Fnidek).*

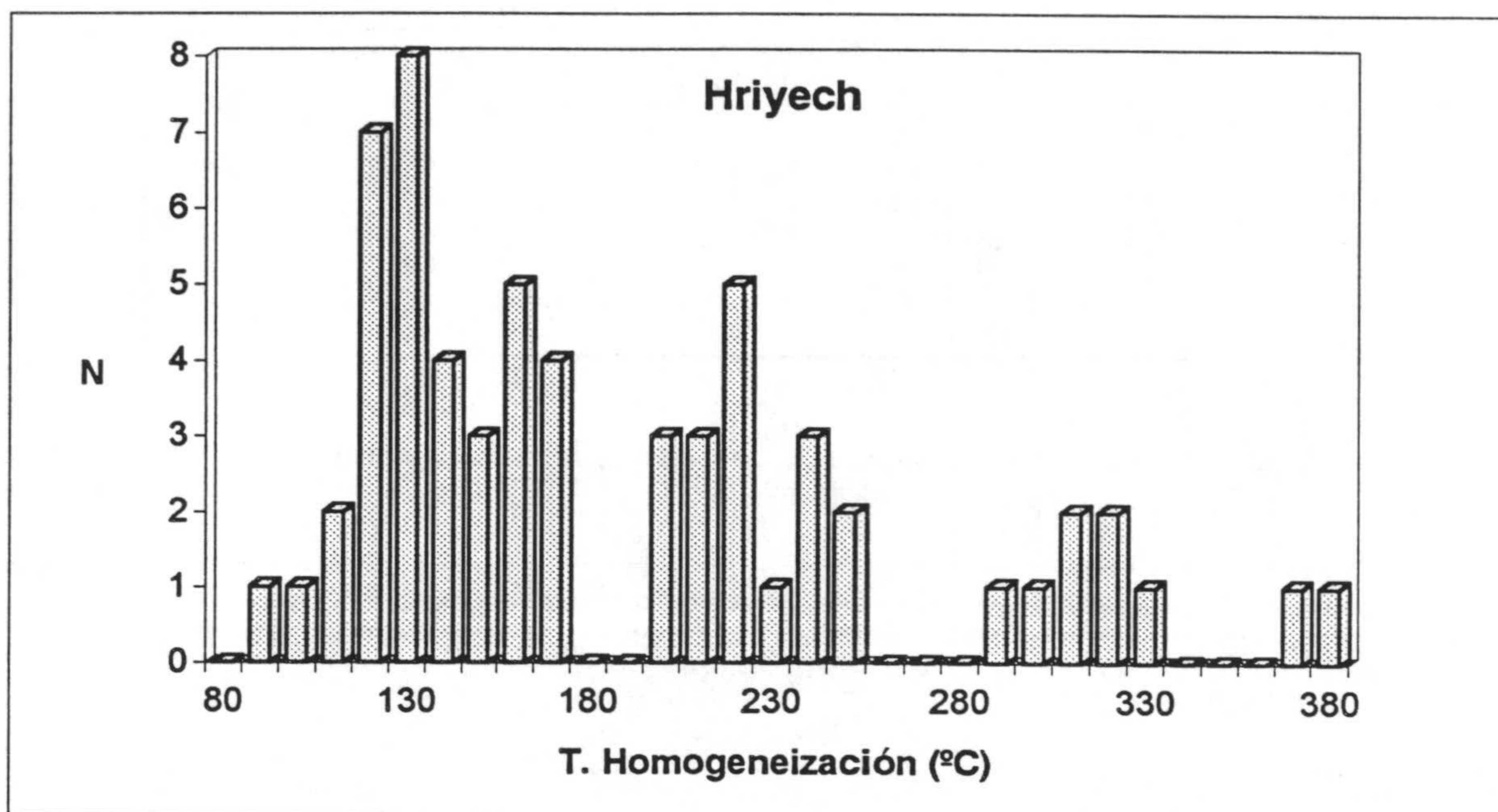


Fig. V.1.13.- Histograma de frecuencia de temperatura de homogeneización en cuarzo (Hriyech).

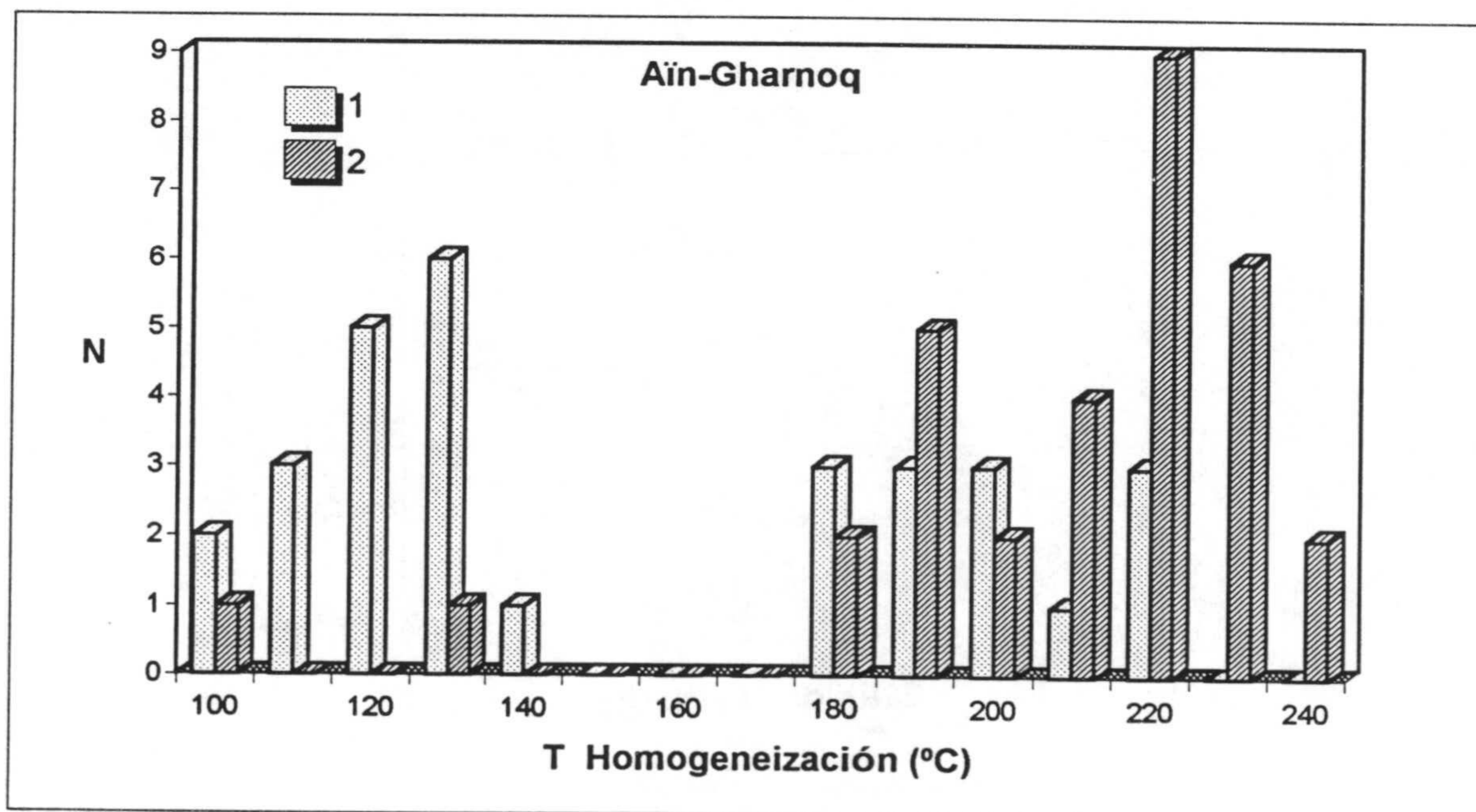
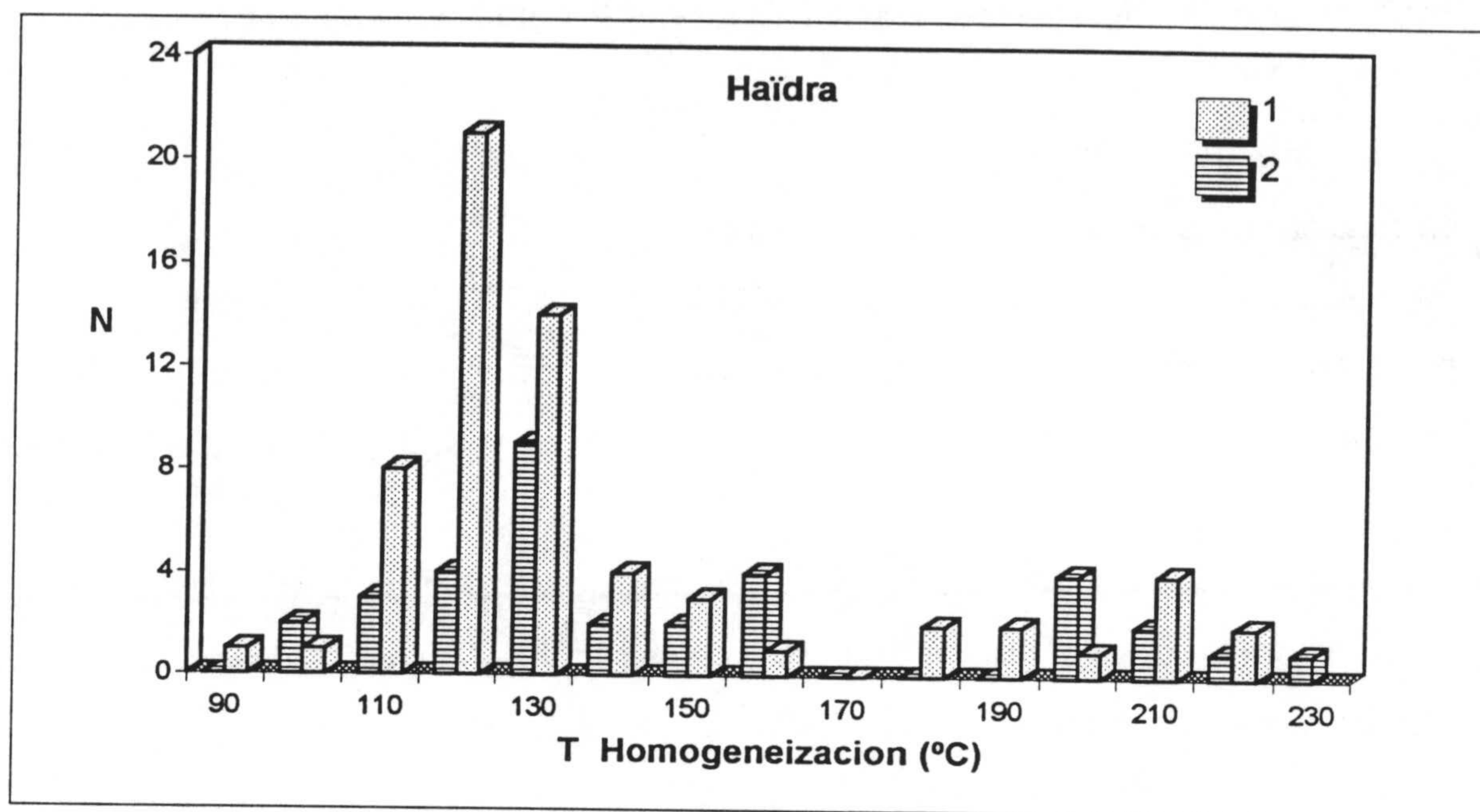
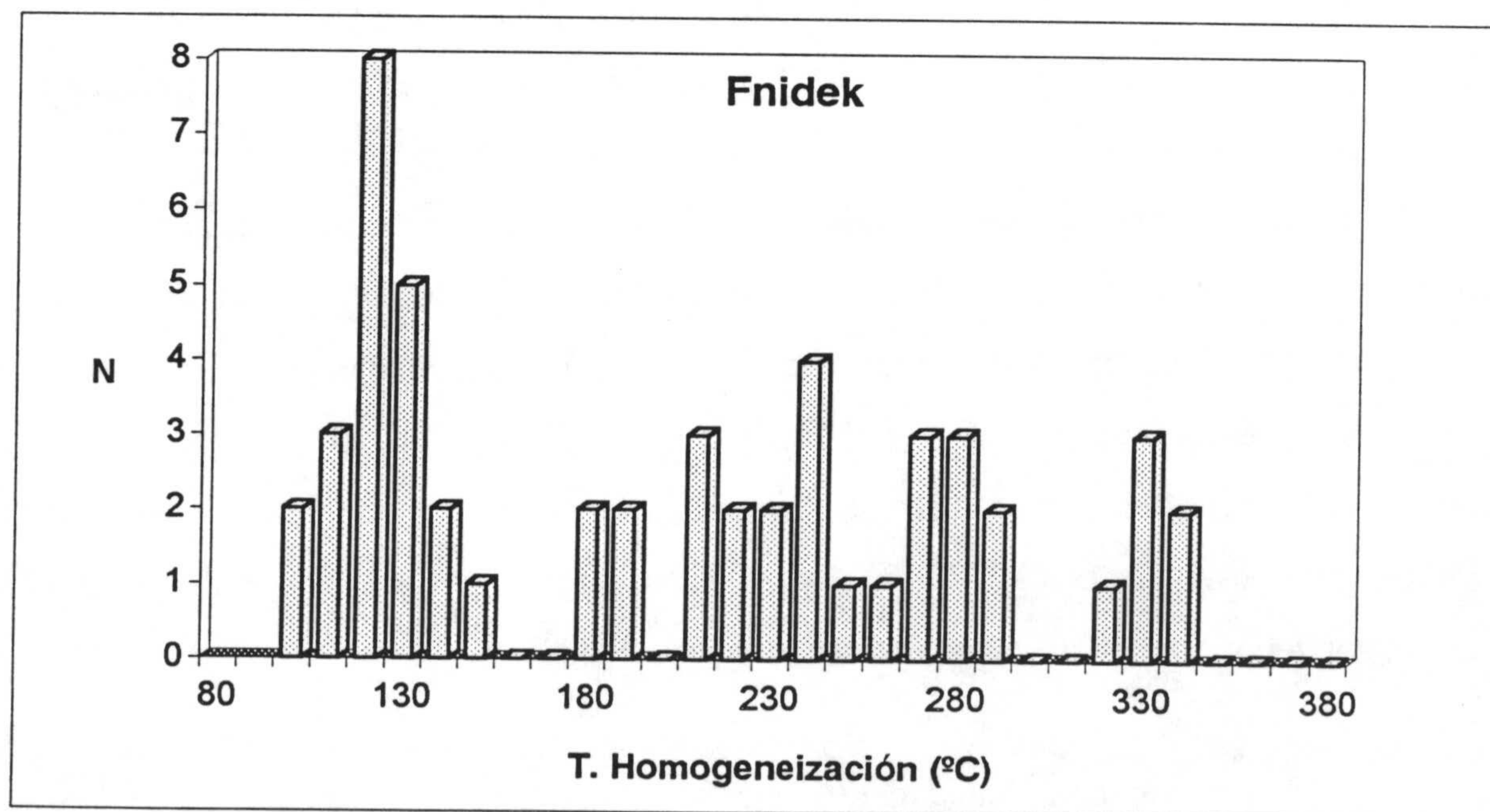


Fig.V.1.14.- Histograma de frecuencia de temperatura de homogeneización (Aïn-Gharnog).  
(1) Calcita ; (2) Cuarzo.



*Fig.V.1.15.- Histograma de frecuencia de temperatura de homogeneización (Haïdra). (1) Cuarzo ; (2) Fluorita.*



*Fig.V.1.16.- Histograma de frecuencia de temperatura de homogeneización en cuarzo (Fnidek).*

#### **V.I.4 . Características y comparación de los fluidos en los yacimientos estudiados.**

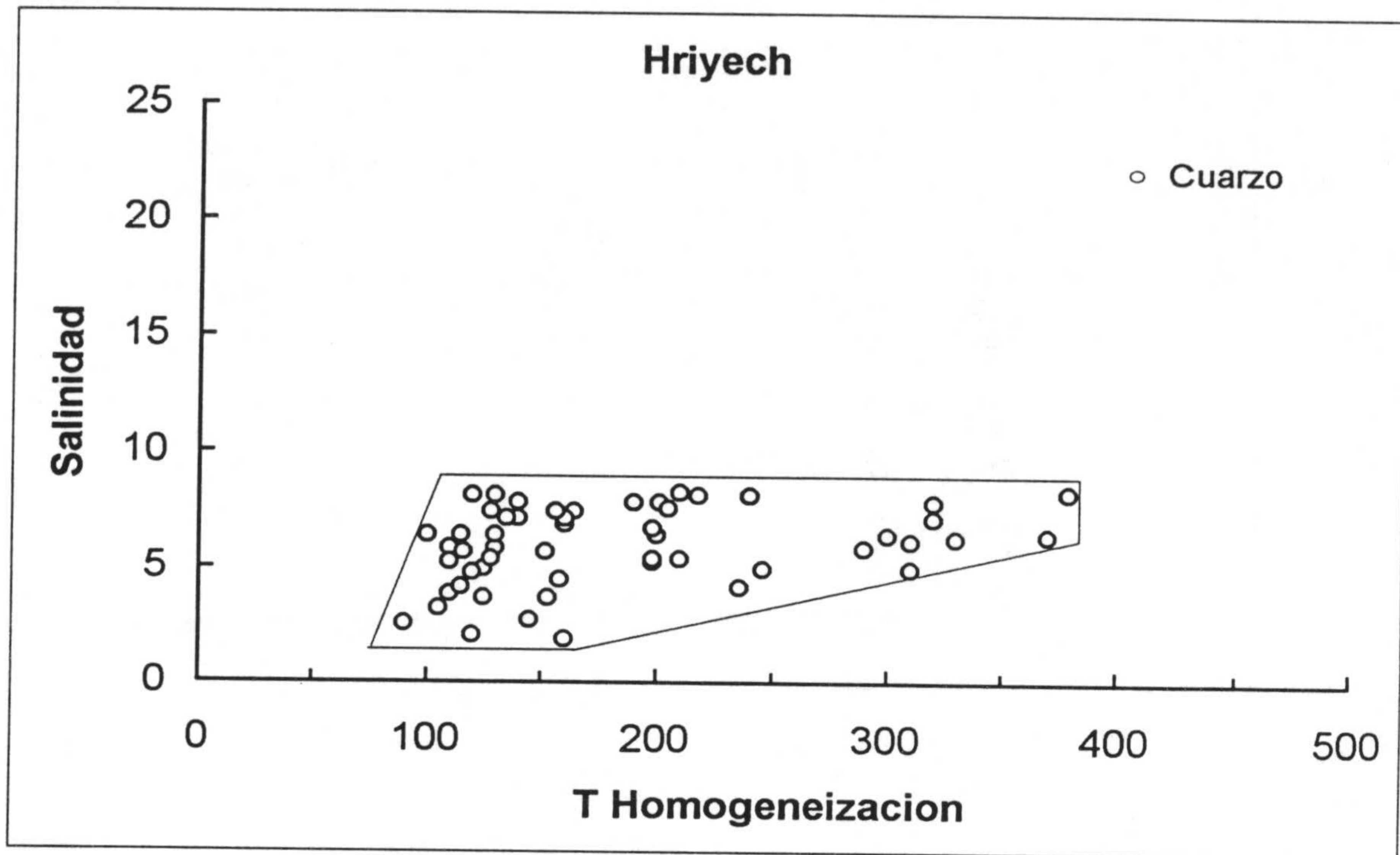
De acuerdo con los anteriores resultados se han establecido los diagramas de salinidad en función de la temperatura de homogeneización (Figs. V.1.17 a V.1.20), así como los diagramas composicionales  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  (Figs. V.1.21 a V.1.24) correspondientes a los porcentajes obtenidos (vease *Anexo II*) a partir de los datos de las inclusiones fluidas de los cristales de cuarzo, calcita y fluorita de los yacimientos estudiados ( Shepherd et al. , 1985).

Aunque todas las inclusiones fluidas pertenecen al sistema  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  los diferentes yacimientos presentan distintos valores para los parámetros determinados, lo cual permite establecer, en una primera aproximación, lo siguiente:

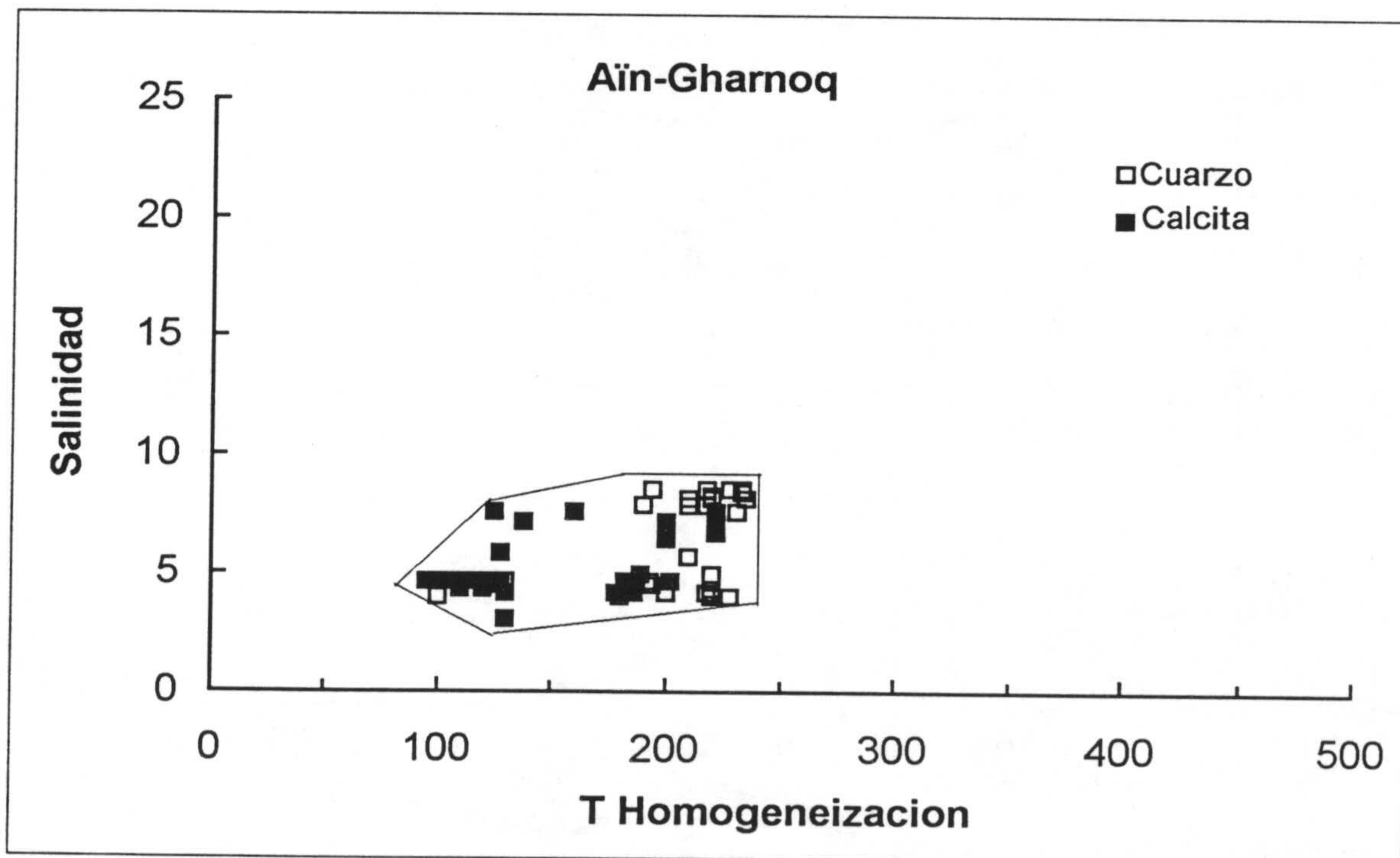
Los fluidos mineralizadores de Haïdra presentan valores intermedios a los de Fnidek y Hriyech, lo cual puede hacer pensar que fuesen el resultado de una mezcla de fluidos de características semejantes a los de estos dos yacimientos. La representación de la variación de salinidad frente a la variación de temperatura de homogeneización (Fig. V.1.17, 18 y 19) y el diagrama triangular  $H_2O- CaCl - NaCl$  (Fig. V.1.21, 22 y 23) corroboran esta hipótesis.

En efecto, el diagrama de variación de la salinidad en función de la temperatura de homogeneización pone de manifiesto la existencia de dos grupos bien diferenciados con un amplio rango de variación de temperatura (100-400°C) correspondientes a un fluido de alta salinidad (13.6- 24.0 % eq. NaCl) en Fnidek y otro de baja salinidad (1.9- 8.3 % eq. NaCl) en Hriyech. Entre estos dos campos se sitúan Haïdra con un intervalo de variación de temperatura mas corto (100-230°C) y salinidad (5.7- 15.1 % eq. NaCl), los cuales corresponden a valores intermedios entre Hriyech y Fnidek.

Aïn Gharnoq con salinidad (3 - 8.5 % eq. NaCl) y un intervalo de variación de temperatura también corto (100-240°C), se podría interpretar como una variedad de baja temperatura del mismo tipo de fluido que el de Hriyech.



*Fig. V.1.17.- Diagrama de Th vs. salinidad (% equivalente en peso de NaCl) de Hriyech.*



*Fig. V.1.18.- Diagrama de Th vs. salinidad (% equivalente en peso de NaCl) de Aïn-Gharnog.*

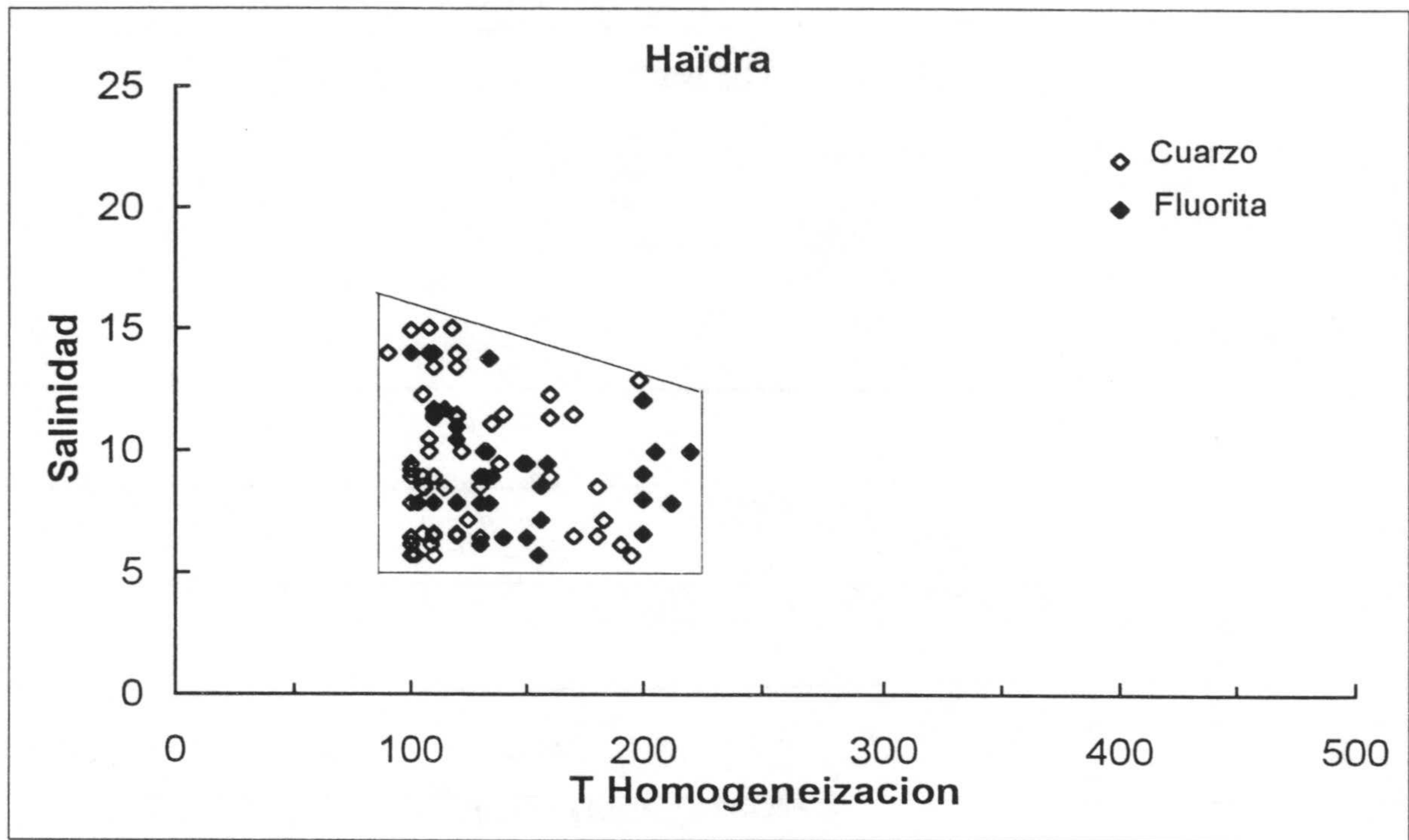


Fig. V.1.19.- Diagrama de Th vs. salinidad (% equivalente en peso de NaCl) de Haïdra.

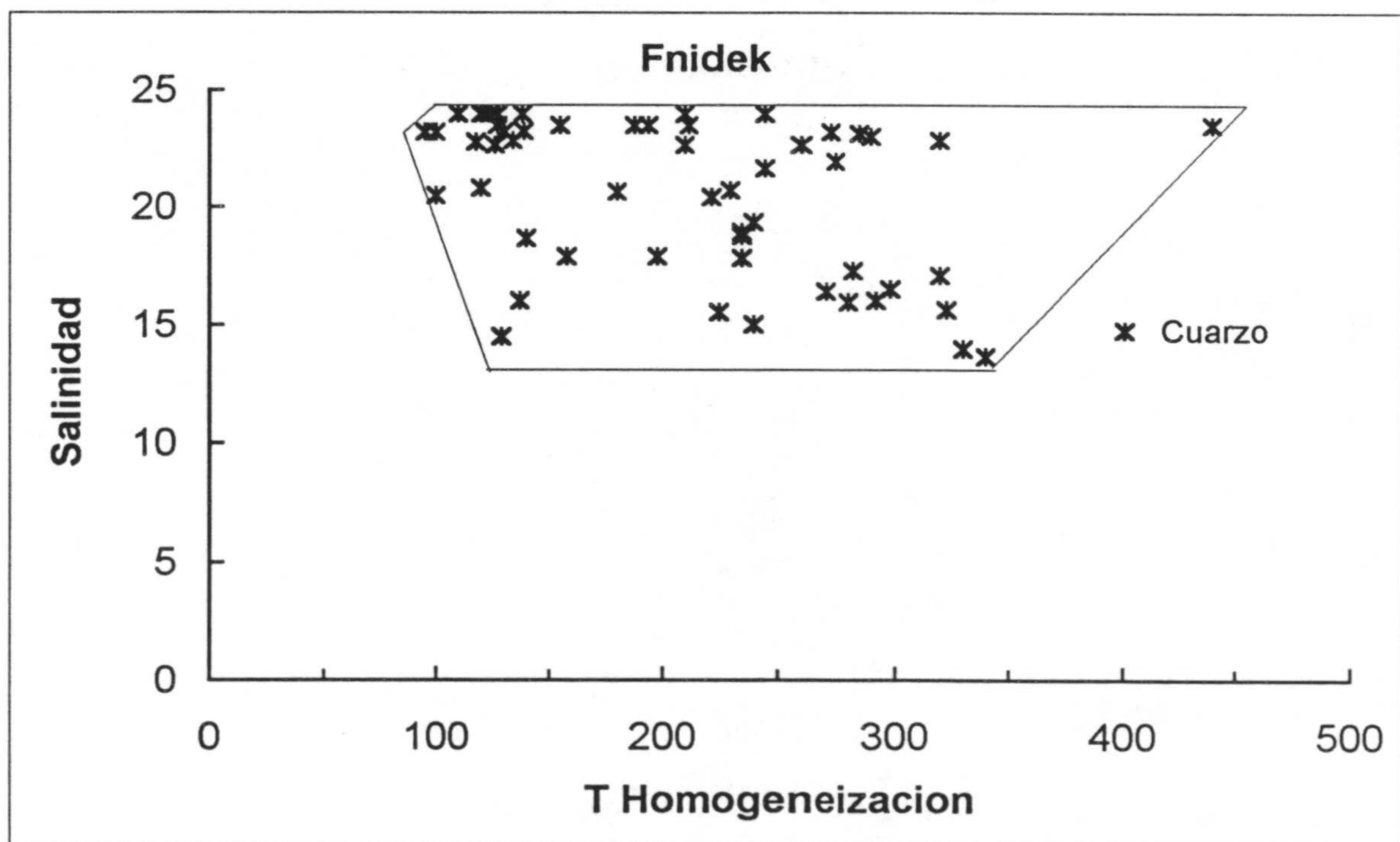
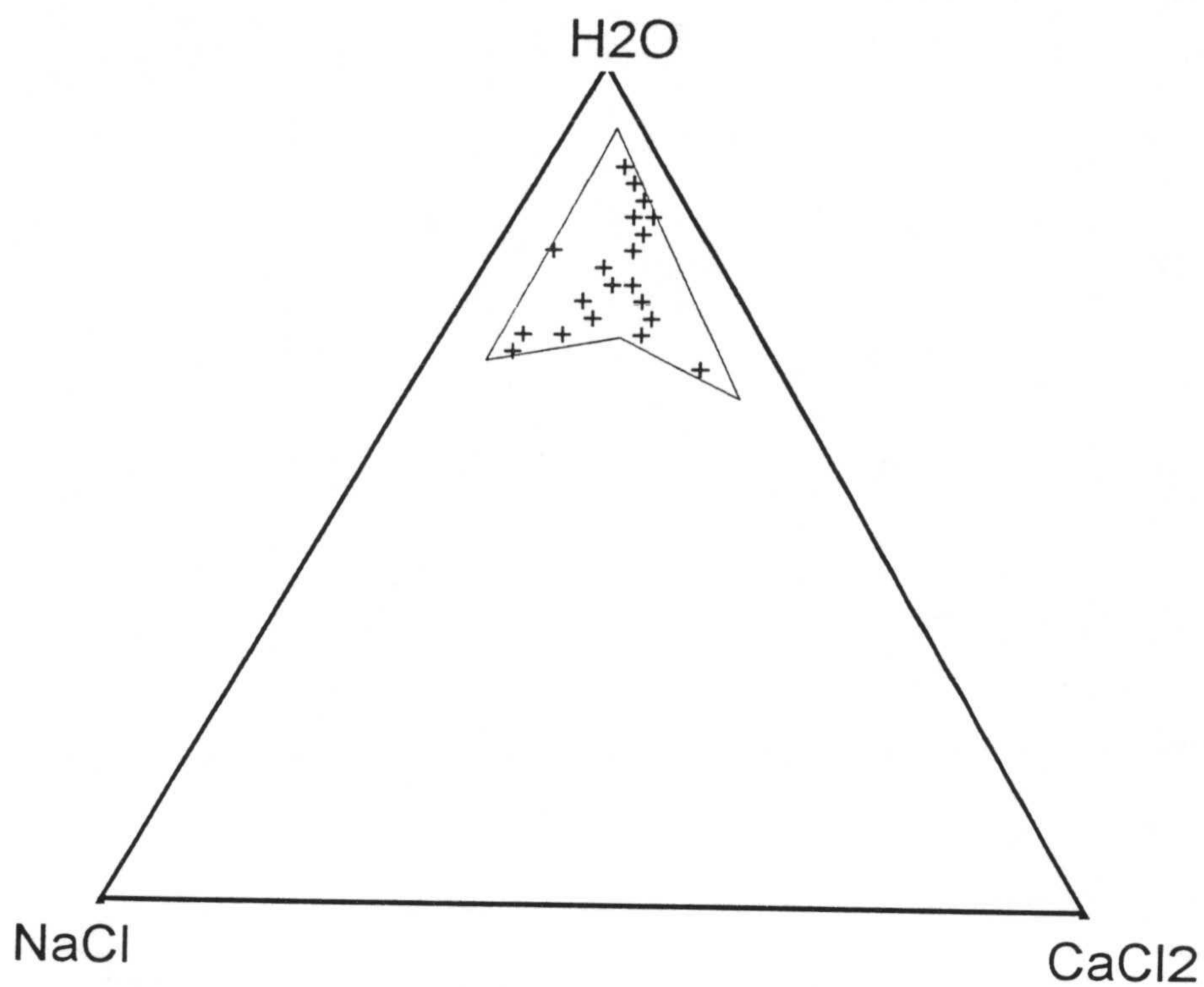
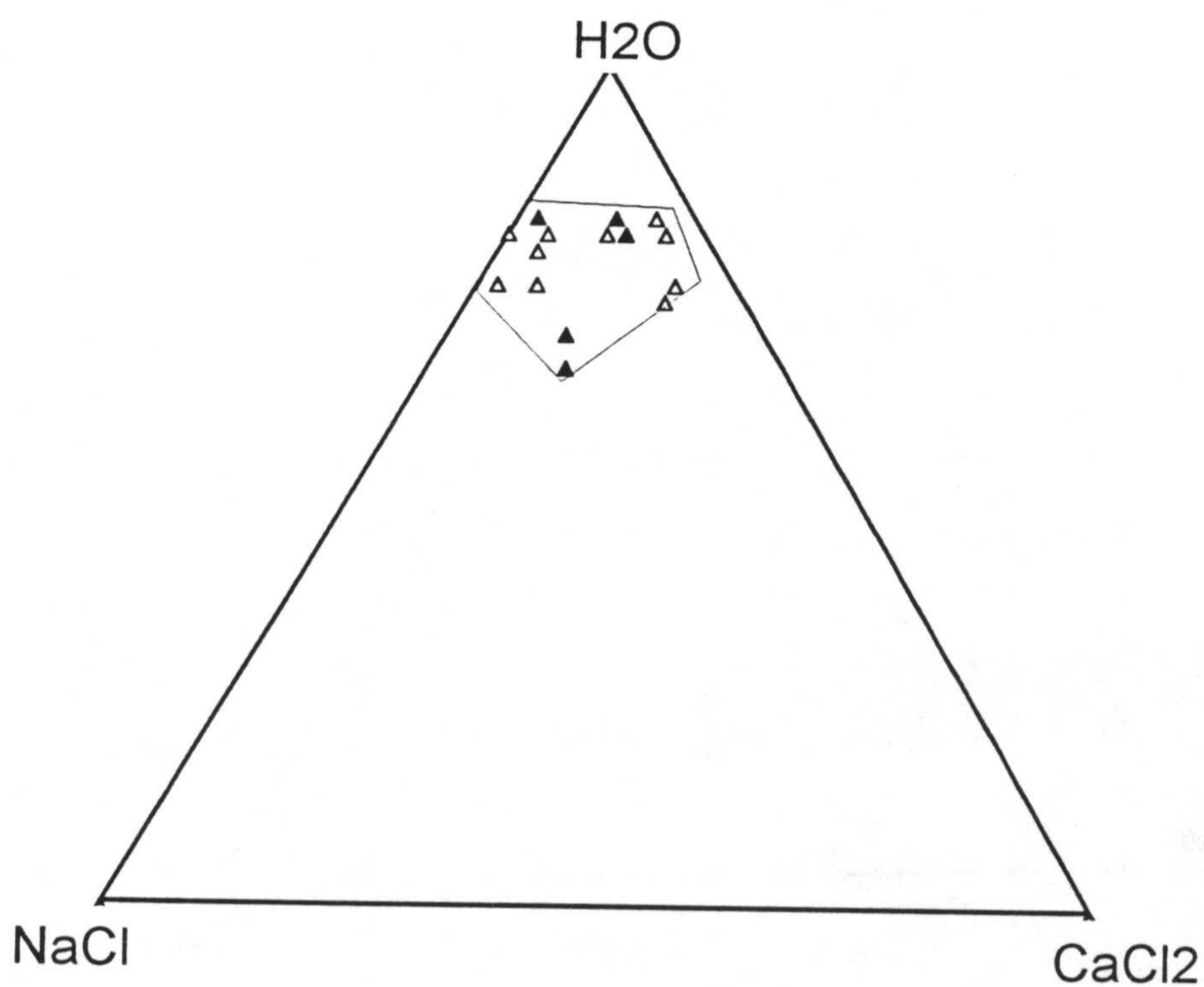


Fig. V.1.20.- Diagrama de Th vs. salinidad (% equivalente en peso de NaCl) de Fnidek.



*Fig. V.1.21.- Diagrama composicional  $H_2O$ - $NaCl$ - $CaCl_2$  de las I.F. de Hriyech (la base del triángulo corresponde al 75% de  $H_2O$ ).*



*Fig. V.1.22.- Diagrama composicional  $H_2O$ - $NaCl$ - $CaCl_2$  de las I.F. de Ain-Gharnog (la base del triángulo corresponde al 75% de  $H_2O$ ).*

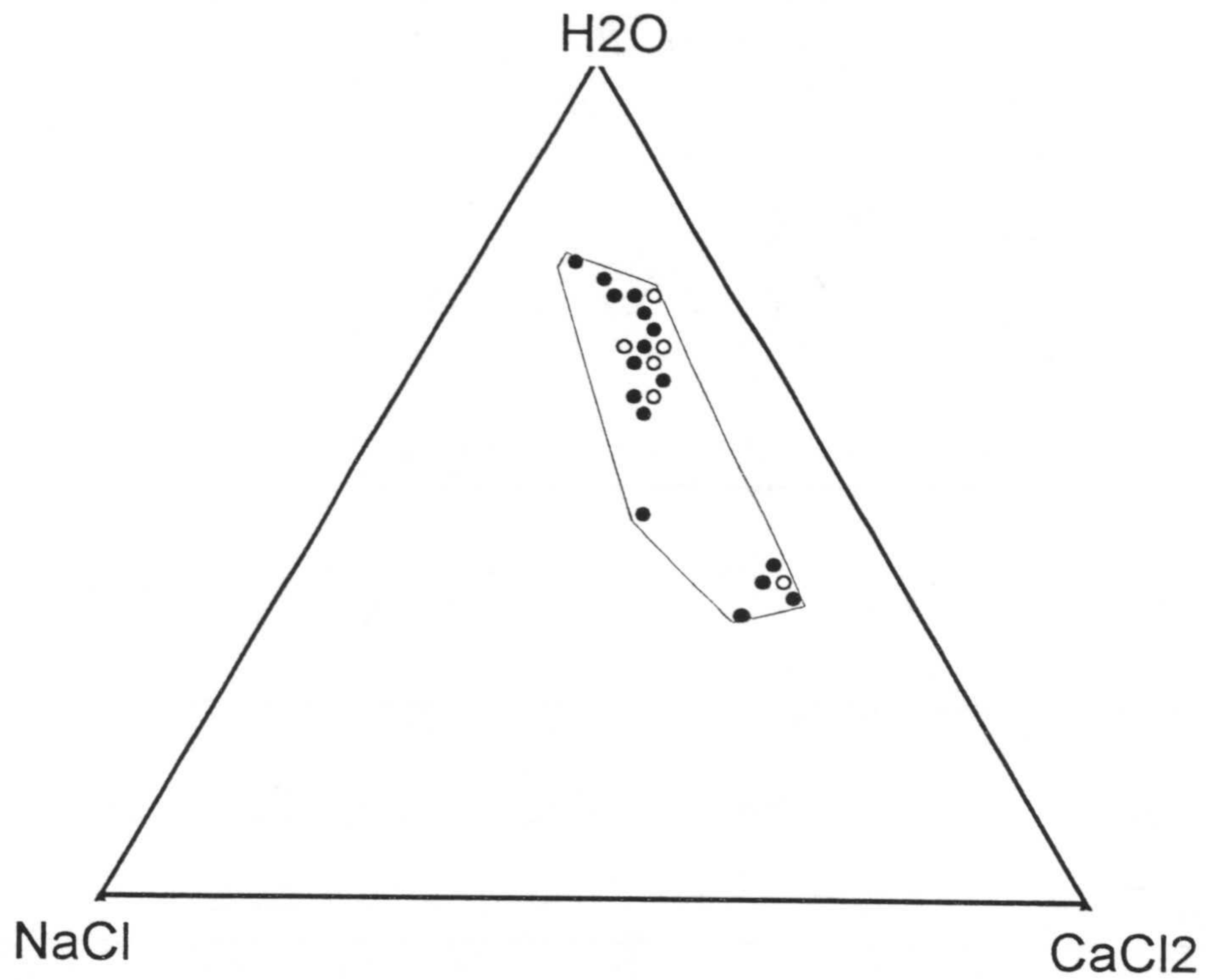


Fig. V.1.23.- Diagrama composicional H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> de las I.F. de Haïdra (la base del triángulo corresponde al 75% de H<sub>2</sub>O).

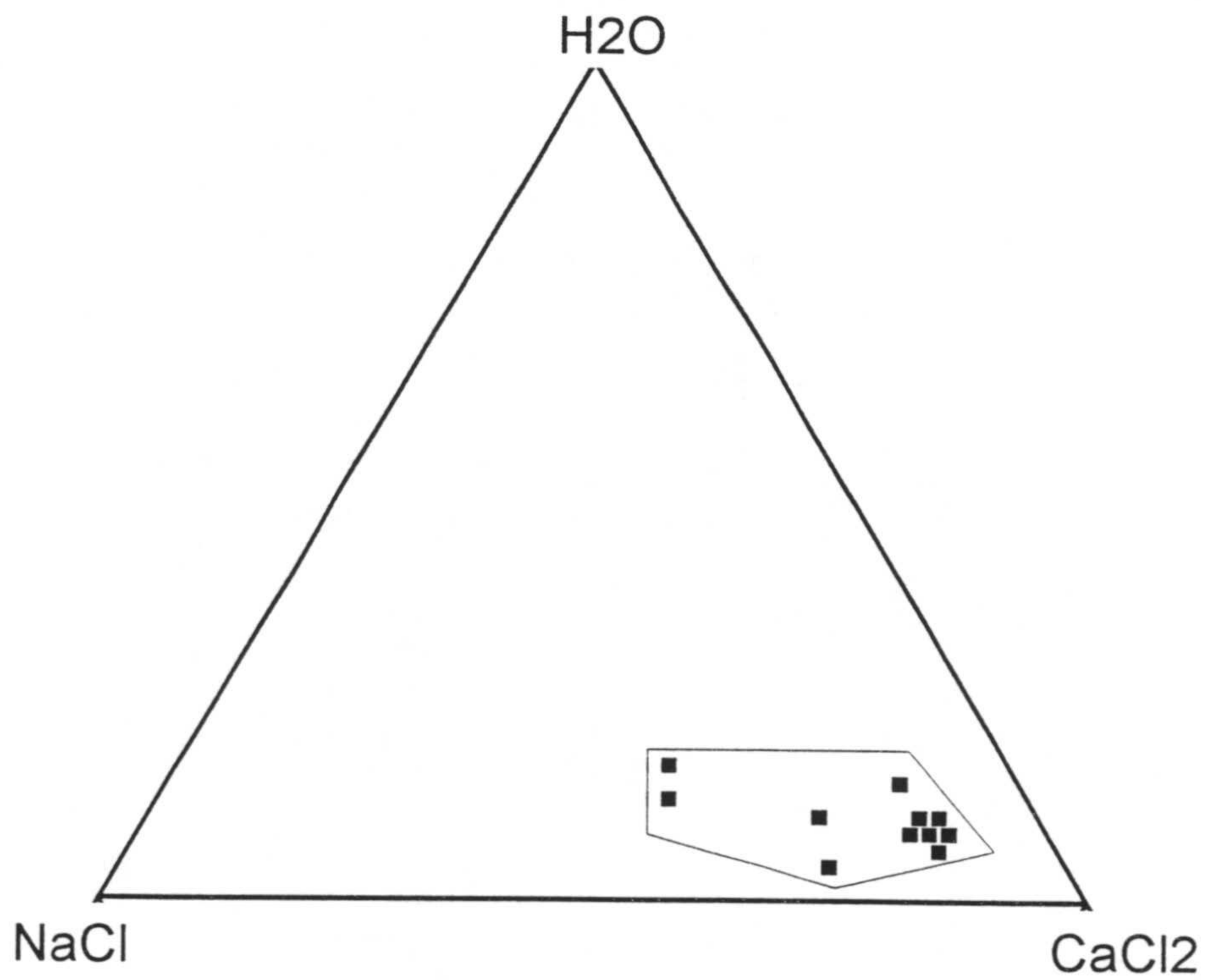


Fig. V.1.24.- Diagrama cosposicional H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> de las I.F. de Frídek (la base del triángulo corresponde al 75% de H<sub>2</sub>O).



El amplio intervalo de los valores de salinidad para cada depósito podría deberse a la dilución de las soluciones por aguas meteóricas o a la interacción de dichas soluciones con las rocas encajantes durante la circulación de las mismas.

La temperatura de fusión de la hidrohalita varía también ampliamente. La proyección de estos valores junto a los de la temperatura de fusión del hielo en el diagrama de H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub> (Fig V.1.21 a V.1.24) ofrece la variación de la relación Ca/Na de las soluciones. Los valores de la relación Na/Ca oscilan desde Ca > Na en Fnidek hasta Ca ≥ Na en Haïdra y Ca ≤ Na en Hriyech y Aïn Gharnog.

La temperatura de homogeneización también presenta un amplio intervalo de valores que se agrupan alrededor de los máximos de frecuencia 120- 130 °C y 200- 240 °C. Un tercer intervalo con valores más altos (300-380°C), se ha registrado exclusivamente en los yacimientos de Hriyech y Fnidek.

A partir de estos datos, podría deducirse que durante la circulación de las salmueras tuvo lugar un proceso de enfriamiento generalizado. Asimismo, los cambios progresivos de la densidad de las soluciones, como puede deducirse del estudio de las isocoras, y de acuerdo con los valores de la temperatura de homogeneización, también concuerdan con una dilución de las soluciones durante el enfriamiento.

#### **V.1.5. Determinación de isocoras.**

Finalmente, con objeto de conocer las condiciones PT, se han calculado las isocoras utilizando los valores de NaCl, CaCl<sub>2</sub> y Th en las ecuaciones dadas por Zhang y Franz (1987) y la proyección de las mismas en los diagramas PT quedan representadas en las Figs. V.1. 25 para los distintos yacimientos. Se observa en todas ellas una disposición radial con pendientes crecientes a medida que disminuye la temperatura de homogeneización de la inclusión. En el capítulo VI se utilizarán para acotar condiciones de formación.

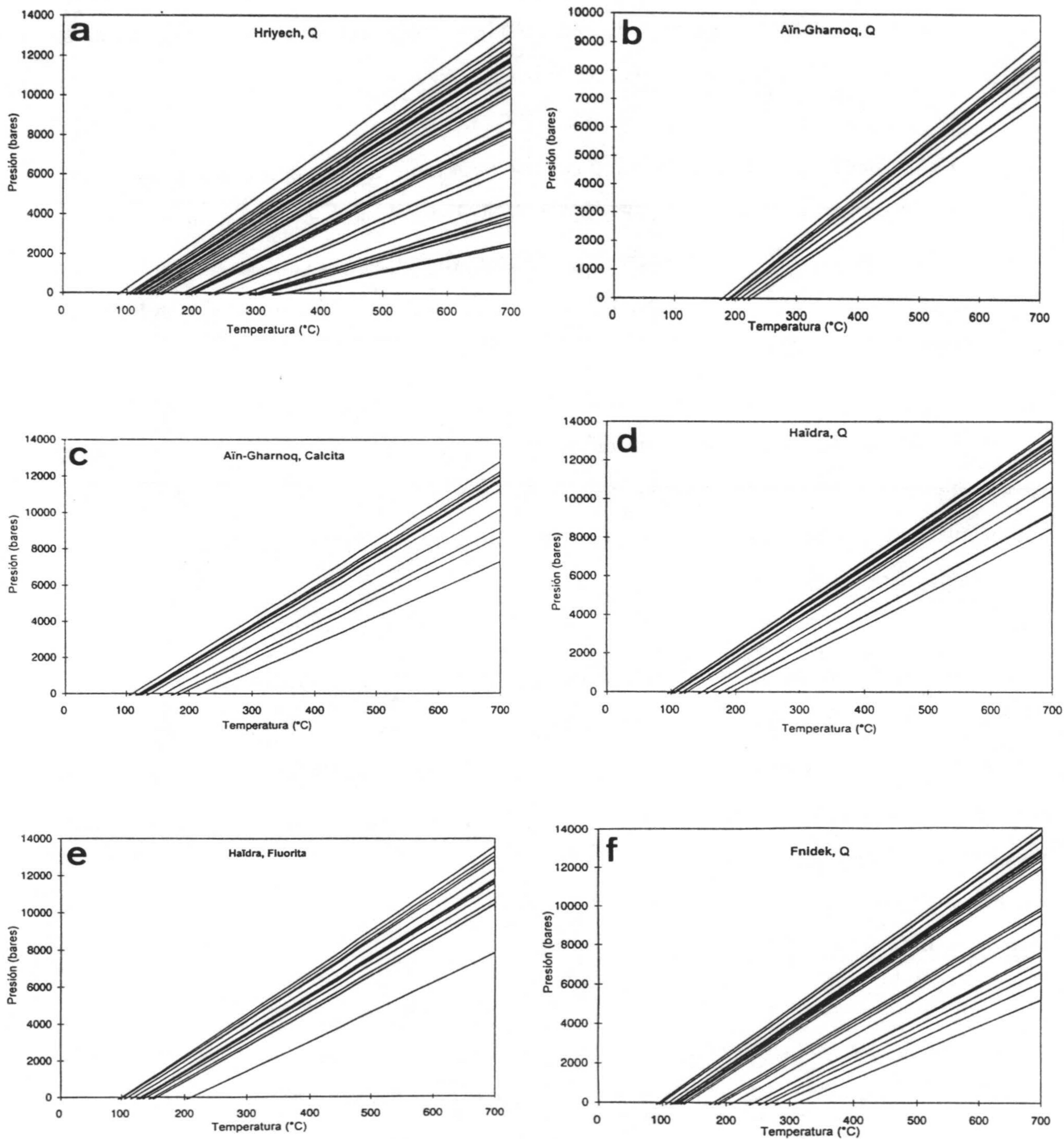


Fig. V.1.25.- Diagramas PT que muestran las isocoras de las inclusiones fluidas en (a) cuarzo de Hriyech, (b) y (c) cuarzo y calcita de Aïn Gharnaq, (d) y (e) cuarzo y fluorita de Haïdra y (f) cuarzo de Fnidek

## V.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

### V.2.1. Isótopos de azufre:

Con objeto de determinar la fuente del azufre se han realizado análisis de  $\delta^{34}\text{S}$  en 20 muestras de sulfuros procedentes de los cinco yacimientos estudiados.

En la Tabla V.2.1 se recogen los resultados obtenidos además de los valores correspondientes de  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido supuestamente en equilibrio isotópico con los sulfuros analizados. Estos valores se han calculado teniendo en cuenta los factores de fraccionamiento de Ohmoto y Rye (1979) suponiendo que la especie de S dominante en el fluido es  $\text{H}_2\text{S}$ , lo cual se confirma más adelante en el apartado VI.3.2 y Fig. VI.3.6. Los valores de la temperatura utilizados para estos cálculos han sido elegidos según los criterios texturales y paragenéticos y los datos de geotermometría y microtermometría:

- Para los sulfuros de la paragénesis BPGC de Haïdra se ha tomado como temperatura de formación el valor de máxima frecuencia de la temperatura de homogeneización (modo =  $210^\circ\text{C}$ ) del grupo de inclusiones de mas alta temperatura en cuarzo (Fig. V.1.15).

- Para la estibina de Fnidek se ha utilizado para calcular  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido el valor máximo ( $150^\circ\text{C}$ ) de la temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas en cuarzo que corresponden a la etapa de mas baja temperatura (Fig. V.1.16).

- Para la arsenopirita de Fnidek se puede tomar como temperatura de formación el valor medio ( $300^\circ\text{C}$ ) del rango de temperatura ( $250\text{-}300^\circ\text{C}$ ) indicado por el geotermómetro de Kretschmar y Scott (1976) (Ver Fig. VI.2.6), pero no se ha calculado  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido en equilibrio con arsenopirita por no disponer del factor de fraccionamiento de este.

*Tabla V.2.1.- Valores isotópicos de  $^{34}\text{S}$  para los yacimientos de Hriyech, Aïn-Jir, Aïn-Gharnoq, Haïdra y Fnidek*

<i>Yacimiento</i>	<i>Muestra</i>	<i>Mineral</i>	$\delta^{34}\text{S}_{(CDT)}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}}$	<i>T (°C)</i>
<b>Haïdra</b>	Dw12	Esfalerita	-4.2	-4.6	210
	Dw12	Galena	-8.8	-6.1	210
	D-21	Galena	-5.8	-3.1	210
	D-7	Calcopirita	0.4	0.6	210
<b>Fnidek</b>	FS-33	Estibina	-0.7	3.5	150
	KE-8	Estibina	0.5	4.7	150
	KO-6	Estibina	1.5	5.7	150
	Af-7	Estibina	0.9	5.1	150
	Af-7	Arsenopirita	4		300
	Ab-24	Estibina	0.5	4.7	150
<b>Aïn-Gharnoq</b>	Gh-4	Galena	0.3	-0.1	220
	Gh-4	Esfalerita	1.6	1.2	220
	Gh-4	Calcopirita	4.6	4.8	220
	F-2	Pirita	4	2.6	265
<b>Aïn-Jir</b>	Aj-5	Bornita	-0.3	0.7	230
	Aj-5	Calcopirita	-0.7	-0.5	230
	Aj-1	Calcopirita	-0.7	-0.5	230
<b>Hriyech</b>	HR-6a	Pirita	0.1	-0.8	380
	HR-6b	Pirita	-0.2	-1.1	380
	HR-6c	Calcopirita	-1.9	-1.7	270

- Para los sulfuros de la paragénesis BPGC de Aïn-Gharnoq se ha tomado como temperatura de formación el valor de máxima frecuencia de la temperatura de homogeneización (modo = 220°C) de inclusiones fluidas en cuarzo (Fig. V.1.14).

- Para la pirita de este último yacimiento se ha tomado como temperatura de formación el valor medio (265°C) del intervalo de temperatura (228-290°C) calculado según el geotermómetro de cloritas de Walshe (1986) (Ver Tabla VI.2.1).

- Para la bornita y la calcopirita (etapa II) de Aïn-Jir , a falta de datos de inclusiones fluidas, se toma como temperatura de referencia el valor intermedio (230°C) entre el límite inferior de la “etapa I” marcado por la gersdorfitita (<300°C) (Fig. IV.2.2) y el límite superior de la “etapa III” marcado por la tetraedrita (160°C) (Sack y Ebel, 1993).

- Para la piritita de Hriyech se ha utilizado, para calcular  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido, el valor medio de temperatura indicado para la gersdorfitita por el geotermómetro de Klemm (1965), 380°C (Fig. IV.1.3), que coincide con el valor máximo de temperatura de homogeneización de las inclusiones fluidas en cuarzo (Fig. V.1.13).

- Para la calcopirita de este último yacimiento se ha estimado como temperatura de formación el valor medio (270°C) del intervalo de temperatura (220-294°C) (Ver Tabla VI.2.1) calculado para la clorita según el geotermómetro de Walshe (1986).

Los valores de  $\delta^{34}\text{S}$  de los sulfuros quedan comprendidos globalmente entre -5.8 ‰ y 4.6 ‰ (a excepción de un sólo valor, -8.8 ‰, correspondiente a una galena de Haïdra). La fracción isotópica  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido esta a su vez comprendida entre -6.1 ‰ y 5.7 ‰. Este último intervalo coincide con el de los sulfuros de origen magmático (Ohmoto y Rye, 1979). Se puede deducir, por consiguiente, que el azufre constituyente de los sulfuros aquí estudiados proviene principalmente de rocas magmáticas, sin descartar además la posibilidad de incorporación de S, más o menos ligero, procedente probablemente de la hidrolización de las piritas diseminadas en las rocas sedimentarias encajantes por interacción de los fluidos mineralizantes con dichas rocas (calizas y areniscas con piritita diseminada del Devónico-Carbonífero). Ello explicaría sobre todo los valores relativamente más ligeros (-8.8 a -4.2 ‰) que han registrado las galenas y esfaleritas del yacimiento de Haïdra. Esta hipótesis no se ha podido confirmar por no poseer los datos isotópicos de S de las piritas diseminadas, pero sí se ha notado un intenso efecto de los fluidos hidrotermales sobre las rocas encajantes: silicificación, cloritización (y sericitización), remobilización de las piritas diseminadas y brechificación hidráulica.

Según los datos  $\delta^{34}\text{S}$  del fluido, otra posibilidad que se puede también plantear sería la reducción de sulfato marino a  $\text{H}_2\text{S}$ . En su caso el azufre o parte de él tendría su origen en el agua del mar.

Por otra parte, las galenas que se presentan como mineral mayoritario en los yacimientos de Haïdra y Aïn-Gharnouq son isotópicamente más ligeras (-8.8 ‰ a -5.8‰, y 0.3 ‰ respectivamente) que los sulfuros con Fe (-4.2 ‰ a 0.4 ‰, y 1.6 ‰ a 4.6 ‰ respectivamente). Ello es característico de un proceso de fraccionamiento en equilibrio (Ohmoto y Rye, 1979). En efecto el valor de  $\delta^{34}\text{S}$  durante el fraccionamiento en equilibrio decrece, según Ohmoto (1986), de la manera siguiente:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{ZnS}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{PbS}}$$

### V.2.2. Isótopos de C y O

Con el fin de determinar la fuente y procedencia de los fluidos mineralizadores se han efectuado análisis para conocer la composición isotópica del C y de O en 17 muestras de carbonatos, separados cuidadosamente, procedentes de los distintos yacimientos investigados en esta tesis. En la Tabla V.2.2 se dan los resultados obtenidos de dichos análisis además de los valores correspondientes de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  calculados a partir de las ecuaciones de O'Neill (1969), Mathews y Katz (1977), Bottinga (1969) y Sheppard y Schwarz (1970) y teniendo en cuenta los valores de temperatura que se detallan a continuación:

- Para la calcita de Haïdra se ha tomado como temperatura de formación el límite superior de temperatura indicado para la tetraedrita (160°C), según el geotermómetro de Sack y Ebel (1993), valor que coincide con la temperatura máxima de homogeneización del grupo de inclusiones fluidas de mas baja temperatura de la fluorita (Fig. V.1.15).

Tabla V.2.2. Valores isotópicos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  para los yacimientos de Hriyech, Aïn-Jir, Aïn-Gharnoq, Haïdra y Fnidek

Yacimiento	Muestra	Mineral	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	(*)	T (°C)
<b>Haïdra</b>	D-21	Calcita	2.1	1.4	6	160
	Dw-6	Calcita	2.7	2.0	6	160
	Dw-6a	Siderita	1.3	3.0	6	290
	Dw-10	Siderita	1.1	2.8	6	290
	Dw-27	Siderita	0.9	2.6	6	290
<b>Fnidek</b>	KO-8	Calcita	-1.3	-0.2	6	240
	Ab-IX	Calcita	-2.8	-1.7	6	240
	FS-33	Calcita	1.8	2.9	6	240
<b>Aïn-Gharnoq</b>	Gh-8	Calcita	-4.2	-3.4	6	220
	Gh-17	Calcita	-3.1	-2.3	6	220
	Gh-25	Calcita	-3.3	-2.5	6	220
<b>Aïn-Jir</b>	Aj-3	Dlomita	-5	-3.9	6-7	300
	Aj-5	Dlomita	-4.6	-3.5	6-7	300
	Aj-6	Dlomita	-4.7	-3.6	6-7	300
<b>Hriyech</b>	HR-2	Ankerita	-2.3	-0.6	6-7	380
	HR-8	Ankerita	-2.6	-0.9	6-7	380
	HR-9	Ankerita	-2.4	-0.7	6-7	380

Yacimiento	Muestra	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	(*)	T (°C)
<b>Haïdra</b>	D-21	Calcita	19.3	7.4	2	160
	Dw-6	Calcita	20.1	8.2	2	160
	Dw-6a	Siderita	21.9	15.5	3	290
	Dw-10	Siderita	21.3	14.9	3	290
	Dw-27	Siderita	21.9	15.5	3	290
<b>Fnidek</b>	KO-8	Calcita	19	11.3	2	240
	Ab-IX	Calcita	19	11.3	2	240
	FS-33	Calcita	19.4	11.7	2	240
<b>Aïn-Gharnoq</b>	Gh-8	Calcita	8.6	0.1	2	220
	Gh-17	Calcita	8.5	-0.1	2	220
	Gh-25	Calcita	9.6	1.1	2	220
<b>Aïn-Jir</b>	Aj-3	Dlomita	19.5	13.4	4	300
	Aj-5	Dlomita	19.4	13.3	4	300
	Aj-6	Dlomita	18.7	12.6	4	300
<b>Hriyech</b>	HR-2	Ankerita	18.4	13.8	2-5	380
	HR-8	Ankerita	18.6	14.0	2-5	380
	HR-9	Ankerita	18.2	13.6	2-5	380

(\*) ecuaciones utilizadas: 2 y 3, ecuaciones de O'Neil (1969); 4, Mathews y Katz (1977); 5, Northrop y Clayton (1966); 6, Bottinga (1969); 7, Sheppard y Schwarz (1970).

- Para la siderita de este último yacimiento se ha utilizado para el cálculo de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  el valor 290°C correspondiente al límite inferior de la temperatura indicada para las cloritas según el método de Walshe (1986) (Ver Tabla VI.2.1).

- Para la calcita de Fnidek se ha tomado como temperatura de formación el valor de máxima frecuencia (240°C) de la temperatura de homogeneización del grupo de inclusiones fluidas en cuarzo del intervalo central (Fig. V.1.16).

- Para la calcita de Aïn-Gharniq se ha tomado como temperatura de formación el valor máximo (220) de la temperatura de homogeneización del grupo de inclusiones fluidas de mas alta temperatura (Fig. V.1.14) en calcita.

- Para la dolomita de Aïn Jir, a falta de datos de inclusiones fluidas, se ha tomado como temperatura de referencia el límite superior de temperatura indicada para la gersdorfitita 300°C (según el geotermómetro de Klemm, 1965) (Fig. IV.2.2).

- Para la ankerita de Hriyech se ha tomado como temperatura de formación (380°C) la misma que fue tomada para la pirita de este yacimiento en el cálculo de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{fluido}}$ .

Los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$  de los carbonados analizados se agrupan en un rango que oscila entre -5.0 y 2.7 ‰. Así como los valores de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  calculados varían dentro del intervalo (-3.9 a 3.0 ‰). Estos valores son globalmente similares a los correspondientes a los carbonatos marinos según los datos recopilados por Hoefs (1973). Las soluciones mineralizantes podrían haberse enriquecido en carbono ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3$ ) a partir de la disolución de rocas carbonatadas marinas (Ohmoto, 1986). Estos valores, sin embargo, no permiten distinguirlo del carbono magmático. Por lo que no se puede descartar la posibilidad de una fuente magmática para el carbono o por lo menos la intervención de un componente magmático importante en la aportación del C a los fluidos mineralizantes según los datos de Ohmoto y Rye (1979).



Por otra parte los resultados de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  se agrupan en dos intervalos distintos:

\* (8.5- 9.6 ‰) para la calcita del yacimiento de Aïn-Gharnaq;

\* (18.2- 21.9 ‰) para los carbonatos de los yacimientos restantes.

Para el yacimiento de Aïn-Gharnaq el valor de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  calculado a una temperatura de 220°C varía entre -0.1 y 1.1 ‰, lo cual indica que el agua que había estado en equilibrio con la calcita asociada a dicho yacimiento tendría una identidad de tendencia más propia de aguas superficiales (marinas y/o meteóricas) que de aguas magmáticas según los datos de Hoefs (1973) y Sheppard (1986).

Sin embargo, la fracción isotópica  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  calculada para el resto de los yacimientos es relativamente más pesada oscilando entre 9.8 y 15.5 ‰. En este caso, el agua que supuestamente habría estado en equilibrio con los carbonatos correspondientes a estos últimos yacimientos podría ser el resultado de una mezcla de aguas superficiales con salmueras más profundas, sin descartar la posibilidad de interacción de dichas aguas con rocas regionales (metamórficas) y encajantes (calizas marinas principalmente), de acuerdo con los datos recopilados por Hoefs (1973) y Sheppard (1986).



## VI RESULTADOS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

---

### VI.1. PARAGÉNESIS Y SECUENCIA MINERAL

VI.1.1. Clasificación de los yacimientos

VI.1.2. Etapas mineralizadoras

### VI.2. QUIMISMO MINERAL, GEOTERMÓMETROS Y MICROTERMOMETRÍA

VI.2.1. Quimismo mineral

VI.2.2. Geotermómetros

VI.2.3. Microtermometría

### VI.3. CONDICIONES DE FORMACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES

VI.3.1. T vs log f (S<sub>2</sub>)

VI.3.2. T vs log f (O<sub>2</sub>)

VI.3.3. Condiciones PT

### VI.4. CONCLUSIONES GENERALES



## **VI.1 PARAGÉNESIS Y SECUENCIA MINERAL**

### **VI.1.1. Clasificación de los yacimientos**

Los primeros autores que estudiaron las mineralizaciones del Rif interno en la región comprendida entre Ceuta y Tetúan clasificaron a estas en tres grupos en función de las asociaciones minerales encontradas en ellas: el *grupo cuprífero* (constituido fundamentalmente por calcopirita y tetraedrita), el *grupo polimetálico BPGC* y el *grupo antimonífero* (Millard y Menyr, 1958; Millard, 1959 ; Tourtchinski et al. 1977). Según estos autores el yacimiento de Hriyech formaría parte del grupo cuprífero mientras que los yacimientos de Aïn-Gharnoq, Haïdra y el indicio de Aïn-Jir los relacionan todos ellos con el grupo BPGC, casi sin distinción ninguna entre unos y otros.

Sin embargo hay que hacer constar algunas matizaciones al respecto :

Aunque en el *grupo cuprífero* Millard (1959) cita la presencia de linneita níquelífera en Hriyech, en el presente estudio se ha podido detectar claramente la presencia de gersdorfita, cobaltina y siegenita, no solo en Hriyech, en donde son abundantes, sino también en Aïn Jir, aunque en este caso en menor cuantía.

En segundo lugar hay que hacer constar también, que en los estudios realizados por dichos autores, en relación con los yacimientos del *grupo BPGC*, no citan la existencia de las múltiples inclusiones de sulfosales, a pesar de su abundante y espectacular presencia en la galena, como es el caso, sobretodo, del yacimiento de Haïdra.

En la presente memoria se han reconocido y determinado detalladamente, en este último yacimiento (véanse las tablas del capítulo IV.4), todo un abanico de la serie de “cobres grises” (tetraedrita pobre en plata, tetraedrita rica en plata, y freibergita), además de un tipo de “platas rojas”, pirargirita, y sulfoantimoniuros de Pb (bournonita y boulangierita).

Este hecho es lo que distingue mineralógicamente el yacimiento de Haïdra de los de Aïn-Gharnaq y Kurb El Hudud en donde estas sulfosales están totalmente ausentes y su paragénesis esta constituida casi exclusivamente por galena, esfalerita, pirita, calcopirita.

El indicio de Aïn-Jir presenta también algunas diferencias respecto a los anteriores ya que se caracteriza fundamentalmente por la presencia mayoritaria de calcopirita y bornita, además de gersdorfitita níquelífera y, en menor cuantía, tetraedrita muy pobre en plata. Por ello, el indicio de Aïn Jir, no debería incluirse en el grupo BPGC sino dentro del grupo cuprífero.

Por ultimo, en lo que se refiere al *grupo de mineralizaciones antimoníferas*, el distrito de Fnidek es el que entraría en este grupo. Algunos autores han señalado en los yacimientos antimoníferos de Fnidek la presencia de berthierita (Drijak, 1976; Tourtchinski, 1977) o de sulfoantimoniuros de Pb, sin especificar (Chbihi y Tourtchinski, 1977 ; Atabji, 1978). En el presente estudio no se ha podido detectar la existencia de ninguno de estos minerales por ninguno de los métodos analíticos utilizados. Por ello, cabe pensar que probablemente se trate de una confusión con minerales de alteración de la estibina, tales como cervantita y/o valentinita, que se encuentran abundantemente y sin embargo no mencionan los citados autores. La presencia de estos dos últimos minerales sí ha sido confirmada en la presente memoria por métodos de SEM y DRX (ver anexo Ib).

### **VI.1.2. Etapas mineralizadoras**

El estudio mineralógico y textural comparativo de las asociaciones mineralógicas encontradas en los yacimientos estudiados nos ha permitido establecer un esquema global, de las sucesiones paragenéticas, en función de los grupos cupríferos, BPGC y antimoníferos, en el que cabe distinguir las siguientes fases mineralizadoras (Fig. VI.1.1), sin que ello signifique que existan fronteras rígidas al pasar de una fase a otra.

Fig. VI.1.1.- Secuencia paragenética global del conjunto de los yacimientos Hriyech (tipo Y), Aïn Jir (tipo II), Aïn Gharnoq y Kurb El Hudud (tipo III), Haïdra (tipo IV) y Fnidek (tipo V).

TIPO DE YACIMIENTO	ASOCIACION MINERAL	ETAPA I		ETAPA II		ETAPA III		Supergénica FASE DE ALTERACION
		PRIMERA FASE	SEGUNDA FASE	TERCERA FASE	CUARTA FASE	QUINTA FASE		
I general	Carbonatos (A)	[Hatched bar]						
I - II	Pirita	[Hatched bar]		[Hatched bar]				
I	Calcopirita (I)	[Hatched bar]		[Hatched bar]				
I - II	Cuarzo (A)	[Hatched bar]						
I - II	Cobaltina	[Hatched bar]						
I - II	Gersdorffita	[Hatched bar]		[Hatched bar]				
V	Arsenopirita-Au	[Hatched bar]						
V	Cuarzo (D1)	[Hatched bar]						
III	Cuarzo (B1)		[Hatched bar]					
I - II	Siegenita		[Hatched bar]					
I - II - III - IV	Calcopirita (II)		[Hatched bar]		[Hatched bar]	[Hatched bar]		
II - III - IV	Esfalerita		[Hatched bar]		[Hatched bar]	[Hatched bar]		
II	Bornita		[Hatched bar]					
II - III - IV	Galena		[Hatched bar]		[Hatched bar]			
III	Cuarzo (B2) + Calcita		[Hatched bar]					
IV	Cuarzo (C1)			[Hatched bar]				
I	Ulmannita			[Hatched bar]				
I - IV	Bournonita			[Hatched bar]				
IV	Boulangerita			[Hatched bar]				
I - II	Tetraedrita			[Hatched bar]				
IV	Cuarzo (C2)				[Hatched bar]			
IV	Tetraedrita-Ag				[Hatched bar]			
IV	Freibergita				[Hatched bar]			
IV	Pirargirita				[Hatched bar]			
IV	Fluorita				[Hatched bar]			
V	Cuarzo (D2)				[Hatched bar]			
V	Carbonatos				[Hatched bar]			
V	Estibina				[Hatched bar]			
I - II	Calcosina						[Hatched bar]	
I - II - IV	Covellina						[Hatched bar]	
III - IV	Marcasita						[Hatched bar]	
IV	Hematites						[Hatched bar]	
V	Cervantita						[Hatched bar]	
V	Valentinita						[Hatched bar]	

La *primera fase* caracterizada por la formación de pirita, a veces con calcopirita, seguida de la formación de los sulfoarseniuros de Co-Ni, cobaltina y gersdorfit, fundamentalmente como ocurre en el caso de los yacimientos de Hriyech y Aïn-Jir, y por la arsenopirita, a veces aurífera, de los yacimientos antimoníferos de Fnidek (algunos granos de arsenopirita han sido distinguidos en una muestra del yacimiento de Aïn-Gharnaq). En esta primera etapa los minerales de la ganga acompañantes y paragenéticos de la mineralización metalífera son fundamentalmente carbonatos y cuarzo (diferenciados con las letras A, B, C y D en la Fig. VI.1.1 correspondientes a las de la Tabla V.1.1 de inclusiones fluidas).

La *segunda fase* representada mayoritariamente por la asociación de sulfuros de Pb-Zn-Cu, del tipo calcopirita, esfalerita, bornita y galena en los yacimientos de Aïn-Gharnaq, Aïn-Jir, y Haïdra, a veces con mas de una generación de calcopirita y esfalerita. En este caso el mineral de la ganga generalmente asociado a dicha paragénesis suele ser el cuarzo, aunque a veces puede ser también calcita.

La *tercera fase* de mineralización esta constituida por la formación de las sulfosales de Cu-Sb, pobres en plata, tipo tetraedrita y bourmonita (y/o boulangerita) que aparecen en los yacimientos de Hriyech, Aïn Jir y parcialmente en Haïdra. Estas fases minerales se encuentran, generalmente, íntimamente relacionadas con la formación de la galena de la etapa anterior en el caso de Haïdra, por lo que a veces es difícil distinguir si se trata de una verdadera etapa o se trata de una continuación de la anterior.

La *cuarta fase* queda marcada por el enriquecimiento en plata de las sulfosales, tetraedrita-argentífera, freibergita y pirargirita, junto con la presencia de fluorita, hecho que se ha observado exclusivamente en el yacimiento de Haïdra.

La *quinta fase* esta representada por la formación del sulfuro de Sb, estibina, encontrada exclusivamente en los yacimientos antimoníferos de Fnidek.



Por ultimo, todos los yacimientos estudiados presentan, en mayor o menor cuantía, una ultima fase de alteración que da lugar a la formación de marcasita, calcosina, covellina, cervantita y valentinita.

*En resumen, la evolución más común del proceso mineralizador que ha afectado a la zona estudiada se puede sintetizar de la siguiente manera, como consecuencia de tres etapas principales :*

- \* una primera etapa de mineralización sulfo-arsenical (arsenopirita, cobaltina y gersdorfitas), rica en cuarzo, que se manifiesta principalmente en Hriyech y Aïn Jir y que no se ha encontrado en los otros yacimientos, seguida de*
- \*\* una etapa sulfurada - (antimonífera), que da lugar a los yacimientos tipo BPGC de Aïn Gharnoq, Kurb El Hudud y Haïdra, y*
- \*\*\* una etapa, más antimonífera, posterior a ambas, rica en carbonatos y plata, que da lugar a la formación de sulfosales de Ag en Haïdra y estibina, abundante en Fnidek.*

Por otra parte, los estudios de exploración geoquímica realizados por Tourtchinski et al. (1977) han contribuido a determinar 16 aureolas de anomalías geoquímicas, ocho de ellas de antimonio y las otras ocho polimetálicas (Cu, Pb, Zn). La coincidencia de algunos de estos dos tipos de anomalías en un mismo espacio, permitió a estos autores considerar la posibilidad de que las asociaciones polimetálicas, por una parte, y las antimoníferas, por otra, corresponderían a las dos etapas de formación de la mineralización que se manifiestan en la región de Fnidek: la sulfo-arseniuro-cuarzosa y la antimónico-carbonática (Tourtchinski, 1976; Dryjak, 1976).

## VI.2 QUIMISMO MINERAL, GEOTERMÓMETROS Y MICROTERMOMETRÍA

### VI.2.1 Quimismo mineral

*A partir de la composición química de los minerales que son mas comunes en los afloramientos aquí estudiados, además de los más representativos de cada uno de los yacimientos, se han establecido las siguientes consideraciones :*

La composición química de las *tetraedritas* (véanse las Tablas IV.1.1, IV.2.1 y IV.4.1) encontradas en los yacimientos de Hriyech, Aïn Jir y Haïdra permite establecer la existencia de dos clases de tetraedritas (Fig. VI.2.1) :

Por una parte las tetraedritas del tipo de las encontradas en el yacimiento de Hriyech, que son muy pobres en plata (0.04- 1.38% en peso), junto con las tetraedritas del indicio de Aïn-Jir cuyo contenido en Ag (0.03-1.66 %) es también muy similar al de Hriyech. Además las tetraedritas de Aïn Jir presentan el mayor contenido en As (0.48- 4.68 % en peso).

Por otra parte las tetraedritas de los yacimientos de Haïdra que están más diferenciadas gracias a su alto contenido en plata que oscila entre 1.04- 2.10 % en peso, para las tetraedritas de la primera generación, hasta 8.34- 11.52 % y 17.55- 19.81 % en peso para las tetraedritas más argentíferas de la segunda generación; el enriquecimiento en plata se afianza aún más con la formación de los términos más ricos en plata, como es el caso de la freibergita (Ag: 30.74- 30.89 % en peso), y culmina con la aparición de un tipo de “platas rojas”, la pirargirita, (Ag: 59.96- 61.80 % en peso). El comportamiento del Cu, en general, es inverso al de la Ag, mientras que la suma Zn+Fe permanece prácticamente constante.

En la Fig. IV.2.2 se observa también el distinto comportamiento de estos tres yacimientos en el diagrama X3 (As/As+Sb) vs X4 (Ag/Ag+Cu).

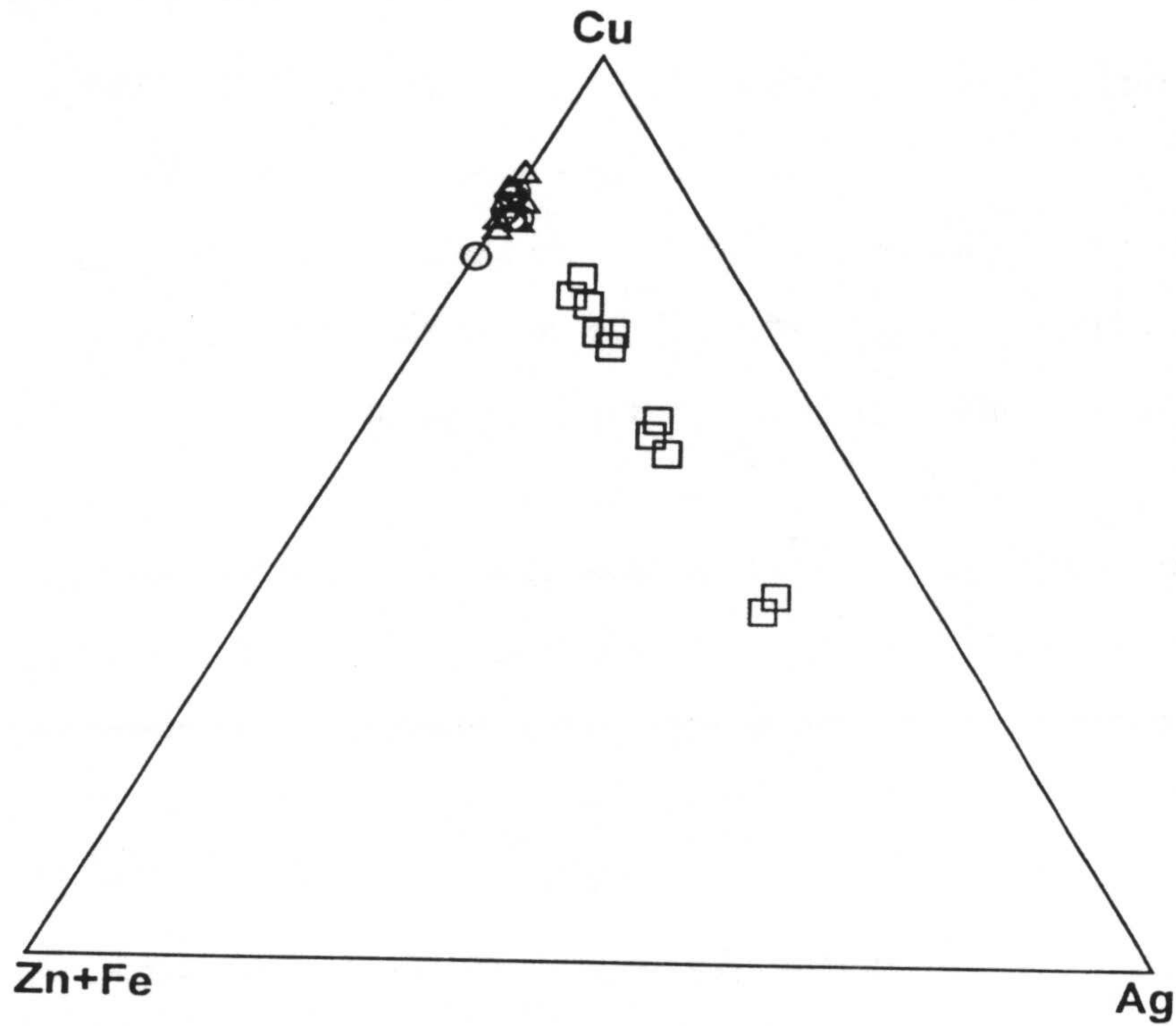


Fig. VI.2.1.- Proyección sobre el diagrama Cu-(Zn+Fe)-Ag de la composición de las tetradritas de Hriyech (círculos), Ain Jir (triángulos) y Haïdra (cuadrados)

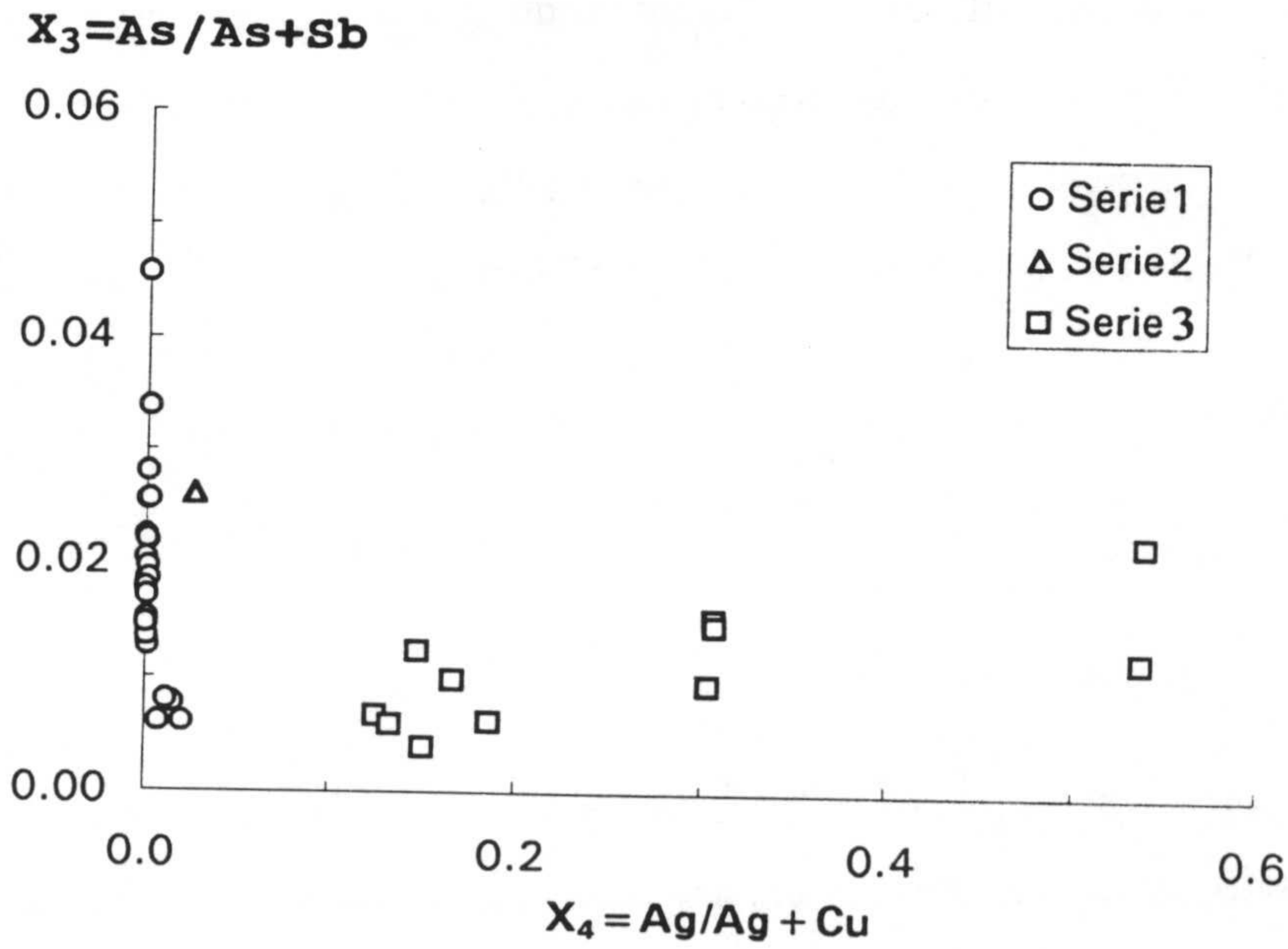


Fig. VI.2.2.- Diagrama binario  $X_3$  vs.  $X_4$  de las tetradritas de Hriyech, Ain Jir y Haïdra. (Los símbolos son los mismos que los de la figura anterior).

Esta diferenciación de las tetraedritas en función del contenido en Ag, permite establecer que existe una evolución en la formación de las tetraedritas desde los términos ricos en Cu y pobres en Ag de los yacimientos de Hriyech y Aïn Jir, hasta los términos más ricos en Ag, caso de Haïdra, lo cual parece indicar, en principio, una cristalización fraccionada y una disminución en la temperatura de formación (Hackbarth y Petersen, 1984).

En efecto, la Ag suele ser un buen indicador de la distancia al foco térmico y el enriquecimiento de las sulfosales en este elemento, como ocurre en el caso de la tetraedrita, se acentúa más a medida que se produce el alejamiento del foco térmico formación (Goodel y Petersen, 1979; Wu y Petersen, 1977; Hackbarth y Petersen, 1984).

Por otra parte la posición geológica, por lo menos para los yacimientos de Hriyech y de Haïdra, esta de acuerdo con este hecho. El yacimiento de Hriyech, el más pobre en Ag, se sitúa en un nivel estructural relativamente inferior, Unidad de Tizgarine (Sebtides), mientras que el yacimiento de Haïdra, rico en Ag, se localiza en un nivel más alto, en las "calizas alabeadas" de la Unidad de Akaili (Ghomárides). Sin embargo, no se puede decir lo mismo para el indicio de Aïn-Jir, que siendo igual de pobre en Ag que el yacimiento de Hriyech, se sitúa en el nivel estructural más alto de los tres yacimientos, en el Devónico-Carbonífero de la Unidad de Koudiat-Tizian (Ghomárides).

Por lo tanto el factor de la posición de los yacimientos respecto a la verticalidad de los niveles estructurales, no se puede tomar como único factor determinante que ayude a establecer la distalidad del foco térmico.

Otro factor a considerar sería la migración lateral de las soluciones mineralizantes. En efecto este tipo de zonaciones químicas (relativas a Ag-Cu, As-Sb, Fe-Zn) en las tetraedritas, que se produce por una diferenciación por precipitación fraccionada (Hackbarth y Petersen, 1984), sugiere una fuerte influencia del componente "migración lateral" de los fluidos mineralizadores (Lynch, 1989).

Por otra parte, en el yacimiento de Hriyech algunos granos de tetraedrita son muy ricos en inclusiones de tetraedrita mercurífera. El enriquecimiento en Hg de estas mineralizaciones se podría explicar por la coincidencia de este último yacimiento con la localización de un indicio y una aureola de dispersión de cinabrio. Dicha aureola e indicio de cinabrio habían sido descubiertos dentro de una amplia zona con anomalías e indicios de mercurio en las formaciones paleozoicas del Rif interno, gracias a los trabajos de prospección llevados a cabo, entre 1973 y 1977, por un grupo de investigadores del BRPM formado por B. Raspopov, A. Berezi, Y. Drijak y A. Kourmei (Raspopov, 1978).

En el mismo sentido, una mineralización mercurífera asociada con los cobres grises (de tipo tetraedrita mercurífera) ha sido constatada por estos últimos autores en las dolomías marmolizadas de la serie triásica de Bouhya que correspondería, en la terminología adoptada actualmente, a la serie permico-triásica de la Unidad de Tizgarine (Unidades de Federico, Sebides).

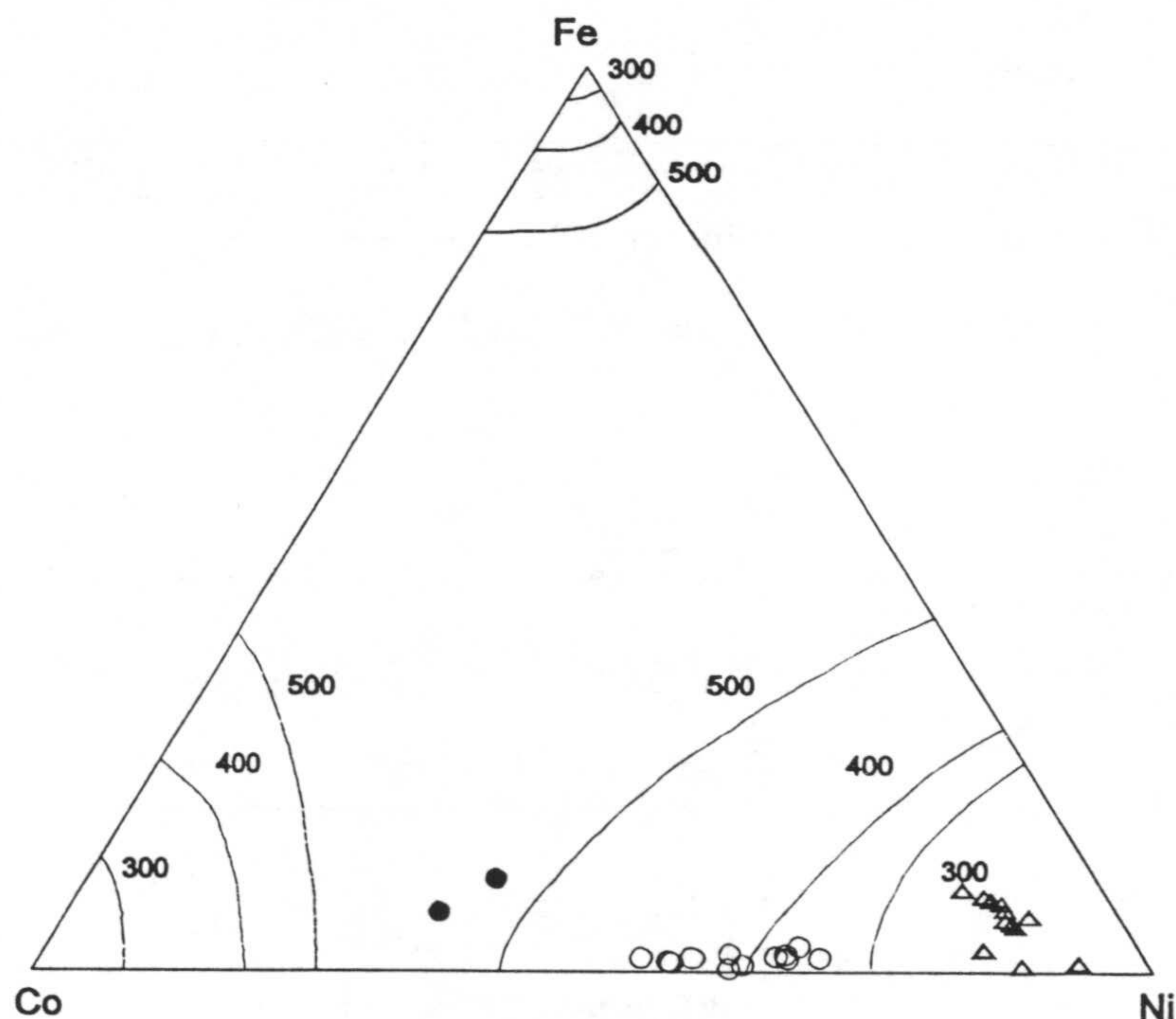
De lo anteriormente expuesto, cabe pensar, además, en la existencia en la región de una fase de mineralización mercurífera tardía que se ha expresado en el yacimiento de Hriyech en forma de tetraedrita-Hg y en otros indicios, no tratados en esta memoria, en forma de cinabrio.

De igual forma en el grupo de las *gersdorfitas* se han diferenciado dos tipos, unas más cobaltíferas (Co: 10.55- 15.91; Ni: 19.33- 25.33 % en peso) correspondientes al yacimiento de Hriyech, y otras más níquelíferas (Co: 2.50- 5.24 %; Ni: 27.63- 33.21 %) pertenecientes al indicio del Aïn-Jir.

El yacimiento de Hriyech es el más rico en Co llegando a formarse, además de gersdorfita, cobaltina (Co: 20.33- 21.91 % ; Ni: 12.38- 14.04 % en peso), lo que no llega a producirse en el yacimiento de Aïn-Jir.

*El contenido en cobalto de la gersdorfitas podría constituir un indicador de la proximidad al foco térmico.*

En efecto, la representación conjunta en el diagrama triangular FeAsS-CoAsS-NiAsS de Klemm (Fig. VI.2.3) de la composición química de los sulfoarseniuros de Co y Ni encontrados en estos yacimientos, permite reconocer también una evolución en la temperatura de formación de los mismos ya que, como puede observarse en la figura, la temperatura de formación de los sulfoarseniuros de Hriyech (cobaltina y gersdorfitas) oscila desde los 500°C hasta los 350°C, mientras que para las gersdorfitas de Aïn-Jir resulta inferior a 300°C.



*Fig. VI.2.3.- Proyección sobre el diagrama de Klemm (1965) de las gersdorfitas (círculos huecos) y cobaltina (círculos negros) de Hriyech y gersdorfitas de Aïn Jir (triángulos).*

Por lo que se refiere al grupo de las *tioespinelas*, Tourtchinski et al. (1979b) ya indicaban la presencia de linneita níquelífera en Hriyech pero sin precisar exactamente su composición. Las estudiadas en esta memoria se han encontrado tanto en el yacimiento de Hriyech, principalmente, como en el de Aïn Jir. Su composición se corresponde con un termino intermedio de la serie de solución sólida entre linneita ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) y polidimita ( $\text{Ni}_3\text{S}_4$ ),

concretamente el término de la siegenita ((Co,Ni)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). Las siegenitas de Hriyech se caracterizan por poseer una ligera diferenciación composicional, representada por el enriquecimiento de algunas de ellas en Ni (Co: 18.62-22.92; Ni: 32.93-36.15; Fe: 2.00-3.72 %) y de otras en Co (Co: 25.42-28.33; Ni: 22.47-30.82; Fe: 1.81-5.93 % ); entre estas dos existe un término intermedio que además contiene la mayor concentración de Fe (7.42-9.29 %). Las siegenitas de Aïn-Jir son incluso más cobaltíferas (Co: 38.31-39.04; Ni: 12.25-16.92) y se diferencian además de las de Hriyech en que se enriquecen ligeramente en Cu (2.15- 2.78 %) a expensas del Fe, (véase el diagrama bitriangular Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub>-Cu<sub>3</sub>S<sub>4</sub> de la Fig. VI.2.4).

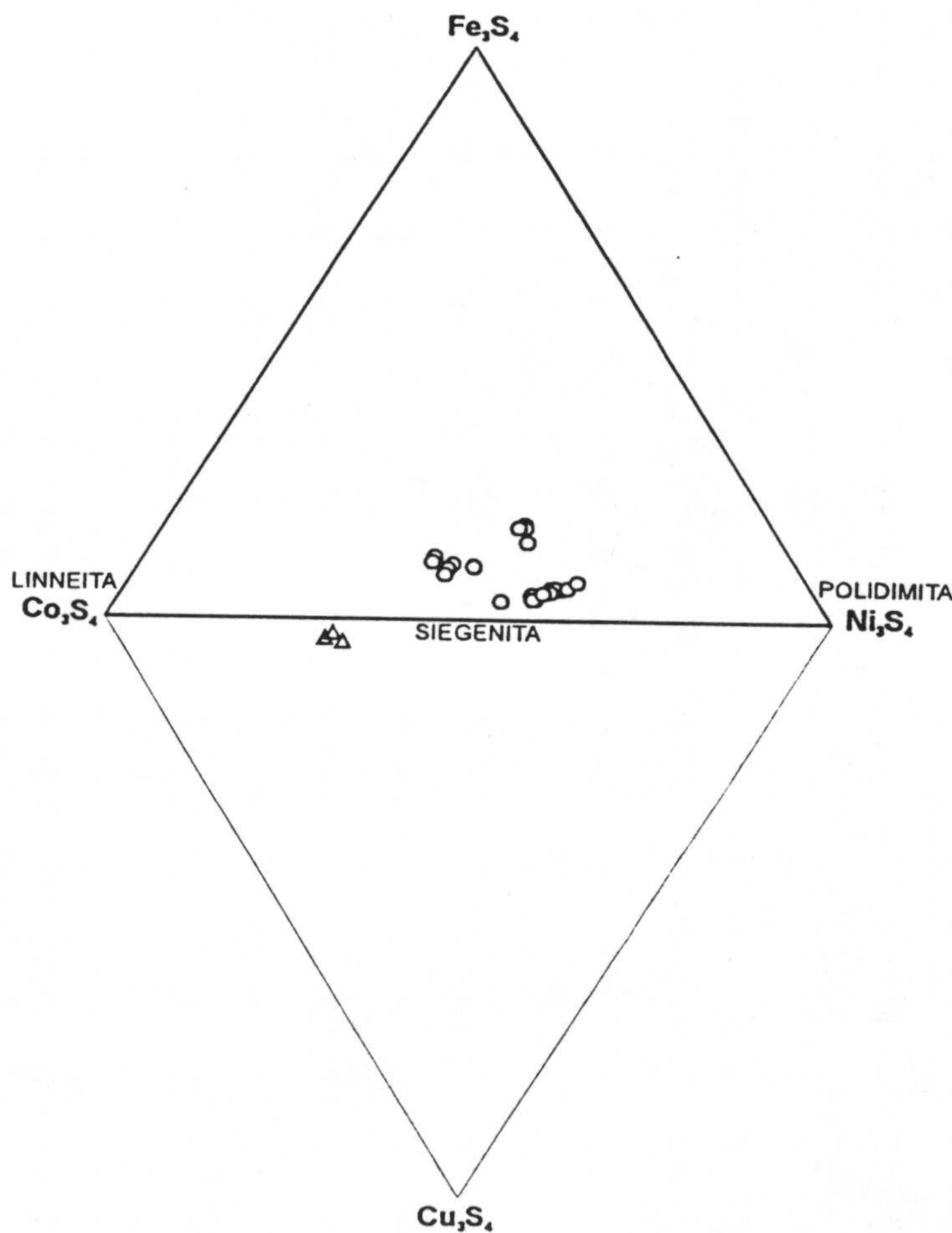


Fig. VI.2.4.- Composición de las siegenitas de Hriyech (círculos) y Aïn Jir (triángulos).

Las *piritas* aparecen en todos los yacimientos y presentan generalmente apreciables contenidos en Co y Ni, oscilando la relación Co/Ni entre 1 y 10 (Fig. VI.2.5), y raramente suele estar fuera de este intervalo, a excepción de las *piritas* framboidales del yacimiento de Fnidek y Haïdra donde  $0.1 < \text{Co/Ni} < 1$ . De acuerdo con varios autores (entre otros: Price, 1972; Bralía et al. 1979; Brill, 1989) estas últimas se pueden considerar como una "herencia" de origen sedimentario, mientras que las *piritas* idiomórficas ( $1 < \text{Co/Ni} < 10$ ) son del tipo de *piritas* filonianas con contenidos altos en Co y Ni próximos a los del tipo magmático, por lo que se podrían interpretar posiblemente como consecuencia de un proceso hidrotermal donde la fuente de los metales (Co y Ni, al menos) podría proceder de una roca magmática profunda.

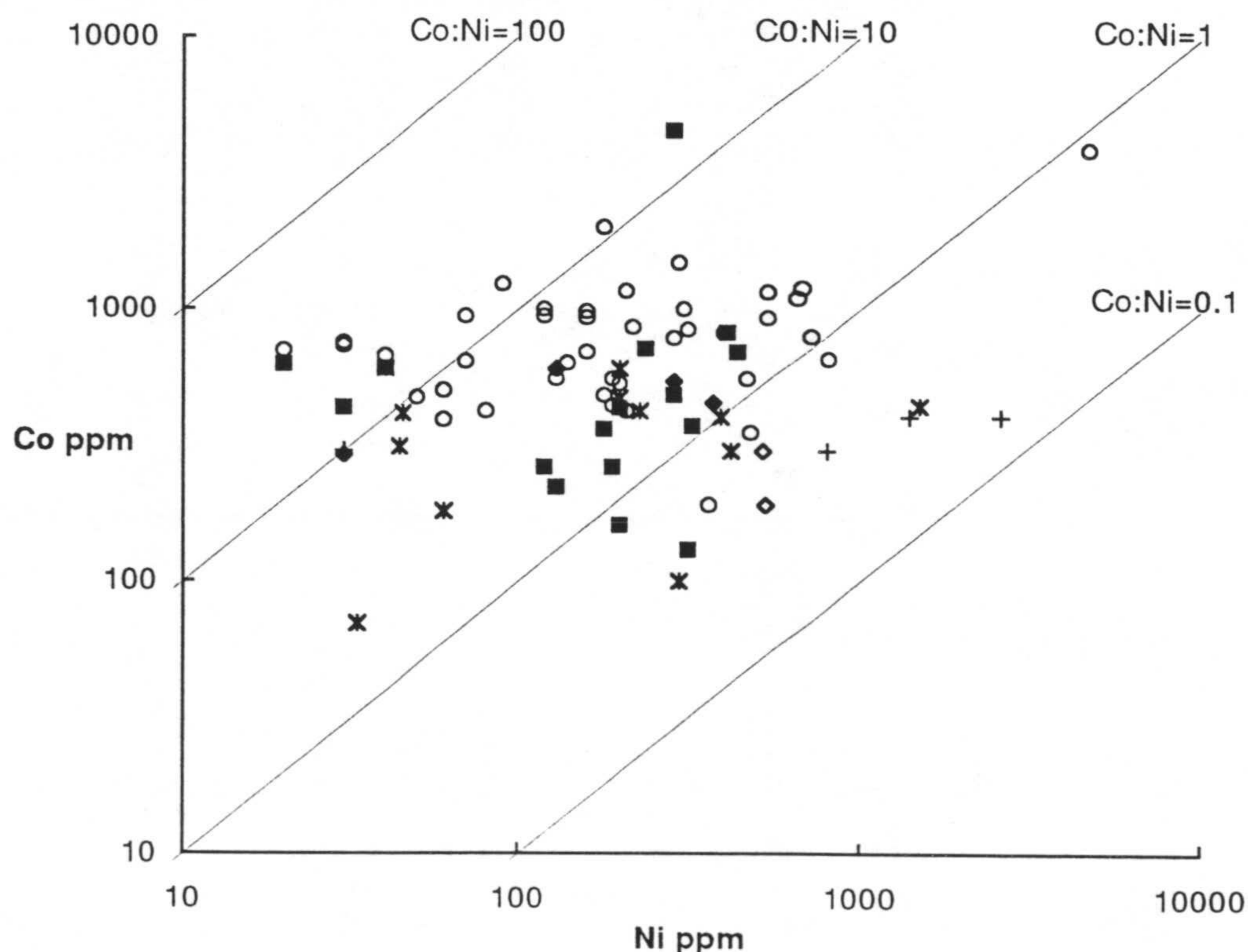


Fig. VI.2.5.- Diagrama discriminacional Co-Ni entre las *piritas* subidiomórficas de Hriyech (círculos huecos), Aïn Gharnoq (cuadrados negros), Haïdra (rombos negros), Fnidek (asterisco) y las *piritas* framboidales de Haïdra (rombos huecos) y Fnidek (+).



Por otra parte las piritas de los yacimientos de Aïn-Gharnouq y Kurb El Hudud muestran una heterogeneidad composicional. En efecto, se han efectuado análisis de cristales subidiomórficos de pirita por microsonda electrónica y los resultados obtenidos revelan una variación del contenido en arsénico irregular : con valores que oscilan desde 0.00 % hasta 2.57 % en peso independientemente de que el análisis se realizara en el borde o centro del mismo cristal. Esto apunta a un posible proceso de recristalización. El comportamiento de S y Fe está inversamente corelacionado con el As. Por su parte, el Co presenta una correlación positiva con este último.

Por otro lado, en los yacimientos antimoníferos del distrito de Fnidek se ha puesto de manifiesto una diferencia respecto al contenido arsenical entre la pirita framboidal pobre en As (0.19- 0.34 % en peso) y la pirita idiomórfica o subidiomórfica más rica en As (0.15- 5.76 % en peso). En este último tipo de pirita se ha observado, también, una zonación composicional más o menos concéntrica que se manifiesta con un decrecimiento del contenido en arsénico desde el centro hacia el borde de los granos de pirita con valores que oscilan entre 5.76 % y 0.31 % en peso respectivamente, (véase Fig.IV.5.4). El arsénico parece tener una correlación negativa con el Fe. Por el contrario el Co y el Ni muestran una correlación ligeramente positiva con el As. En efecto el máximo de arsénico (6 % en peso) se corresponde perfectamente con los máximos de Co y Ni (0.90 % y 0.03 % en peso, respectivamente).

Tourtchinski et al. (1977) ya habían notado que las anomalías y las aureolas geoquímicas de Co y Ni se superponen y coinciden , a menudo, con las relativas a los demás elementos (Pb, Zn, Cu, Sb..). Ellos consideran que probablemente la gran parte de estas anomalías está condicionada por la presencia de pirita cuya composición ha revelado contenidos no despreciables de Co y Ni, una característica bien típica de zonas con mineralizaciones hidrotermales.

Por lo tanto estas zonaciones composicionales, que se manifiestan de forma constante en estos yacimientos, reflejan una heterogeneidad química de las soluciones mineralizantes, y apuntan a un origen hidrotermal.

Las *arsenopiritas* están presentes exclusivamente en los yacimientos del distrito antimonífero de Fnidek y suelen tener trazas de Au. Su composición presenta contenidos en As relativamente bajos, (29 a 30 átomos de As) lo cual indicaría, una temperatura que varía aproximadamente entre 350°C y 250°C según el método de Kretschmar y Scott (1976), (Fig. VI.2.6).

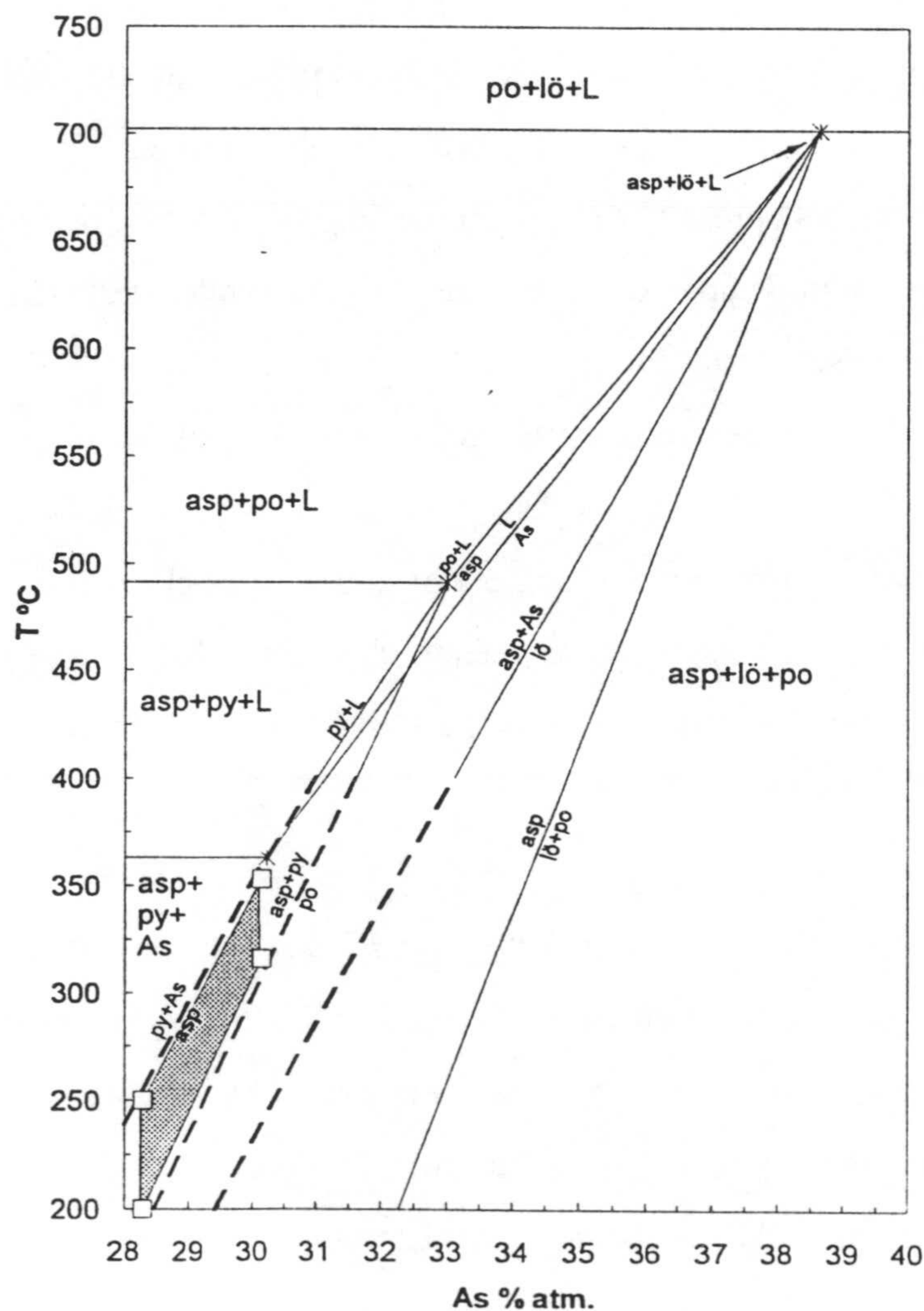


Fig. VI.2.6.- Campo de estabilidad de la arsenopirita de Fnidek en el diagrama de Kretschmar y Scott (1976)

La heterogeneidad de la composición química de los fluidos mineralizadores se confirma también con las fluctuaciones que presenta la arsenopirita respecto a sus respectivos contenidos en As, Sb, Fe y Au (véase Fig.IV.5.2 y Fig.IV.5.3). El oro presente en trazas dentro de la red cristalina de este último mineral muestra una correlación casi positiva con el arsénico (y As+Sb). Sin embargo, con el cobalto la correlación del Au parece tener dos vertientes, la primera positiva cuando las trazas de Co varían dentro del intervalo 0- 400 ppm, y la segunda negativa cuando se sobrepasa el límite (400 ppm).

La *estibina* de los yacimientos antimoníferos de Fnidek, ha sido considerada por Tourtchinski et al. (1979b) como muy pura y sin apenas cantidades apreciables de As, (0.03- 0.10 %). Sin embargo estas impurezas se ha podido constatar que son mayores mediante los análisis por microsonda electrónica (As: 3.19- 3.50 % en peso) obtenidos en esta memoria.. Además del arsénico se han detectado en la *estibina* trazas de: Au (0- 0.30 %), Hg (0- 0.28 %), Co y Ni (0- 0.32 %), y Ag (0- 0.03 % en peso). También en el caso de la pirita asociada a la *estibina* de este yacimiento se ha encontrado que poseen una concentración significativa del As (0.15- 5.76 %), Sb (0.65- 5.40 %), Au (0- 0.13 %), Hg (0- 0.22 %), Co y Ni (0- 0.36).

La presencia de trazas de Hg en las mineralizaciones antimoníferas se puede explicar por la superposición a estas últimas de mineralizaciones de cinabrio. En efecto se ha encontrado, aunque raramente, en las formaciones paleozoicas (Unidad de Akáili, Ghomárides), que el cinabrio se encuentra asociado a la *estibina* en algunos indicios (Raspopov, 1978). La mineralización de cinabrio fue considerada , por este último autor, como posterior a la antimonífera. Ello confirma lo expresado anteriormente en el apartado de la tetraedrita-Hg del yacimiento de Hriyech sobre la existencia de una fase hidrotermal mercurífera más tardía respecto a otra previa antimonífera.

Las *esfaleritas* muestran una amplia variación del contenido en FeS que varía entre 0.00- 2.04 % mol en el indicio de Aïn-Jir, 2.94- 7.08 % mol en el yacimiento de Hriyech, 5.00- 6.65 % mol. en el yacimiento de Haïdra y hasta 6.10- 15.60 % mol en los yacimientos de Aïn-Gharnaq y Kurb El Hudud (Fig. VI.2.7).

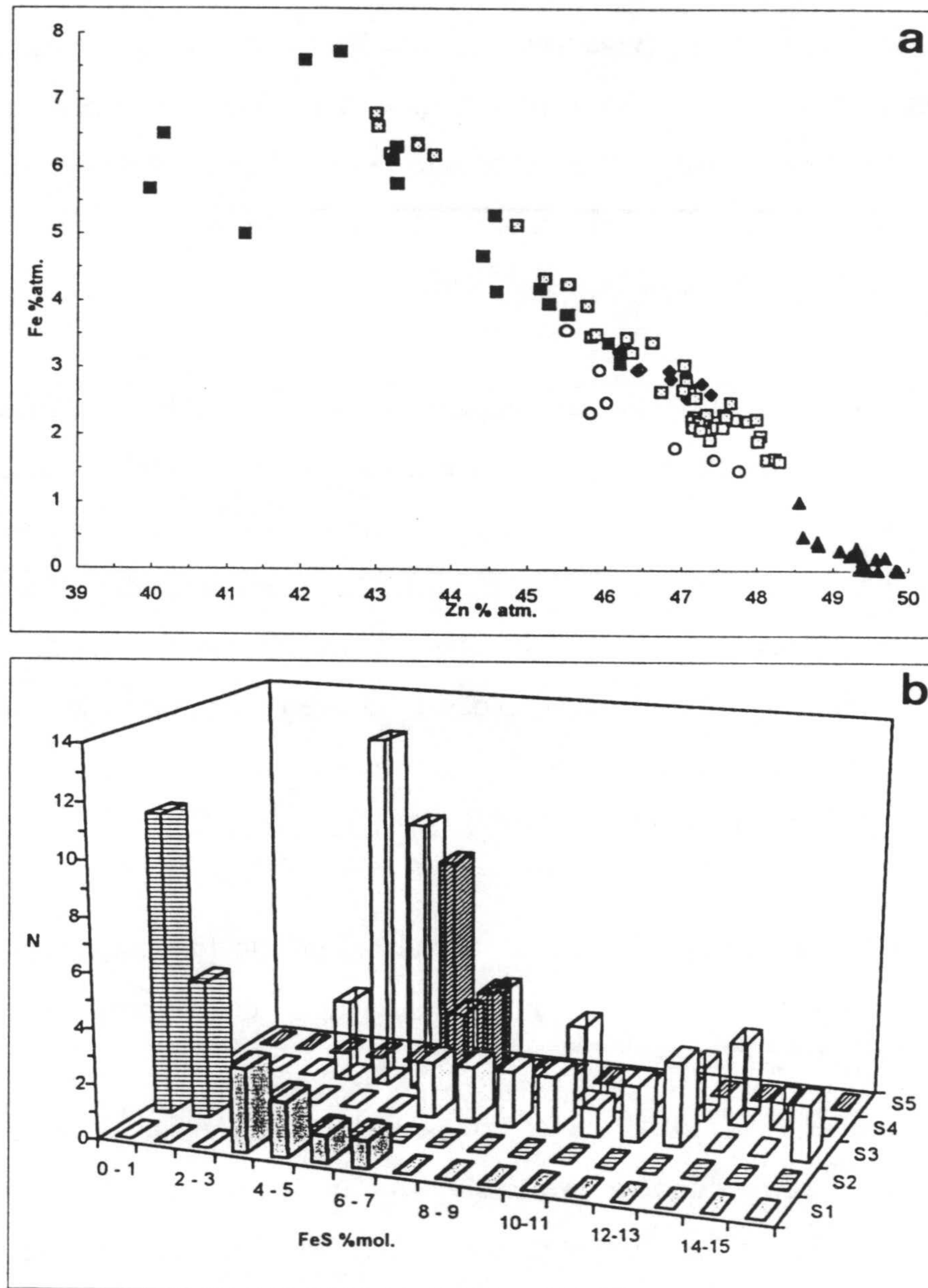


Fig. VI.2.7.- (a) Correlación Fe-Zn y (b) histogramas del contenido de FeS (% molar) de las esfaleritas de Hriyech (círculos huecos, S1), Aïn Jir (triángulos huecos, S2), Aïn Gharnoq (cuadrados negros, S3 (con cp "disease")), Aïn Gharnoq (cuadrados huecos, S4 (zonada)), Haïdra (rombos negros, S5).

La gran variación que existe dentro de este último grupo se debe, en parte, a la presencia de la calcopirita "disease" (Barton y Bethke, 1987) en la esfalerita, que parece producir una disminución local del contenido en hierro. En efecto, en el caso presente, se ha observado constantemente un decrecimiento del contenido en Fe de la esfalerita desde la zona más pura (4.50- 7.30 % ) hasta la más rica en inclusiones de calcopirita "disease" (3.40- 4.75% ) (véase Fig. IV.3.2). Por ello, en nuestro caso adoptamos la interpretación de la textura "disease" como un proceso de reemplazamiento selectivo (Barton, 1978; Kalogeropoulos y Economou, 1987) de zonas originalmente más ricas en Fe de una esfalerita (probablemente zonada ó bandeada) por soluciones hidrotermales que aportan el Cu y utilizan el Fe de la esfalerita, lo cual produce un empobrecimiento en Fe de las zonas afectadas.

La amplia variación del contenido en hierro de la esfalerita de Aïn-Gharnaq y Kurb El Hudud es también fruto de una zonación composicional concéntrica de los cristales subidiomórficos de este mineral cuando están exentos de las inclusiones de calcopirita "disease", correspondiendo a valores que oscilan entre 1.06 y 7.80 % en peso (véase Fig. IV.3.3).

Tourtchinski et al. (1977) llegan a suponer, a partir de los análisis del muestreo geoquímico, que el yacimiento de Hriyech contiene además del Cu (elemento mayoritario) concentraciones industriales de Ag, Co y Ni, así como de Sb y Bi que pueden presentar también un interés económico. Sin embargo, a pesar del estudio mineralógico muy cuidadoso y de los detallados análisis de menas que se han realizado mediante microsonda electrónica, no se ha encontrado ningún mineral argentífero ni menas de bismuto (bismutinita) ni sulfosales de Bi-Pb-Ag. La propia tetraedrita, mineral capaz de incorporar la plata en su red cristalina, se ha revelado precisamente en este yacimiento como muy pobre en plata (véase Tabla IV.1.1). El Sb si puede presentar un interés económico gracias a la presencia de la tetraedrita que generalmente se encuentra como mineral principal junto a otro mucho menos frecuente, la bourmonita. Por otra parte, las concentraciones industriales de Co y Ni, estimadas por los anteriores autores, pueden ser perfectamente explicadas por la abundancia

de un sulfuro de Co-Ni (siegenita), además de la presencia de sulfoarseniuros de Co y Ni (gersdorffita y cobaltina).

### VI.2.2. Geotermómetros

Las *cloritas* encontradas en los yacimientos de Hriyech (tipo I), de Aïn Gharnaq y Kurb El Hudub (tipo III) y de Haïdra (tipo IV) se analizaron para utilizarlas, con las debidas limitaciones que ofrece el método, como geotermómetro. Los valores obtenidos para la temperatura de formación en función de los geotermómetros aplicados han sido las siguientes. A excepción de los valores obtenidos para el geotermómetro de Walshe (1986), los cálculos se han realizado aplicando el programa de Tornos (1991) :

<u>Yacimiento</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Geotermómetro aplicado</u>
<i>Tipo I</i>	250-354°C	(Cathelineau y Nieva, 1985)
	287-435°C	(Cathelineau, 1988)
	215-244°C	(Walshe y Solomon, 1981)
	220-294°C	(Walshe, 1986)
<i>Tipo III</i>	250-325°C	(Cathelineau, 1988; Cathelineau y Nieva, 1985),
	230-260°C	(Walshe y Solomon, 1981)
	228-290°C	(Walshe, 1986)
<i>Tipo IV</i>	273-336°C	(Cathelineau y Nieva, 1985)
	326-421°C	(Cathelineau, 1988)
	177-278°C	(Walshe y Solomon, 1981)
	293-320°C	(Walshe, 1986)

En esta memoria se ha utilizado el geotermómetro de Walshe (1986) por ser el que ha permitido calcular, además de la temperatura, el log  $fO_2$  y el log  $fS_2$ . En la Tabla VI.2.1 se dan los valores obtenidos utilizando el propio programa de calculo de dicho autor.

*Tabla VI.2.1.- Datos geotermométricos de las cloritas según Walshe (1986).*

<b>HAÏDRA</b>		<b>AÏN-GHARNOQ</b>		<b>HRIYECH</b>	
<b>Muestra</b>	<b>T °C</b>	<b>Muestra</b>	<b>T °C</b>	<b>Muestra</b>	<b>T °C</b>
D15- P26	293	GH5-P5	228	HR19-P8	220
D15-P24	295	GH5-P6	235	HR13-P13	231
D15-P25	296	GH5-P6	243	HR19-P6	237
D15-P20	296	GH5-P1	246	HR19-P9	245
Dw17-P40	301	GH5-P4	247	HR19-P7	256
D15-P16	302	GH5-P2	248	HR19-P12	273
D15-P22	302	GH5-P3	251	HR12-P8	274
D15-P17	305	F15-P6	260	HR12-P3	277
D15-P21	305	F15-P2	262	HR12-P4	278
D15-P18	306	F15-P1	265	HR12-P6	280
D15-P19	306	F15-P4	265	HR12-P5	281
D15-P23	306	F15-P3	268	HR12-P7	281
Dw17-P27	309	F15-P13	272	HR12-P9	281
Dw17-P30	310	F15-P5	277	HR12-P12	281
Dw17-P28	312	F15-P14	278	HR12-P13	281
Dw17-P31	312	F15-P15	281	HR19-P10	282
Dw17-P46	312	F15-P9	284	HR19-P11	289
Dw17-P29	314	F15-P11	284	HR12-P0	291
Dw17-P32	314	F15-P8	287	HR12-P1	293
Dw17-P33	314	F15-P10	289	HR12-P11	293
Dw17-P35	315	F15-P7	290	HR12-P14	294
Dw17-P43	317				
Dw17-P34	318				
Dw17-P38	318				
Dw17-P39	318				
Dw17-P47	318				
Dw17-P37	319				
Dw17-P36	320				
Dw17-P44	320				

De acuerdo con dichos datos se puede considerar que las cloritas asociadas a las mineralizaciones estudiadas en esta memoria indican un rango principal de temperatura que oscila globalmente entre 250 y 320°C: o sea (270-290°C) para el yacimiento de Hriyech, (250-290°C) para los yacimientos de Aïn-Gharnouq y Kurb El Hudud, y (300-320°C) para el yacimiento de Haïdra (Fig. VI.2.8).

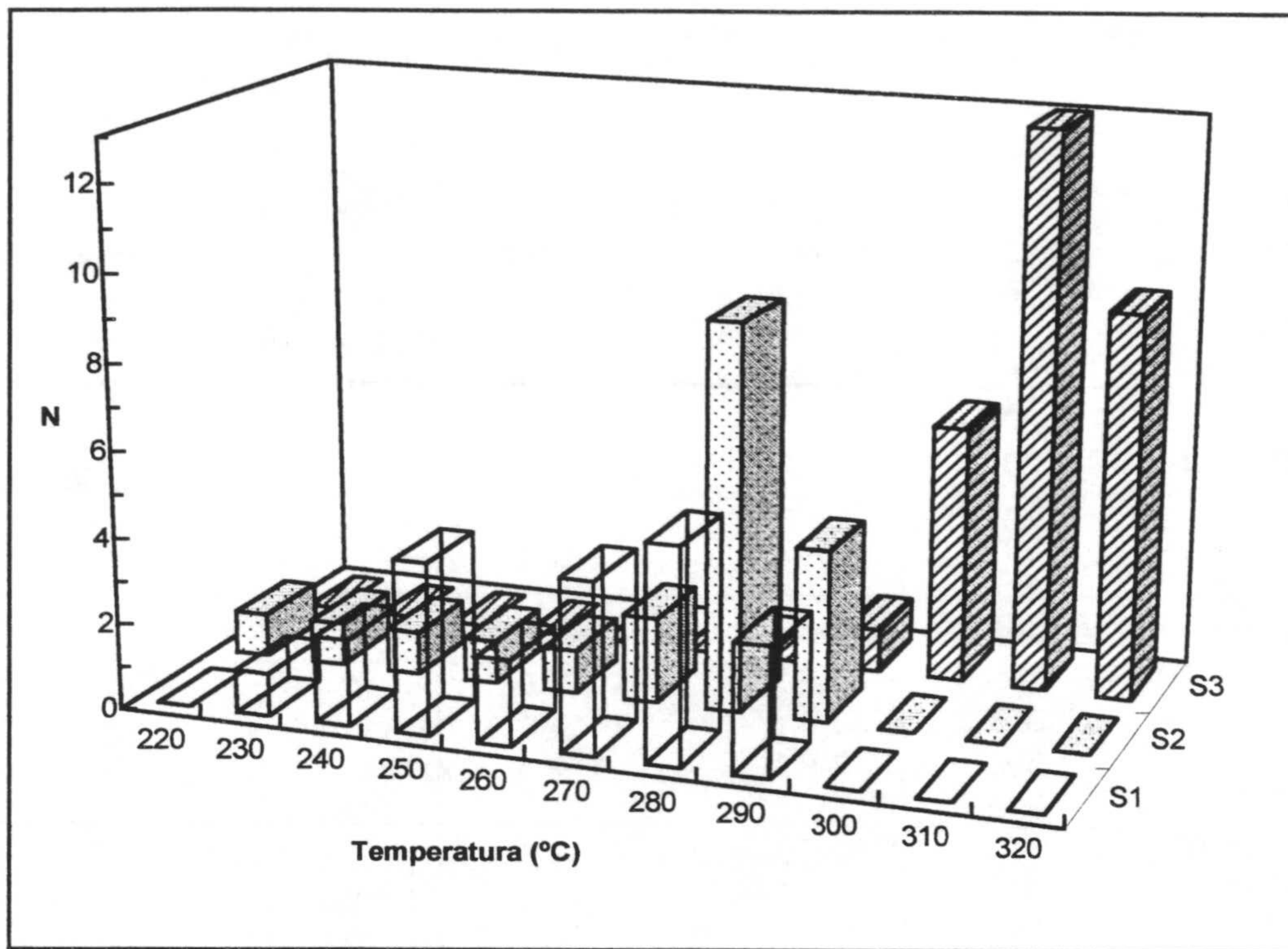


Fig. VI.2.8.- Histogramas de temperaturas de cloritas de Ain Gharnoq (S1), Hriyech (S2) y Haïdra (S3), según Walshe (1986).

También se ha deducido, aplicando dicho geotermómetro que la fugacidad del azufre varía (Fig. VI.2.9) entre (-14.2 a -10.7) para Haïdra, (-15.8 a -11.5) para Ain-Gharnoq, y (-16 a -10) para Hriyech.

Por ultimo los valores de la fugacidad del oxígeno obtenidos oscilan, en general, entre -43 y -32 ( Fig. VI.2.9), y mas concretamente entre (-36.5 a -32.7) en Haïdra, (-42.2 a -34.8) en Ain-Gharnoq , y (-43.0 a -32.2) en Hriyech.

Estos valores, junto con otros parámetros deducidos del estudio de las inclusiones fluidas, han permitido, como se vera mas adelante, delimitar las condiciones de formación de las diferentes etapas de mineralización encontradas en los yacimientos estudiados.



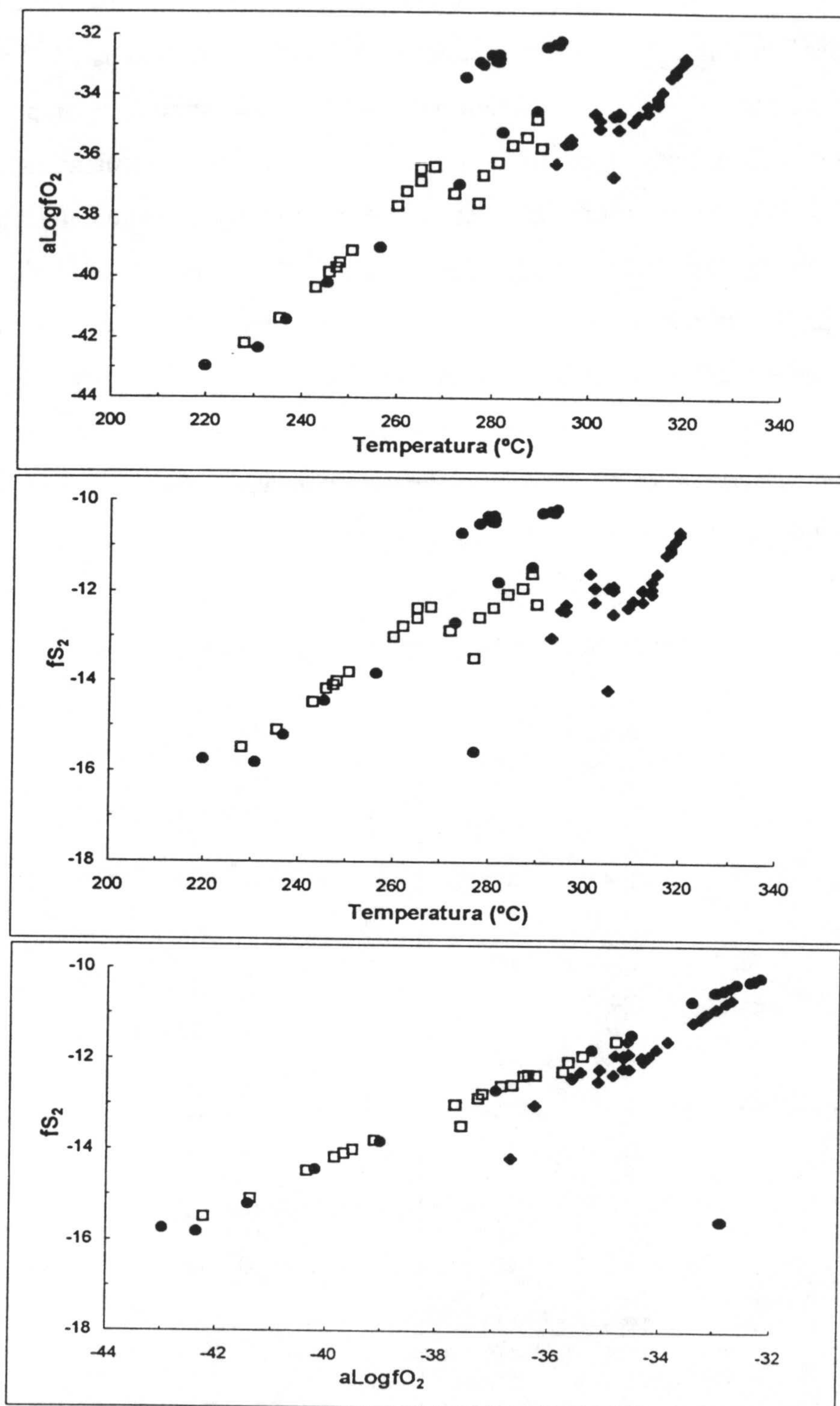
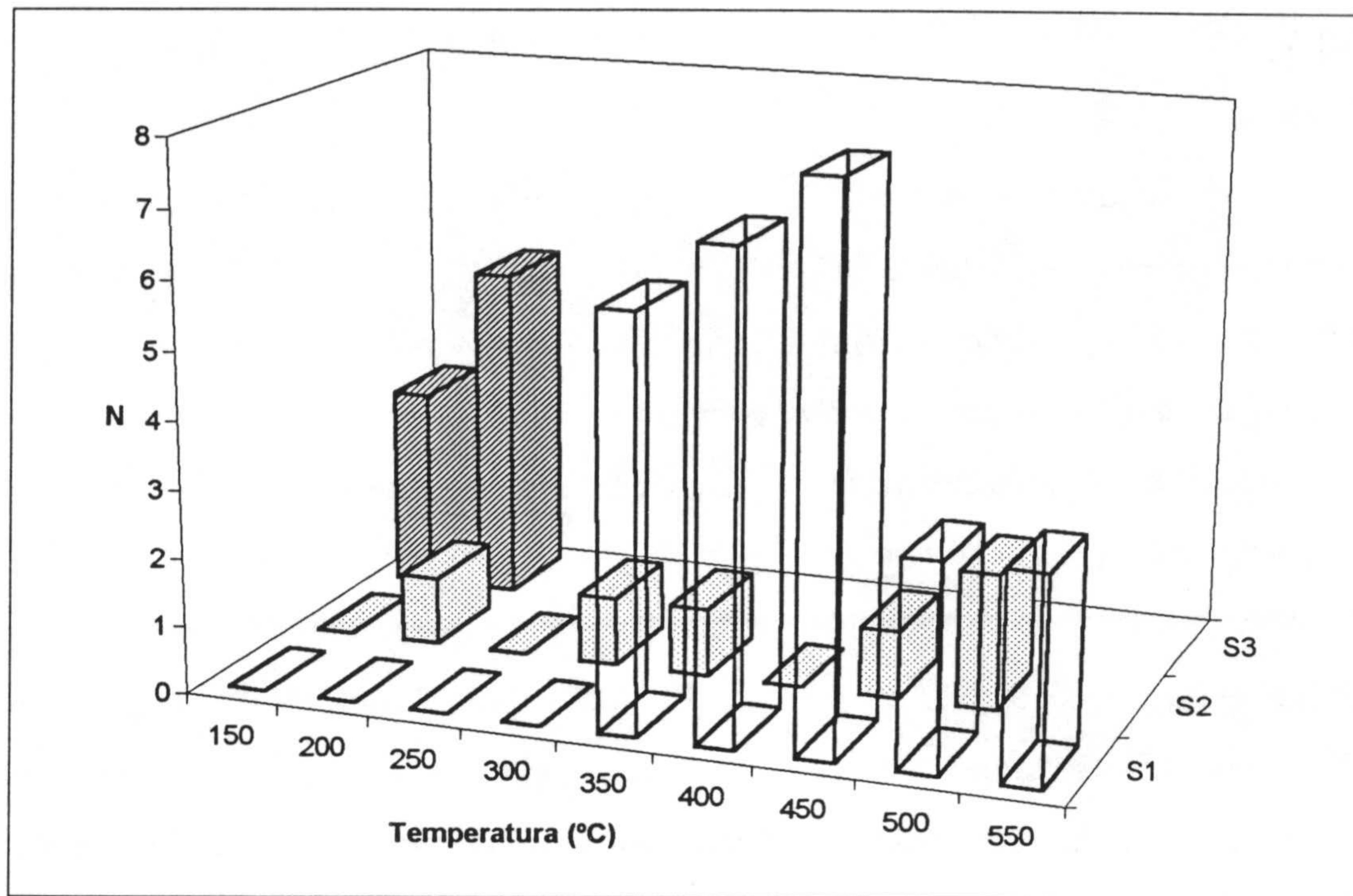


Fig. VI.2.9.- Correlaciones entre los parámetros  $T^{\circ}C$ ,  $\log fS_2$  y  $\log fO_2$  obtenidos por el método de Walshe (1986) para las cloritas de Hriyech (círculos negros) Ain Gharniq (cuadrados huecos y Haïdra (rombos negros).

Las *moscovitas* de alteración hidrotermal de las rocas encajantes y/o las asociadas a la ganga de las mineralizaciones de Fnidek, Aïn-Gharnoq y Aïn-Jir (además de un solo cristal encontrado en el yacimiento de Hriyech), muestran una composición química muy distinta e indican, por el método de la solución sólida moscovita-paragonita (Lambert, 1959), unos valores de temperatura variables, que oscilan principalmente entre 150 y 200°C para el yacimiento de Aïn-Gharnoq, entre 350 y 550°C para el distrito de Fnidek, y entre 300 y 525°C para el indicio de Aïn-Jir (además de un valor de 361°C para el único análisis que se dispone en el yacimiento de Hriyech) (Tabla.VI.2.2. y Fig. VI.2.10).

Tabla VI.2.2.- Valores de temperatura de formación de las moscovitas calculados en función del % de paragonita según Lambert (1959)

Muestra	parag. %	T °C	Muestra	parag. %	T °C
<i>Fnidek (Beni-Mzala)</i>			<i>Ain-Jir</i>		
Ab-4	4.53	313	Aj-5	0.95	175
Ab-4	5.70	352	Aj-5	4.26	304
Ab-4	5.91	358	Aj-5	6.27	369
Ab-4	6.16	366	Aj-5	9.21	449
Ab-4	6.21	368	Aj-5	11.27	493
Ab-4	6.41	373	Aj-4	13.27	526
Ab-4	6.46	375			
FS-33	6.61	379	<i>Ain-Gharnoq</i>		
Ab-4	6.74	383	Gh-14	0.51	156
Ab-4	6.93	389	Gh-14	0.55	158
Ab-4	7.21	397	Gh-14	0.62	161
Ab-4	7.37	401	Gh-14	0.80	169
FS-33	7.48	404	Gh-14	0.86	172
FS-33	8.33	427	Gh-14	0.90	175
FS-33	8.63	435	Gh-14	1.16	184
FS-33	9.56	457	Gh-14	1.42	195
FS-33	9.77	462			
FS-33	9.86	464	<i>Hriyech</i>		
FS-33	9.92	465	HR-19	5.99	361
FS-33	10.12	469			
Ab-4	10.34	474			
FS-33	10.43	476			
Ab-4	10.44	476			
FS-33	10.95	486			
Ab-4	13.31	526			
Ab-4	13.33	527			
Ab-4	15.04	548			



*Fig. VI.2.10.- Histogramas de temperaturas de las moscovitas de Fnidek (S1), Ain Jir (S2) y Ain Gharnog (S3), según Lambert (1959)*

Los intervalos de alta temperatura (300-550°C) corresponderían a la etapa hidrotermal previa al depósito de las primeras principales menas en los yacimientos de Fnidek y Ain-Jir. Mientras que el rango de más baja temperatura (150-200°C) podrían corresponder a unas condiciones medias de depósito de la paragénesis BPGC de Ain-Gharnog. El único valor que disponemos de la moscovita del yacimiento de Hriyech (361°C) entra dentro del intervalo de temperatura de formación indicada por la gersdorffita perteneciente a la primera etapa de mineralización de este último yacimiento.

### **VI.2.3. Microtermometría**

Además de las consideraciones anteriores deducidas del quimismo mineral, se han establecido también las condiciones de temperatura de formación de las mineralizaciones y de

salinidad de los fluidos mineralizantes a partir del estudio de las inclusiones fluidas (véase Tabla V.1.1).

- En primer lugar, se observa un notable crecimiento de salinidad de los fluidos, expresada en % en peso equivalente de NaCl, desde Hriyech (1.9 - 8.3 % NaCl) hasta Fnidek (13.7 - 24.0 % NaCl), pasando por Ain-Gharnoq (3.1 - 8.5 % NaCl) y Haïdra (5.7 - 15.0 % NaCl). *Ello apunta a una heterogeneidad composicional de la fuente de los fluidos o a una evolución espacio-temporal distinta de los mismos durante su migración vertical y lateral y su circulación por las rocas encajantes.*

- En segundo lugar, la temperatura de fusión inicial del hielo en los distintos yacimientos no muestra una variación importante entre ellos y queda comprendida globalmente dentro del intervalo  $-57^{\circ}\text{C}$  a  $-36^{\circ}\text{C}$ . *Estos valores indican que todos los fluidos mineralizantes pertenecen a un mismo sistema polisalino de tipo  $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  según Shepherd et al. (1985).*

- En tercer lugar, la temperatura de fusión de la hidrohalita en todos los yacimientos es siempre superior a la temperatura eutéctica, quedando comprendida entre  $-40^{\circ}\text{C}$  y  $-18^{\circ}\text{C}$ . *Ello permite deducir, según el gráfico de Borisenko (1977), que la relación en peso de  $\text{NaCl/CaCl}_2$  es casi siempre inferior a 1.*

- En último lugar, en un intento de estimación de la temperatura de atrapamiento de los fluidos mineralizantes o sea de la temperatura mínima de formación de las mineralizaciones, se observa generalmente dos intervalos de temperaturas de homogeneización, comunes a todos los yacimientos aquí estudiados, cuyos sus valores se distribuyen alrededor de los valores de máxima frecuencia  $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$  y  $200\text{-}240^{\circ}\text{C}$ . Además, un tercer intervalo, con valores de más alta temperatura, alrededor de  $320\text{-}330^{\circ}\text{C}$  (valor modal) se ha registrado solamente en los yacimientos de Hriyech y Fnidek. *Ello señala un proceso de enfriamiento de los fluidos durante el transcurso de las etapas de depósito de las mineralizaciones.*

De acuerdo con los anteriores resultados se ha establecido el diagrama conjunto de salinidad en función de la temperatura de homogeneización (Fig. VI.2.11), así como el diagrama composicional  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  (Fig. VI.2.12) correspondiente a los porcentajes obtenidos a partir de los datos de las inclusiones fluidas de los cristales de cuarzo, calcita y fluorita de los yacimientos estudiados (véase *Anexo II*), (Shepherd et al., 1985).

Aunque todas las inclusiones fluidas pertenecen al mismo sistema  $H_2O-NaCl-CaCl_2$  los diferentes yacimientos presentan distintos valores para los parámetros determinados, lo cual permite establecer, en una primera aproximación, lo siguiente:

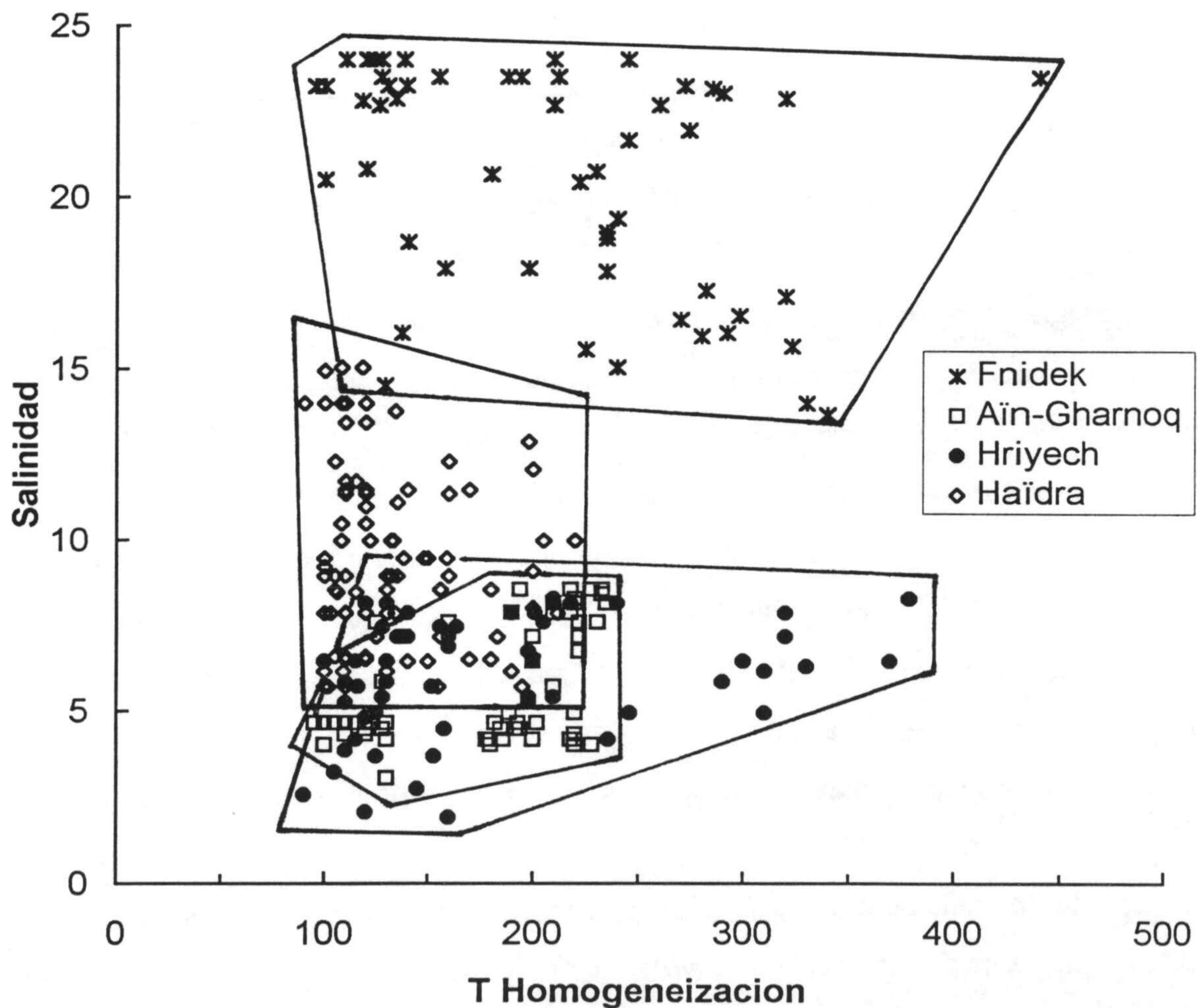


Fig.VI.2.11. Diagrama conjunto de Salinidad vs. Temperatura de Homogeneización de las IF de los distintos yacimientos

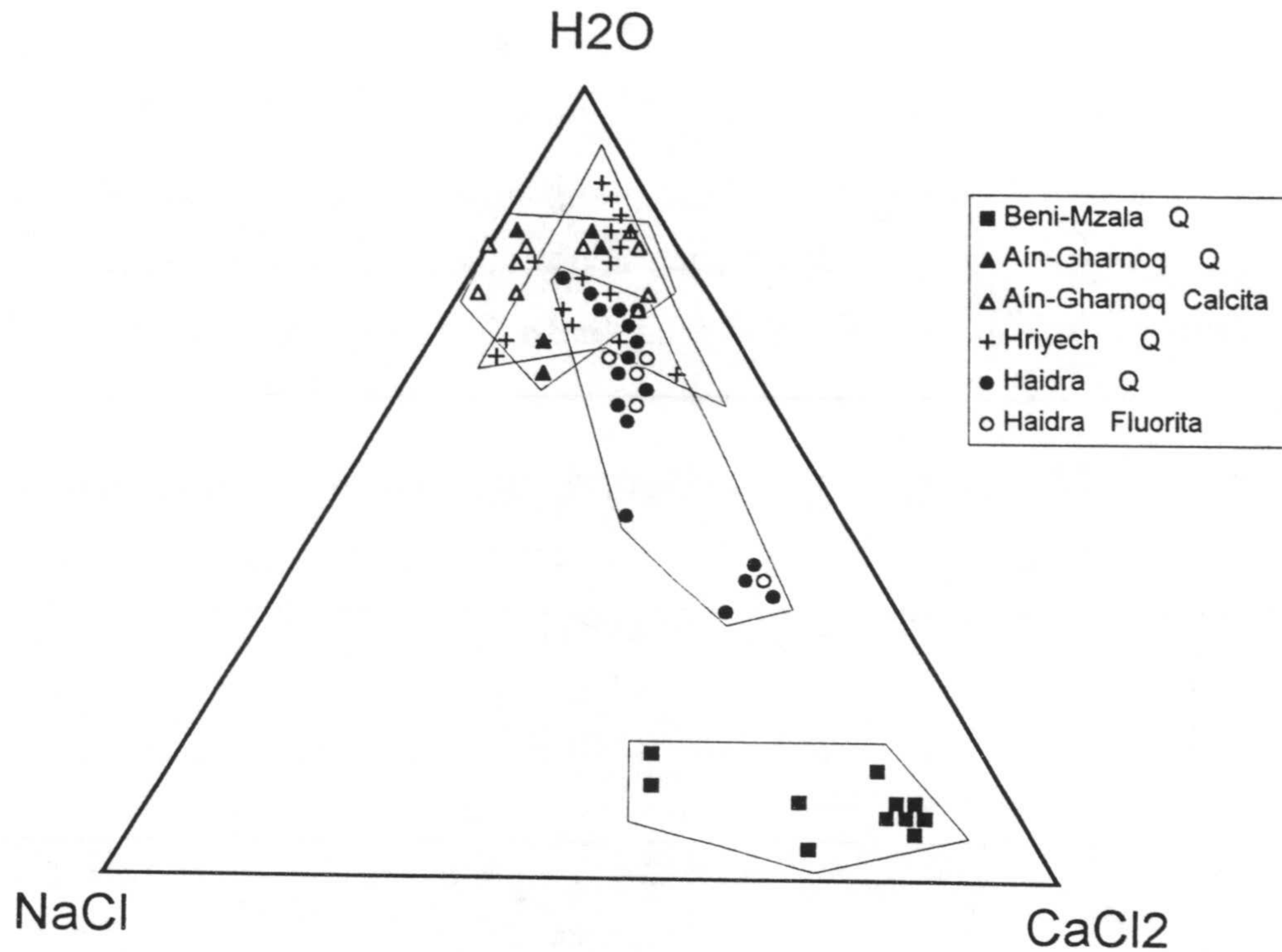


Fig. VI.2:12. Campos composicionales de las IF en el sistema  $H_2O$ -  $CaCl_2$  -  $NaCl$

El diagrama *salinidad vs. temperatura de homogeneización* (Fig.VI.2.11) pone de manifiesto la existencia de dos grupos bien diferenciados, con un amplio rango de variación de temperatura (100 - 400°C), correspondientes a un fluido de alta salinidad (13.6 - 24.0 % eq. NaCl) en Fnidek y otro de baja salinidad (1.9 - 8.3 % eq. NaCl) en Hriyech. Entre estos dos campos se sitúa un tercer grupo, Haïdra, con un intervalo de variación de temperatura más corto (100 - 230°C) y salinidad (5.7 - 15.1 % eq. NaCl) que corresponden a valores intermedios entre Hriyech y Fnidek. El grupo de Ain-Gharnoq con salinidad (3 - 8.5 % eq. NaCl) y un intervalo de variación de temperatura también corto (100-240°C), se podría interpretar como una variedad de baja temperatura del mismo tipo de fluido que el de Hriyech.

Los fluidos mineralizadores de Haïdra, con valores intermedios a los de Fnidek y Hriyech, *hacen pensar que fuesen el resultado de una mezcla de fluidos de características semejantes a los de estos dos yacimientos*. El diagrama composicional triangular  $H_2O$ -  $CaCl_2$  -  $NaCl$  (Fig. VI.2.12) corrobora esta hipótesis.

### **VI.3. CONDICIONES DE FORMACIÓN Y EVOLUCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES.**

En este apartado se establecen las condiciones de formación de las mineralizaciones deducidas a partir de los datos obtenidos anteriormente, considerando las paragénesis minerales y su quimismo, las correspondientes curvas de equilibrio, así como los datos obtenidos del estudio de inclusiones fluidas.

Para ello se han determinado los siguientes parámetros: temperatura, fugacidades de azufre y de oxígeno, mediante la proyección de los datos pertinentes en los diagramas T vs.  $\log f(S_2)$  y T vs.  $\log f(O_2)$ . Una vez determinados dichos parámetros, se han acotado las condiciones PT en los correspondientes diagramas de isocoras.

#### **VI.3.1. Temperatura vs. $\log f(S_2)$**

##### **VI.3.1.1. Hriyech**

*Etapa I:* La temperatura de formación de la gersdorfitita, utilizando el geotermómetro de Klemm (1965), indica un intervalo entre 350 y 450°C. Para el caso de la cobaltina, la aplicación de dicho geotermómetro indica un intervalo entre 550 y 500°C. Esto sugiere que las mineralizaciones de la etapa I se han podido formar en un intervalo de temperatura que varía entre 350 y 500°C. Este intervalo está de acuerdo con el valor obtenido a partir del geotermómetro de la moscovita (361°C).

En cuanto a las condiciones de fugacidad de S, el límite inferior viene determinado por la curva del equilibrio pirita/pirrotina, de forma que la presencia de pirita y ausencia de pirrotina delimita los valores mínimos de  $\log f(S_2)$ . El límite superior

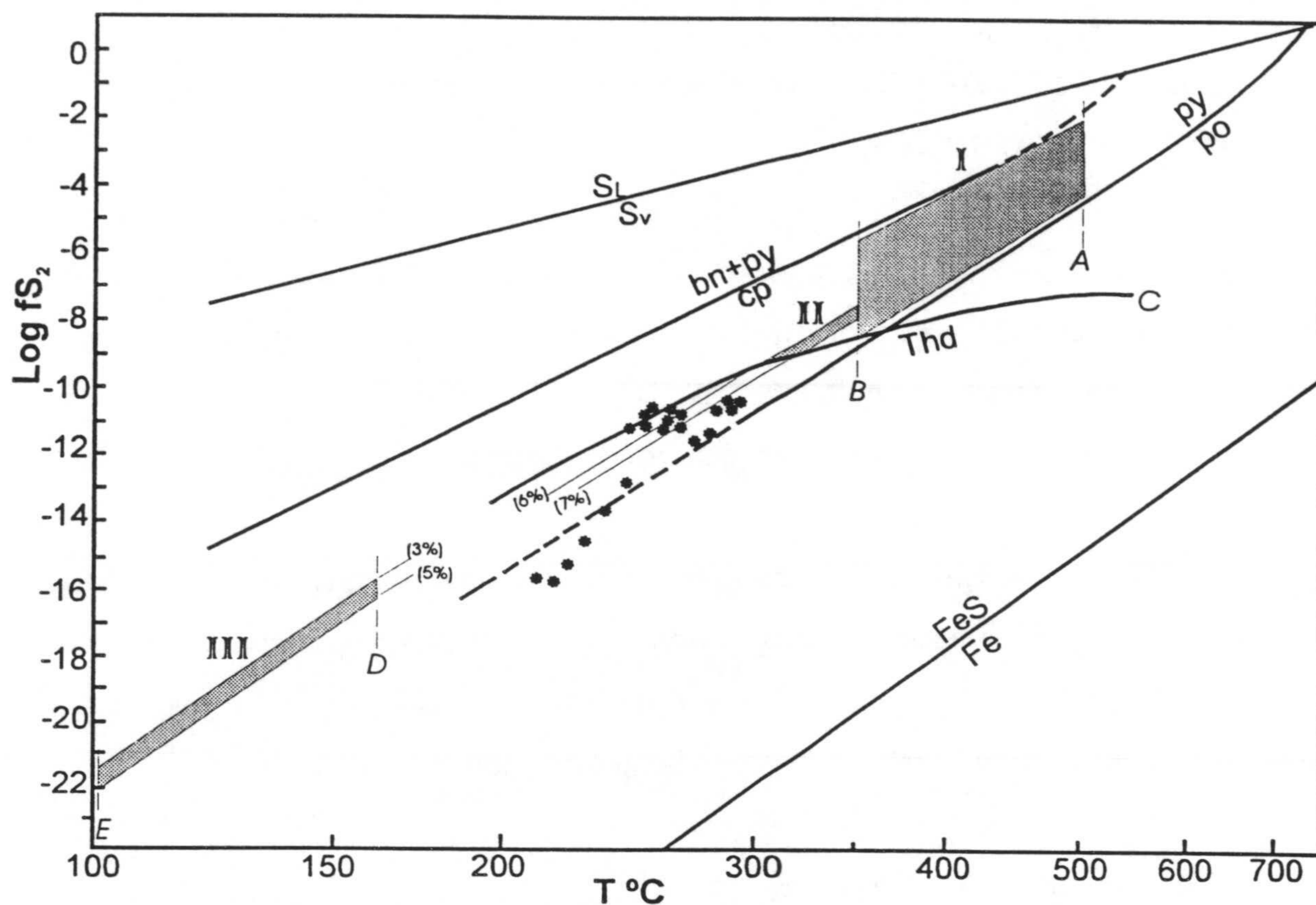


Fig. VI.3.1. Delimitación de los campos de estabilidad de las etapas de mineralización del yacimiento de Hriyech en el diagrama  $\log fS_2$  vs.  $T^\circ C$ . (A) geotermómetro de cobaltita ; (B) geotermómetro de gersdorfitita ; (C) teraedrita "out" ; (D) geotermómetro de tetraedrita ; (E) de datos de IF ; (n%) % de FeS en esfalerita

se ha determinado considerando la curva del equilibrio bornita/calcopirita, según la cual la ausencia de bornita y presencia de calcopirita acota el rango superior del  $\log f(S_2)$ .

Por tanto, el cuadrilátero resultante (Fig.VI.3.1, zona I) indica que las condiciones de formación de la etapa I están comprendidas entre una temperatura de 350-500°C y valores de  $\log f(S_2)$  entre -8.3 y -2..

*Etapa II:* A partir del equilibrio calcopirita-esfalerita-pirita, se han determinado las condiciones de formación de esta etapa. El límite superior e inferior de los valores de  $\log f(S_2)$  se han obtenido a partir del contenido en Fe de la esfalerita (6-7% moles de FeS) en equilibrio con pirita y calcopirita.



En cuanto a los valores de la temperatura de formación de esta etapa, el límite superior se ha determinado a partir de criterios texturales y viene impuesto por el límite inferior de la temperatura determinada para la etapa I. En cuanto al límite inferior de la etapa II, viene condicionado por la curva de equilibrio *tetraedrita "out"*, fase que no aparece en la paragénesis hasta la etapa III.

En consecuencia, las condiciones de formación de esta etapa (Fig VI.3.1, zona II) quedarían comprendidas en la región de temperatura entre 305-350°C y valores de  $\log f(S_2)$  entre -9 y -7.5.

Hay que hacer notar que este intervalo de temperatura es superior al obtenido utilizando el geotermómetro de Walshe (1986) para las cloritas aparentemente cogenéticas, ya que la representación de los valores del  $\log fS_2$  y de temperatura obtenidos para las cloritas de este yacimiento, utilizando el método de Walshe (1986), quedan situados entre esta etapa II y la III, con un intervalo de temperatura comprendido entre 220 y 294°C y valores del  $\log fS_2$  entre -16 y -10 Fig. VI.3.1, zona de puntos).

*Etapa III:* Esta etapa se caracteriza por la presencia de tetraedrita que, en principio sitúa las condiciones de formación de las mineralizaciones en una zona del diagrama por debajo de la curva de estabilidad de la tetraedrita y, en consecuencia, por debajo de las condiciones de formación de las dos etapas anteriores.

No obstante, este campo es muy amplio y se puede acotar bastante utilizando el quimismo de las paragénesis tetraedrita-esfalerita-calcopirita, junto con los valores de temperatura de homogeneización obtenidos del estudio de inclusiones fluidas.

La proyección de los parámetros  $X_3$  y  $X_4$  de las tetraedritas de Hriyech en el gráfico propuesto por Sack y Ebel (1993), se sitúa en una región del diagrama que, en sentido amplio, se puede asimilar a valores inferiores a 160°C. Trasladando este valor al diagrama correspondiente (Fig VI.3.1) se acota el límite superior de la temperatura. El

límite inferior viene determinado por el valor mínimo de las temperaturas de homogeneización obtenidas en las inclusiones fluidas de los cuarzos ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ). Para acotar los valores inferior y superior de  $\log f(\text{S}_2)$  se ha utilizado de nuevo el contenido en Fe de la esfalerita de esta etapa (3 a 5% moles de FeS).

En consecuencia, la región determinada para la etapa III (Fig. VI.3.1, zona III) queda comprendida entre los intervalos de temperatura de  $100\text{-}160^\circ\text{C}$  y valores de  $\log f(\text{S}_2)$  entre  $-22$  y  $-15.5$ . Estos valores son congruentes con las condiciones de formación de la bournonita en equilibrio en esta etapa paragenética.

*Del estudio del diagrama  $T$  vs.  $\log f(\text{S}_2)$  para Hriyech se concluye que la mineralización se ha formado en un régimen de enfriamiento progresivo desde la etapa I ( $350\text{-}500^\circ\text{C}$ ) hasta la etapa III ( $100\text{-}160^\circ\text{C}$ ), acompañado de una desulfurización desde la etapa I ( $-8.3/-2$ ) hasta la etapa III ( $-22/-15.5$ ), según queda indicado por la trayectoria de la flecha de la Fig VI.3.1.*

*Este enfriamiento, deducido a partir de los diferentes equilibrios entre minerales metálicos, está de acuerdo con el enfriamiento de las soluciones observado a partir del estudio de las inclusiones fluidas de los cuarzos asociados a la mineralización metálica.*

### **VI.3.1.2 Aïn-Jir**

En el caso de este yacimiento, la determinación de las condiciones de formación de las diferentes etapas metalogénicas es bastante imprecisa debido por un lado a que no se dispone de paragénesis adecuadas para delimitar los diferentes campos de estabilidad y, por otro lado, a que no se han podido estudiar las inclusiones fluidas de los minerales transparentes de la secuencia paragenética. No obstante, se pueden hacer algunas consideraciones.

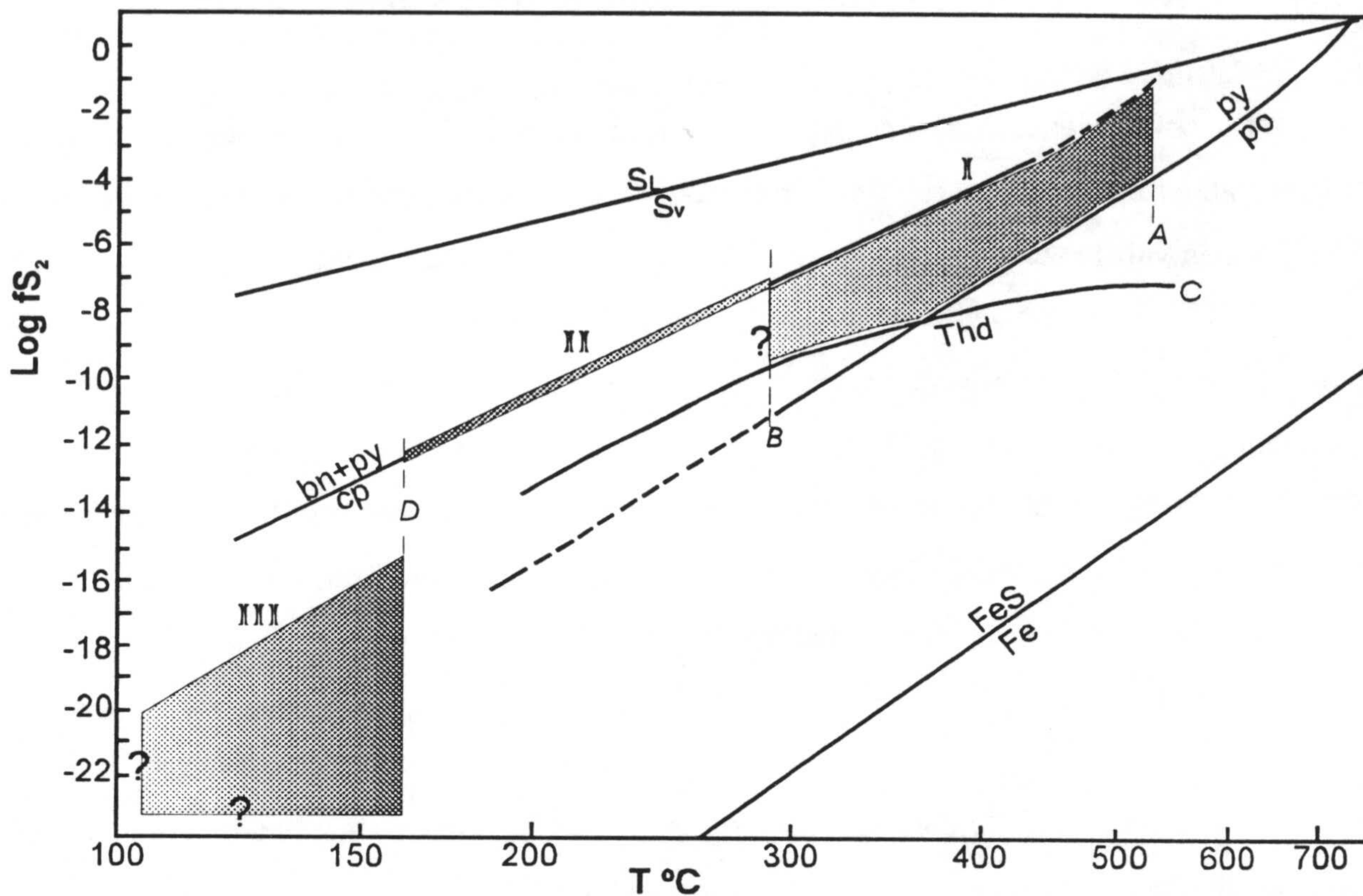


Fig. VI.3.2. Delimitación de los campos de estabilidad de las etapas de mineralización del yacimiento de Aïn-Jir en el diagrama  $\log fS_2$  vs.  $T^\circ C$ . (A) geotermómetro de moscovita ; (B) geotermómetro de gersdorfitas ; (C) tetraedrita "out" ; (D) geotermómetro de tetraedrita.

*Etapas I:* A partir del estudio del quimismo de la moscovita y utilizando el geotermómetro propuesto por Lambert (1959), se obtiene un intervalo de temperatura comprendido entre 304 y 526°C. El valor inferior está de acuerdo con el límite superior del geotermómetro de la gersdorfitas que "cae" en la zona indefinida de temperatura < 300°C según el diagrama geotermométrico de Klemm (1965) y pueden servir para situar los límites superior e inferior para la temperatura de formación de esta etapa.

Por lo que se refiere a los valores de  $\log f(S_2)$ , el límite superior viene determinado por la curva del equilibrio calcopirita/bornita y el inferior por la curva del

equilibrio pirita/pirrotina. Por tanto, a partir de la presencia de calcopirita y pirita (y la ausencia de bornita y pirrotina), las condiciones de  $\log f(S_2)$  se sitúan entre -9.5 y -1.2.

En consecuencia, las condiciones de formación de las mineralizaciones de esta etapa están situadas en una región comprendida entre los valores de temperatura de 304-526°C y con valores de  $\log f(S_2)$  entre -9.5 y -1.2, (Fig. VI.3.2, zona I)..

*Etapa II:* Para determinar las condiciones de formación de la etapa II solamente se dispone del equilibrio calcopirita/bornita y del contenido en Fe (0 a 2.% moles de FeS) de la esfalerita. La coexistencia de calcopirita y bornita sitúa las condiciones de formación de la etapa II sobre la curva del equilibrio calcopirita/bornita. Esta curva se sitúa muy próxima a las condiciones deducidas a partir del contenido en Fe de la esfalerita.

En cuanto a los límites de temperatura no se dispone de ningún parámetro que permita delimitarlos. Sin embargo, cabe suponer que esta etapa está comprendida entre el límite inferior de la etapa I y el límite superior de la etapa III, (160°C y  $T \leq 300^\circ\text{C}$  ). Mientras que los valores de  $\log f(S_2)$  oscilan entre -12.5 y -7, (Fig. VI.3.2, zona II).

*Etapa III:* Para el caso de esta etapa, la composición de la tetraedrita indica que el límite superior de la temperatura, utilizando el geotermómetro de Sack y Ebel (1993), se sitúa por debajo de 160°C. La ausencia de datos de inclusiones fluidas impide situar el límite inferior de temperatura.

Por lo que se refiere al  $\log f(S_2)$ , las condiciones de esta etapa se sitúan por debajo de la curva de estabilidad de la tetraedrita (y por tanto  $\log f S_2 \leq -15$ ), sin que se pueda precisar el límite inferior (Fig. VI.3.2, zona III).

*Por consiguiente, en el yacimiento de Aïn-Jir se aprecia, de acuerdo con este tipo de diagrama, que la mineralización también se ha formado en un régimen de*

enfriamiento progresivo y desulfuración en un rango de valores muy parecido al encontrado en el yacimiento de Hriyech.

### VI.3.1.3. Aïn-Gharnoq

En este caso no se han identificado fases minerales equivalentes a las de la etapa I de los yacimientos anteriores. Las paragénesis encontradas son pues asimilables a las correspondientes de las etapas II y III. Las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas en cuarzo y calcita indican también dos intervalos: uno entre 180 y 240°C (etapa II), y otro entre 100 y 140°C (etapa III).

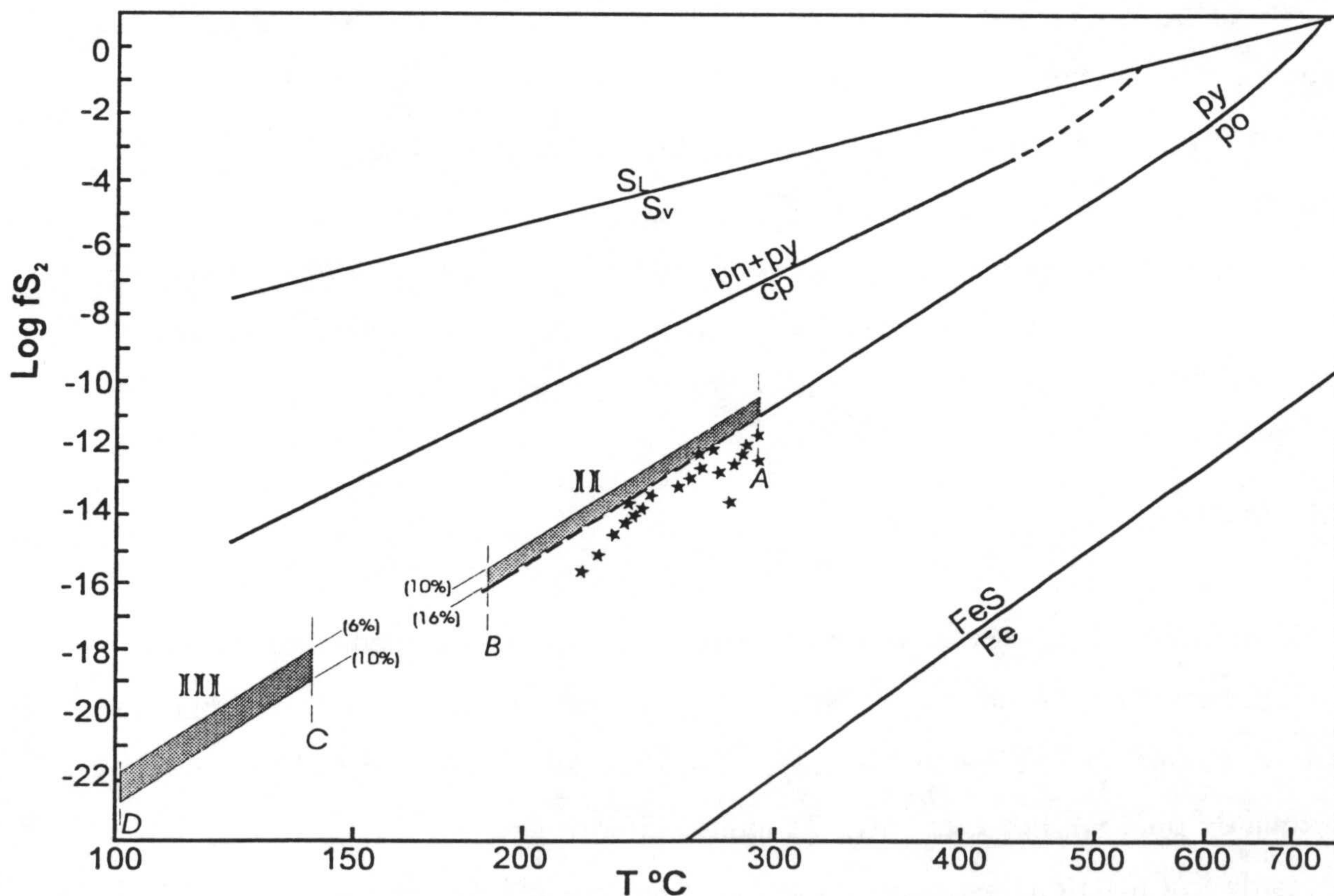


Fig. VI.3.3. Delimitación de los campos de estabilidad de las etapas de mineralización del yacimiento de Aïn-Gharnoq en el diagrama log  $fS_2$  vs.  $T$ °C. (A) geotermómetro de clorita ; (B), (C) y (D) de datos de I.F.

*Etapa II:* Los datos que ofrece el geotermómetro de clorita (Walshe, 1986) indican un rango de temperatura comprendido entre 230 y 290°C y unos valores del log  $fS_2$  comprendidos entre -15.5 y -11.6 (Fig. VI.3.3, zona de puntos), mientras que las temperaturas de homogeneización indican un intervalos entre 180 y 240°C. La presencia de pirita y calcopirita junto con una primera generación de esfalerita libre de calcopirita “disease” (10 a 16% moles de FeS) permite acotar el campo de estabilidad de esta etapa en el diagrama, lo que se traduce en términos de valores de log  $f(S_2)$  en un intervalo comprendido entre -16.2 y -10.5, que corresponde a un rango de temperatura comprendido entre 180 y 290°C (Fig. VI.3.3, zona II).

*Etapa III:* En esta etapa, el intervalo de temperatura queda delimitado por las temperaturas de homogeneización obtenidas de las I.F. que oscilan entre 100 a 140°C. Este dato, junto con el porcentaje de Fe (6 a 10% moles de FeS) en la esfalerita que contiene inclusiones de calcopirita “disease”, permite delimitar el campo de estabilidad de esta etapa (Fig. VI.3.3, zona III), con valores de log  $f(S_2)$  entre -23 y -18.

*Por lo tanto, en Aïn-Gharnaq y Kurb El Hudud se observa que las condiciones encontradas coinciden con las de las etapas II y III de los yacimientos anteriores, reflejando también la misma pauta evolutiva de enfriamiento y desulfuración*

#### **VI.3.1.4. Haïdra**

*Etapa I :* Las condiciones de formación de esta etapa quedan marcadas por el geotermómetro de la clorita, (Walshe, 1986), que indica un corto rango de temperatura, comprendido entre 293 y 320°C y valores del log  $f S_2$  entre -13 y -10 (Fig. VI.3.4, zona de puntos). Por otra parte los límites inferior y superior correspondientes a los valores de log  $f(S_2)$  quedan también marcados por encima de la curva de estabilidad de la tetraedrita “out” y por debajo de la curva de estabilidad de calcopirita, lo cual indica unos valores comprendidos entre -9.3 y -6.5 (Fig. VI.3.4, zona I).

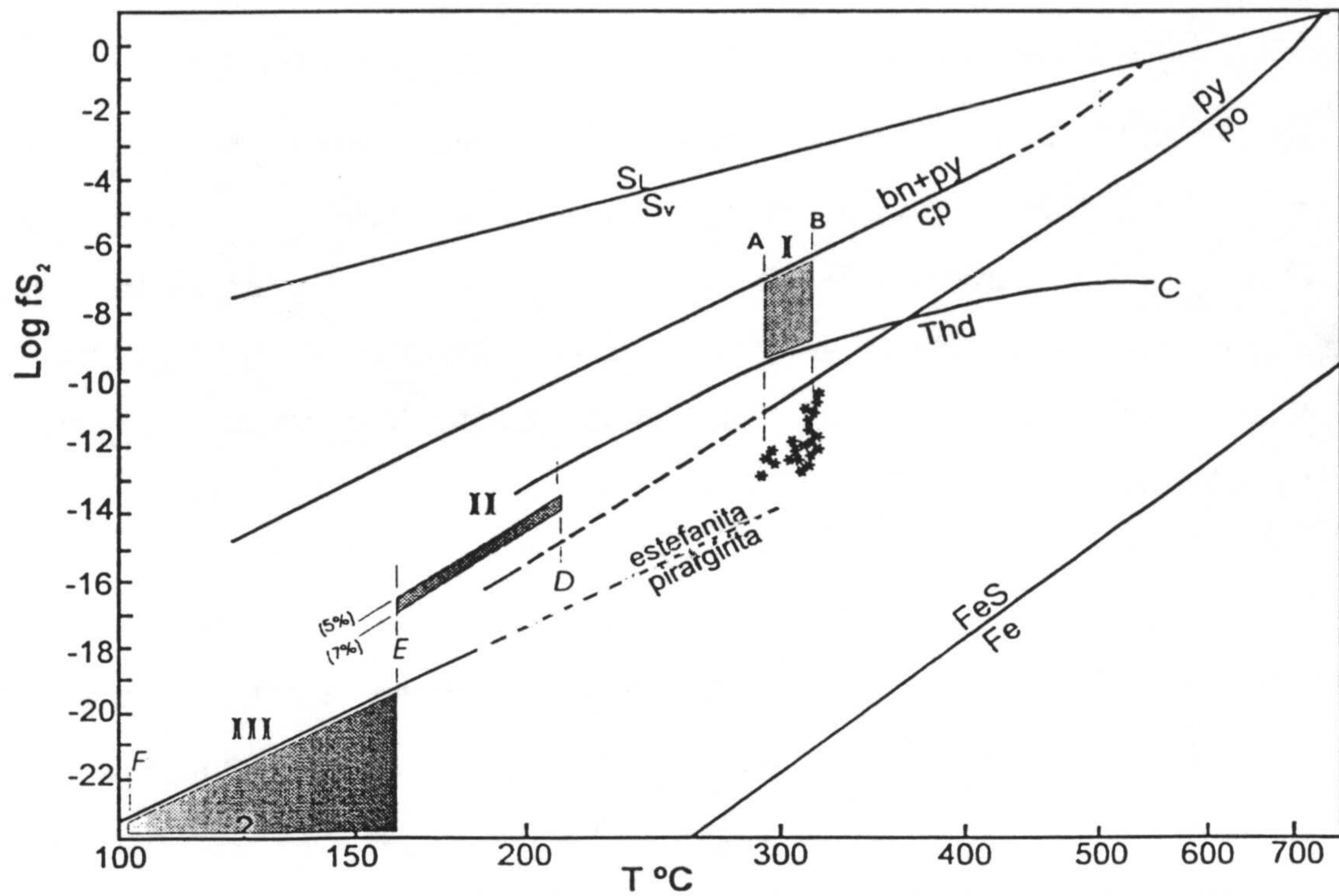


Fig. VI.3.4. Delimitación de los campos de estabilidad de las etapas de mineralización del yacimiento de Haidra en el diagrama  $\log fS_2$  vs.  $T^\circ C$ . (A) y (B) geotermómetro de clorita ; (C) tetraedrita "out" ; (D) y (F) de datos de I.F. ; (E) geotermómetro de tetraedrita

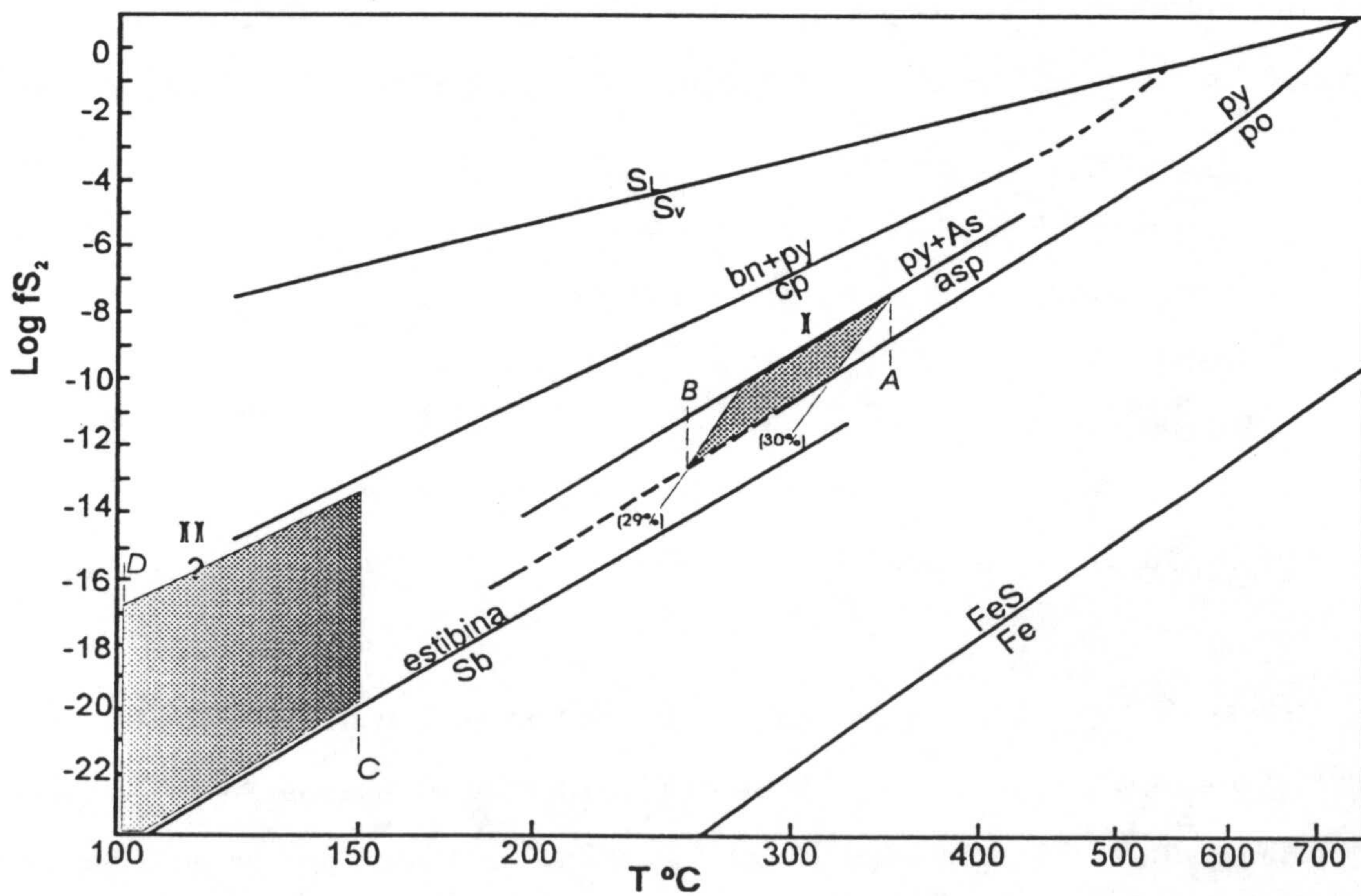


Fig. VI.3.5. Delimitación de los campos de estabilidad de las etapas de mineralización de los yacimientos de Fnidek en el diagrama  $\log fS_2$  vs.  $T^\circ C$ . (A) y (B) geotermómetro de arsenopirita ; (C) y (D) de datos de I.F.

*Etapa II:* Las temperaturas de homogeneización de las I.F. indican un valor máximo de 220°C, no siendo posible determinar el límite inferior para esta etapa. No obstante, cabe pensar que debe estar por encima de 160°C, deducido según el geotermómetro de la tetraedrita (Sack y Ebel, 1993). La presencia de esfalerita con un contenido en Fe entre 5 y 7% molar de FeS indica unos valores de  $\log f(S_2)$  entre -17 y -13.5 si aceptamos el valor de 160°C como límite inferior de temperatura de esta etapa (Fig. VI.3.4, zona II).

*Etapa III:* El límite superior viene determinado por el geotermómetro de la tetraedrita (Sack y Ebel, 1993) que indica un valor máximo de 160°C. El límite inferior viene condicionado por los valores mínimos de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas (90-100°C). En cuanto a lo que se refiere a los valores de  $\log f(S_2)$ , considerando los valores de Fe en esfalerita (entre 5 y 7% moles de FeS) nos delimita un rango comprendido entre -22.5 y -16.5. No obstante, la presencia de pirargirita en esta etapa, sugiere que las condiciones de formación pudieron estar por debajo de la curva de equilibrio estefanita/pirargirita y por lo tanto el valor del  $\log fS_2$  sería más bien  $\leq -19.5$ , sin poder determinar el límite inferior de este último parámetro (Fig. VI.3.4, zona III).

*En Haïdra se observa de nuevo que la evolución de las condiciones de formación son análogas a las de los yacimientos anteriores.*

#### **VI.3.1.5. Fnidek**

En este caso no se han identificado fases minerales correspondientes a la etapa II.

*Etapa I:* Las condiciones de formación se han determinado utilizando el gráfico propuesto por Kretschmar y Scott (1976) para el sistema As-Fe-S, en el cual representando el % As (comprendido entre 29 y 30) de la composición de la arsenopirita en equilibrio con pirita, nos delimita una zona de temperatura comprendida principalmente entre 350 y 250°C, con valores de  $\log f(S_2)$  entre -12.7 y -8 (Fig. VI.3.5,



zona I). El intervalo de temperatura coincide con los valores más elevados de las temperaturas de homogeneización de las I.F. obtenidas para los cuarzos de Fnidek (180-290°C y 320-340°C).

*Etapa III:* La determinación de las condiciones de esta última etapa de mineralización es difícil de precisar, puesto que solamente disponemos del intervalo mínimo de las temperaturas de homogeneización de las I.F. (100-150°C) y de la curva de estabilidad de la estibina, que indica un límite inferior de  $\log f(S_2)$  comprendido entre -23 y -20 aproximadamente (Fig. VI.3.5, zona III).

### **VI.3.2. Temperatura vs $\log fO_2$**

Utilizando las ecuaciones de Ohmoto (1983) se han calculado los campos de estabilidad de las especies minerales del sistema Fe-S-O y se ha establecido el límite calcopirita/bornita suponiendo unas condiciones de pH de 4. Se ha considerado este valor del pH por constituir un valor bastante representativo para este tipo de mineralizaciones (Hall et al., 1986).

En el consiguiente diagrama, así obtenido, (Fig. VI.3.6) se han representado los valores de temperatura y  $\log fO_2$  deducidos a partir de la composición química de las cloritas (Walshe, 1986). Dichos valores permiten diferenciar también el comportamiento de Haïdra frente a Hriyech y Aïn Gharnoq. Las condiciones del yacimiento de Haïdra se sitúan en la zona de mas alta temperatura (300-320°C) y valores del  $\log fO_2$  de -36 a -32, mientras que para el caso de Hriyech y Aïn-Gharnoq, en parte solapados, se sitúan en la zona de 220-270°C y  $\log fO_2$  desde -44 a -36, para luego diferenciarse por encima de los 270 hasta 300°C, en lo que se refiere al  $\log fO_2$  en dos zonas comprendidas entre valores de -32 a -31 para Hriyech y -38 a -36 para Aïn-Gharnoq.

De cualquier forma en los tres casos, en el supuesto de que el pH considerado sea valido, estos valores caen dentro del campo de estabilidad de la calcopirita-pirita. Por consiguiente, en estas condiciones se puede deducir que la especie de S dominante ha debido ser el SH<sub>2</sub>.

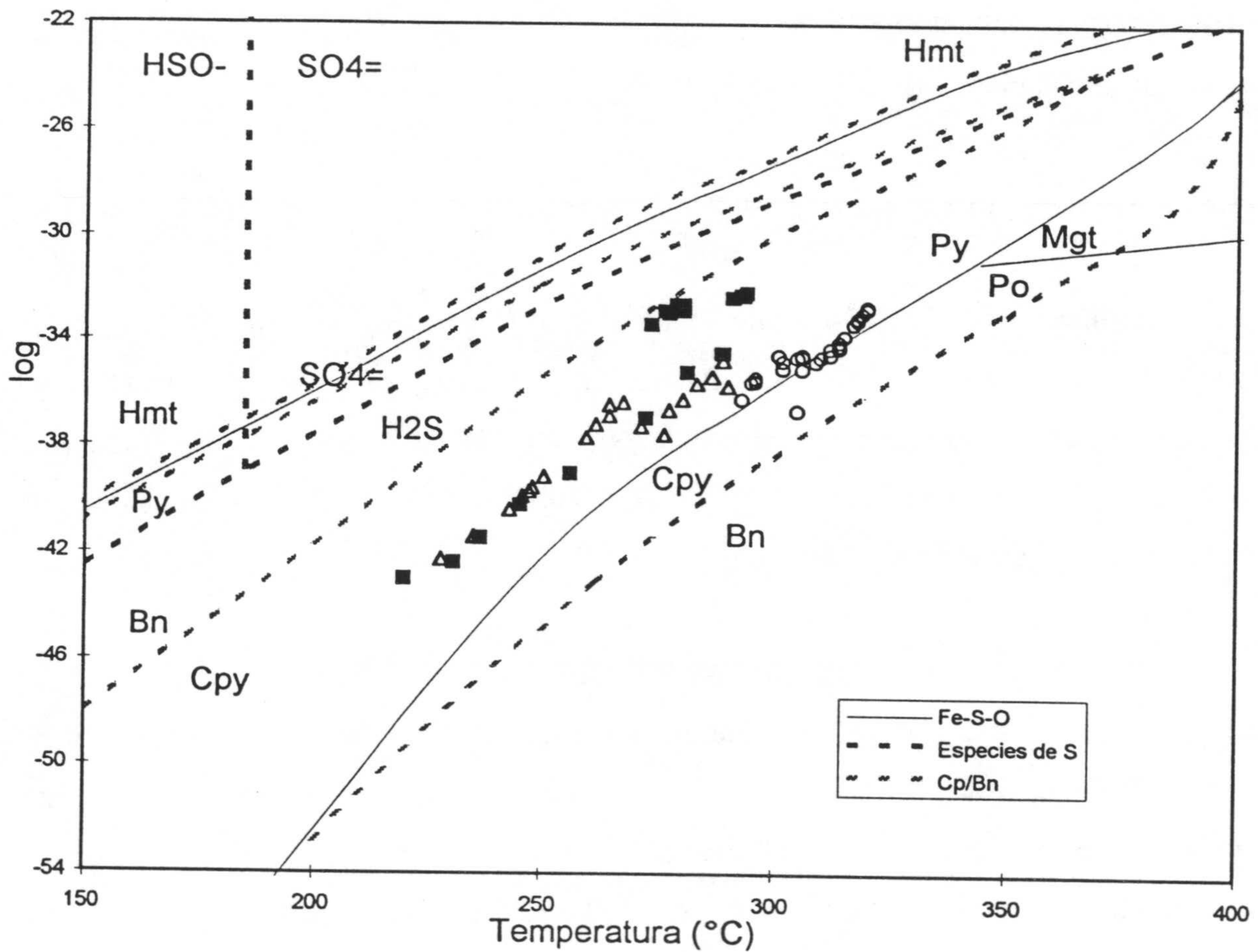


Fig. VI.3.6. Condiciones de estabilidad para las cloritas de los yacimientos de Haïdra, Hriyech y Aïn Gharnoq y campos de estabilidad de las especies de S (líneas discontinuas) en el diagrama de log fO<sub>2</sub> vs T. (círculos) Haïdra ; (triángulos) Aïn-Gharnoq ; (cuadrados) Hriyech.

### **VI.3.3. Condiciones PT**

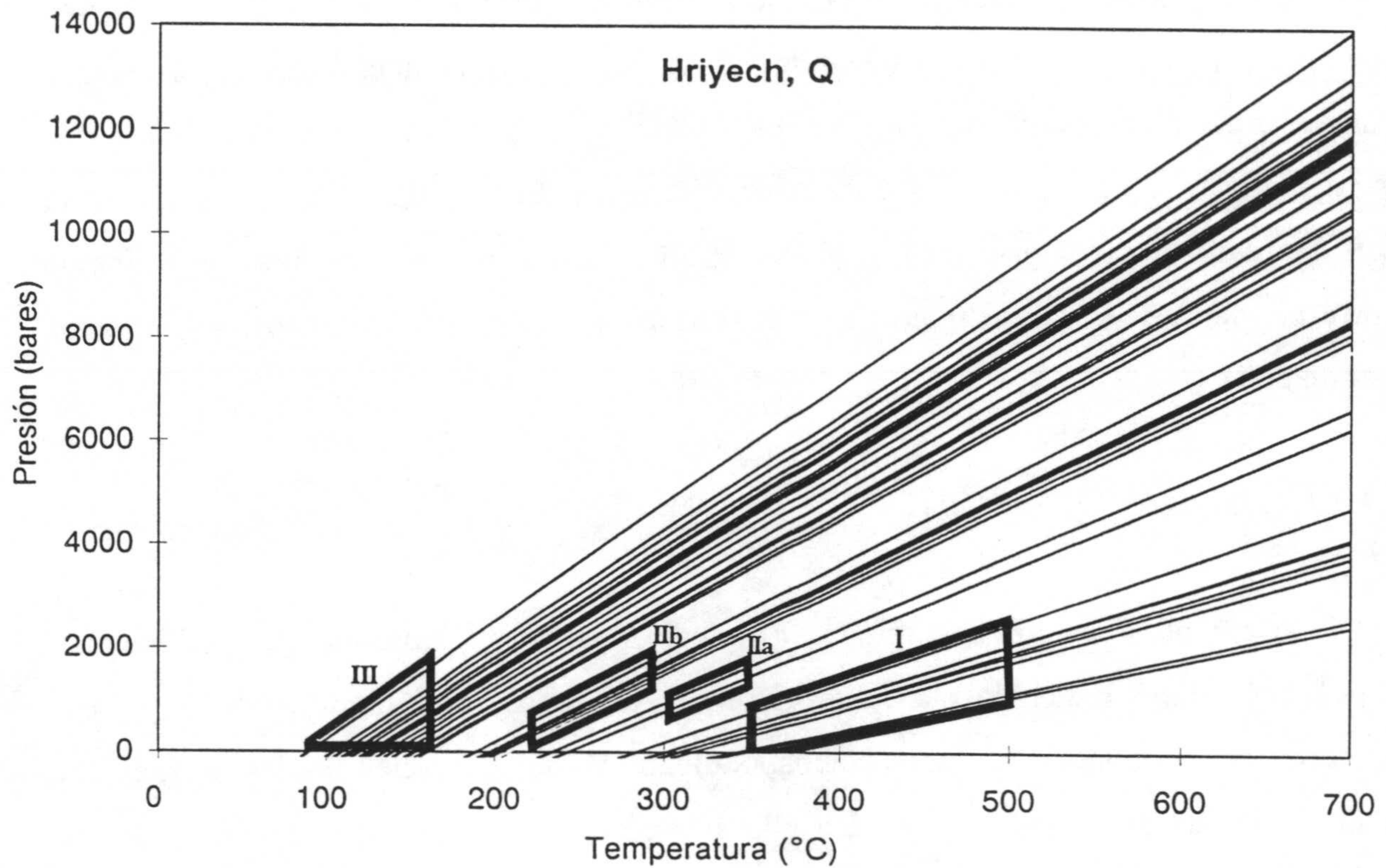
Con el fin de hacer una estimación de los valores máximos de la presión reinante durante el depósito de la mineralización en cada yacimiento, en los diagramas de isocoras obtenidos a partir del estudio de las I.F., se han acotado las líneas-isocoras de las distintas generaciones de I.F. utilizando los valores de las temperaturas de las etapas mineralizadas correspondientes, estimados a partir de los geotermómetros y asociaciones paragenéticas específicas de los distintos yacimientos. En las Figs. VI.3.7 a VI.3.10 se han marcado con líneas mas gruesas sobre las líneas de isocoras los campos correspondientes a las etapas de mineralización reconocidas en los yacimientos estudiados.

#### **VI.3.3.1. Hriyech**

Mediante los valores de temperatura indicados, por el geotermómetro de Klemm, para la cobaltina y la gersdorfitita de la primera etapa de mineralización (500°C-350°C) se ha acotado el grupo de isocoras correspondiente a las inclusiones fluidas de más alta temperatura de homogeneización. De ello se deduce que la presión máxima estimada para esta etapa es <2300 bares (Fig. VI.3.7., zona I).

El intervalo de temperatura que fue estimado para la etapa II de mineralización entre 350°C y 300°C (vease Fig. VI.3.1), permite acotar una parte de las isocoras de la segunda generación de IF correspondientes a esta etapa, y deducir por consiguiente que la presión máxima era < 1800 bares (Fig. VI.3.7, zona IIa). También las cloritas de la fase final de esta misma segunda etapa que indicaban una temperatura mas baja (220-294°C) permiten acotar el resto de las isocoras de la segunda generación y por lo tanto estimar la presión máxima de atrapamiento a > 1800 bares (Fig. VI.3.7, zona IIb).

*Se observa que, independientemente de las temperaturas de formación de las distintas etapas mineralizadoras, la presión de atrapamiento de las mismas se mantienen entre 1800 y 2300 bares.*



*Fig. VI.3.7.- Diagrama PT que muestra las isocoras de las I.F. en cuarzos de Hriyech y la delimitación de las condiciones PT de las diferentes etapas mineralizadas.*

### **VI.3.3.2. Aïn-Gharnoq**

Para este yacimiento los datos de que se dispone permiten acotar las líneas de las isocoras en dos zonas. La correspondiente a la etapa II, con una estimación de la presión máxima a < 2000 bares según las inclusiones fluidas atrapadas en cuarzos (Fig. VI.3.8a) o <2300 bares según las I.F. atrapadas en calcita (Fig. VI.3.8b).

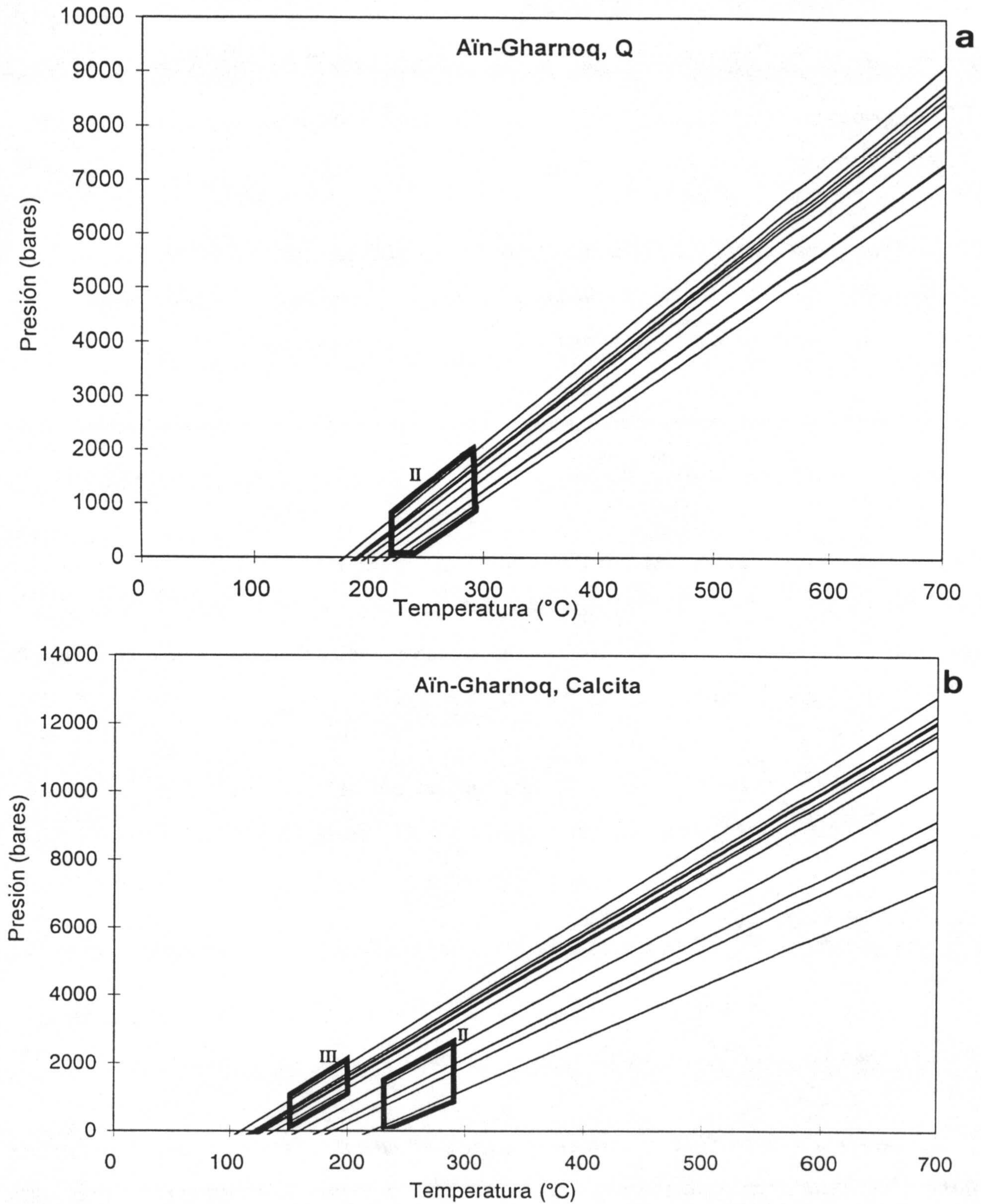


Fig. VI.3.8.- Diagramas PT que muestran las isocoras de las I.F en cuarzos (a) y en calcitas (b) de Aïn Gharnoq y la delimitación de las condiciones PT de las diferentes etapas mineralizadas.

Las condiciones de la etapa III solo se pueden representar teniendo en cuenta las I.F. atrapadas en la calcita, que acotan unos valores máximos de presión de atrapamiento <2000 bares (Fig. VI.3.8.b).

*Por consiguiente , del mismo modo que en Hriyech, se puede concluir que la presión no ha sufrido cambios importantes durante el transcurso de las dos etapas de mineralización, estimandose la presión máxima de atrapamiento entre  $\leq 2000-2300$  bares.*

#### **VI.3.3.3. Haïdra**

Los valores de la temperatura encontrados para este yacimiento mediante el geotermómetro de Walshe (1986) han permitido acotar las líneas isocoras de la primera generación de I.F. a una presión máxima de atrapamiento de < 2300 bares (Fig. VI.3.9a.) para las I.F. en cuarzos correspondientes a la etapa I.

Las tetraedritas de la etapa III, que indican una temperatura  $\leq 160^{\circ}\text{C}$  (Sack y Ebel, 1993) , permiten acotar las isocoras de las I.F. de la tercera generación a una presión máxima de atrapamiento  $\leq 1800$  bares tanto para las de cuarzos como para las de fluorita (Fig. VI.3.9a y b).

Al no poseer datos geotermométricos para la etapa II, cabe suponer que serían intermedias a las de las etapas I y III.

*Se concluye pues que la variación de presión durante el transcurso de las etapas mineralizadoras es mínima y estimandose la presión máxima de atrapamiento inferior 2300 bares.*

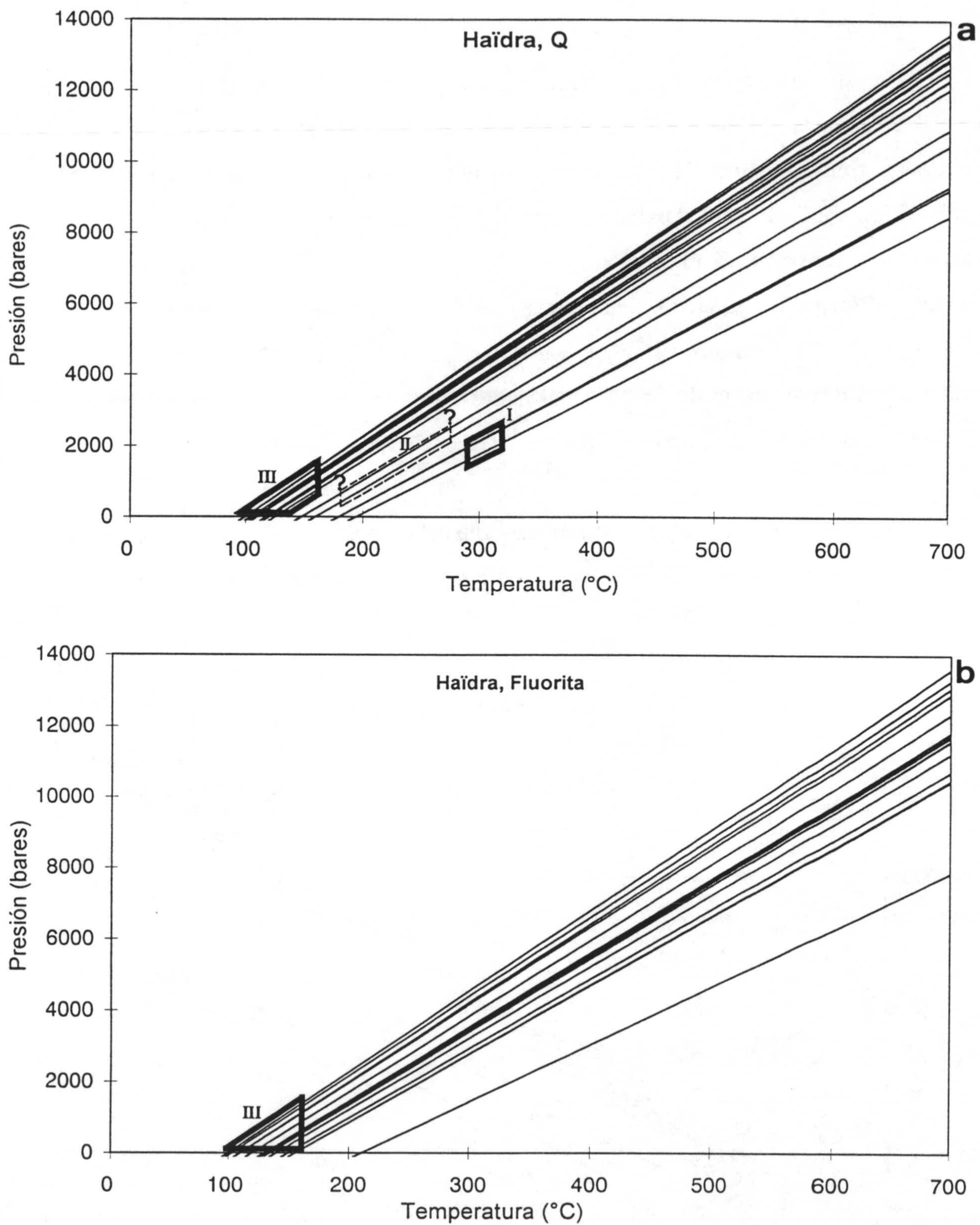


Fig. VI.3.9.- Diagramas PT que muestran las isocoras de las I.F. en cuarzos (a) y en fluoritas (b) de Haïdra y la delimitación de las condiciones PT de las diferentes etapas mineralizadas.

#### VI.3.3.4. Fnidek

En este caso, con los valores que indica el geotermómetro de Kretschmar y Scott para la arsenopirita (250-350°C) se han acotado las isocoras del primer grupo de I.F., lo cual ha permitido estimar la presión máxima de atrapamiento para la etapa I en < 2000 bares (Fig. VI.3.10, zona I). Para la etapa III, aunque no se dispone de datos de temperatura concretos, a excepción de los de las I.F., cabe suponer que esta etapa es similar a la etapa de formación de la tetraedrita de los yacimientos de Hriyech, Aïn-Jir y Haïdra ( $\leq 160^\circ\text{C}$ ). Con este valor y el valor mínimo de la  $T_H$  (100°C) se han acotado las isocoras del tercer grupo de I.F., lo cual indica que la presión máxima de atrapamiento de esta fase de mineralización es < 1800 bares (Fig. VI.3.10, zona III).

*Por tanto, se puede concluir, del mismo modo que en los yacimientos anteriores, que no se aprecia una variación importante de la presión, siendo la presión máxima de atrapamiento inferior a 2000 bares.*

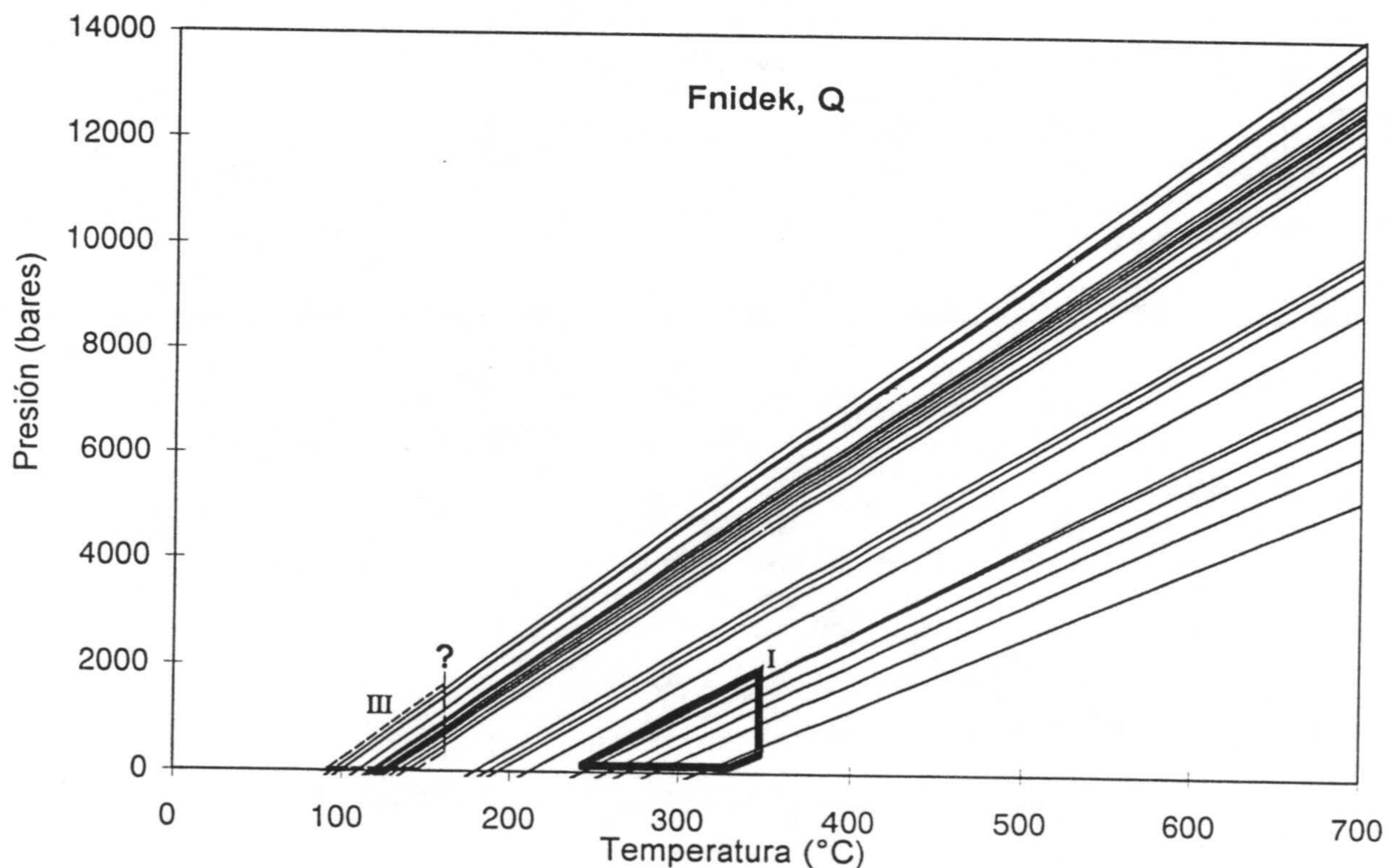


Fig. VI.3.10- Diagrama PT que muestra las isocoras de las I.F. de Fnidek y la delimitación de las condiciones PT de las diferentes etapas mineralizadas.



#### **VI.4. CONCLUSIONES GENERALES**

*En esta memoria se constata por primera vez, en la zona paleozoica del Rif, la existencia de unas mineralizaciones mesotermales a las cuales se superponen otras epitermales. Esto ha sido solamente señalado, tímidamente, en una ocasión por Milliard (1959).*

*En el conjunto de los yacimientos e indicios hidrotermales situados en la base de las formaciones paleozoicas de los Ghomárides (Maláguides) de la zona septentrional del Rif interno, se han determinado tres etapas mineralizadoras responsables de la sucesión de paragénesis "mesotermales" con Co-Ni-As representadas sobre todo por cobaltita, gersdorfitita y arsenopirita, que indican valores de alta temperatura entre 300°C y 550°C, y paragénesis epitermales con Sb-Ag representadas fundamentalmente por cobres grises (tetraedrita  $\pm$ Ag, freibergita), platas rojas (piragirita) y estibina que marcan condiciones de temperatura por debajo de 160°C. Estas asociaciones se superponen, en general, a paragénesis intermedias con Pb-Zn-Cu representadas principalmente por los sulfuros de tipo BPGC (galena, esfalerita, calcopirita, pirita) y bornita, que apuntan condiciones de temperaturas también intermedias, entre 200°C y 300°C. La sucesión de estas paragénesis en el tiempo indica un proceso de enfriamiento generalizado de los fluidos mineralizantes durante su circulación y migración vertical y lateral.*

*Todo ello se ha contrastado con los resultados de los estudios de inclusiones fluidas así como con los diagramas de  $\log fS_2$  vs.  $T^\circ C$ . Los datos de inclusiones fluidas muestran la existencia de tres intervalos de temperaturas mínimas de formación (100-160°C, 180-250°C y 300-380°C) que no se correlacionan claramente con la variación de la salinidad, y la presencia de tres tipos de fluidos con distinta salinidad:*

*Un fluido de alta salinidad (14-24 % peso eq. NaCl) responsable de la mineralización antimonífera de Fnidek, y un segundo tipo de baja salinidad (2-8 % peso eq. NaCl) responsable del depósito de las mineralizaciones polimetálicas de Hriyech y Aïn-Gharnoq. La mineralización de Aïn-Jir, a pesar de la falta de datos de inclusiones fluidas, se puede atribuir a este mismo último tipo de fluidos, por sus similitudes mineralógicas y químicas con el yacimiento de Hriyech. Un tercer tipo de fluido, con salinidad y composición intermedias (6-15 % peso eq. NaCl), fue el responsable de la formación de la mineralización de Haïdra. Este último tipo de fluido se ha interpretado como resultado de una mezcla de dos fluidos de características semejantes a los correspondientes a Hriyech y Fnidek.*

*De acuerdo con ello, se podría concluir que durante la circulación de los fluidos mineralizadores y su migración hacia la superficie y las trampas de depósito correspondientes, tuvo lugar un enfriamiento generalizado. Asimismo, los cambios progresivos de la densidad de las soluciones, como puede deducirse del estudio de las isocoras y la variación de salinidad, apuntan a un proceso de dilución de soluciones o mezcla de fluidos con salinidad y temperaturas descendentes.*

*El enfriamiento de los fluidos durante el transcurso de las etapas de mineralización se acompaña generalmente con una desulfuración desde valores de  $\log f(S_2) \approx -2$  hasta  $\approx -22$ .*

*Durante esta pauta de evolución no se ha apreciado una variación significativa de la presión, y se ha estimado que la presión máxima de atrapamiento es siempre inferior a 2000 - 2300 bares.*

*El proceso de mezcla de fluidos de naturaleza distinta se confirma también con los datos isotópicos:  $\delta^{34}S_{H_2S}$  (-6.1 a 5.7 ‰),  $\delta^{13}C_{CO_2}$  (-3.9 a 3.0 ‰) y  $\delta^{18}O_{H_2O}$  ([-0.1 a 1.1 ‰] para Aïn Gharnoq, y [9.8 a 15.5 ‰] para el resto de yacimientos).*

*Asimismo, a partir de estos resultados se puede concluir para el origen de los fluidos implicados en la formación de las mineralizaciones estudiadas en esta memoria, que se trata probablemente de una mezcla de aguas magmáticas-hidrotermales con aguas superficiales (marinas y/o meteóricas) en proporciones variables de un yacimiento a otro. En el yacimiento de Aïn-Gharhoq se estima el predominio de este segundo componente (aguas superficiales), mientras que en el resto de los yacimientos predomina más el primer componente (aguas magmáticas-hidrotermales), sin descartar, en ambos casos, la posibilidad de interacción de dichas aguas con las rocas sedimentarias y metamórficas (carbonatos marinos sobre todo, de acuerdo con los datos de  $\delta^{13}C_{CO_2}$ ) a las que atraviesan en condiciones de temperaturas mínimas comprendidas entre 100°C y 380°C (según la temperatura de homogeneización de las I. F.). Este proceso de mezcla entre aguas superficiales frías y soluciones profundas calientes esta también de acuerdo con las observaciones hechas a partir de los datos de inclusiones fluidas que apuntan a un proceso de enfriamiento y dilución o mezcla de fluidos con distinta salinidad.*

### **Modelo metalogénico**

*Las mineralizaciones estudiadas en esta memoria se asocian generalmente con fallas NE-SW o NNE-SSW (a excepción de Hriyech que se asocia a una banda N-S del basamento metamórfico con un fuerte buzamiento subvertical, afectada por una falla E-W) posteriores al apilamiento de los mantos del dominio de Alborán en el Rif Septentrional (Tourchinski et al., 1977). Por el carácter distensivo y la dirección de estas fallas se estima que su funcionamiento tuvo lugar durante el Mioceno inferior, probablemente durante la distensión NW-SE del Aquitaniense y que posiblemente hayan rejugado a posteriori en los distintos episodios tectónicos distensivos (Burdigaliense inferior, Serravaliense terminal-Tortonense) que han sucedido (Jaillard, 1980 y Ouazani- Touhami, 1994). Cabe pensar pues que los yacimientos minerales aquí investigados, que están asociados a dichas fallas, se hayan formado durante dichos episodios distensivos.*

*Las mineralizaciones asociadas a dichas fallas se distribuyen paralelamente al contacto principal de cabalgamiento de los Ghomárides (Maláguides) sobre los Sébtides (Alpujárrides) de dirección NNS-SSW. Lo que sugiere que este contacto debió jugar un papel importante en la circulación y canalización de los fluidos mineralizadores, teniendo en cuenta que dicho contacto actuó ulteriormente al cabalgamiento, como superficie de despegue extensional dentro de un proceso extensional complejo.*

*No se conoce en la zona mineralizada ninguna manifestación magmática neógena, a excepción de los filones leucograníticos (de edad 21 Ma) que cortan las peridotitas y migmatitas en la base de los Sébtides.*

*El volcanismo calcoalcalino y shoshonítico (Serravaliense terminal-Tortonense) de Cabo de Gata (Almería, SE Bético) no está representado ni se conocen manifestaciones semejantes en la zona mineralizada ni en sus inmediaciones. Este tipo de volcanismo está presente, exclusivamente, en el extremo oriental del dominio interno del Rif (Ras Tarf, y Cabo Tres Forcas) a una distancia de los depósitos minerales estudiados que supera las 200 Km. Este hecho permite descartar cualquier relación entre este tipo de volcanismo y las mineralizaciones de la región de Ceuta-Tetuán.*

*Por lo que se refiere a los diques diabásicos toleíticos del Mioceno que afloran ampliamente en los Maláguides de las Cordilleras Béticas (Torres Roldán et al. 1986; Tubía et al. 1991), aunque no se conocen afloramientos equivalentes en el campo mineralizado ni en sus próximas inmediaciones en la zona interna del Rif, se han localizado cantos de diabasa en una franja de brecha mineralizada, en estado metamorfozado (bajo grado) y muy alterados. Cabe pensar pues que estos cantos diabásicos procedan de posibles diques diabásicos análogos a los encontrados en los Maláguides (Ghomárides).*

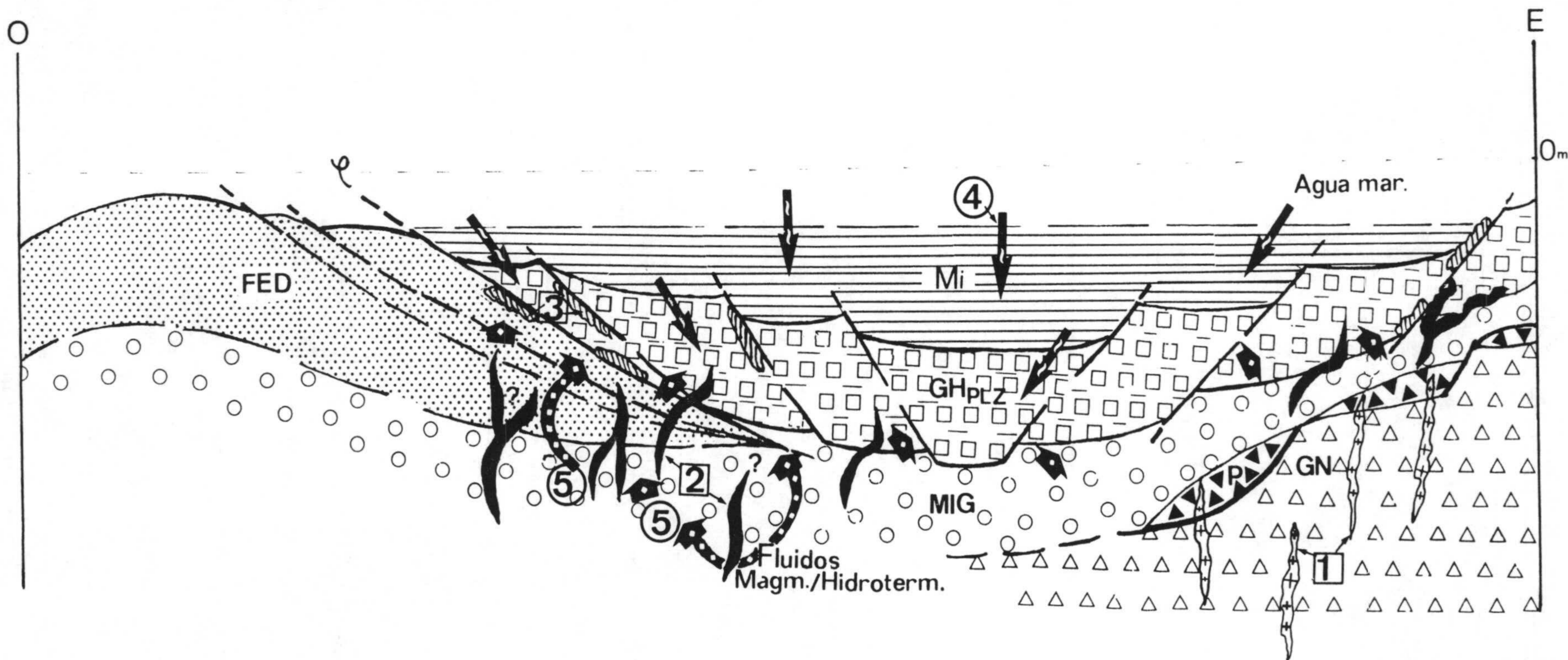
*Por todo lo anterior, y basándose en los datos isotópicos de S, C y O que corroboran la intervención de al menos un componente magmático en la constitución*

*de los fluidos mineralizantes, además del enriquecimiento de las mineralizaciones en paragénesis con Co-Ni-As, es lógico pensar en una relación de estas mineralizaciones con los posibles diques diabásicos que cortarían a las migmatitas y esquistos de los Sébtides (Alpujárrides) y a las calizas alabeadas de los Ghomárides (Maláguides). Estos diques de diabasas podrían haber sido la fuente de parte del azufre y del agua magmático / hidrotermal de los fluidos mineralizadores, así como de parte de los metales que formaron las menas de los sulfuros y sulfosales, bien de forma directa, o indirectamente por remobilización y lixiviación de los metales de las rocas ultramáficas y migmatitas de su entorno.*

*La otra parte del agua, azufre y demás constituyentes la aportarían los fluidos superficiales predominantemente marinos, ya que se estima que la zona estuvo totalmente sumergida bajo el mar durante el Mioceno. Estas soluciones marinas habrían podido percolar en las formaciones paleozoicas de los Ghomárides y Sébtides gracias a su porosidad y a las fracturas y fallas que las afectan, pudiendo calentarse bien por el propio gradiente geotérmico, o bien por mezclarse con los fluidos ascendentes calientes, pertenecientes al sistema hidrotermal convectivo relacionado con los diques de diabasas o como consecuencia del mismo flujo térmico que dio lugar a dichos diques.*

*El resultante de estos fluidos un vez mezclados y calentados más o menos vuelven a ascender hacia la superficie aprovechando la fallas que afectan la futura zona mineralizada del Rif interno dentro del marco de un régimen tectónico regional distensivo que ha marcado todo el dominio de Alborán durante el Mioceno. El depósito de las mineralizaciones se hace en nidos trampas y fracturas por un proceso de enfriamiento, y desulfuración, mientras que la presión estimada de atrapamiento no ha conocido un cambio importante quedándose casi siempre inferior a 2000 bares, lo cual concuerda con el depósito de las mineralizaciones en sistemas superficiales, espacios abiertos y fracturas dentro de un régimen tectónico distensivo.*

*Finalmente, teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente se propone un modelo metalogénico sintético, cuyo esquema esta inspirado en el corte geológico que Sánchez Gómez (1997) establece para la zona interna del Rif en la región de Ceuta y Fnidek y en los datos de la evolución paleotectónica del dominio de Alborán recopilados por Sanz de Galdeano (1997), además de las valiosas informaciones facilitadas por los Profesores Víctor García-Dueñas y Fernando Gervilla Linares (Comunicación Oral).*



### Modelo metalogénico esquemático de las mineralizaciones del Rif Interno

Mi : Mioceno inferior.

Ghomárides (Maláguides) : GH<sub>PLZ</sub> : filitas, grauwackas y calizas alabeadas del Paleozoico

Sébtides (Alpujárrides) : FED : esquistos y cuarcitas de las Unidades Federico; MIG : migmatitas y gneises ; P : peridotitas ;  
GN : granitoides

(1) filones leucograníticos ; (2) diques de diabasas ; (3) mineralizaciones filonianas ; (4) aguas marinas ; (5) fluidos magmáticos-hidrotermales.





## VII BIBLIOGRAFÍA

---



## VII BIBLIOGRAFÍA

AGARD, J. (1957). Les gîtes minéraux et l'industrie minière de la zone Nord du Maroc. Notes Marocaines, IV<sup>o</sup>s, 9.

AGARD, J. y DIOURI, M. (1957). Les gîtes minéraux de la zone Nord du Maroc. Rapport n°551 BRPM, (Archives: 470 ; 00, ga.03), Rabat.

AGARD, J.; DESTOMBES, J.; MILLIARD, Y. & MORIN, P. (1958). Sur l'existence de Llandovery supérieur dans le massif paléozoïque interne du Rif au Nord de Tétouan (Maroc septentrional). C. R. Acad. Sci. Paris, 246, 2778-2780.

ANDRIEUX, J. (1971). La structure du Rif central: étude des relations entre la tectonique de compression et les nappes de glissements dans tronçon de la chaîne alpine. Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc, n° 235, 155p.

ATABJI, L.(1978). Essai de comparaison des gisements d'antimoine de la partie septentrionale du Rif Paleozoïque et de ceux du Maroc Central. Mines, Géologie y Énergie, Rabat, 44, 79-82.

AUZEPY, E. (1908). Gisements d'antimoinés de Canatar et Beni M'Zallah. Rapport de l'Union Minière.

AZAÑÓN, J. M. (1994). Metamorfismo de alta presión/ baja temperatura, baja presión/ alta temperatura y tectónica del Complejo Alpujarride (Cordilleras Bético-Rifeñas). Tesis doctoral, Univ. de Granada, inédita. 332p.

AZAÑÓN, J. M.; CRESPO-BLANC, A.; GARCÍA-DUEÑAS, V. y SÁNCHEZ-GÓMEZ, M. (1996). Folding of metamorphic isogrades in the Adra extensional unit (Alpujarride complex, Central Betics). C. R. Acad. Sci., Paris, 323, série II, 949-956.

- BARNES, H. (1979). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 2ª Edición. Willey & Sons. 798p.
- BALANYÁ, J. C. y GARCÍA-DUEÑAS, V. (1987). Les directions structurales dans le domaine d'Alboran de part et d'autre du Déroit de Gibraltar. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 304, sérieII, 929-933.
- BALANYÁ, J. C. y GARCÍA-DUEÑAS, V. (1988). El cabalgamiento cortical de Gibraltar y la tectónica de Béticas y Rif. *Simposio cinturones orogénicos. II Congr. Geol. España*, 35-44.
- BALANYÁ, J. C.; AZAÑÓN, J. M.; SÁNCHEZ-GÓMEZ, M. y GARCÍA-DUEÑAS, V. (1993). Pervasive ductile extensión, isothermal decompression and thinning of the Jubrique unit in the Paleogene (Alpujarride Complex, western Betics Spain). *C. R. Acad. Sci., Paris*, 316, série II, 1595-1601.
- BALANYÁ, J.C; GARCÍA-DUEÑAS, V.; AZAÑÓN, J.M. y SÁNCHEZ-GÓMEZ, M. (199X). Alternating contractional and extensional events in the Alpujaride nappes of the Alboran Domain (Betics, Gibraltar Arc). *Tectonics*.
- BARTON, P.B. (Jr.) (1978). Some ore texture involving sphalerite from the Furutobe Mine, AkitaPrefecture, Japan. *Min. Geol.*, 28, 293-300.
- BARTON, P.B. (Jr.) Y BETHKE, P.M. (1987). Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. *Am. Mineral.*, 72, 451-467.
- BEN-YAÏCH, A. (1981). *Etude géologique de la dorsale calcaire.. (Haouz, Rif, Maroc)*. Thèse, Univ. Rabat, 202p.
- BEN-YAÏCH, A.; MAATE, A.; FENBERG, H.; MAGNÉ, J. y DURAND-DELGA, M. (1986). Imolication de niveau Miocène inférieur dans les retrochevauchements de

- la dorsale calcaire rifaine (Maroc) : Signification à l'échelle de l'arc de Gibraltar. C. R. Acad. Sci., Paris, 35, série II ; 587-592.
- BERNARD-GRIFFITHS, J.; CANTAGREL, J. M. y KORNPORST, J. (1977). Age du gneiss du Hacho de Ceuta. Un événement thermique hercynien dans la zone interne du Rif. Rev. Am. Sci. Terre, Rennes, p64.
- BETHKE, P.M. y BARTON, P.B. (Jr.) (1971). Distribución of some minor elements between coexisting sulfide minerals. Econ. Geol., 66, 140-163.
- BORISENKO, A.S. (1977). Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. Geologiya i Geofizika, 18, 11-19.
- BOTINGA, Y. (1968). Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. J. Phys. Chem., 72, 800-808.
- BOUILLIN, J.P.(1983). Nouvelles hypothèses sur la structure des Maghrébides. C. R. Acad. Sci., Paris, 296, série II, 1329-1332.
- BOURGOIS, J.(1978). La transversale de Ronda (Cordillères Bétiques, Espagne). Données géologiques pour un modèle d'évolution de l'Arc de Gibraltar. Annales Scientifiques de l'Université de Besançon, 30, 445p.
- BOUYBAOUENE, M. L.; GOFFÉ, B. y MICHARD, A. (1995). High-pressure, low-temperature metamorphism in the Sebides nappes, northern Rif, Morocco. Geogaceta, 17, 117-119.
- BRALIA, A.; SABATINI, G. y TROJA, F. (1979). A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as a geochemical tool in ore genesis problems. Evidences from southern Tuscany pyritic deposits. Miner. Deposita (Berl.), 14, 353-374.
- BRILL, B.A. (1989). Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia. Canad. Mineral., 27, 263-274.

- CATHELINÉAU, M. (1988). Cation site occupancy in chlorite and illites as function of temperature. *Clay Minerals.*, 23, 471-485.
- CATHELINÉAU, y NIEVA, (1985). A chlorite solid solution geothermometer the los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91, 235-244.
- CHALOUAN, A. (1985). Indice d'une tectonique synsédimentaire dans le "permo-trias" du Rif interne (Maroc). *Bull. Inst. Sci. Rabat*, 9, 25-31.
- CHALOUAN, A. (1986). Les nappes Ghomarides (Rif septentrional, Maroc): un terrain varisque dans la chaîne alpine. Thèse, Univ. Strasbourg, France.
- CHALOUAN, A. y MICHAARD, A. (1985). Age anté-visén de la phase varisque paroxysmale dans les nappes Ghomarides du Rif interne (Maroc). *Sci. Géol. Bull. Strasbourg*, 38 (2), 165-174.
- CHALOUAN, A. y MICHAARD, A. (1990). The Ghomarides nappes, the Rif coastal range, Morocco. A variscan chip in the Alpine Belt. *Tectonics*, 9, n° 6, 1565-1583.
- CHBIHI, A. y TOURTCHINSKI, V. (1977). Étude du gisement antimonifère de Khlot. Rapport BRPM, (Archives: 470; 01, ga.43), Rabat.
- COMAS, M. C.; GARCÍA-DUEÑAS, V. y JURADO, M. J. (1992). Neogene Tectonic Evolution of the Alboran Sea from MCS Data. *Geo-Marine Letters*, 12, 157-164.
- DE BEAUFORT, L. (1920). Les gisements d'antimoine de la région de Ceuta. Rapport de la Société Nouvelle des Mines de la Lucette.
- DETIENNE, J. L. (1972). Gisements antimonifères de Beni-Mesala: étude géologique. Rapport du SEGM, n° 943, Rabat.
- DIDON, J.; DURAND-DELGA, M. y KORNPORST, J. (1973). Homologies géologiques entre les deux rives du Détroit de Gibraltar. *Bull. Soc. Géol. France*, XV, 79-105.

- DRIJAK, Y. (1976). La minéralogie des gisements antimonifères du champ minier de Fahama. Rapport du BRPM, (Archives: 470; 01, ga.29).
- DURAND-DELGA, M.; HOTTINGER, L.; MARCAIS, J.; MATTAUER, M.; MILLIARD, Y. & SUTER, G. (1960-62). Données actuelles sur la structure du Rif. Mémoire h. série Soc. Géol. France (livre mém. P. Fallot), t.1, 399-422.
- DURAND-DELGA, M.; LEIKINE, M. y MAGNÉ, J. (1964). Au sujet du Nummulitique lié à la zone paléozoïque du Rif interne (Maroc). C. R. Acad. Sci., Paris, 259, 1167-1170.
- DURAND-DELGA, M. (1980). La Méditerranée occidentale: étapes de sa genèse et problèmes structuraux liés à celle-ci. Soc. Géol. de France, Mém. H. sér., 10, 203-224.
- DURAND-DELGA, M.; FEINBERG, H.; MAGNÉ, J.; OLIVIER, P. y ANGLADA, R. (1993). Les formations oligo-miocènes discordantes sur les Malaguides et les Alpujarrides et leurs implications dans l'évolution géodynamique des Cordillères bétiques (Espagne) et la Méditerranée d'Alboran. C. R. Acad. Sci., Paris, 317, série II, 679-687.
- DURAND-DELGA, M. y FONTBOTÉ, J. M. (1980). Le cadre structural de la méditerranée occidentale. Coll. C5. Géologie des chaînes alpines issus de la Téthys. Mém. B.R.G.M. 15, 26, 67-85.
- DURAND-DELGA, M. y KORNPORST, J. (1963). Esquisse géologique de la région de Ceuta. Bull. Soc. Geol. de France, 7° serie, t. 5, 1049-1057.
- EL HATIMI, (1982). Contribution à l'étude géologique et structurale de la région d'Assifane (Rif, Maroc). Thèse, Univ. Rabat, 133p.

- EL KADIRI, Kh. (1991). La dorsale rifaine (Maroc septentrional). Évolution stratigraphique et géodynamique durant le Jurassique-Crétacé. Thèse, Univ. Tétouan, 359p.
- FALLOT, P. (1937). Essai sur la géologie du Rif septentrional. Notes et Mém. Serv. Géol. du Maroc, n° 40, Rabat.
- FKIHECH, A. y FENOLL HACH-ALÍ, P. (1990). Mineralizaciones de antimonio asociadas a calizas devónicas del Rif en las regiones de Ceuta y Tetuan (Marruecos). Datos preliminares. Bol. Soc. Esp. Mineral., 13-(1), 82-83.
- FKIHECH, A.; FENOLL HACH-ALÍ, P. y GERVILLA, F. (1991). Distribución de las mineralizaciones hidrotermales en las zonas internas del Rif al norte de Tetúan (Marruecos). Bol. Soc. Esp. Mineral, 14-(1), 97-98.
- FKIHECH, A. y FENOLL HACH-ALÍ, P. (1992). Composición mineralógica de los sulfuros y sulfosales de los depositos hidrotermales del sector septentrional del Rif (Norte de Marruecos). Bol. Soc. Esp. Mineral., 15-(1), 271-275.
- FKIHECH, A.; FENOLL HACH-ALÍ, P. y MORALES S. (1992). Les dépôts hydrothermaux de sulfures y de sulfosels du Rif paléozoïque entre Sebta y Tétouan: Chimisme et conditions de formations. Internacional Workshop on the metallogeny of Pb-Zn. Rabat.
- FKIHECH, A. y FENOLL HACH-ALÍ, P. (1993). Paragenetic and fluid inclusion studies of polymetallic mineralization in the Paleozoic Rif (North Tetouan, Morocco). In: P. Fenoll Hach-Alí et al. (eds). Current Research in Geology Applied to Ore Deposits, 101-104.
- GARCIA-DUEÑAS, V.; BALANYÁ, J. C. y MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J. M. (1992). Miocene Extensional Detachments in the Outcropping Basement of the Northern Alboran Basin (Betics) and their Tectonic Implications. Geo-Marine Letters, 12 , 88-95.



- GARCÍA-DUEÑAS, V. y NAVARRO-VILÁ, F. (1976). Alpujarrides, Malaguides et autres unités allochtones au Nord de Sierra Nevada (Cordillères Bétiques, Andalousie). *Bull. Soc. Géol. France*, 18, 641-648.
- GARCÍA-DUEÑAS, V. y MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J. M. (1988). Sobre el adelgazamiento mioceno del Dominio Cortical de Alborán, el Despegue Extensional de Filabres (Béticas orientales). *Geogaceta*, 5, 53-55.
- GARCÍA-DUEÑAS, V.; ESTERAS, M.; SANDOVAL, N. y BAHMED, A. (1990). Mapa Tectónico del Arco de Gibraltar. SECEG, Madrid.
- GARCÍA-DUEÑAS, V.; BALANYÁ, J.C.; ESTERAS, M.; SANDOVAL, N. y BAHMED, A. (1990). *Géologie*, 1-21, Marrakech (Maroc).
- GARCÍA-DUEÑAS, V. y BALANYÁ, (1991). Fallas normales de bajo ángulo a gran escala en las béticas occidentales. *Geogaceta*, 9, 33-37.
- GARCIA-DUEÑAS, V.; BALANYÁ, J.C.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, J.M.; MUÑOZ, M.; AZAÑON, J.M.; CRESPO, A.; OROZCO, M.; SOTO, J.I.; ALONSO, F.M. y SÁNCHEZ-GÓMEZ, M. (1993). Kinematics of the miocene extension detachment faults and shear zones in the Betics and Rif chains. In: M. Séranne y J. Malavieille. *Late orogenic extension in Mountain belts*. 219. B.R.G.M., France, 76-77.
- GLANGEAUD, L.; BOBIER, C. y SZEP, B. (1970). Les structures mégamétriques de la Méditerranée : la Mer d'Alboran et "l'arc" de Gibraltar. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 270, 473-478.
- GOLDING, S.D. y WILSON, A.F. (1983). Geochemical and stable isotope studies of the No.4 Lode, Kalagoorlie Western Australia. *Econ. Geol.*, 78, 438-450.
- GOODEL, P. C. y PETERSEN, U. (1974). Julcani mining district Perú. A study of metal ratios. *Econ. Geol.*, 69, 347-361.

- HACKBARTH, C. J. y PETERSEN, U. (1984). A fraccional cristallization model for the deposition of argentian tetrahedrite. *Econ. Geol.*, 79, 448-460.
- HALL, D.; BOTH, R.A.; DAILY, B. (1986). Copper mineralization in the Patawarta Diapir, northern Flinders Ranges, South Australia. *Australas. Inst. Min. Metall.*, 291, 55-60.
- HAWLEY, J.E. y NICHOL, Y. (1961). Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores. *Econ. Geol.*, 56, 467-487.
- HOEFS, J. (1973). *Stable isotope in geochemistry*. Editorial: Springer-Verlag. 140 pp.
- JAILLARD, L. (1980). Essai d'interprétation des gîtes stratiformes d'antimoine du champ minier de Beni-Mezala (Rif septentrional, Maroc). *Chron. Rech. Min.*, 456, 81-89.
- KALAGEROPOULOS, S.I. y ECONOMOU, G.S. (1987). A study of sphalerite from the carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits of the eastern Chalkidiki Peninsula, Northern Greece. *Canad. Mineralogist*, 25, 639-646.
- KLEMM, D. D. (1965). Synthesen und analysen in den Dreieck diagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub>. *N. Jb. Miner. Abh.*, 103, 205-255.
- KORNPROBST, J. (1962). Observation sur la série métamorphique de la presqu'île de Ceuta (Rif septentrional, Maroc). *C. R. Acad. Sci., Paris*, 255, 2140-2142.
- KORNPROBST, J. (1971-74). Contribution à l'étude pétrographique et structurale de la zone interne du Rif. *Notes et Mèm. Serv. Géol. du Maroc (Rabat)*, 1974, n° 251, 256p.
- KORNPROBST, J. y VIELZEUF, D. (1984). Transcurrent crustal thinning: a mechanism for the uplift of deep continental crust/upper mantle associations. In: J. Kornprobst (de.). *Kimberlites II*. Elsevier, Amsterdam. 347-359.

- KORNPORST, J. y DURAND-DELGA, M. (1985). Carte Géologique du Rif. Feuille de Sebta a (1/50.000).
- KOSAKEVITCH, A. (1972). Etude minéralogique des minerais d'antimoine du Maroc. Rapport du SEGM, n° 934, Rabat.
- KRETSCHMAR, U. y SCOTT, S. D. (1976). Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Canad. Mineral.*, 14, 364-386.
- LAMBERT, R.S.J. (1959). The mineralogy and metamorphism of the Moina schists of the Morar and Knoydart districts of Inverness-Shire. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 553-563.
- LOFTUS-HILLS, G. D. y SOLOMON, M. (1967). Cobalt, Nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineral. Deposita*, 2, 228-242.
- LUNDEEN, M. T. (1978). Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain. *Geol. Soc. AM. Bull.*, 89, 172-180.
- MAATE, A. (1984). Étude géologique de la couverture mésozoïque et cénozoïque des Unités Ghomarides au Nord de Tétouan. Thèse, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 161p.
- MAATE, A. y MARTÍN-ALGARRA, A. et OUAZANI TOUHAMI, M.(1991). Les paléokarsts de l'Unité de Buluazen (Haouz, Rif interne, Maroc). Conséquences paléogéographiques. *C. R. Acad. Sci., Paris*, 313,II, 1485-1491.
- MAATE, A. y MARTÍN-ALGARRA, A.(1992). Evolution paléogéographique au Lias de la Dorsale interne du Haouz et de la couverture des Ghomarides entre El Onsar et El Kouf (Rif septentrional, Maroc). *C. R. Acad. Sci., Paris*, 314, II, 1485-1491.
- MASHEDER, R. y RANKIN, A.H. (1988). Fluid inclusion studies on the Ecton Hill copper deposits, north Staffordshire. *Mineral. Magazine*, 52, 473-482.

- MATHEWS, A. y KATZ, A. (1977). Oxygen isotope fractionation during dolomitization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1431-1438.
- M<sup>o</sup>CREA, J. M., (1950). The isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, 18, 849-859.
- MICHARD, A. (1976). *Éléments de géologie marocaine. Notes et Mém. Serv. Géol. du Maroc*, n° 252, Rabat.
- MICHARD, A. y CHALOUAN, A. (1978). Présence de l'orogène varisque dans le socle interne rifo-kabyle (microplaque d'Alboran s.l.). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 296, 903-906.
- MILLIARD, Y. e MENYR, B. (1958). Les gîtes minéraux du Haouz et des Andjera. *Mines et Géologie*, Rabat, n° 2, 44-45.
- MILLIARD, Y. (1959). Les minéralisations en plomb, zinc et cuivre de la zone paléozoïque du Rif. *Mines et Géologie*, n° 8, Rabat.
- MILLIARD, Y. (1960-62). In: DURAND-DELGA, M.; HOTTINGER, L.; MARCAIS, J.; MATTAUER, M.; MILLIARD, Y. & SUTER, G. (1960-62). Données actuelles sur la structure du Rif. *Mémoire h. série Soc. Géol. France (livre mém. P. Fallot)*, t.1, 399-422.
- MORALES RUANO, S. (1994). *Mineralogía, geoquímica y metalogenia de los yacimientos hidrotermales del SE de España (Águilas-Sierra Almagrera). Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 254 p. ISBN 84-338-2148-2.*
- MORIN, P. (1959). Les gîtes d'antimoine du Rif septentrional: un aperçu sommaire. *Mines et Géologie*, n° 8, Rabat.
- MUÑOZ, M. (1991). Significado de los cuerpos de leucogranitos y de los "gneisses cordieríticos con litoclastos" asociados en la Unidad de Guadaiza. *Geogaceta*, 9, 10-13.

- NOLD, A.; UTTINGER, J. y WILDI, W. (1981). Géologie de la Dorsal Calcaire entre Tétouan et Assifane (Rif interne, Maroc). Notes et Mém. Ser. Géol. Maroc, Rabat, 300, 233p.
- NORTHROP, D.A. y CLAYTON, R.N. (1966). Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite. *Journal of Geology*, 74, 174-196.
- OHMOTO, H. (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. In: Valley, Y.; Taylor, H. y O'Neil, J. (eds.). *Stable isotopes in high temperature geological processes*. *Reviews in Mineralogy*, Min. Soc. of Amer., 16, 491-556.
- OHMOTO, H.; MIZUKAMI, M.; DRUMMOND, S.E.; ELDRIDGE, C.S.; PISUTHARNOND, V. y LENAGH, T.C. (1983). Chemical processes of Kuroko formation. *Econ. Geol. Monograph*. 5, 570-604.
- OHMOTO, H. y RYE, R. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H. (de.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 509-567.
- OLIVIER, Ph. (1978). Étude géologique et structurale de la région de Jebha (Rif, Maroc). La terminaison N.E de l'accident de Jebha-Chrafate. Thèse, Univ. Toulouse, 129p.
- OLIVIER, Ph. (1979). Nouvelles données sur le Paléogène rifain (Maroc). *C. R. Somm. Soc. Géol, France*, 2, 60-63.
- O'NEIL, J.R. (1963). Oxygen isotope fractionation in mineral systems. Ph.D. Thesis, Univ. of Chicago.
- O'NEIL, J.R. (1986). Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *Rev. Mineral.*, 16, 1-40.
- O'NEIL, J.R.; CLAYTON, R.N. y MAYEDA, T.K. (1969). Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.

- OUAZANI TOUHAMI, A. (1994). L'évolution géodynamique alpine des nappes Ghomarides (Rif interne septentrional, Maroc). Thèse, Univ. Mohamed V, Rabat, 126p.
- OUAZZANI-TOUHAMI, M. (1986). Structures et recristalisations associées dans des zones de cisaillement: nappes de Mascate (Oman) et nappes de Federico s.l. (Rif interne, Maroc). Thèse, Univ. Strasbourg, France.
- POTTER, R.W. II.; CLYNNE, H.A. y BROWN, D.L. (1978). Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Econ. Geol.*, 48, 75-80.
- PREIM, H.N.A.; BOELRIJK, N.A.I.M.; HEBEDA, E.H.; OEN, I.S., VERDUMEN, E.A.T. y VERSCHURE, R.H. (1979). Isotopic dating of the emplacement of the ultramafic masses in the Serrania de Ronda, southern Spain. *Contr. Miner. Petrol.*, 70, 103-109.
- PRICE, B. J. (1972). Minor Elements in Pyrites from the Smithers Map Area, British Columbia and Exploration Applications of Minor Element Studies. M.Sc. thesis, Univ. British Columbia, Vancouver, British Columbia.
- PRUAL, E. (1975). Données structurales sur les mines de Fahama-Sud, Beni-Mezala, San Pancraccio, et les recherches de Kenatar et Fahama-Nord. Rapport de la Société Nouvelles des Mines de la Lucette.
- RAMDHOR, P. (1980). The ore minerals and their intergrowths. Oxford Pergamon Press, 1202p.
- RASPOPOV, B. (1978). Minéralisation mercurifère du Rif Paléozoïque (Maroc septentrional). *Min., Géol. et Energie*, Rabat, 44, 73-78.
- REUBER, I.; MICHARD, A. ; CHALOUAN, A.; JUTEAU, T. y JERMOUMI, B. (1982). Structure and emplacement of the Alpine peridotites from Beni Bousera, Rif Morocco: a polyphase tectonic interpretation. *Tectonophysics*, 82, 231-251.

- ROBINSON, B. W. y KUSAKABE, M. (1975). Quantitative preparation of the sulphur dioxide for  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  analyses from combustion cuprous oxide. *Anal. Chem.*, 47, 1179-1181.
- SACK, R.O. y EBEL, D.S. (1993). As-Sb exchange Energies in tetrahedrite-tennantite fahlores and bournonite-seligmannite solid solutions. *Minerological Magazine*, 57, 635-642.
- SADDIQUI, O. (1988). Tectonique de la remontée du manteau: les peridotites de Beni-Bousera et leur enveloppe métamorphique, (Rif interne, Maroc). Thèse Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 180p.
- SÁNCHEZ GÓMEZ, M. (1997). Emplazamiento intracortical y desmembramiento extensional de los cuerpos peridotíticos de Ronda y del Rif (Arco de Gibraltar). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- SANZ DE GALDEANO, C. (1997). La zona interna Bético-Rifeña. Colección Monográfica Tierras del Sur, Editorial Universidad de Granada, 316 p.
- SHEPPARD, S.M.F. y SCHWARCZ, H.P. (1970). Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contr. Mineral. Petrol.*, 26, 161-198.
- SHEPHERD, T.; RANKIN, A. y ALDERTON, D. (1985). A guide to fluid inclusion studies. Blackie. Chapman & Hall. 239pp.
- SUNBLAD, K.; ZAGHRISSE, E.; SMEDS, S. -A.; BERGLUND, S. y ALINDER, C. (1984). *Econ. Geol.*, 79, 1660-1668.
- TORRES-ROLDAN, R. L. (1979). The tectonic subdivision of the Betic Zone (Betic Cordilleras, Southern Spain): its significance and one possible geotectonic scenario for the westernmost Alpine Belt. *Am. J. Sci.*, 279, 19-51.

- TORRES-ROLDAN, R. L; POLI, G. y PECCERILLO, A.. (1986). An early miocene arc tholeitic magmatic dike event from Alboran-Sea. Evidences for precollisional subduction and back-arc crustal extension in the westernmost Mediterranean. *Geol. Rundsch.*, 75 (1), 219-234.
- TOURTCHINSKI, V. (1977). Description des minerais du gisement de Fahama-Sud, (Sb). Rapport du BRPM (archives: 470- 01, ga. 17), Rabat.
- TOURTCHINSKI, J.; AURIOL, J.C. y CHBIHI, A. (1977a). Calculs des reserves d'antimoine du gisement de Nouveau Kenatar. Rapport du BRPM (archives: 470-01, ga. 83), Rabat.
- TOURTCHINSKI, V.; DRIJAK, Y. & CHBIHI, A. (1977b). Bilan de travaux de recherches détaillés au 1/10.000 dans le secteur de Fnideq. Rapport du BRPM, Rabat.
- TUBÍA, J. M.; NAVARRO-VILLÁ, F. y CUEVAS, J. (1991). La evolución tectonometamórfica del Manto de los Reales y el Maláguide, al oeste de Málaga. *Geogaceta*, 10, 141-143.
- TUBÍA, J. M.; CUEVAS, J., NAVARRO-VILLÁ, F.; ALVAREZ, F. y ALDAYA, F. (1992). Tectonic evolution of the Alpujárride Complex (Betic Cordillera, Southern Spain). *J. Struct. Geol.*, 14, 193-203.
- VAUGHAN, D. J.; BURNS, R. G.; y BURNS, V. M. (1971). Geochemistry and bonding of thiospinel minerals. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 35, 365-381.
- VELASCO, F. (1989). Introducción al estudio de las inclusiones fluidas. Curso de Doctorado. Dpto. Min. y Petrol. Univ. País Vasco. 60p.
- VILADELVALL, M. (1975). Informe geológico de los yacimientos de antimonio de Beni Mezala Kenatar en la región de Ceuta (Marruecos). Rapport de la Société Nouvelles des Mines de la Lucette.



- WALSHE, J. L. (1986). A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Econ. Geol.*, 81, 681-703.
- WALSHE, J. L. y SOLOMON, M. (1981). An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mt. Cyell copper deposits, using geology, mineralogy, stable isotopes and a six-component chlorite solid solution model. *Econ. Geol.*, 76, 246-284.
- WILDI, W. (1983). La chaîne tello-rifaine (Maroc, Algérie, Tunisie). Structure, stratigraphie et évolution du Trias au Miocène. *Rev. Géol. Dyn. Geog. Phys.*, 24 (3), 201-297.
- WILDI, W.; NOLD, M.; y UTTINGER, J. (1977). La dorsale calcaire entre Tétouan et Assifan (Rif interne, Maroc). *Ecologie Géol. Helv.*, 70 (2), 513-416.
- WU, I. y PETERSEN, U. (1977). Geochemistry of tetrahedrite and mineral zoning at Casalpaca, Perú. *Econ. Geol.*, 72, 993-1016.
- ZAGHLOUL, M.N. (1994). Les Unités Federico septentrionales (Rif interne, Maroc). Inventaire des déformations et leur contexte géodynamique dans la chaîne Bético-Rifaine. Thèse, Univ. Rabat, Maroc, 224p.
- ZECK, H.P.; ALBAT, F.; HANSEN, B.T.; TORRES-ROLDAN, R.L.; GARCÍA-CASCO, A. y MARTÍN-ALGARRA, A. (1989). A 21±2 Ma age for the termination of the ductile alpine deformation in the internal zone of the Betic Cordilleras, South Spain, *Tectonophysics*, 169, 215-220.
- ZHANG, Y. & FRANTZ, J. D. (1987). Determination of the homogenisation temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O using synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology*, 64, 335-350.



## VIII ANEXOS

---







## CLORITA DE HRIYECH

MUESTRA	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12	HR12
REFER.	C1-P0	C1-P1	C1-P3	C1-P4	C1-P5	C1-P6	C1-P7	C1-P8	C1-P9	C1-P11	C1-P12
SiO <sub>2</sub>	23.18	22.06	25.91	25.39	25.08	26.29	25.24	26.21	25.43	22.62	25.19
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.55	22.98	25.74	25.89	26.01	26.40	25.83	26.54	26.12	23.87	25.81
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.10	0.07	0.22	0.03	0.00	0.00	0.11	0.14	0.00	0.00
FeO	24.58	25.38	21.13	21.98	23.14	21.69	22.52	21.51	22.13	24.66	22.04
MnO	0.13	0.08	0.13	0.07	0.10	0.06	0.00	0.00	0.26	0.06	0.00
MgO	12.91	12.95	15.29	15.04	14.56	15.11	14.54	14.11	13.12	11.70	14.43
CaO	0.14	0.11	0.03	0.11	0.11	0.10	0.09	0.13	0.16	0.23	0.13
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.06	0.00	0.05	0.00	0.01	0.21	0.00	0.27	0.26	0.00	0.00
Total	84.57	83.76	88.34	88.69	89.14	89.84	88.21	88.92	87.63	83.16	87.60
Si (tet)	2.50	2.43	2.60	2.56	2.53	2.60	2.56	2.62	2.60	2.49	2.57
Al (tet)	1.31	1.38	1.25	1.29	1.32	1.25	1.29	1.24	1.25	1.33	1.28
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.18	0.19	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.15	0.19	0.15
Suma(tet)	3.99	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.01	4.00
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.69	1.61	1.80	1.78	1.78	1.83	1.80	1.90	1.90	1.77	1.82
Fe <sup>3+</sup> (oct)	0.23	0.23	0.19	0.20	0.21	0.19	0.20	0.20	0.21	0.23	0.20
Fe <sup>2+</sup> (oct)	1.81	1.91	1.44	1.51	1.59	1.45	1.55	1.47	1.54	1.85	1.52
Mg <sup>2+</sup> (oct)	2.09	2.13	2.30	2.27	2.20	2.23	2.20	2.11	2.02	1.92	2.19
vacancias	0.19	0.12	0.27	0.25	0.23	0.29	0.25	0.33	0.33	0.22	0.27
suma(oct)	6.01	6.00	6.00	6.01	6.01	5.99	6.00	6.01	6.00	5.99	6.00
OH	7.96	7.96	7.95	7.95	7.95	7.96	7.95	7.94	7.94	7.95	7.95
Temp.(°C)	291	293	277	278	281	280	281	274	281	293	281
aLogfO <sub>2</sub>	-32.39	-32.32	-32.89	-32.99	-32.88	-32.66	-32.77	-33.40	-32.87	-32.30	-32.64
fS <sub>2</sub>	-10.27	-10.25	-15.57	-10.51	-10.47	-10.34	-10.41	-10.71	-10.46	-10.23	-10.33
aH <sub>2</sub> S	-2.87	-2.82	-3.18	-3.14	-3.06	-3.16	-3.08	-3.17	-3.08	-2.84	-3.11
MUESTRA	HR12	HR12	HR-19	HR-19	HR-19	HR-19	HR-19	HR-19	HR-19	HR-19	HR-19
REFER.	C1-P13	C1-P14	CX-P6	CX-P7	CX-P8	CX-P9	CX-P10	CX-P11	CX-P12	CX-P13	
SiO <sub>2</sub>	24.95	22.77	25.17	24.91	25.68	25.13	24.48	24.73	25.25	25.94	
TiO <sub>2</sub>	0.04	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.25	24.05	21.33	20.68	21.16	21.29	24.31	24.26	24.16	21.49	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	
FeO	21.46	24.92	30.36	31.28	29.78	30.84	27.13	29.11	28.86	31.38	
MnO	0.06	0.07	0.00	0.09	0.10	0.17	0.00	0.10	0.09	0.04	
MgO	14.67	12.01	8.31	8.71	8.92	8.46	9.63	9.65	9.18	8.48	
CaO	0.10	0.14	0.08	0.15	0.14	0.21	0.00	0.03	0.04	0.06	
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	
K <sub>2</sub> O	0.00	0.06	0.03	0.04	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02	0.09	
Total	86.62	84.00	85.34	85.91	85.86	86.10	85.58	87.90	87.61	87.51	
Si (tet)	2.57	2.48	2.78	2.76	2.80	2.76	2.64	2.62	2.68	2.80	
Al (tet)	1.28	1.33	1.13	1.16	1.07	1.15	1.26	1.26	1.25	1.11	
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.15	0.19	0.09	0.08	0.13	0.09	0.10	0.12	0.07	0.09	
Suma(tet)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.79	1.75	1.65	1.54	1.65	1.61	1.83	1.76	1.78	1.63	
Fe <sup>3+</sup> (oct)	0.20	0.23	0.39	0.54	0.39	0.46	0.20	0.21	0.22	0.36	
Fe <sup>2+</sup> (oct)	1.50	1.85	2.33	2.29	2.20	2.29	2.14	2.24	2.27	2.39	
Mg <sup>2+</sup> (oct)	2.26	1.96	1.37	1.45	1.46	1.40	1.55	1.53	1.46	1.37	
vacancias	0.26	0.21	0.26	0.19	0.29	0.23	0.28	0.25	0.27	0.26	
suma(oct)	6.01	6.00	6.00	6.01	5.99	5.99	6.00	5.99	6.00	6.01	
OH	7.96	7.96	7.70	7.54	7.74	7.63	7.90	7.91	7.85	7.73	
Temp.(°C)	281	294	237	256	220	245	282	289	273	231	
aLogfO <sub>2</sub>	-32.64	-32.20	-41.42	-39.02	-42.96	-40.20	-35.22	-34.51	-36.94	-42.34	
fS <sub>2</sub>	-10.33	-10.18	-15.21	-13.83	-15.75	-14.44	-11.79	-11.45	-12.69	-15.82	
aH <sub>2</sub> S	-3.12	-2.83	-2.80	-2.55	-2.99	-2.69	-2.52	-2.47	-2.42	-2.89	

## GERSDORFITA DE AÍN-JIR

MUESTRA REFER.	Aj-4 C3-P5	Aj-4 -P7	Aj-4 -P8	Aj-4 -P9	Aj-4 -P14	Aj-4 -P15	Aj-4 C3-P16	Aj-4 C1-P4	Aj-4 C2-P11	Aj-4 C2-P12	Aj-1 C1-P2	Aj-1 -P3
S	19.78	20.30	20.25	19.99	20.39	20.24	20.00	20.46	20.46	19.37	19.92	19.93
As	42.01	41.79	42.18	42.43	42.57	43.01	42.30	42.72	42.45	42.55	44.08	43.51
Sb	1.86	0.41	0.60	1.14	0.80	0.31	0.96	0.30	0.16	2.03	1.66	2.06
Fe	2.00	2.88	2.15	1.91	2.46	2.77	2.26	3.16	2.92	0.44	1.02	0.33
Co	3.02	3.91	3.96	3.72	3.78	3.78	3.20	4.70	4.17	2.50	5.24	4.17
Ni	31.03	29.02	30.03	30.57	30.01	29.98	31.29	27.93	28.43	33.10	29.88	30.73
Pb	0.06	0.30	0.06	0.26	0.00	0.00	0.12	0.15	0.66	0.10	0.00	0.00
Total	99.74	98.60	99.23	100.03	99.99	100.08	100.12	99.41	99.24	100.09	101.79	100.73
S	34.11	35.02	34.76	34.29	34.75	34.45	34.19	34.99	35.13	33.50	33.61	34.01
As	31.00	30.85	30.99	31.14	31.05	31.33	30.95	31.27	31.20	31.50	31.79	31.74
Sb	0.84	0.18	0.27	0.52	0.36	0.14	0.43	0.14	0.07	0.92	0.74	0.92
Fe	1.98	2.85	2.12	1.88	2.41	2.71	2.22	3.10	2.88	0.44	0.99	0.33
Co	2.83	3.67	3.69	3.47	3.50	3.50	2.97	4.38	3.89	2.35	4.80	3.87
Ni	29.22	27.34	28.16	28.63	27.93	27.87	29.21	26.09	26.66	31.27	27.50	28.61
Pb	0.02	0.08	0.02	0.07	0.00	0.00	0.03	0.04	0.17	0.03	0.00	0.00
MUESTRA REFER.	Aj-4 C1-P3	Aj-4 C1-P7	Aj-4 C1-P8	Aj-4 C1-P9	Aj-4 C1-P10	Aj-4 C3-P3	Aj-4 C3-P4		Aj-5 C6-P17	Aj-5 C7-P18	Aj-5 C7-P19	Aj-5 C7-P3
S	19.96	20.05	19.51	20.49	20.21	19.59	20.58	S	19.30	19.58	20.62	19.01
As	43.24	42.80	41.20	42.46	42.47	41.736	42.69	As	41.68	41.26	40.06	41.80
Fe	2.82	2.51	0.42	2.61	2.14	0.576	2.96	Sb	2.55	2.46	2.10	2.24
Co	4.23	4.34	2.74	3.63	3.91	2.516	4.43	Fe	0.46	0.67	1.21	0.37
Ni	28.95	29.52	32.40	30.19	30.26	33.213	27.63	Co	3.49	3.83	5.04	3.91
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.364	0.25	Ni	30.79	30.08	28.58	29.96
Ga	0.01	0.04	0.02	0.04	0.08	0.075	0.00	Cu	0.42	0.69	0.13	0.40
								Pb	0.14	0.18	0.17	0.14
Total	99.20	99.26	96.29	99.43	99.09	98.07	98.54		98.82	98.75	97.92	97.84
S	34.30	34.39	34.48	34.94	34.66	34.06	35.37	S	33.85	34.26	35.89	33.70
As	31.80	31.41	31.16	30.99	31.16	31.06	31.40	As	31.28	30.89	29.84	31.71
Fe	2.78	2.47	0.43	2.56	2.12	0.58	2.92	Sb	1.18	1.13	0.96	1.05
Co	3.95	4.05	2.64	3.37	3.65	2.38	4.14	Fe	0.47	0.67	1.21	0.37
Ni	27.16	27.65	31.28	28.12	28.33	31.54	25.94	Co	3.33	3.64	4.77	3.77
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.32	0.22	Ni	29.49	28.74	27.17	29.00
Ga	0.01	0.03	0.02	0.03	0.06	0.06	0.00	Cu	0.37	0.61	0.11	0.36
								Pb	0.04	0.05	0.05	0.04

## TETRAEDRITA DE AÍN JIR

MUESTRA REFER.	Aj-4 C3-P10	Aj-4 -P18	Aj-4 C1-P5		Aj-5 C1-P1	Aj-5 C1-P2	Aj-5 C1-P3	Aj-5 C1-P4
S	25.11	25.10	24.07	S	25.01	24.96	25.04	25.25
As	3.45	4.68	0.48	As	1.78	1.77	2.17	2.11
Sb	24.42	22.34	29.08	Sb	26.21	26.19	25.51	25.58
Fe	0.26	0.31	0.26	Fe	0.56	0.28	0.76	0.67
Co	0.09	0.22	0.23	Cu	39.08	37.96	38.03	37.80
Ni	0.03	0.79	1.11	Zn	7.22	7.36	7.36	7.13
Cu	37.63	37.58	36.05	Pb	0.13	0.20	0.16	0.00
Zn	7.18	7.16	7.13	Bi	0.08	0.08	0.10	0.00
Pb	0.13	0.21	0.04	Ag	0.13	0.08	0.06	0.03
Ag	0.04	0.20	1.66	Au	0.04	0.00	0.05	0.01
Bi	0.00	0.08	0.00	Se	0.00	0.06	0.09	0.012
Total	98.34	98.65	100.12		100.23	98.95	99.32	98.579
S	45.03	44.59	43.76	S	44.40	44.87	44.70	45.20
As	2.65	3.56	0.37	As	1.35	1.36	1.66	1.62
Sb	11.53	10.45	13.92	Sb	12.25	12.40	11.99	12.06
Fe	0.27	0.32	0.27	Fe	0.57	0.29	0.78	0.68
Co	0.09	0.21	0.23	Cu	35.01	34.43	34.25	34.15
Ni	0.03	0.77	1.10	Zn	6.28	6.49	6.44	6.26
Cu	34.04	33.69	33.08	Pb	0.03	0.06	0.04	0.00
Zn	6.32	6.24	6.36	Bi	0.02	0.02	0.03	0.00
Pb	0.04	0.06	0.01	Ag	0.07	0.04	0.03	0.01
Ag	0.02	0.10	0.90	Au	1.01	0.00	0.01	0.00
Bi	0.00	0.02	0.00	Se	0.00	0.04	0.06	0.01



## ESFALERITA DE AÍN JIR

MUESTRA REFER.	Aj-5 C1-P5	Aj-5 C2-P6	Aj-5 C2-P7	Aj-5 C3-P8	Aj-5 C3-P9	Aj-5 C3-P10	Aj-5 C5-P13	Aj-5 C6-P14	Aj-5 C6-P15	Aj-5 C7-P20	Aj-4 C3-P1	Aj-4 C3-P2	Aj-4 C3-P3
S	32.70	33.01	32.99	32.32	32.48	32.48	32.46	32.55	32.41	32.36	32.32	32.01	33.02
Zn	65.35	66.08	66.42	65.84	65.23	65.86	65.09	65.29	65.23	65.95	64.77	63.88	64.05
Fe	0.35	0.03	0.01	0.22	0.17	0.21	0.02	0.26	0.38	0.00	0.25	1.24	0.54
Mn	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01
Cd	0.41	0.20	0.10	0.46	0.38	0.45	0.50	0.33	0.39	0.27	0.35	0.55	0.23
Ga	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ge	0.03	0.00	0.06	0.06	0.13	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00
Sn	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Cu	0.28	0.00	0.00	0.15	0.06	0.21	0.00	0.24	0.25	0.07	0.38	0.43	0.26
Sb	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	0.14	0.12	0.08	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Total	99.32	99.48	99.73	99.12	98.46	99.28	98.08	98.70	98.70	98.75	98.09	98.12	98.11
S	50.09	50.35	50.22	49.71	50.15	49.85	50.29	50.12	49.96	49.89	50.08	49.81	50.57
Zn	49.10	49.44	49.59	49.69	49.39	49.57	49.46	49.30	49.32	49.87	49.23	48.56	48.62
Fe	0.30	0.03	0.01	0.20	0.15	0.18	0.02	0.23	0.34	0.00	0.23	1.02	0.51
Mn	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01
Cd	0.18	0.09	0.04	0.20	0.17	0.20	0.22	0.14	0.17	0.12	0.16	0.27	0.12
Ga	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ge	0.02	0.00	0.04	0.04	0.09	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
Sn	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
Cu	0.22	0.00	0.00	0.11	0.04	0.17	0.00	0.18	0.19	0.05	0.29	0.33	0.17
Sb	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Se	0.00	0.09	0.08	0.05	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00

## CALCOPIRITA DE AÍN-JIR

MUESTRA REFER.	Aj-4 C3-P12	Aj-5 C3-P11		Aj-4 C3-P1	Aj-4 -P2	Aj-4 -PP2
S	34.14	34.56	S	34.91	34.83	34.70
As	0.10	0.00	As	0.16	0.02	0.24
Fe	29.74	29.15	Fe	29.47	29.69	28.84
Co	0.03	0.01	Co	0.06	0.00	0.08
Ni	0.00	0.02	Ni	0.00	0.11	0.00
Cu	34.05	33.54	Cu	33.62	33.85	33.99
Sb	0.01	0.02	Ga	0.06	0.06	0.03
Pb	0.18	0.13				
Bi	0.00	0.08				
Zn	0.04					
Ag	0.04					
Total	98.32	97.52	Total	98.27	98.56	97.88
S	49.82	50.62	S	50.65	50.44	50.61
As	0.06	0.00	As	0.10	0.01	0.15
Fe	24.93	24.51	Fe	24.55	24.69	24.15
Co	0.02	0.01	Co	0.05	0.00	0.06
Ni	0.00	0.01	Ni	0.00	0.09	0.00
Cu	25.08	24.79	Cu	24.61	24.74	25.01
Sb	0.00	0.01	Ga	0.04	0.04	0.02
Pb	0.04	0.03				
Bi	0.00	0.02				
Zn	0.03					
Ag	0.02					

## GALENA DE AÍN JIR

MUESTRA REFER.	Aj-4 C3-P13	Aj-4 C1-P6		Aj-4 C3-P6	Aj-4 C3-P6b		Aj-4 C3-P17
S	13.04	13.53	S	13.61	13.48	S	13.14
Pb	85.70	86.70	Pb	86.27	87.80	Pb	84.25
Zn	0.04	0.04	Sb	0.01	0.02	Sb	0.00
Fe	0.46	0.08	Fe	0.47	0.06	Fe	0.01
Ag	0.00	0.00	Co	0.03	0.01	Co	0.07
Bi	0.13	0.01	Ni	0.03	0.00	Ni	0.43
			As	0.07	0.00	As	0.12
						Cu	0.58
						Bi	0.09
Total	99.37	100.36	Total	100.48	101.36	Total	98.68
S	49.02	50.08	S	49.87	49.86	S	49.01
Pb	49.84	49.66	Pb	48.92	49.96	Pb	48.65
Bi	0.08	0.01	Sb	0.01	0.02	Sb	0.00
Ag	0.00	0.00	Fe	0.98	0.15	Fe	0.01
Zn	0.07	0.08	Co	0.05	0.01	Co	0.14
Fe	0.99	0.17	Ni	0.05	0.00	Ni	0.87
			As	0.11	0.00	As	0.18
						Cu	1.09
						Bi	0.05

## SIEGENITA DE AÍN JIR

MUESTRA REFER.	Aj-5 C7-P4	Aj-5 C7-P5	Aj-5 C7-P6
S	42.03	41.89	42.11
Pb	0.16	0.10	0.03
Sb	0.00	0.00	0.00
Fe	1.04	0.54	0.62
Co	38.31	39.04	38.76
Ni	16.92	16.33	16.49
As	0.00	0.00	0.00
Cu	2.15	2.78	2.73
Bi	0.00	0.00	0.00
Total	100.60	100.69	100.74
S	56.94	57.02	57.00
Pb	0.03	0.01	0.00
Sb	0.00	0.00	0.00
Fe	0.81	0.24	0.40
Co	28.23	28.65	28.52
Ni	12.51	12.25	12.33
As	0.00	0.00	0.00
Cu	1.48	1.83	1.75
Bi	0.00	0.00	0.00

## MOSCOVITA DE AÏN JIR

MUESTRA	Aj5	Aj5	Aj5	Aj5	Aj5	Aj4
REFER.	C1-P1	C1-P2	C2-P1	C3-P1	C3-P4b	C4-P14
SiO2	52.02	48.27	48.14	45.71	53.65	46.68
TiO2	0.14	1.33	0.59	0.06	0.45	0.51
Al2O3	32.48	34.49	27.67	35.33	30.27	34.14
Cr2O3	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03	0.01
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.91	0.59	3.86	1.44	0.93	1.43
MnO	0.03	0.06	0.08	0.00	0.01	0.02
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	1.27	0.97	1.84	0.34	0.96	1.01
CaO	0.10	0.09	0.00	0.04	0.13	0.01
Na2O	0.38	0.70	0.07	0.30	0.52	0.95
K2O	8.56	8.34	10.51	10.24	7.83	9.46
Total	95.91	94.84	92.78	93.45	94.79	94.23
Si	6.72	6.34	6.66	6.19	6.97	6.25
Al(IV)	3.67	3.67	3.18	3.82	3.60	3.65
Ti	0.01	0.13	0.06	0.01	0.04	0.05
Al(VI)	1.28	1.66	1.34	1.81	1.03	1.75
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2+	0.10	0.07	0.45	0.16	0.10	0.16
Mn	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.24	0.19	0.38	0.07	0.18	0.20
Ca	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00
Na	0.09	0.18	0.02	0.08	0.13	0.25
K	1.41	1.40	1.86	1.77	1.30	1.62
SUMA	13.55	13.65	13.95	13.91	13.38	13.93
Mg/Mg+Fe	0.71	0.74	0.46	0.30	0.65	0.56
Fe/Mg+Fe	0.29	0.26	0.54	0.70	0.35	0.44
Al en IV	3.67	3.67	3.18	3.82	3.60	3.65
parag%	6.27	11.27	0.95	4.26	9.21	13.27





MUESTRA REFER.	Gh14 C1-P12	Gh14 C1-P13	Gh14 C1-P14	Gh14 C1-P15	Gh14 C1-P20	Gh14 C2-P21	Gh14 C2-P22	Gh14 C3-P25
SiO2	49.74	48.01	47.05	54.71	48.65	48.34	48.11	48.20
TiO2	0.22	0.27	0.36	0.21	0.21	0.29	0.22	0.24
Al2O3	26.07	26.23	25.36	23.93	26.28	26.01	26.09	25.94
Cr2O3	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
V2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	4.83	5.73	6.23	4.60	4.87	5.05	5.14	5.51
MnO	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.02	0.02	0.01
ZnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	2.65	2.72	2.88	2.26	2.35	2.60	2.54	2.91
CaO	0.09	0.02	0.27	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Na2O	0.10	0.06	0.04	0.08	0.04	0.04	0.06	0.06
K2O	10.68	10.69	10.41	9.85	10.77	10.72	10.73	10.74
Total	94.40	93.75	92.60	95.68	93.18	93.06	92.91	93.60
Si	6.80	6.66	6.64	7.27	6.75	6.73	6.71	6.69
Al(IV)	3.00	2.95	2.85	3.01	3.05	2.99	3.00	2.94
Ti	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
Al(VI)	1.20	1.34	1.36	0.73	1.25	1.27	1.29	1.31
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2+	0.55	0.67	0.74	0.51	0.56	0.59	0.60	0.64
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.54	0.56	0.61	0.45	0.49	0.54	0.53	0.60
Ca	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
K	1.86	1.89	1.87	1.67	1.91	1.90	1.91	1.90
SUMA	14.02	14.12	14.16	13.68	14.04	14.07	14.08	14.12
Mg/Mg+Fe	0.49	0.46	0.45	0.47	0.46	0.48	0.47	0.48
Fe/Mg+Fe	0.51	0.54	0.55	0.53	0.54	0.52	0.53	0.52
Al en IV	3.00	2.95	2.85	3.01	3.05	2.99	3.00	2.94
parag%	1.42	0.80	0.51	1.16	0.62	0.55	0.90	0.86





## FREIBERGITA DE HAÏDRA

MUESTRA REFER.	D-21 C3-P20	D-21 -P21
S	20,40	20,69
As	0,37	0,20
Sb	26,42	26,45
Fe	4,19	4,02
Cu	15,52	15,56
Pb	0,13	0,16
Zn	1,50	1,90
Bi	0,01	0,00
Ag	30,89	30,74
Co	0,00	0,03
Ni	0,00	0,00
Total	99,43	99,75

S	42,78	43,10
As	0,33	0,18
Sb	14,59	14,51
Fe	5,04	4,81
Cu	16,42	16,35
Pb	0,04	0,05
Zn	1,54	1,94
Bi	0,00	0,00
Ag	19,25	19,03
Co	0,00	0,04
Ni	0,00	0,00

## PIRARGIRITA DE HAÏDRA

MUESTRA REFER.	D-21 C1-P11	D-21 -P18	D-21 C5-P23
S	17,03	17,27	16,97
As	0,28	0,32	0,15
Sb	22,50	22,29	22,68
Fe	0,00	0,00	0,03
Co	0,01	0,00	0,02
Ni	0,02	0,00	0,00
Cu	0,00	0,02	0,00
Zn	0,00	0,05	0,00
Pb	0,13	0,07	0,19
Ag	60,46	61,80	59,96
Bi	0,00	0,00	0,00
Total	100,42	101,81	100,01

S	41,45	41,42	41,50
As	0,29	0,33	0,16
Sb	14,43	14,08	14,61
Fe	0,00	0,00	0,04
Co	0,02	0,00	0,03
Ni	0,02	0,00	0,00
Cu	0,00	0,03	0,00
Zn	0,00	0,05	0,00
Pb	0,05	0,03	0,07
Ag	43,75	44,07	43,59
Bi	0,00	0,00	0,00

## BOULANGERITA DE HAÏDRA

MUESTRA REFER.	Dw-23 C2-P40	Dw-23 -P41	Dw-23 C3-P43	Dw-23 C4-P45	D-24 C3-P12
S	18,57	18,59	18,44	18,66	18,86
As	0,16	0,13	0,21	0,11	0,10
Sb	26,48	26,20	26,24	26,42	25,31
Fe	0,00	0,01	0,03	0,00	0,03
Co	0,01	0,05	0,00	0,03	0,00
Ni	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Cu	0,19	0,01	0,05	0,24	0,05
Zn	0,05	0,01	0,00	0,00	0,00
Pb	55,45	55,25	55,37	55,25	55,41
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,18	0,00	0,06	0,01	0,35
Total	101,09	100,26	100,41	100,70	100,11

S	54,07	54,44	54,13	54,33	55,08
As	0,20	0,16	0,27	0,13	0,12
Sb	20,30	20,21	20,29	20,26	19,47
Fe	0,00	0,01	0,05	0,00	0,05
Co	0,01	0,09	0,00	0,04	0,00
Ni	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Cu	0,28	0,02	0,08	0,35	0,08
Zn	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00
Pb	24,99	25,04	25,16	24,89	25,05
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bi	0,08	0,00	0,03	0,01	0,16

## BOULANGERITA-Cu-Fe DE HAÏDRA

MUESTRA REFER.	D-24 C3-P10	D-24 C1-P14	D-24 C1-P16
S	18,60	18,91	18,93
As	0,12	0,09	0,05
Sb	23,77	25,48	25,46
Fe	0,19	0,15	0,14
Au	0,00	0,00	0,00
Se	0,02	0,00	0,00
Cu	0,91	0,75	0,46
Zn	0,20	0,25	0,05
Pb	55,09	55,88	55,11
Ag	0,38	0,00	0,00
Bi	0,29	0,43	0,31
Total	99,58	101,94	100,51

S	54,27	54,10	54,75
As	0,15	0,11	0,07
Sb	18,27	19,20	19,40
Fe	0,33	0,24	0,23
Au	0,00	0,00	0,00
Se	0,03	0,00	0,00
Cu	1,33	1,08	0,67
Zn	0,29	0,35	0,08
Pb	24,88	24,74	24,67
Ag	0,33	0,00	0,00
Bi	0,13	0,19	0,14

	Dw-23 -P46	Dw-23 -P47
S	19,39	19,06
As	0,26	0,18
Sb	24,49	25,65
Fe	1,83	1,08
Co	0,04	0,00
Ni	0,02	0,00
Cu	1,91	1,60
Zn	0,06	0,04
Pb	51,39	51,85
Ag	0,00	0,38
Bi	0,02	0,00
Total	99,41	99,83

S	53,87	53,73
As	0,31	0,22
Sb	17,93	19,05
Fe	2,93	1,75
Co	0,05	0,00
Ni	0,03	0,00
Cu	2,68	2,27
Zn	0,08	0,05
Pb	22,10	22,63
Ag	0,00	0,31
Bi	0,01	0,00



## CLORITA DE HAÏDRA

MUESTRA REFER.	D15 D15-P16	D15 D15-P17	D15 D15-P18	D15 D15-P19	D15 D15-P20	D15 D15-P21	D15 D15-P22	D15 D15-P23	D15 D15-P24	D15 D15-P25
SiO <sub>2</sub>	23.38	23.30	23.21	23.15	23.56	23.31	23.43	23.23	23.29	23.14
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.01	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.11	21.04	21.13	21.30	21.29	20.45	20.60	21.30	21.12	21.16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
FeO	41.62	41.26	42.70	41.36	41.35	43.14	40.93	41.38	41.09	41.03
MnO	0.24	0.21	0.18	0.25	0.26	0.33	0.13	0.21	0.21	0.24
MgO	2.44	2.78	1.75	2.39	2.58	1.76	3.26	2.58	2.38	2.17
CaO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00	0.01	0.02	0.00	0.02
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Total	88.84	88.61	89.00	88.53	89.12	89.01	88.38	88.75	88.15	87.82
Si (tet)	2.65	2.64	2.64	2.63	2.65	2.66	2.66	2.63	2.65	2.65
Al (tet)	1.25	1.25	1.26	1.26	1.25	1.24	1.24	1.26	1.25	1.25
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.10	0.11	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10
Suma(tet)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.57	1.56	1.57	1.59	1.58	1.51	1.52	1.58	1.59	1.60
Fe <sup>3+</sup> (oct)	1.10	1.11	1.10	1.11	1.10	0.17	1.10	1.11	1.10	1.10
Fe <sup>2+</sup> (oct)	2.75	2.70	2.86	2.72	2.70	3.85	2.67	2.69	2.71	2.73
Mg <sup>2+</sup> (oct)	0.43	0.49	0.31	0.43	0.46	0.33	0.56	0.46	0.42	0.39
vacancias	0.16	0.15	0.15	0.16	0.17	0.13	0.14	0.16	0.17	0.18
suma(oct)	6.01	6.01	5.99	6.01	6.01	5.99	5.99	6.00	5.99	6.00
OH	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.93	7.00	7.00	7.00	7.00
Temp.(°C)	302	305	306	306	296	305	302	306	295	296
aLogfO <sub>2</sub>	-35.08	-34.65	-35.10	-34.64	-35.43	-36.66	-34.80	-34.56	-35.59	-35.57
fS <sub>2</sub>	-12.21	-11.90	-12.47	-11.95	-12.27	-14.18	-11.90	-11.86	-12.39	-12.42
aH <sub>2</sub> S	-2.14	-2.10	-2.13	-2.10	-2.19	-2.24	-2.12	-2.10	-2.20	-2.19

MUESTRA REFER.	D15 D15-P26	Dw17 Dw17-P27	Dw17 Dw17-P28	Dw17 Dw17-P29	Dw17 Dw17-P30	Dw17 Dw17-P31	Dw17 Dw17-P32	Dw17 Dw17-P33	Dw17 Dw17-P34	Dw17 Dw17-P35
SiO <sub>2</sub>	23.09	23.04	22.96	21.94	22.55	22.02	22.64	22.83	22.28	22.69
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.06	0.02	0.02	0.01	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.31	21.50	21.41	21.14	21.57	20.62	22.08	21.61	23.01	22.83
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
FeO	42.06	42.69	43.05	41.08	41.64	41.09	42.34	43.24	41.46	41.78
MnO	0.34	0.10	0.16	0.08	0.11	0.13	0.10	0.14	0.04	0.06
MgO	1.71	1.55	1.52	1.54	1.40	1.71	1.28	1.41	1.35	1.35
CaO	0.03	0.01	0.03	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.00	0.03	0.02	0.02	0.03	0.00	0.06	0.03
K <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02
Total	87.57	88.90	89.15	85.87	87.31	85.73	88.51	89.24	88.24	88.77
Si (tet)	2.67	2.62	2.61	2.58	2.61	2.60	2.58	2.59	2.53	2.56
Al (tet)	1.23	1.28	1.27	1.28	1.29	1.27	1.29	1.28	1.30	1.31
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.10	0.11	0.12	0.14	0.11	0.13	0.13	0.14	0.17	0.13
Suma(tet)	4.00	4.01	4.00	4.00	4.01	4.00	4.00	4.01	4.00	4.00
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.54	1.61	1.59	1.65	1.65	1.60	1.67	1.61	1.77	1.74
Fe <sup>3+</sup> (oct)	1.10	1.11	1.12	1.14	1.11	1.13	1.13	1.14	1.17	1.13
Fe <sup>2+</sup> (oct)	2.88	2.85	2.85	2.75	2.81	2.79	2.78	2.83	2.58	2.69
Mg <sup>2+</sup> (oct)	0.33	0.27	0.27	0.28	0.25	0.31	0.23	0.25	0.23	0.23
vacancias	0.15	0.17	0.16	0.18	0.18	0.16	0.19	0.17	0.24	0.21
suma(oct)	6.00	6.01	5.99	6.00	6.00	5.99	6.00	6.00	5.99	6.00
OH	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
Temp.(°C)	293	309	312	314	310	312	314	314	318	315
aLogfO <sub>2</sub>	-36.24	-34.83	-34.55	-34.06	-34.65	-34.33	-34.20	-34.29	-33.20	-33.85
fS <sub>2</sub>	-13.01	-12.33	-12.20	-11.77	-12.19	-11.96	-11.92	-12.03	-11.03	-11.58
aH <sub>2</sub> S	-2.25	-2.10	-2.08	-2.05	-2.09	-2.07	-2.05	-2.06	-1.99	-2.03

## CLORITA DE HAÏDRA (sigue)

MUESTRA	Dw17	Dw17	Dw17	Dw17	Dw17	Dw17	Dw17	Dw17	Dw17
REFER.	Dw17-P36	Dw17-P37	Dw17-P38	Dw17-P39	Dw17-P40	Dw17-P43	Dw17-P44	Dw17-P46	Dw17-P47
SiO <sub>2</sub>	22.15	22.29	22.13	22.32	23.93	22.30	22.04	22.64	22.13
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.04	22.89	22.57	22.91	24.77	22.83	23.01	22.02	22.88
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
FeO	41.95	42.34	41.66	41.57	41.01	41.33	41.63	41.62	41.04
MnO	0.08	0.06	0.08	0.07	0.05	0.06	0.07	0.12	0.08
MgO	1.39	1.37	1.43	1.37	1.60	1.39	1.27	1.45	1.38
CaO	0.02	0.02	0.03	0.02	0.15	0.41	0.02	0.02	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.02	0.03	0.05	0.05	0.04	0.00	0.02	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.03	0.01	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01
Total	88.54	89.01	87.97	88.33	91.61	88.40	88.04	87.92	87.60
Si (tet)	2.50	2.51	2.52	2.53	2.59	2.54	2.50	2.59	2.52
Al (tet)	1.29	1.29	1.29	1.30	1.31	1.30	1.29	1.29	1.30
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.22	0.20	0.19	0.17	0.10	0.16	0.21	0.11	0.17
Suma(tet)	4.01	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.99	3.99
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.77	1.75	1.74	1.76	1.85	1.76	1.79	1.68	1.78
Fe <sup>3+</sup> (oct)	1.22	1.20	1.19	1.17	1.10	1.16	1.21	1.11	1.17
Fe <sup>2+</sup> (oct)	2.52	2.58	2.59	2.60	2.51	2.61	2.54	2.76	2.57
Mg <sup>2+</sup> (oct)	0.24	0.24	0.25	0.24	0.26	0.24	0.22	0.26	0.24
vacancias	0.24	0.23	0.23	0.23	0.27	0.23	0.25	0.19	0.24
suma(oct)	5.99	6.00	6.00	6.00	5.99	6.00	6.01	6.00	6.00
OH	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
Temp.(°C)	320	319	318	318	301	317	320	312	318
aLogfO <sub>2</sub>	-32.73	-32.99	-33.16	-33.25	-34.58	-33.37	-32.82	-34.33	-33.15
fS <sub>2</sub>	-10.66	-10.87	-11.00	-11.09	-11.59	-11.17	-10.73	-11.94	-10.98
aH <sub>2</sub> S	-1.97	-1.98	-1.98	-1.99	-2.11	-2.00	-1.96	-2.06	-1.98

ARSENOPIRITA DE FNIDEK

CRISTAL (a)

MUESTRA REFER.	CRISTAL (a)						FS-2 C1-P1	FS-2 C1-P2	FS-2 C1-P3	FS-2 C1-P4	FS-2 C1-P5	FS-2 C1-P6
	Borde FS-2 C1F2P11	FS-2 F2P12	Centro FS-2 F2P13	FS-2 F2P14	FS-2 F2P15	Borde FS-2 F2P16						
Cu	0.00	0.20	0.00	0.02	0.00	0.00	0.08	0.28	0.00	0.00	0.06	0.00
Fe	35.75	36.12	35.68	35.32	36.60	36.55	36.16	34.92	34.76	35.90	36.35	35.78
S	20.58	20.10	20.24	20.41	21.69	20.63	20.63	19.99	20.49	20.45	21.04	21.06
As	39.73	40.19	40.56	39.63	38.45	39.52	40.18	40.67	40.61	40.81	39.69	40.24
Co	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.04	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02
Sn	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01
Ni	0.00	0.07	0.13	0.25	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Au	0.06	0.00	0.11	0.00	0.07	0.02	0.11	0.10	0.07	0.00	0.02	0.14
Te	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.02	0.01	0.00	0.05	0.02	0.04	0.00
Zn	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Hg	0.06	0.04	0.04	0.02	0.21	0.35	0.01	0.10	0.06	0.27	0.20	0.02
Sb	0.13	0.15	0.09	0.74	0.15	0.09	0.60	0.07	0.41	0.08	0.17	0.19
Se	0.20	0.18	0.19	0.19	0.23	0.18	0.22	0.18	0.21	0.16	0.17	0.20
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Total	96.57	97.14	97.12	96.70	97.49	97.45	98.09	96.35	96.78	97.75	97.79	97.69
Cu	0.00	0.17	0.00	0.01	0.00	0.00	0.07	0.24	0.00	0.00	0.05	0.00
Fe	35.23	35.55	35.14	34.90	35.39	35.73	35.23	34.73	34.36	35.12	35.31	34.82
S	35.32	34.47	34.71	35.13	36.54	35.12	35.00	34.63	35.27	34.84	35.61	35.69
As	29.18	29.49	29.77	29.21	27.72	28.80	29.18	30.15	29.92	29.76	28.74	29.19
Co	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02
Sn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Ni	0.00	0.06	0.12	0.24	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Au	0.02	0.00	0.03	0.00	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.00	0.01	0.04
Te	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
Zn	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Hg	0.02	0.01	0.01	0.00	0.06	0.09	0.00	0.03	0.02	0.07	0.05	0.01
Sb	0.06	0.07	0.04	0.33	0.07	0.04	0.27	0.03	0.19	0.04	0.08	0.08
Se	0.14	0.12	0.13	0.13	0.16	0.12	0.15	0.12	0.15	0.11	0.12	0.14
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00

CRISTAL (b)

MUESTRA REFER.	CRISTAL (b)								MUESTRA REFER.	FS-10 C1-P9'	FS-10 C1-P14
	Borde FS-2 C1F2P17	FS-2 F2-P18	FS-2 F2-P19	FS-2 F2-P20	FS-2 F2-P21	FS-2 F2-P22	FS-2 F2-P23	Borde FS-2 F2-P24			
Cu	0.19	0.00	0.00	0.09	0.27	0.01	0.07	0.05	Mn	0.00	0.00
Fe	35.51	36.36	36.24	35.77	35.84	35.83	36.13	36.43	Fe	36.80	36.72
S	20.37	20.64	20.93	20.50	20.27	20.53	20.34	20.98	S	22.66	21.55
As	39.75	40.21	39.36	39.48	40.40	39.86	40.06	38.98	As	41.00	42.70
Co	0.05	0.04	0.00	0.02	0.02	0.03	0.01	0.06	Co	0.05	0.05
Sn	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.05	Sn		
Ni	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.23	0.05	0.17	Ni	0.05	0.00
Au	0.12	0.13	0.00	0.00	0.00	0.13	0.11	0.07	Total	100.55	101.02
Te	0.03	0.01	0.05	0.03	0.01	0.01	0.03	0.00	Mn	0.00	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.01	Fe	34.42	34.60
Hg	0.24	0.21	0.24	0.28	0.00	0.05	0.21	0.15	S	36.91	35.37
Sb	0.22	0.10	0.07	0.10	0.18	0.17	0.13	0.43	As	28.59	29.99
Se	0.17	0.19	0.18	0.15	0.20	0.20	0.18	0.20	Co	0.05	0.05
Bi	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Sn		
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	Ni	0.04	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03			
Total	96.75	97.90	97.19	96.46	97.20	97.11	97.33	97.62			
Cu	0.16	0.00	0.00	0.07	0.23	0.01	0.06	0.04			
Fe	35.09	35.44	35.40	35.33	35.23	35.18	35.48	35.46			
S	35.06	35.04	35.61	35.26	34.70	35.11	34.79	35.57			
As	29.29	29.22	28.66	29.06	29.60	29.17	29.33	28.28			
Co	0.04	0.04	0.00	0.01	0.02	0.03	0.01	0.05			
Sn	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02			
Ni	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.22	0.05	0.16			
Au	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.02			
Te	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00			
Zn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01			
Hg	0.07	0.06	0.06	0.08	0.00	0.01	0.06	0.04			
Sb	0.10	0.05	0.03	0.05	0.08	0.08	0.06	0.19			
Se	0.12	0.13	0.12	0.10	0.14	0.14	0.13	0.14			
Bi	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02			

## PIRITAS DE FNIDEK

MUESTRA	CRISTAL (a)			CRISTAL (b)			CRISTAL (c)		CRISTAL (d)		CRISTAL (e)		CRISTAL (f)
	Centro	Interm.	Borde	Centro	Interm.	Borde	Borde	Centro	Centro	Borde	Borde	Centro	Centro
REFER.	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10	FS-10
	C1P10(C)	P10(I)	P10(B)	C1P10'(C)	P10'(I)	P10'(B)	C1P6(B)	P6(C)	C1P12(C)	P12(B)	C1P3(B)	C1P3(C)	P13 (C)
S	49.41	50.52	53.45	49.41	52.36	53.42	51.41	51.99	50.91	52.55	52.07	50.51	53.37
As	5.76	4.47	0.31	5.76	1.32	0.18	2.23	2.06	2.57	1.00	1.25	1.94	0.15
Fe	46.43	47.20	48.36	46.43	47.28	47.81	45.70	47.12	45.73	45.87	46.87	45.87	48.21
Co	0.09	0.06	0.07	0.09	0.03	0.05	0.04	0.05	0.07	0.01	0.08	0.01	0.06
Ni	0.03	0.00	0.02	0.03	0.01	0.00	0.06	0.06	0.03	0.00	0.00	0.04	0.03
Mn	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02
Total	101.72	102.27	102.20	101.72	101.00	101.46	99.44	101.28	99.33	99.44	100.27	98.38	101.84
S	62.87	63.49	65.67	62.87	65.37	65.97	65.36	65.00	65.00	66.25	65.45	65.00	65.75
As	3.14	2.40	0.16	3.14	0.70	0.09	1.21	1.10	1.40	0.54	0.67	1.07	0.08
Fe	33.92	34.05	34.11	33.92	33.89	33.90	33.36	33.82	33.52	33.20	33.82	33.89	34.10
Co	0.06	0.04	0.04	0.06	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.01	0.06	0.01	0.04
Ni	0.02	0.00	0.15	0.02	0.01	0.00	0.04	0.04	0.02	0.00	0.00	0.03	0.02
Mn	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01

## PIRITA FRAMBOIDAL

MUESTRA	FS-2	FS-2	FS-2	FS-2
REFER.	C1F1-P1	C1F1-P2	C1F1-P3	C1F1-P4
Cu	0.00	0.16	0.00	0.15
Fe	44.35	41.08	44.19	44.32
S	50.03	48.27	49.95	50.71
As	0.21	0.34	0.19	0.29
Co	0.06	0.04	0.05	0.05
Sn	0.01	0.02	0.00	0.03
Ni	0.19	0.10	0.36	0.00
Au	0.05	0.13	0.00	0.03
Te	0.01	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.02	0.00	0.00
Hg	0.22	0.00	0.08	0.18
Sb	0.65	5.40	0.49	2.35
Se	0.00	0.04	0.00	0.00
Bi	0.48	0.00	0.12	0.30
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.01	0.00	0.00	0.00
Total	96.28	95.61	95.44	98.42
Cu	0.00	0.11	0.00	0.10
Fe	33.50	32.03	33.47	33.02
S	65.82	65.55	65.91	65.78
As	0.12	0.20	0.11	0.16
Co	0.04	0.03	0.04	0.03
Sn	0.00	0.01	0.00	0.01
Ni	0.14	0.08	0.26	0.00
Au	0.01	0.03	0.00	0.01
Te	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.00	0.02	0.00	0.00
Hg	0.05	0.00	0.02	0.04
Sb	0.23	1.93	0.17	0.80
Se	0.00	0.02	0.00	0.00
Bi	0.10	0.00	0.02	0.06
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00

## ESTIBINA DE FNIDEK

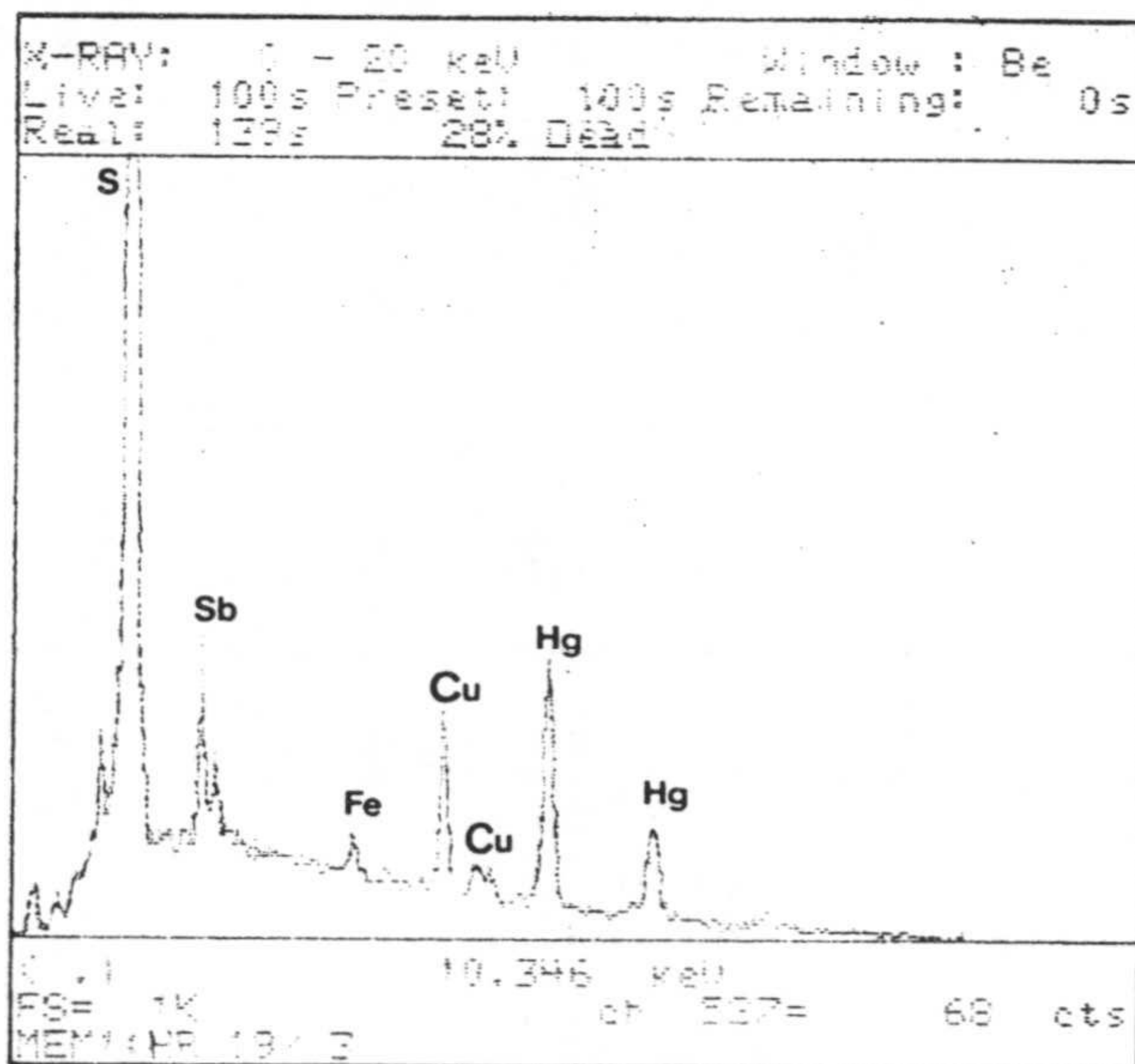
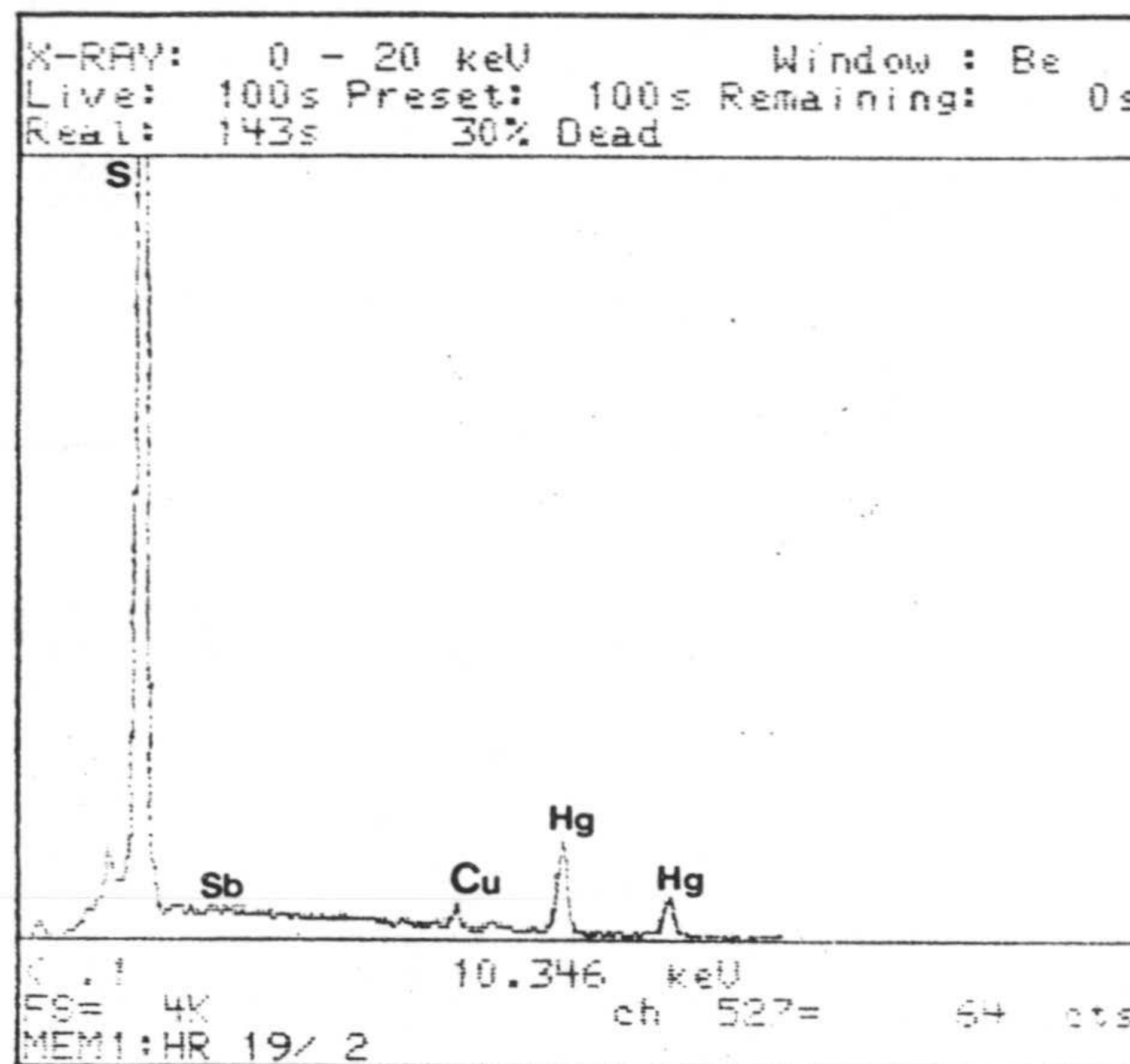
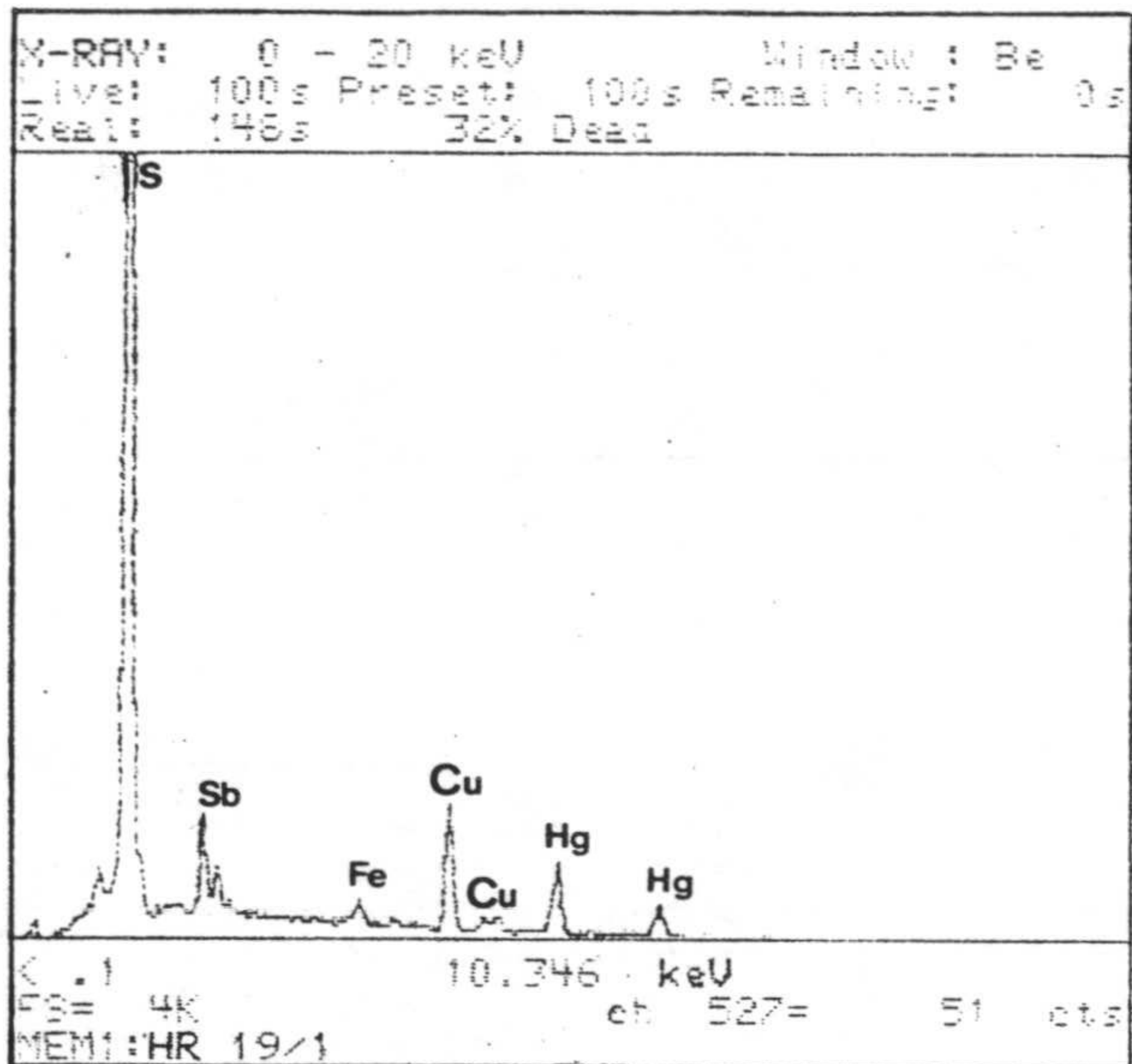
MUESTRA REFER.	FS-2 C1F2P6	FS-2 F2-P7	FS-2 F2-P8	FS-2 F2-P9	FS-2 F2-P10	FS-2 F2-P11	FS-2 F2-P12	FS-2 F2-P13	FS-2 F2-P14	FS-2 F2-P15	FS-2 F2-P16	FS-2 F2-P17
Cu	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Fe	0.06	0.02	0.11	0.03	0.04	0.10	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.04
S	27.81	27.97	28.12	27.62	27.71	27.98	27.48	27.53	28.07	28.03	28.15	27.92
As	3.19	3.33	3.34	3.26	3.33	3.37	3.23	3.25	3.36	3.34	3.50	3.43
Co	0.00	0.07	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02	0.02	0.05	0.01	0.03	0.02
Sn	0.16	0.20	0.22	0.15	0.20	0.18	0.18	0.23	0.15	0.21	0.11	0.15
Ni	0.17	0.19	0.12	0.06	0.21	0.00	0.05	0.00	0.32	0.11	0.02	0.00
Au	0.30	0.13	0.06	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	0.27	0.04	0.09	0.12
Te	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04
Hg	0.00	0.24	0.25	0.23	0.09	0.26	0.18	0.06	0.00	0.28	0.17	0.09
Sb	72.50	73.00	72.88	72.75	72.62	72.51	72.66	72.64	72.74	70.07	72.79	72.35
Se	0.04	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.03	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Total	104.28	105.14	105.13	104.26	104.28	104.39	103.83	104.12	105.05	102.08	104.91	104.17
Cu	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Fe	0.07	0.02	0.12	0.04	0.04	0.12	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.05
S	57.31	57.21	57.39	57.12	57.13	57.50	57.09	57.11	57.29	58.29	57.52	57.48
As	2.81	2.92	2.92	2.88	2.94	2.96	2.87	2.88	2.93	2.97	3.06	3.02
Co	0.00	0.07	0.01	0.04	0.01	0.00	0.03	0.02	0.06	0.01	0.04	0.02
Sn	0.09	0.11	0.12	0.08	0.11	0.10	0.10	0.13	0.08	0.12	0.06	0.08
Ni	0.19	0.21	0.14	0.07	0.24	0.00	0.06	0.00	0.36	0.12	0.02	0.00
Au	0.10	0.04	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09	0.01	0.03	0.04
Te	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Zn	0.00	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04
Hg	0.00	0.08	0.08	0.08	0.03	0.08	0.06	0.02	0.00	0.09	0.05	0.03
Sb	39.34	39.32	39.18	39.63	39.43	39.24	39.75	39.69	39.10	38.38	39.17	39.22
Se	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Bi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.01	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00

## CLORITA DE FNIDEK

MUESTRA REFER.	F15 F15-P1	F15 F15-P2	F15 F15-P3	F15 F15-P4	F15 F15-P5	F15 F15-P6	F15 F15-P7	F15 F15-P8	F15 F15-P9	F15 F15-P10	F15 F15-P11
SiO <sub>2</sub>	24.52	25.11	25.10	25.12	25.06	25.27	24.71	24.67	25.01	24.34	24.55
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.16	21.75	21.75	21.66	21.63	21.35	21.87	22.04	22.38	22.08	21.45
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02
FeO	30.75	32.04	32.32	32.60	32.35	32.45	32.92	30.41	30.10	30.10	29.85
MnO	0.04	0.04	0.06	0.02	0.01	0.01	0.04	0.10	0.11	0.07	0.10
MgO	8.30	8.64	8.76	8.57	8.76	8.81	8.79	10.00	10.30	10.05	10.31
CaO	0.03	0.01	0.02	0.02	0.04	0.04	0.00	0.02	0.03	0.02	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.03
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01
Total	85.89	87.62	88.03	88.04	87.90	87.97	88.39	87.30	88.01	86.76	86.40
Si (tet)	2.70	2.72	2.71	2.71	2.72	2.73	2.67	2.66	2.67	2.64	2.67
Al (tet)	1.20	1.18	1.19	1.18	1.21	1.17	1.23	1.22	1.22	1.22	1.21
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.07	0.10	0.11	0.12	0.11	0.14	0.12
Suma(tet)	4.00	4.00	4.00	3.99	4.00	4.00	4.01	4.00	4.00	4.00	4.00
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.67	1.60	1.58	1.58	1.55	1.55	1.56	1.58	1.59	1.60	1.54
Fe <sup>3+</sup> (oct)	0.83	0.80	0.85	0.84	0.21	0.77	0.20	0.20	0.20	0.23	0.21
Fe <sup>2+</sup> (oct)	1.89	2.00	1.96	2.00	2.65	2.07	2.67	2.43	2.38	2.36	2.39
Mg <sup>2+</sup> (oct)	1.36	1.40	1.41	1.38	1.42	1.42	1.42	1.62	1.65	1.63	1.68
vacancias	0.24	0.21	0.19	0.20	0.17	0.19	0.16	0.18	0.18	0.19	0.17
suma(oct)	5.99	6.01	5.99	6.00	6.00	6.00	6.01	6.01	6.00	6.01	5.99
OH	7.27	7.30	7.25	7.26	7.86	7.33	7.91	7.91	7.91	7.91	7.91
Temp.(°C)	265	262	268	265	277	260	290	287	284	289	284
aLogfO <sub>2</sub>	-36.44	-37.18	-36.36	-36.84	-37.55	-37.66	-35.74	-35.38	-35.64	-34.78	-35.65
fS <sub>2</sub>	-12.37	-12.77	-12.34	-12.59	-13.48	-13.02	-12.27	-11.92	-12.05	-11.60	-12.06
aH <sub>2</sub> S	-2.80	-2.74	-2.72	-2.71	-2.38	-2.70	-2.23	-2.34	-2.37	-2.41	-2.37
MUESTRA REFER.	F15 F15-P13	F15 F15-P14	F15 F15-P15	GH5 GH5-P1	GH5 GH5-P2	GH5 GH5-P3	GH5 GH5-P4	GH5 GH5-P11	GH5 GH5-P12	GH5 GH5-P13	
SiO <sub>2</sub>	25.12	24.95	24.76	25.76	25.60	25.58	25.77	25.94	25.64	25.23	
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.82	22.08	21.94	19.23	19.50	19.34	19.10	19.37	19.11	18.96	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	
FeO	29.56	30.01	30.20	30.66	30.87	31.13	31.10	29.45	30.84	29.69	
MnO	0.14	0.11	0.11	0.20	0.24	0.22	0.23	0.22	0.20	0.21	
MgO	10.21	9.88	9.82	11.30	10.87	10.95	11.22	11.12	10.89	10.53	
CaO	0.06	0.05	0.05	0.01	0.05	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03	
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03	
K <sub>2</sub> O	0.00	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.02	0.07	0.01	0.06	
Total	86.95	87.13	86.96	87.21	87.21	87.32	87.48	86.28	86.75	84.76	
Si (tet)	2.71	2.69	2.68	2.79	2.78	2.77	2.79	2.82	2.80	2.81	
Al (tet)	1.20	1.22	1.22	1.08	1.10	1.09	1.08	1.06	1.08	1.08	
Fe <sup>3+</sup> (tet)	0.09	0.09	0.10	0.13	0.13	0.13	0.13	0.11	0.12	0.11	
Suma(tet)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.01	3.99	4.00	3.99	4.00	4.00	
Al <sup>3+</sup> (oct)	1.58	1.59	1.58	1.37	1.40	1.38	1.35	1.43	1.38	1.41	
Fe <sup>3+</sup> (oct)	0.22	0.20	0.21	0.37	0.41	0.45	0.39	0.30	0.37	0.33	
Fe <sup>2+</sup> (oct)	2.37	2.42	2.43	2.28	2.26	2.24	2.29	2.26	2.32	2.32	
Mg <sup>2+</sup> (oct)	1.65	1.60	1.59	1.84	1.78	1.79	1.83	1.82	1.79	1.77	
vacancias	0.19	0.19	0.18	0.14	0.15	0.14	0.14	0.18	0.15	0.17	
suma(oct)	6.01	6.00	5.99	6.00	6.00	6.00	6.00	5.99	6.01	6.00	
OH	7.87	7.89	7.89	7.76	7.72	7.75	7.75	7.81	7.76	7.78	
Temp.(°C)	272	278	281	246	248	251	247	228	243	235	
aLogfO <sub>2</sub>	-37.25	-36.64	-36.23	-39.85	-39.52	-39.13	-39.68	-42.21	-40.35	-41.38	
fS <sub>2</sub>	-12.87	-12.57	-12.36	-14.18	-14.01	-13.81	-14.10	-15.50	-14.48	-15.10	
aH <sub>2</sub> S	-2.40	-2.34	-2.34	-2.72	-2.71	-2.71	-2.71	-2.90	-2.73	-2.82	

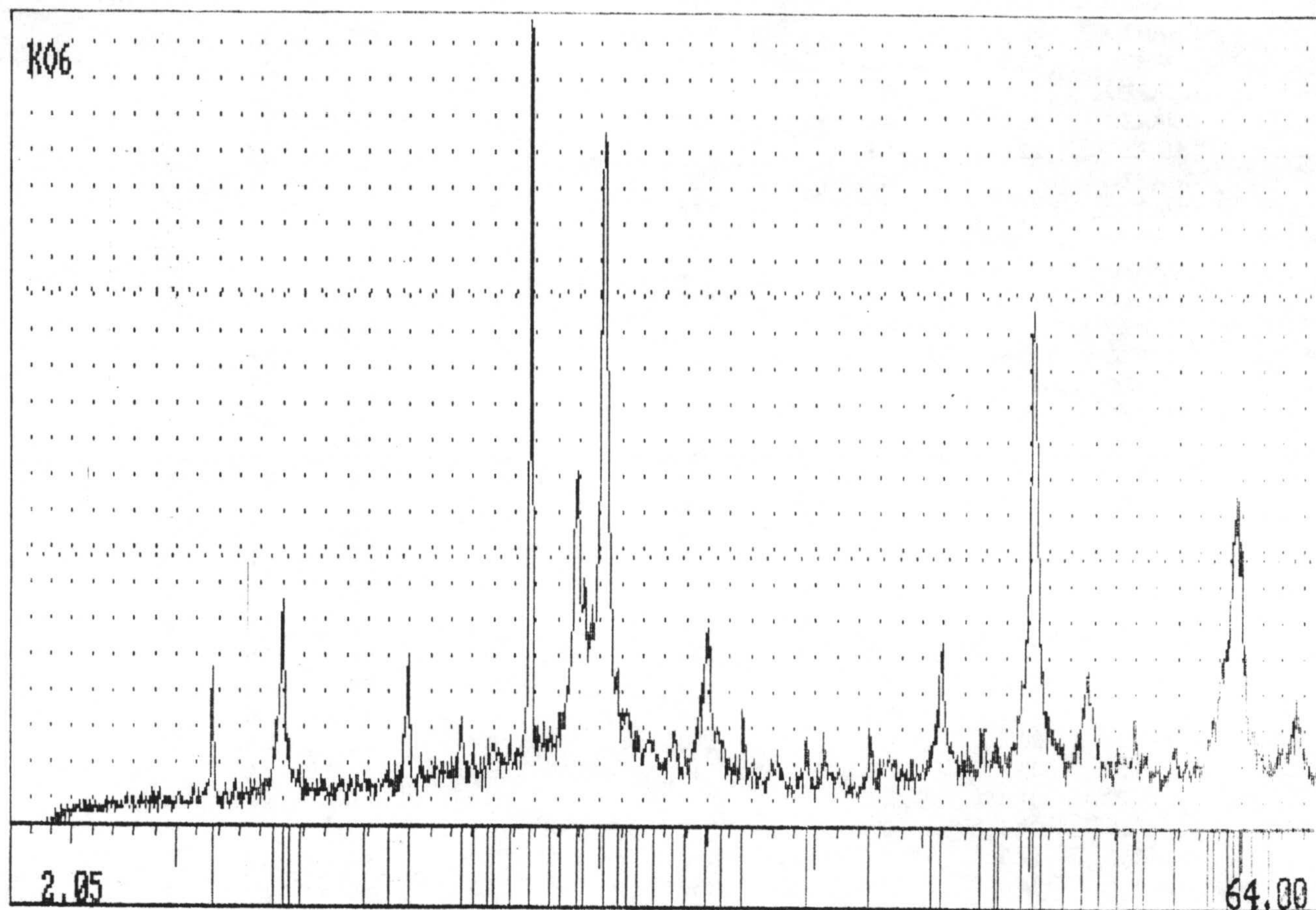


TETRAEDRITA MERCURÍFERA DE HRIYECH (SEM)





## VALENTINITA y CERVANTITA DE FNIDEK (con cuarzo). DRX.



## Hriyech (Inclusiones Fluidas)

MUESTRA	MINERAL	Valores medidos			Valores calculados			
		Hidrohalita T(°C)	Fusión hielo T(°C)	Homogeneización T(°C)	Salinidad % eq NaCl	Na %	Ca %	H2O %
3-A	CUARZO	-22.0	-5.0	201	7.9	6.0	2.0	92.0
3-B	CUARZO		-4.0	100	6.4			
3-C	CUARZO		-5.2	218	8.1			
3-D	CUARZO	-22.9	-5.0	190	7.9	5.0	3.0	92.0
3-E	CUARZO	-23.6	-4.5	140	7.2	4.0	3.5	92.5
4-A	CUARZO	-21.5	-5.3	379	8.3	6.5	2.0	91.5
4-A'	CUARZO	-23.7	-4.0	370	6.4	4.0	3.0	93.0
4-B	CUARZO	-22.5	-5.0	140	7.9	5.0	3.0	92.0
4-C	CUARZO		-4.3	160	6.9			
4-D	CUARZO		-4.7	164	7.4			
4-E	CUARZO		-4.5	160	7.2			
4-F	CUARZO		-5.2	240	8.1			
4-G	CUARZO		-4.0	115	6.4			
5-A	CUARZO		-4.7	156	7.4			
5-B	CUARZO	-30.6	-5.2	120	8.1	2.0	7.0	91.0
5-C	CUARZO	-30.6	-5.2	130	8.1	2.0	7.0	91.0
5-D	CUARZO	-26.2	-4.7	128	7.4	3.0	5.0	92.0
V-1	CUARZO	-28.9	-1.9	105	3.2	1.0	3.0	96.0
V-2	CUARZO	-30.0	-1.2	120	2.1	1.0	2.0	97.0
V-3	CUARZO	-30.0	-1.5	90	2.6	1.0	2.0	97.0
V-4	CUARZO	-30.7	-2.2	153	3.7	1.0	3.0	96.0
V-5	CUARZO	-30.0	-1.6	145	2.7	1.0	2.5	96.5
V-6	CUARZO	-30.3	-1.1	160	1.9	1.0	2.0	97.0
V-7	CUARZO	-30.7	-2.3	110	3.9	1.0	3.5	95.5
V-8	CUARZO	-30.7	-2.5	236	4.2	1.0	3.5	95.5
V-9	CUARZO	-30.6	-5.3	210	8.3	2.0	7.0	91.0
V-10	CUARZO	-26.2	-4.8	205	7.6	3.0	5.0	92.0
V-11	CUARZO	-26.2	-4.0	200	6.4	2.5	4.5	93.0
V-12	CUARZO	-26.2	-3.3	210	5.4	2.0	3.5	94.5
V-13	CUARZO	-24.6	-3.6	110	5.9	3.0	3.0	94.0
V-14	CUARZO	-24.6	-3.6	110	5.9	3.0	3.0	94.0
V-15	CUARZO	-24.6	-3.5	152	5.7	3.0	3.0	94.0
V-16	CUARZO	-24.6	-3.6	130	5.9	3.0	3.0	94.0
V-17	CUARZO		-3.2	198	5.3			
V-18	CUARZO		-3.2	110	5.3			
V-19	CUARZO		-3.0	125	4.9			
V-19a	CUARZO		-4.0	300	6.4			
V-20	CUARZO	-24.6	-3.6	290	5.9	3.0	3.0	94.0
V-21	CUARZO	-24.6	-3.3	198	5.4	3.0	3.0	94.0
V-22	CUARZO	-27.3	-2.5	115	4.2	1.5	3.0	95.5
V-23	CUARZO	-27.3	-2.9	120	4.8	2.0	3.5	94.5
V-24	CUARZO	-26.2	-3.3	128	5.4	2.5	4.0	93.5
V-25	CUARZO	-27.5	-2.7	158	4.5	1.5	3.5	95.0
V-26	CUARZO	-22.0	-3.0	246	4.9	4.0	1.5	94.5
V-27	CUARZO	-30.7	-2.2	125	3.7	1.0	3.5	95.5
V-28	CUARZO	-25.0	-3.5	116	5.7	3.0	3.5	93.5
V-29	CUARZO	-26.2	-4.0	130	6.4	2.5	4.5	93.0
V-30	CUARZO	-26.0	-4.2	198	6.7	2.5	4.5	93.0
V-31	CUARZO	-26.5	-4.5	135	7.2	2.5	5.0	92.5
VI-1	CUARZO	-24.6	-3.0	310	4.9	3.0	3.0	94.0
VI-2	CUARZO	-24.6	-3.8	310	6.1	3.0	3.5	93.5
VI-3	CUARZO	-26.2	-4.5	320	7.2	2.0	3.5	94.5
VI-4	CUARZO	-22.5	-5.0	320	7.9	6.0	2.0	92.0
VI-5	CUARZO	-25.8	-3.9	330	6.3	2.5	4.5	93.0

## Ain-Gharnog (Inclusiones Fluidas)

MUESTRA	MINERAL	Valores medidos			Valores calculados			
		Hidrohalita T(°C)	Fusión hielo T(°C)	Homogeneización T(°C)	Salinidad % eq NaCl	Na %	Ca %	H2O %
1-A	CUARZO	-25.8	-2.4	220	4.0	2.0	3.0	95.0
1-B	CUARZO	-25.8	-2.5	200	4.2	2.0	3.0	95.0
1-C	CUARZO	-25.8	-2.4	228	4.0	2.0	2.5	95.5
1-D	CUARZO	-25.5	-2.6	220	4.3	2.0	3.0	95.0
1-E	CUARZO		-2.8	130	4.7			
2-A	CUARZO	-18.0	-5.2	210	8.1			
2-B	CUARZO	-18.2	-5.0	210	7.9			
2-C	CUARZO	-18.5	-5.5	218	8.5			
2-D	CUARZO	-18.0	-5.2	220	8.1			
2-E	CUARZO	-18.0	-2.5	218	4.2			
2-F	CUARZO	-18.0	-2.5	200	4.2			
5-A	CUARZO	-21.0	-2.7	194	4.5	4.0	0.5	95.5
5-B	CUARZO	-21.3	-2.5	220	4.2	4.0	1.0	95.0
5-C	CUARZO	-21.0	-2.7	192	4.5	4.0	0.5	95.5
5-D	CUARZO	-21.3	-2.4	180	4.0	4.0	1.0	95.0
5-E	CUARZO	-21.3	-2.5	180	4.2	4.0	1.0	95.0
I-A	CUARZO	-23.2	-5.0	190	7.9	5.0	3.0	92.0
I-B	CUARZO	-23.0	-5.5	194	8.5	5.5	3.5	91.0
I-C	CUARZO	-23.0	-5.2	210	8.1	5.0	3.0	92.0
I-D	CUARZO		-2.4	100	4.0			
I-E	CUARZO		-3.0	220	4.9			
I-F	CUARZO		-2.8	193	4.7			
I-G	CUARZO		-3.5	210	5.7			
II-A	CUARZO		-5.3	220	8.3			
II-B	CUARZO		-5.0	218	7.9			
2-G	CUARZO		-5.5	228	8.5			
2-H	CUARZO		-5.2	235	8.1			
2-I	CUARZO		-5.2	235	8.1			
2-J	CUARZO		-4.8	231	7.6			
2-K	CUARZO		-5.4	233	8.4			
2-L	CUARZO		-5.4	233	8.4			
2-M	CUARZO		-5.5	233	8.5			

## Haïdra (Inclusiones Fluidas)

MUESTRA	MINERAL	Valores medidos			Valores calculados			
		Hidrohalita T(°C)	Fusión hielo T(°C)	Homogeneización T(°C)	Salinidad % eq NaCl	Na %	Ca %	H2O %
2-A	CUARZO	-27.8	-4.5	125	7.2	2.5	5.5	92.0
2-B	CUARZO	-27.8	-4.5	125	7.2	2.5	5.5	92.0
2-C	CUARZO	-27.5	-4.1	120	6.6	2.5	5.0	92.5
2-D	CUARZO	-27.5	-4.1	105	6.6	2.5	5.0	92.5
2-E	CUARZO	-27.0	-4.1	110	6.6	2.5	4.5	93.0
2-1	CUARZO	-26.0	-8.5	160	12.3	5.5	8.0	86.5
2-2	CUARZO	-20.0	-8.0	110	11.7			
2-3	CUARZO	-20.1	-7.7	160	11.4			
2-4	CUARZO	-31.0	-10.0	120	14.0	3.5	12.0	84.5
2-5	CUARZO	-27.0	-5.0	100	7.9	3.0	5.5	91.5
2-6	CUARZO	-27.5	-5.8	110	8.9	3.0	6.5	90.5
2-7	CUARZO	-27.0	-4.0	120	6.5	2.5	4.5	93.0
2-8	CUARZO	-27.0	-4.0	110	6.5	2.5	4.5	93.0
2-9	CUARZO		-3.5	110	5.7			
2-10	CUARZO		-3.8	100	6.1			
2-11	CUARZO		-6.2	106	8.5			
2-12	CUARZO		-6.2	115	8.5			
2-13	CUARZO		-5.0	120	7.9			
2-14	CUARZO		-5.8	105	8.9			
2-15	CUARZO		-7.4	120	11.0			
2-16	CUARZO		-10.0	108	14.0			
2-17	CUARZO		-5.0	110	7.9			
2-18	CUARZO		-5.0	110	7.9			
2-19	CUARZO	-31.8	-9.5	120	13.4	3.0	12.0	85.0
2-20	CUARZO	-20.5	-6.6	108	10.0			
2-21	CUARZO	-20.1	-7.0	108	10.5			
2-22	CUARZO	-20.5	-6.6	122	10.0			
2-23	CUARZO	-27.8	-5.5	105	8.5	3.0	6.5	90.5
5-A	CUARZO	-26.0	-5.5	180	8.5	3.5	5.5	91.0
5-B	CUARZO	-26.0	-4.0	180	6.5	3.0	4.0	93.0
5-C	CUARZO	-26.0	-4.0	120	6.5	3.0	4.0	93.0
5-D	CUARZO		-3.8	190	6.1			
5-E	CUARZO		-4.5	183	7.2			
5-F	CUARZO		-4.0	170	6.5			
5-G	CUARZO		-5.8	160	8.9			
5-H	CUARZO		-4.0	130	6.4			
5-I	CUARZO		-6.2	138	9.5			
5-J	CUARZO		-3.5	102	5.7			
5-K	CUARZO		-7.8	110	11.5			
5-L	CUARZO		-8.5	105	12.3			
5-M	CUARZO		-8.0	110	11.7			
6-A	CUARZO	-22.9	-3.5	195	5.7	3.5	2.5	94.0
6-B	CUARZO	-25.0	-3.8	109	6.1	3.0	3.5	93.5
6-C	CUARZO	-25.7	-6.2	148	9.5	4.0	6.0	90.0
6-D	CUARZO	-26.0	-6.2	100	9.5	4.0	6.5	89.5
6-E	CUARZO	-26.0	-6.0	100	9.2	4.0	6.0	90.0
6-F	CUARZO	-26.0	-5.8	100	8.9	4.0	6.0	90.0
6-G	CUARZO	-20.1	-7.7	120	11.4			
6-H	CUARZO	-20.5	-7.8	170	11.5			
6-I	CUARZO	-20.1	-7.8	140	11.5			
6-J	CUARZO	-20.1	-7.8	120	11.5			
6-K	CUARZO	-28.7	-11.0	108	15.0	4.5	12.0	83.5
6-L	CUARZO	-28.7	-11.0	118	15.0	4.5	12.0	83.5
6-M	CUARZO	-31.8	-10.9	100	14.9	3.0	13.0	84.0
6-N	CUARZO	-31.8	-10.0	110	14.0	3.0	12.0	85.0
6-O	CUARZO		-9.5	120	13.4			
6-P	CUARZO		-9.5	110	13.4			
6-Q	CUARZO		-10.0	90	14.0			
6-R	CUARZO		-9.0	198	12.9			

## Haidra (Inclusiones Fluidas) (Continuación)

MUESTRA	MINERAL	Valores medidos			Valores calculados			
		Hidrohalita T(°C)	Fusión hielo T(°C)	Homogeneización T(°C)	Salinidad % eq NaCl	Na %	Ca %	H2O %
6-S	CUARZO		-7.0	120	10.5			
6-T	CUARZO		-7.5	135	11.1			
6-U	CUARZO		-5.5	130	8.5			
6-V	CUARZO		-4.0	100	6.4			
6-W	CUARZO		-3.5	100	5.7			
4-A	FLUORITA	-25.8	-6.6	133	10.0	4.0	6.5	89.5
4-B	FLUORITA	-20.5	-7.0	120	10.5			
4-C	FLUORITA	-20.9	-6.6	132	10.0			
4-D	FLUORITA	-27.0	-5.0	110	7.9	3.0	5.5	91.5
4-E	FLUORITA	-27.0	-5.0	130	7.9	3.0	5.5	91.5
4-F	FLUORITA	-26.0	-5.0	212	7.9	3.5	5.0	91.5
4-G	FLUORITA	-27.2	-5.0	130	7.9	2.5	6.0	91.5
4-H	FLUORITA	-27.0	-5.0	134	7.9	2.5	6.0	91.5
4-I	FLUORITA	-31.1	-9.8	134	13.8	3.0	12.0	85.0
4-J	FLUORITA	-31.8	-10.0	100	14.0	3.0	12.5	84.5
4-K	FLUORITA	-27.8	-5.0	120	7.9	2.5	6.0	91.5
4-L	FLUORITA	-27.0	-5.0	103	7.9	3.0	5.5	91.5
4-M	FLUORITA	-31.1	-10.0	110	14.0	3.5	12.0	84.5
I-A	FLUORITA	-20.5	-7.4	120	11.0			
I-B	FLUORITA	-20.1	-8.0	115	11.7			
I-C	FLUORITA	-20.1	-7.7	110	11.4			
I-D	FLUORITA	-26.5	-5.8	135	8.9	3.5	6.5	90.0
I-E	FLUORITA	-26.5	-5.5	156	8.5	3.0	6.0	91.0
I-F	FLUORITA	-27.8	-4.5	156	7.2	2.5	5.5	92.0
I-G	FLUORITA	-27.0	-4.0	150	6.4	2.0	5.0	93.0
I-H	FLUORITA	-27.0	-4.0	140	6.4	2.0	5.0	93.0
I-I	FLUORITA		-3.5	155	5.7			
I-J	FLUORITA		-3.8	130	6.1			
I-K	FLUORITA	-20.5	-6.2	150	9.5			
I-L	FLUORITA	-20.5	-6.2	159	9.5			
I-M	FLUORITA	-27.8	-5.8	130	8.9	3.0	6.5	90.5
I-N	FLUORITA	-27.8	-5.8	132	8.9	3.0	6.5	90.5
II-2	FLUORITA		-6.6	220	10.0			
II-3	FLUORITA		-5.9	200	9.1			
II-4	FLUORITA		-5.1	200	8.0			
II-5	FLUORITA		-8.3	200	12.1			
II-6	FLUORITA		-6.6	205	10.0			
II-7	FLUORITA		-4.1	200	6.6			

## Fnidek (Inclusiones Fluidas)

MUESTRA	MINERAL	Valores medidos			Valores calculados			
		Hidrohalita T(°C)	Fusión hielo T(°C)	Homogeneización T(°C)	Salinidad % eq NaCl	Na %	Ca %	H2O %
I-A	CUARZO	-40.0	-21.0	188	23.5	2.5	20.0	77.5
I-D	CUARZO	-40.0	-21.0	194	23.5	2.5	20.0	77.5
I-F	CUARZO	-40.0	-21.0	212	23.5	2.5	20.0	77.5
I-G	CUARZO		-21.0	440	23.5			
II-A	CUARZO	-37.0	-20.3	320	22.9	3.0	19.5	77.5
II-C	CUARZO	-37.0	-18.6	245	21.7	3.0	18.5	78.5
II-D	CUARZO	-36.5	-22.2	245	24.0	3.0	20.0	77.0
II-E	CUARZO	-37.0	-20.0	260	22.7	3.0	19.5	77.5
II-F	CUARZO	-37.0	-20.5	290	23.0	3.0	19.5	77.5
II-J	CUARZO	-37.0	-20.8	272	23.2	3.0	19.5	77.5
III-A	CUARZO		-11.6	323	15.7			
III-B	CUARZO		-10.0	330	14.0			
III-C	CUARZO		-9.7	340	13.7			
8-A	CUARZO	-39.8	-20.9	139	23.3	2.5	20.5	77.0
8-B	CUARZO	-39.8	-20.9	130	23.3	2.5	20.5	77.0
8-C	CUARZO		-12.0	137	16.0			
8-D	CUARZO		-14.9	140	18.7			
8-E	CUARZO		-14.0	158	17.9			
8-E'	CUARZO		-13.1	320	17.1			
8-A'	CUARZO		-10.5	129	14.5			
6-A	CUARZO							
6-B	CUARZO	-29.8	-22.0	124	24.0	6.0	18.0	76.0
6-C	CUARZO	-29.8	-20.3	134	22.9	5.5	17.0	77.5
6-D	CUARZO	-29.8						
6-E	CUARZO	-33.9	-20.8	95	23.2	3.5	19.5	77.0
6-G	CUARZO	-33.9	-20.8	100	23.2	3.5	19.5	77.0
6-D'	CUARZO		-17.4	230	20.7			
6-H	CUARZO		-20.7	285	23.2			
6-I	CUARZO		-15.7	240	19.4			
6-J	CUARZO		-20.0	210	22.7			
6-K	CUARZO		-22.0	210	24.0			
6-L	CUARZO		-19.0	274	21.9			
5-A	CUARZO	-25.6	-17.5	120	20.8	9.0	13.0	78.0
5-B	CUARZO	-25.6	-17.1	100	20.5	8.5	12.5	79.0
5-C	CUARZO	-25.5	-17.3	180	20.7	9.0	13.0	78.0
5-D	CUARZO		-13.9	235	17.8			
5-E	CUARZO		-15.2	235	19.0			
5-F	CUARZO		-15.0	235	18.8			
5-G	CUARZO		-14.0	198	17.9			
5-H	CUARZO		-17.0	222	20.4			
5-I	CUARZO		-12.0	292	16.0			
5-J	CUARZO		-13.3	282	17.3			
5-K	CUARZO		-11.0	240	15.0			
5-L	CUARZO		-11.5	225	15.6			
5-M	CUARZO		-12.4	270	16.4			
5-N	CUARZO		-11.9	280	16.0			
5-P	CUARZO		-12.5	298	16.5			
5"-A	CUARZO	-36.3	-21.2	127	23.5	3.0	20.0	77.0
5"-B	CUARZO	-37.0	-22.0	110	24.0	2.5	20.5	77.0
5"-C	CUARZO	-36.2	-20.2	118	22.8	3.0	19.5	77.5
5"-D	CUARZO	-36.8	-21.5	121	24.0	2.5	20.5	77.0
5"-E	CUARZO	-38.0	-22.0	127	24.0	3.0	20.5	76.5
5"-F	CUARZO							
5"-G	CUARZO		-20.0	126	22.7			
5"-H	CUARZO		-21.0	155	23.5			
5"-I	CUARZO	-37.3	-22.0	120	24.0			
5"-J	CUARZO	-38.0	-22.0	138	24.0			
5"-K	CUARZO	-37.4	-22.0	120	24.0			
5"-E	CUARZO	-38.0	-22.2	127	24.0			

*Tabla 1. Rutina SULFOALES utilizada para el análisis de sulfuros y sulfosales con la microsonda Cameca SX-50 de la Universidad de Granada*

<b>Elemento</b>	<b>Cristal</b>	<b>Patrón</b>
S	PET	AgSbS <sub>2</sub>
As	TAP	rejalgar
Sb	PET	AgSbS <sub>2</sub>
Cu	LIF	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>
Zn	LIF	esfalerita
Fe	LIF	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>
Ag	PET	AgSbS <sub>2</sub>
Pb	PET	galena
Hg		
Bi	PET	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Se	LIF	Se
Te	PET	Te
Ge	TAP	Ge
Tl	PET	Tl <sub>2</sub> S
Mn	LIF	MnS
Co	LIF	Co
Ni	LIF	NiS
V	PET	V
Sn	PET	SnS
Au	LIF	Au
Cd	PET	Cd

*Tabla 2. Rutina SPAIN1B utilizada para el análisis de galena y sulfosales con la microsonda Jeol 733 Superprobe de la Universidad de Adelaida*

<b>Elemento</b>	<b>Cristal</b>	<b>Patrón</b>
S	PET	FeS <sub>2</sub>
As	TAP	GaAs
Sb	PET	Sb
Fe	LIF	FeS <sub>2</sub>
Cu	LIF	Cu
Pb	PET	PbS
Zn	LIF	Zn
Bi	LIF	Bi
Ag	PET	Ag
Se	TAP	Se
Hg	LIF	HgS
Sn	PET	Sn

*Tabla 3. Rutina SPAIN2 usada para el análisis de sulfuros y sulfoarseniuros de Fe con la microsonda Jeol 733 Superprobe de la Universidad de Adelaida*

<b>Elemento</b>	<b>Cristal</b>	<b>Patrón</b>
S	PET	FeS <sub>2</sub>
As	TAP	GaAs
Sb	PET	Sb
Fe	LIF	FeS <sub>2</sub>
Co	LIF	Co
Ni	LIF	Ni
Cu	LIF	Cu
Mn	LIF	Mn
Pb	PET	PbS
Bi	PET	Bi
Ag	PET	Ag
Au	LIF	Au
Se	TAP	Se

*Tabla 4. Rutina SPAIN5 utilizada para el análisis de esfalerita con la microsonda Jeol 733 Superprobe de la Universidad de Adelaida*

<b>Elemento</b>	<b>Cristal</b>	<b>Patrón</b>
S	PET	FeS <sub>2</sub>
Zn	LIF	Zn
Fe	LIF	FeS <sub>2</sub>
Mn	LIF	Mn
Cd	LIF	Cd
Ga	PET	GaAs
Ge	LIF	Ge
Sn	PET	Sn
Cu	LIF	Cu
Sb	PET	Sb
Se	TAP	Se



*Tabla 5. Patrones utilizados en el calibrado de la platina CHAIXMECA para el estudio de inclusiones fluidas*

<b>Producto</b>	<b>Temperatura</b>
CH4	-95,0
HEXANO	-94,3
CO2	-56,6
AZOBENZOL	68,0
MERK 9760	70,0
BENZIL	95,0
MERK 97 00	100,0
ACETANOLIDE	114,5
ACIDO BENZOICO	121,0
MERK 9735	135,0
BENZANIND	163,0
MERK 9780	180,0
SALOPHEN	191,0
MERCK 9800	200,0
Se	217,0
SACCHAIN	228,0
MERCK 9847	247,0
CARBAZOLE	247,0
FENOLTALEINA	261,0
Bi	271,3
MERCK 6537	306,8
Cd?	320,9
Pb	327,4
MERCK 4864	398,0
Zn	419,5
Te	449,5
Sb2S3	550,0