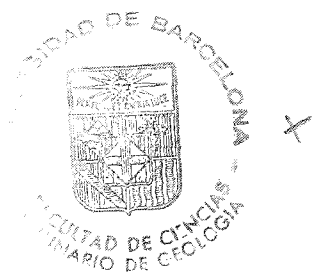




ESTUDIO LITOGEOQUIMICO DEL
PALEOZOICO DEL MACIZO DEL
MONTSENY Y SU APLICACION
A LA PROSPECCION MINERA

ALBERTO CASAS PONSATI



R. 687

BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700051499

INTRODUCCION

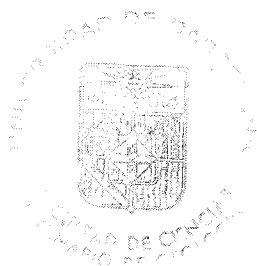
Objetivos y justificación del trabajo.....	4
Agradecimientos.....	6
Situación Geográfica y límites.....	9
Contexto Geológico.....	11
Trabajos anteriores.....	15
Litología.....	18
Tectónica.....	20
Metamorfismo.....	22
Recursos minerales.....	23

METODO DE TRABAJO

Elección del tipo de muestreo.....	28
Tratamiento de las muestras.....	32
Designación de las coordenadas de los puntos de muestreo.....	33
Procedimiento analítico.....	39
Análisis de los elementos mayores.	42
Análisis de los elementos traza.....	46
Análisis de mercurio.....	52
Evaluación de los errores analíticos.....	56

GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS MAYORES

Presentación de los análisis de los constitu- yentes mayores.....	67
Significación de la composición química de las rocas pelíticas.....	68



Interpretación del caracter general de los sedimentos paleozoicos del Montseny.....	71
Diagramas para el estudio químico-mineraló- gico de los sedimentos:	
Diagrama de las fracciones principales.....	80
Diagrama de los alumino-silicatos.....	87
Diagrama para el estudio de las varia- ciones químicas durante el metamorfismo.....	96
Reconstrucción de la composición mineraló- gica a partir de los datos geoquímicos:	
Cálculo de la epinorma.....	104

GEOQUIMICA DE LOS ELEMENTOS TRAZA

Introducción.....	115
Valores del clarke.....	116
Concentración de los elementos traza en los minerales petrográficos.....	118
Contenido de elementos traza en las rocas sedimentarias.....	131
Distribución de los elementos traza en el Paleozoico del Montseny.....	144
Variaciones de los elementos traza con el metamorfismo.....	158

PROSPECCION LITOGEOQUIMICA

Definición y características.....	167
Mercuriometría.....	170
Tratamiento estadístico de los resultados:	
Modelo de distribución.....	171
Fondo.....	173

Coeficientes de desviación.....	174
Umbral de anomalía.....	176
Relaciones entre las variables.....	184
Construcción e interpretación de los mapas de anomalías:	
Aproximación numérica a una malla uniforme.....	188
Dibujo del mapa de anomalías.....	189
Anomalías más significativas.....	192
Análisis de tendencia de superficies:	
Introducción.....	198
Procedimiento de cálculo.....	202
Interpretación de los resultados.....	203
La anomalía regional negativa del Pla de La Calma.....	213
Análisis multivariable:	
Introducción.....	219
Análisis de Componentes Principales.....	220
Análisis Factorial.....	235
 <u>CONCLUSIONES GENERALES</u>	 246
 <u>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</u>	 252
 <u>APENDICES</u>	
I. Situación y descripción de las muestras	272
II. Resultados analíticos de los elementos mayores...	289
III. Epinormas.....	294
IV. Resultados analíticos de los elementos traza....	299

INTRODUCCION

OBJETIVOS Y JUSTIFICACION DEL TRABAJO

La realización del presente trabajo en el Macizo del Montseny se enmarca en la línea de investigación iniciada por mi compañero Manuel Viladevall con su estudio sobre la petrología y geología estructural del sector nororiental y la geoquímica de los granitoides del mismo macizo.

El tema central de la presente memoria es la utilización del análisis químico en serie de elementos traza en muestras de roca para delimitar las áreas de repartición y el estudio de las relaciones entre los distintos elementos en vistas a su aplicación en la prospección minera.

La existencia de indicios minerales dispersos y de antiguas labores mineras ofrecían el aliciente de poder efectuar el estudio desde un doble aspecto: prospección de nuevas zonas anómalas y retrospección de las anomalías producidas por indicios y mineralizaciones ya conocidas.

También se ha abordado la problemática de los materiales pelíticos Cambro-ordovícicos que integran casi las tres cuartas partes del Montseny, en un intento de establecer las variaciones químicas de la serie que nos permitan una interpretación de su litología.

Para la consecución de los objetivos propuestos ha sido necesaria la recogida de casi quinientas muestras

a partir de una malla irregular, dadas las condiciones del terreno, que nos permitiesen cubrir suficientemente el area de estudio. También la puesta a punto de las diversas técnicas analíticas ha requerido nuestra atención, especialmente el análisis de mercurio debido a los extraordinariamente bajos contenidos de este elemento en las rocas. La realización de los correspondientes análisis, tanto de elementos mayores como traza, nos han proporcionado un total de datos para cuya interpretación ha sido necesaria la utilización de diversos procedimientos de representación automática y de análisis estadístico mediante ordenador.

AGRADECIMIENTOS

Es para mi un simple deber de justicia agradecer a todas las personas o entidades que han hecho posible la realización de esta memoria.

En primer lugar al Director del trabajo Dr. D. Ramón Vaquer por plantearme el problema, trazarme el camino a seguir y orientarme en las dificultades que se han ido presentando.

Al Dr. D. Alfredo San Miguel el haberme dado la ocasión y los medios para realizar este trabajo en el Departamento de su dirección, por su incondicional apoyo en todo momento y haber aceptado la siempre delicada misión de actuar como ponente.

A mi querido amigo y compañero Dr. D. Manuel Viladevall, mi antecesor en el estudio del Montseny, a quien debo mucho de la información geológica de este macizo, las ideas y sugerencias aportadas en las discusión de algunos problemas.

Mi agradecimiento también a quienes han colaborado en la realización de los análisis químicos, en particular a M^a Luisa Crós del Instituto de Investigaciones Pesqueras del C.S.I.C. por su desinteresada ayuda en la puesta a punto de los análisis de mercurio y a la Dra. Gloria Lacort, Montserrat Baucells y Montserrat Roura del Servicio de Espectroscopía de la Universidad

Barcelona por los análisis de plomo, zinc y cobre de alguna de las muestras.

Al Dr. D. Adolfo Travería la realización de los numerosos difractogramas necesarios para la identificación de los principales minerales constituyentes de las rocas pelíticas.

Al Dr. D. Carlos Cuadras Avellana, Profesor Agregado de Bioestadística su colaboración en el análisis multivariable de los datos y en general a los miembros del Laboratorio de Cálculo de la Universidad de Barcelona por su rapidez en el tratamiento de los datos.

También a Juan Ros por el dibujo de la mayor parte de las figuras que aparecen en esta memoria y a Julia Abad el mecanografiado del texto original.

Finalmente a todos mis compañeros que me han ayudado y alentado siempre con su sincera amistad.



SITUACION GEOGRAFICA Y LIMITES

El Macizo del Montseny, con sus 1712 metros de altitud, es el conjunto montañoso más elevado del Principado de Catalunya, exceptuando los Pirineos. Está situado en la parte septentrional de la Cadena Prelitoral Catalana, en el límite provincial entre Barcelona y Girona, y entre las comarcas de La Selva, Osona y el Vallés (Figura 1). Es un macizo robusto de formas pesadas y amplias que se eleva casi bruscamente sobre la Depresión del Vallés y ya algo más suavemente sobre el Congost, siendo el Turó de l'Home, Les Agudes, Matagalls y el Pla de La Calma con sus variadas estribaciones sus cimas más importantes.

No todos los autores han coincidido en la delimitación del Montseny, ni la terminología popular es unánime al respecto. Estas diferencias vienen dadas por la no coincidencia en el espacio de las unidades geológicas, estructurales, bioclimáticas y geográficas. Cada especialista lo estudia desde su punto de vista y a partir de la distribución espacial de los elementos por él considerados. En realidad, se designa en general Montseny a la parte alta del macizo sin precisar donde termina la región de este nombre.

En la presente memoria nos referiremos al Montseny estricto tomando como límites los propuestos por LLOBET (1947) que denomina Montseny a la masa montañosa comprendida dentro de la línea que partiendo de Sant Coloni sigue el curso del Tordera hasta su confluencia con la Riera de Breda, remontando por ésta continua por Breda, coll de N'Orri, Riera d'Arbu



Figura 1. Situación geográfica de la zona estudiada.

cies, Sot de Can Dorca, Coll de Ravell, Viladrau, Riera Major, carretera Seva-Viladrau, Riera de Martinet, Rio Congost hasta La Garriga, y desde esta población se puede trazar una línea recta de dirección W-E hasta Sant Celoni.

CONTEXTO GEOLOGICO

En el ámbito catalán pueden distinguirse estructuralmente las siguientes unidades geológicas (Figura 2).

Zona Axial Pirenaica (sector oriental): Está constituida por un zócalo de materiales afectados por el metamorfismo regional y la granitización. Sobre este zócalo se sitúan discordantemente los materiales paleozoicos afectados por la superposición de las tectónicas hercínica y alpina

Sus alturas máximas se sitúan hacia el oeste, en la parte central de la Cordillera (Maladeta, 3404 m.; Coma-lo-Forno, 3030 m.; Encantats, 2747 m.; Pica d'Estats, 3115 m.) mientras que hacia el este el relieve desciende progresivamente hasta morir en el mar con las relativamente modestas alturas de l'Albera (1256 m.) y la sierra de Roses (670 m.).

Zona Subpirenaica (sector oriental): Tiene como la zona anterior una marcada dirección E-W. Está constituida principalmente por materiales cretáceos y eocenos. Su límite meridional con el Sistema Transversal es poco preciso. Las alturas principales son el Montsec (1678 m.), Boumort (2070 m.), Cadí (2647 m.) y Pedraforca (2497 m.).

Sistema Transversal: Este conjunto forma una especie de pe-

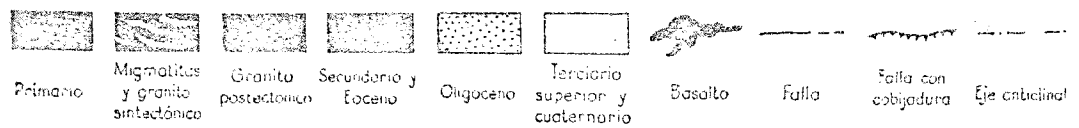
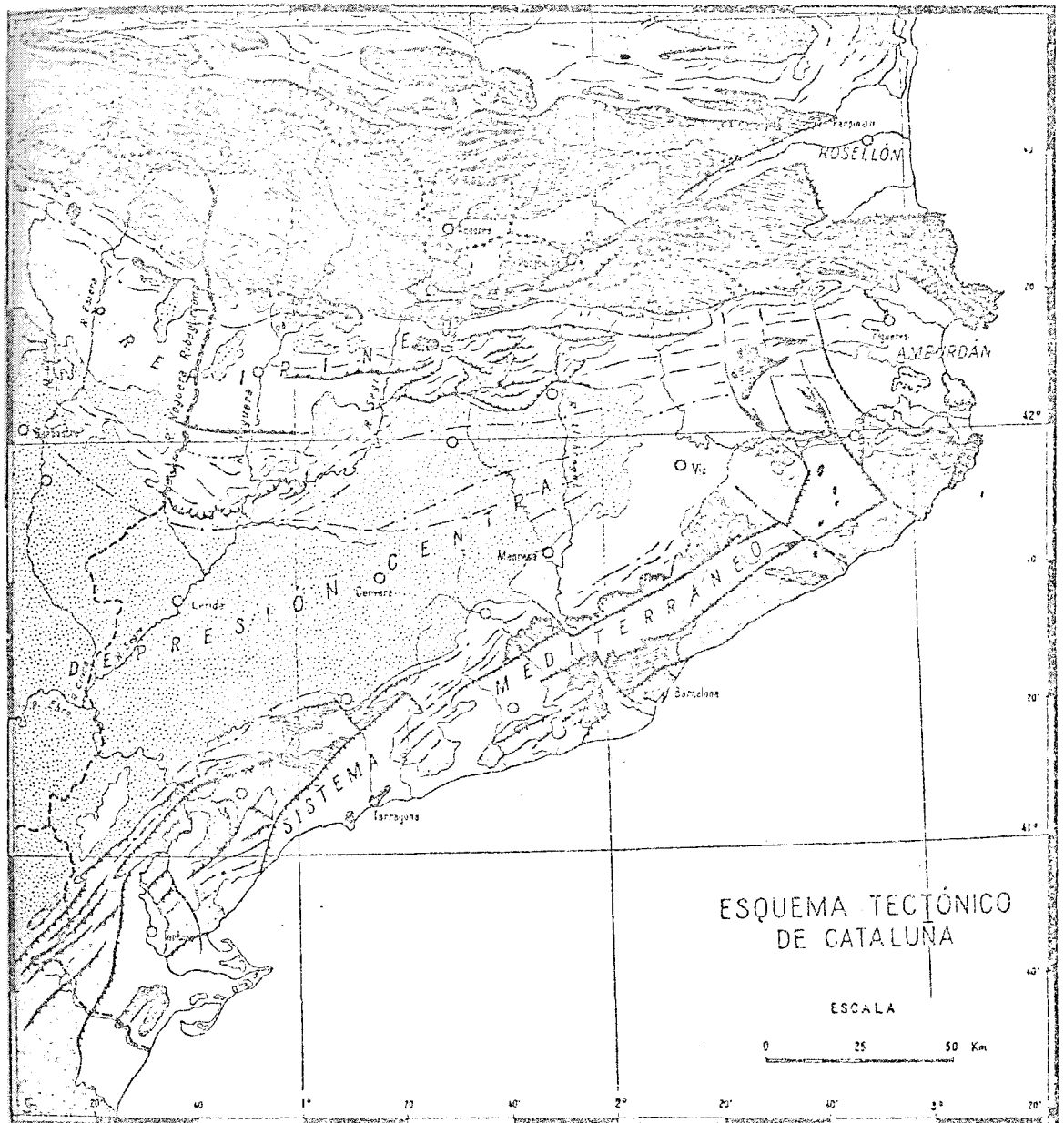


Figura 2. Esquema tectónico de Catalunya y distribución de las principales unidades estructurales. Tomado de SOLE SABARIS (1962).

dúnculo orientado de NW a SE de unos 20 km. de anchura que incluye en su interior a la fosa volcánica de Olot. A causa de su dirección cierra por el NE a la Depresión Central y para la Depresión Prelitoral de la del Empordá. Sus principales elevaciones son los altiplanos de Cabrerès (1312 m.) y las sierras de la Garrotxa (Rocacorba, 985 m. y Puigsacalm 1513 m.).

Depresión del Empordá: Está constituida principalmente por formaciones eocenas plegadas y falladas, sobre un zócalo paleozoico hundido.

Los materiales eocenos quedan en algunos sectores recubiertos por sedimentos neógenos, continentales en su mayor parte, y por aluviones cuaternarios.

Sistema Mediterráneo: También denominado Catalánides por PIS LLADÓ (1947), está netamente orientado de NE. a SW., la dirección que condiciona el trazado de la costa catalana. En realidad, esta unidad es de constitución compleja, pues consta de tres subunidades bien delimitadas que desde el Mediterráneo hasta la Depresión Central son: la Cadena Litoral o de Marina, la Depresión Prelitoral y la Cadena Prelitoral del Interior.

Cadena Litoral: Esta subunidad generalmente con alturas inferiores a 500 m., se extiende desde el cabo de Bagur hasta Vilanova i La Geltrú. En su parte nororiental y central está compuesta por materiales graníticos y paleozoicos, mientras que al SW. en el Macizo de Garraf aflora predominantemente el Secundario. Pertenecen a esta subunidad, el Tibid.

bo (512 m.), el Montnegre (759 m.) y Les Gavarres (531 m.).

Depresión Prelitoral: Entre las dos cadenas montañosas del Sistema Mediterráneo se extiende una larga y estrecha de presión que comprende las comarcas de la Selva, el Vallés, el Penedés y el Camp de Tarragona. Fue originada por los movimientos distensivos neógenos, que dieron lugar a una típica estructura de fosas y bloques antitéticos, delimitados por fallas normales (LLOPIS LLADO, 1947). Los materiales que forman esta subunidad pertenecen al Mioceno continental y marino, Plioceno y Cuaternario.

Cadena Prelitoral: Se prolonga desde los alrededores de Gerona hasta Tortosa y en ella se sitúan los sistemas montañosos más importantes de Catalunya, excluidos los Pirineos, como el Montseny (1712 m.), Montserrat (1224 m.), las sierras de Prades (1202 m.) y los Ports de Tortosa (1447 m.). La parte más septentrional de esta cadena está constituida por materiales graníticos y cambro-ordovícicos, que formarían los macizos de Las Guillerries y del Montseny. En la parte central, además de los materiales paleozoicos y de algunos plutones graníticos, los principales relieves están constituidos por rocas de la cobertera Secundaria y Terciaria. Más hacia el Sur, en la región del Priorat, se vuelve a encontrar un Paleozoico, sobretudo superior, muy bien desarrollado junto con rocas de origen endógeno.

Depresión Central: Está constituida por un conjunto de terrenos deprimidos en relación al Pirineo e incluso, en general, en relación con el Sistema Mediterráneo. Los materiales que

la forman son predominantemente detríticos, relativamente recientes y poco consistentes, razón por la cual los ríos han abierto amplios valles y cuencas de erosión. Pertenecen a esta unidad, entre otros, el altiplano de la Segarra, la Plana de Vic y las Conques de Barberá y de Odena.

TRABAJOS ANTERIORES

El primer trabajo cartográfico incluyendo a la región del Montseny es el de MAURETA y THOS (1881), que ya mencionaron la existencia de mármoles en Gualba y atribuyeron a los esquistos metamórficos una edad cámbrica. Estudios petrológicos de estos mármoles próximos a Gualba fueron realizados por FONT Y SAGUE (1908) y TOMAS (1908).

En un trabajo de síntesis estratigráfica de las rocas paleozoicas y precámbricas de Catalunya FAURA Y SANS (1913) da una edad precámbrica a la mayor parte de los esquistos metamórficos de la región del Montseny.

De auténtico trabajo de base puede considerarse el realizado por ALMERA (1914) al cartografiar la región a escala 1/40.000 y establecer la serie estratigráfica del Macizo. Sin embargo, la serie dada para el Paleozoico inferior es difícil de reconocer y no concuerda sobre el terreno debido, quizás, a la complicación tectónica.

Posteriormente, varios discípulos de STILLE de la Escuela de Göttingen vinieron a estudiar nuestras cadenas costeras para establecer las relaciones entre la Cordillera Pi

renaica y la Ibérica, iniciándose un fecundo periodo morfoestructural. El primero fue SCHRIEL (1929) que determinó los principales rasgos estructurales de los Catalánides, después ASHAUER y TEICHMULLER (1935) descifraron el carácter general de la estructura del Montseny. Según estos autores está formada por una serie pizarrosa inferior plegada isoclinalmente hacia el suroeste, mientras que los materiales culmo-devónicos están afectados por dos sinclinales de rumbo noroeste, produciéndose un fenómeno de despegue entre estas dos series.

La composición de los materiales intrusivos y su cortejo filoniano ha sido estudiado por SAN MIGUEL DE LA CAMARA (1929) en un trabajo de índole petrográfico, en donde se describen las diferentes facies tanto por su composición mineralógica como por su estructura.

PANZER (1934) y SOLE SABARIS (1937) han estudiado principalmente el relieve del Montseny, indicando la presencia sobre el Paleozoico de dos desarrolladas superficies de erosión, casi superpuestas, una pretriásica y otra preeocénica. El segundo de los autores ha demostrado también la existencia de relieves policíclicos posteriores a las penillanuras, que tienen como punto de partida la formación de la fosa del Vallés durante el Mioceno y que terminaron en el Cuaternario.

LLOPIS LLADO (1942) en una monografía geológica del Valle del Congost estudia principalmente la estratigrafía de la cobertura triásica y eocena, y la tectónica alpina. Posteriormente LLOPIS LLADO (1947) en su estudio morfoestructural

de los Catalánides establece las características tectónicas de los plegamientos variscos y alpinos del Macizo, expone la secuencia estratigráfica del Paleozoico inferior para la zona del Matagalls y Pla de la Calma, e indica la posibilidad de que los mármoles de Gualba no sean cámbricos, sino devónicos, basándose en analogías con las calizas del Macizo de Bagur.

El primer estudio petrológico y microestructural moderno sobre el Paleozoico del Montseny lo ha realizado VAN DER SIJP (1951). En su trabajo describe las diferentes paragénesis en los gneises y esquistos y establece los cambios mineralógicos producidos durante el metamorfismo.

Para obtener la serie estratigráfica del Paleozoico del Montseny era necesario buscar una zona poco perturbada tectónicamente y donde las formaciones estuviesen lo suficientemente expuestas. Estas condiciones las encontró PUSCHMANN (1968) en el valle de Picamena al NW. del Macizo, en donde describe una serie completa desde el Ordovícico superior hasta el Carbonífero.

Más recientemente VILADEVALL (1975) establece las bases para el estudio estratigráfico del Paleozoico inferior por correlación con zonas vecinas, estudia de forma exhaustiva las fases de deformación hercínica, propone las diferentes reacciones minerales que tuvieron lugar durante el metamorfismo regional progresivo y el de contacto, y finalmente después de describir las distintas facies graníticas llega a conclusiones generales sobre su origen y emplazamiento.



LITOLOGIA

Los materiales estudiados pueden dividirse en una Paleozoico Superior fosilífero y un Paleozoico Inferior azoico.

El Paleozoico Inferior comprende a los materiales bien datados del Caradoc y a todos los infrayacentes. El Caradoc está constituido por alternancias de areniscas, arcillas y limos que corresponden al "nivel de grauvacas" en el que ALMERA (1914) encontró Orthis testudinaria.

Hacia su parte inferior estos materiales pasan progresivamente a una serie pizarrosa muy potente (alrededor de 2500 m.) afectada por el metamorfismo, que VILADEVALL (1975) denomina Serie del Montseny. En las proximidades del pueblo de Montseny ALMERA (1914) encontró Lingulella ferruginea y probablemente Medusites lo que permite datar dichos metariales como pertenecientes al Cambrico Superior. En la vecina región del Conflent, en los Pirineos Orientales, CAVET (1957) subdivide a este Paleozoico Inferior en dos series superponibles y de potencia comparable; en la base la Serie de Canaveilles, que descansa sobre la formación de gneises del Canigó y de Carança; en la parte superior la serie de Jujols. Sin embargo, no existe un límite preciso entre las series de Jujols y de Canaveilles ya que el tránsito entre ambas es continuo y sin grandes variaciones de la facies sedimentaria. La separación entre estas dos series, perfectamente fundamentada, no tiene más que una validez global, por lo que es preferible reunir las bajo la denominación de Cambro-ordovícico.

El límite inferior de esta serie es algo impreciso, ya

que en parte está cortado por la intrusión del cuerpo granítico, pero sin duda lo constituye los esquistos pelíticos con pequeñas intercalaciones carbonatadas de Mosqueroles y una facies cuarzo-feldespática en la que los lentejones calcáreos más o menos marmorizados alcanzan potencias considerables intercalados con niveles de cuarcitas.

El muro del conjunto está formado por una serie de gneises feldespáticos leucócratas y pelíticos que VILADEVALL (1975) denomina respectivamente G.A.; G.B. y G.C.

El Paleozoico superior se encuentra principalmente en el valle del Picamena y en un amplio sector de la vertiente sur-oriental del Macizo. Sobre la serie detrítica del Caradoc hay unas pizarras con intercalaciones lenticulares de calizas microcristalinas y unas pizarras arcillosas negras de grano fino a las que PUSCHMANN (1968) denomina "pizarras del Avencó" y que por su posición estratigráfica pueden suponerse de edad Asghilliense.

El Silúrico está representado por una serie de pizarras grises arenosas en la base; pizarras silíceas negras, muy finas y ricas en Graptolites, de edad Llandoveryense hasta el Wenlockiense superior; y calizas de faciés "griotte" con Orthoceras cuyo límite superior hay que suponerlo en el Devónico inferior. Por tanto, el límite entre el Silúrico y el Devónico hay que situarlo en la serie carbonatada tal como ocurre en otros sectores de las Cadenas Catalanas (GREILING y PUSCHMANN, 1965).

Las calizas con Orthoceras pasan de manera gradual al

ascender en la serie a unas pizarras arcillosas en las que la presencia de Tentaculites parece indicar un tránsito del Devónico inferior al Devónico medio.

Discordantemente sobre el Devónico descansan pizarras silíceas y liditas atribuidas convencionalmente al Tournaisiense. Sobre ellas vienen unas intercalaciones de calizas con pizarras arcillosas que contienen Crinoideos y algunos Braquiópodos datados como Viseenses por PRUVOST (1912). La serie carbonífera termina con una alternancia de grauvacas y conglomerados de tamaño de grano variable, típicos de la facies Culm.

TECTONICA

Los materiales paleozoicos del Montseny se han visto afectados por la superposición en el espacio de las tectónicas hercínica y alpina.

La fase principal del plegamiento hercínico es postviseense y pretriásica, ya que los materiales más antiguos afectados por esta tectónica pertenecen a la facies Culm, mientras que el conjunto de materiales paleozoicos está recubierto discordantemente por el Buntsandstein. Por comparación con áreas vecinas (Pirineos orientales) puede suponerse que tuvieron lugar durante el Westfaliense inferior (FONTBOTE, 1954). La existencia de una ligera discordancia entre el Devónico y el Carbonífero obliga a considerar también la existencia de movimientos prewiseenses.

Las estructuras hercínicas tienen un marcado carácter polifásico, VAN DER SIJP (1951) distingue dos tipos de esquistosidad, una primera a la que denomina "bedding schistosity" paralela a los planos de estratificación y una segunda o "slip cleavage" oblicua a la anterior.

Para VILADEVALL (1975) la orogénesis hercínica comprende tres fases de deformación principales, simultáneas con el metamorfismo regional, y algunas fases tardías, ligadas al emplazamiento de los cuerpos graníticos o bien posteriores a éstos.

La primera fase (S_1) forma una esquistosidad de flujo paralela a la estratificación que afecta tanto a la serie inferior cambro-ordovícica como al ordovícico superior. El paralelismo existente entre (S_1) y la estratificación queda obliterado por la (S_2).

La segunda fase (S_2) es la principal. En la serie inferior produce una esquistosidad de flujo muy penetrante, mientras que en la serie superior es de flujo y crenulación en las filitas y micaesquistos, y de fractura en los niveles más cuarcíticos. La dirección de los ejes de pliegues es muy dispersa debido a las fases posteriores, predominando la WNW-ESE.

La tercera fase (S_3) es algo menos penetrante que la anterior y origina una esquistosidad de plano axial con pliegues paralelos de dirección NE-SW.

Las fases tardías incluyen la formación de "Kink bands" verticales y horizontales, esquistosidades de fractura y milonitizaciones.

En el momento de la orogenesis alpina los materiales del zócalo estaban ya excesivamente consolidados para producir buenas reacciones a la presión orogénica, por haber perdido totalmente su plasticidad, produciéndose abombamientos de gran radio de curvatura hasta llegar a la fractura por fallas verticales de gran salto. El resultado es la división del zócalo en bloques.

Cuatro grandes dislocaciones aislan al Macizo del Montseny de las regiones limítrofes deprimidas, dándose su situación topográfica preeminente: al norte la falla que se inicia al E. de Seva y se pierde en el Paleozoico hacia la Sierra Transversal, al este la gran dislocación de la Riera d'Arbucies, al sur la falla del borde septentrional del Vallés y al oeste la red de dislocaciones, ya de menor importancia, del Congost.

Otra fractura de considerable envergadura, la falla del Tordera, indicada ya por SOLE SABARIS (1937) ha desnivelado el Macizo hundiendo toda la zona occidental del Pla de la Calma, permitiendo la conservación de la cobertera Triásica y los restos de relieves pretriásicos que allí se conservan.

METAMORFISMO

El Macizo del Montseny presenta un metamorfismo de tipo polifásico en el que a un metamorfismo regional se superponen un metamorfismo de contacto, uno hidrotermal y uno dinámico muy tardío respecto a los anteriores (VILADEVALL, 1975)

El grado metamórfico débil a muy débil (WINKLER, 1974), se sitúa tanto en el metamorfismo regional como en el de contacto con la aparición de la biotita y la clorita, mientras que el grado medio coincide con la entrada de la cordierita, estaurolita y andalucita.

Mayores condiciones de temperatura nos indican la entrada de andalucita a partir de la estaurolita en las rocas pelíticas y la aparición de forsterita y diópsido en las rocas carbonatadas.

El climax máximo alcanzado en el Montseny se produce a 620°C y 2,5 Kb. con la aparición de la isógrada de la Sillimanita (VILADEVALL, 1975).

A este metamorfismo regional progresivo, se le superpone un metamorfismo térmico originado por el emplazamiento del cuerpo granítico, iniciándose un retrometamorfismo incrementado por el aumento de la fase fluída aportada por las rocas graníticas. En los mármoles de Gualba, los efectos de este metamorfismo se reflejan en la aparición de ciertas nuevas fases minerales, tales como la grosularia, wollastonita y vesuvianita.

RECURSOS MINERALES

La minería nunca ha sido una actividad importante en el Montseny. Sólo la extracción de la piedra natural ha alcanzado cierta importancia. Ante la demanda de piedra natural para la construcción son numerosas las pequeñas canteras en

las que se explota la pizarra y la arenisca. La pizarra se explota en todo el alto valle del Tordera y la arenisca es extraída de los materiales triásicos del valle del Congost. En las proximidades de Aiguafreda existen varias canteras de caliza, algunas de ellas de considerable importancia.

Durante el siglo pasado las margas bituminosas de Campins fueron explotadas para la obtención de cemento. Citas de la época señalan una producción diaria de 40 a 50 toneladas en 1885. La instalación de fábricas más modernas y mejor situadas hizo sucumbir esta industria inicial. De todos modos, su producción futura estaba seriamente comprometida por la escasez y poca calidad de las materias primas.

Mayor importancia ha tenido la explotación de mármol en Gualba, donde existen diversos puntos de extracción controlados por dos importantes empresas de Sant Celoni. El mármol de éstas canteras, por ser poco fino, se tritura para utilizarlo en la fabricación de baldosas.

Cerca de Sant Marçal, en Roc del Corb, así como en la mina Gatos en la vertiente sur del Tagamanent se explotó hasta hace pocos años fluorita y baritina. Igualmente han sido objeto de explotación los filones de baritina de Can Pallarols en las proximidades de Viladrau.

En cuanto a minería metálica cabe destacar la explotación de la mina de cobre de la Castanya, que había empezado a principios de siglo y su época de principal actividad fue durante la primera Guerra Mundial. El mineral aprovechado era calcopirita, de bastante buena ley, que se transportaba a lomo de mulas desde la mina hasta Aiguafreda. Las dificult-

tades para su transporte y extracción motivó su cierre definitivo en 1922.

En la riera de Vallcárcara, en el lugar denominado El Socau, se explotó hace algún tiempo magnetita, de escaso valor, por lo que la empresa fue abandonada enseguida.

CADEVALL (1900) indica que antiguamente se habían explotado minas de hierro, galena y lignito, pero no da más información. También se sabe que en 1884 se fundó una sociedad para explotar unos depósitos de óxido de manganeso en el término de S. Pedro de Vilamajor, aunque sin resultado.

La leyenda ha popularizado al Montseny como lugar de minerales preciosos. La creencia de que existía oro en él ha sido prolongada, lo que se justifica en la toponimia de algunos lugares como Font de l'or y Turó del Catiud'or. Hacia finales del siglo pasado se encontraron algunos gramos de oro cerca de Sant Marçal, pero parece ser que fue colocado allí con fines fraudulentos. TOMAS (1920) cita que se encuentra en proporciones microscópicas en las piritas halladas entre el granito del Montseny y ALMERA (1914) señala oro nativo en el barranco de Can Poy en La Garriga.

En todas las antiguas descripciones de Catalunya se citan las famosas amatistas del Montseny. Se encontraban en los filones cuarzosos de las laderas septentrionales del Matagalls y Les Agudes, principalmente en el camino a Sant Segrí, en el coll de Borderiol y en las proximidades de coll Sabernia. Sin embargo, su importancia ha sido muy escasa, y en la actualidad sólo son objeto de interés por parte de los

**METODO DE
TRABAJO**

ELECCION DEL TIPO DE MUESTREO

En cualquier estudio que implique la toma de muestras, uno de los primeros problemas que se plantea al geólogo es cuantos datos necesita para confirmar las conclusiones que puedan obtenerse de tal estudio. Si se utilizan pocos datos, los resultados pueden ser ambíguos y no resultar útiles. Por el contrario, si se hacen demasiadas observaciones se malgastan recursos innecesariamente.

La localización de zonas anómalas durante una prospección geoquímica regional depende:

1. De la existencia de umbrales bien definidos en los valores del fondo regional y en las anomalías de los elementos considerados.
2. De la interrelación entre las formas y los tamaños de las zonas anómalas y la geometría de la malla de exploración. Este problema ha sido tratado en el campo de la Prospección Geofísica por SLICHTER (1960), DREW (1967) y otros.

Desde un punto de vista teórico un problema específico puede plantearse fácilmente y resolverse, es decir, que dadas unas áreas anómalas de tamaños y formas determinadas, puede calcularse cual será la malla y orientación óptima para localizarlas (SINCLAIR, 1975).

Si consideramos una anomalía circular (isótropa), la probabilidad de localizarla mediante una malla cuadrada dependerá sólo de las dimensiones de la malla con relación al

diámetro del círculo. En este caso es fácil demostrar que para tener certeza de localizar cualquier objetivo circular de radio r dado, la dimensión máxima de la malla es $\sqrt{2} r$. Este espaciado es el óptimo si se desea un 100% de probabilidad de éxito a mínimo costo (Figura 4.)

Sin embargo, las zonas anómalas se aproximan en la mayoría de casos a elipses, y por tanto, el caso anterior no es más que un caso particular de elipse de excentricidad igual a uno.

Para las anomalías elípticas individuales, la orientación de la malla no es importante en los casos en que la celda contiene enteramente a la anomalía (Fig. 5a), o bien, está contenida completamente en la zona anómala (Fig. 5c). Para tener certeza de que una zona anómala de elipticidad dada es detectada por, al menos, un nudo de la malla, ésta debe orientarse paralelamente a los ejes de la elipse y con espaciados de $\sqrt{2}\alpha$ y $\sqrt{2}\beta$ según la dirección del eje menor y del eje mayor de la elipse respectivamente (Figura 5b).

A partir de las observaciones anteriores, pueden obtenerse las siguientes generalizaciones:

1. La experiencia demuestra que la mayoría de las anomalías en prospección geoquímica pueden considerarse en primera aproximación como elipses.
2. Si una anomalía está contenida en una unidad de malla, la probabilidad de localización viene dada por la relación:

$$P = \frac{A_a}{A_c}$$

A_a = área de la anomalía
 A_c = área de la celda de malla

En el caso general de una anomalía elíptica y una malla rectangular la probabilidad de éxito es:

$$P = \pi \frac{\alpha \beta}{x y}$$

en donde α y β son los semiejes mayor y menor de la elipse, mientras que x e y son los lados de la malla.

3. Si la malla está contenida enteramente en una anomalía de tamaño determinado, existe certeza ($P=1$) de que será localizada.
4. La orientación de la malla no afecta la probabilidad de éxito en anomalías circulares.
5. Para las anomalías elípticas la probabilidad aumenta cuando una dirección principal de la malla es paralela a la dirección de elongación de la elipse.

En el presente estudio, debido a que se desconocía a priori cual podía ser la dirección de elongación de las anomalías geoquímicas buscadas, se ha elegido una malla cuadrada de 500 metros de lado. Esta malla, teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, resulta óptima para detectar anomalías circulares cuyo radio sea mayor de 350 m.

A partir de la malla cuadrada teórica ha sido necesario redistribuir muchos puntos de muestreo debido a los siguientes impedimentos:

- 1º. Falta de afloramiento en el punto de la malla regu-

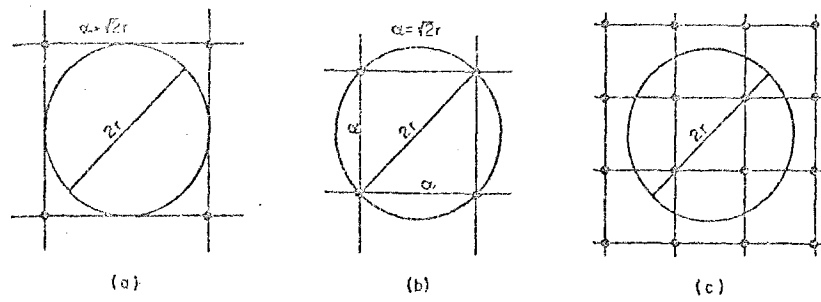


Figura 4. La orientación de la malla no importa en anomalías circulares. En (a) $P < 1.0$, (b) espaciado óptimo $\alpha = \sqrt{2}r$ para $P = 1.0$, (c) espaciado demasiado reducido a menos que quiera detectarse la anomalía por más de una muestra.

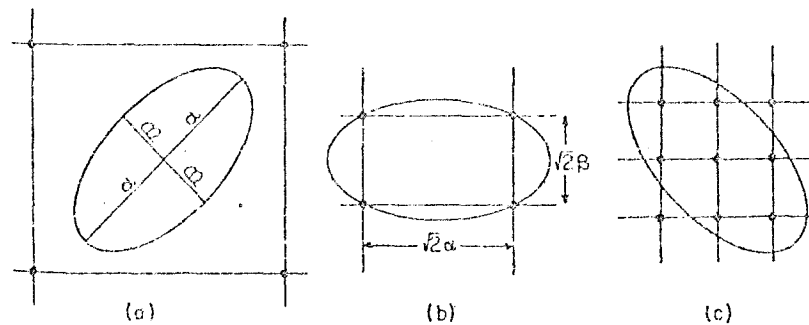


Figura 5. Anomalía elíptica de ejes $2a$ (mayor) y $2b$ (menor) (a) representa $P < 1.0$, (b) espaciado y orientación de malla óptimos, (c) espaciado menor que el óptimo a menos que se desee detectar la anomalía por más de una muestra.



lar por estar recubierto por suelo vegetal, derrubios de pendiente, etc...

2º Falta de camino que permitiese llegar hasta el punto de muestreo, sobretodo en las zonas en donde el bosque es más espeso.

3º Inaccesibilidad de algunas laderas debido a su pendiente.

4º Elevado grado de meteorización de la muestra.

En algunos puntos, por consiguiente, no ha podido recogerse muestra, por lo que la densidad de muestreo ha disminuído de 4 a 3 puntos por kilómetro cuadrado.

El sistema para detectar las variaciones geoquímicas de las muestras puede representarse por cuatro niveles jerárquicos: nivel de muestra individual, nivel de afloramiento, nivel de unidad de malla y nivel regional (Figura 6.).

TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

En cada punto de muestreo se ha extraído con cincel y martillo la cantidad suficiente de muestra como para poder considerarla representativa, siguiendo el criterio de que el peso de muestra necesario en kg es igual al doble del tamaño máximo de los granos expresado en milímetros.

El tamaño medio de los granos de las muestras de la zona de estudio según VAN DER SIJF (1951) no excede en general de 0,3 mm., por lo que sería suficiente tomar sólo 600 gramos de muestra, sin embargo, y debido a las recristalizaciones

nes habidas durante el metamorfismo, el tamaño de grano de algunos esquistos porfiroblásticos llega a alcanzar 1,5 mm., por lo que se ha considerado tomar en cualquier caso un mínimo de 3 kg. de muestra por afloramiento.

En el laboratorio a cada bloque de roca le han sido serrados los bordes para eliminar convenientemente la alteración superficial y la producida en las diaclasas. Los bloques centrales resultantes se han triturado en una machacadora de mandíbulas a un tamaño inferior a 1 cm. Los fragmentos obtenidos han sido sometidos a sucesivos cuarteos hasta obtener un peso aproximado de 250 gramos, que se han molturado durante 30 segundos en un molino de anillos para conseguir un tamaño inferior a 200 mallas A.S.T.M.

DESIGNACION DE LAS COORDENADAS DE LOS PUNTOS DE MUESTREO

Con el fin de que los datos analíticos obtenidos en cualquier investigación geoquímica puedan ser utilizados posteriormente en estudios más globales es recomendable que los datos de identificación se rijan por normas internacionales.

Después de la Segunda Guerra Mundial los Estados Unidos adoptaron la representación de "Gauss-Kruger" a la que denominaron Universal Transverse Mercator (U.T.M.).

La proyección U.T.M. considera a un cilindro tangente al elipsoide a lo largo de un meridiano (Figura 7.). En la U.T.M. la condición de isogonismo exige que se conserven en su verdadera magnitud sobre el mapa las distancias contadas sobre el meridiano de origen, a partir del Ecuador. Conviene

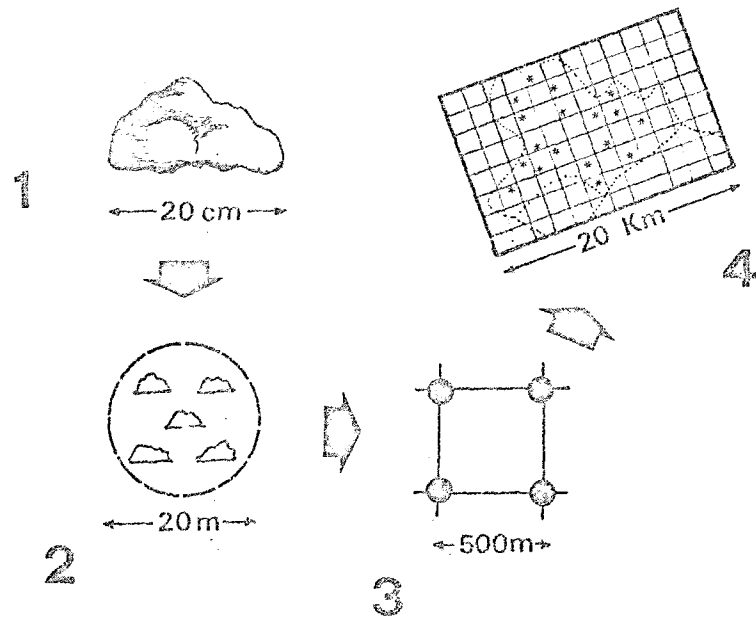


Figura 6. Niveles de jererquización del sistema de muestreo empleado para cubrir todo el macizo.

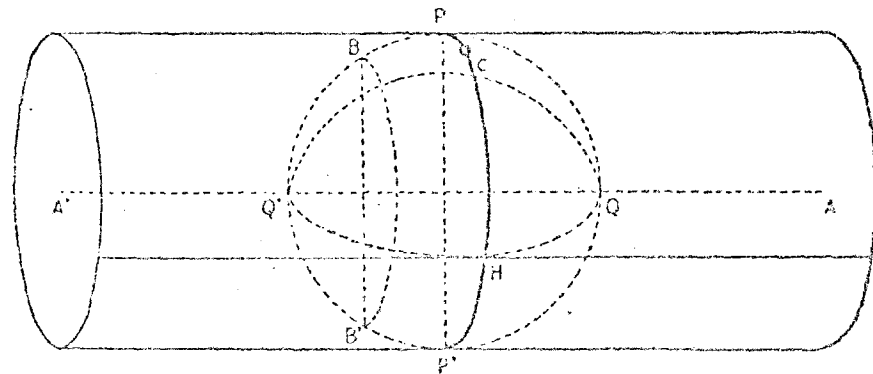


Figura 7. Esquema de la proyección U.T.M.

tener en cuenta, que puesto que a medida que la representación se aleja del meridiano de tangencia crece la deformación lineal, ésta se limita restringiendo la proyección a un huso de 6° de longitud. De este modo los máximos de deformación son tolerables y el Globo queda dividido en 60 husos iguales.

Los husos se numeran correlativamente del 1 al 60 y en sentido creciente hacia el Este a partir del Meridiano de Greenwich. Las filas de zonas equidistantes 8° del Ecuador se alfabetizan con sendas letras mayúsculas desde la C a la X (exclusión hecha de la I y O) empezando en el paralelo 80° Sur y terminando en el 80° Norte, quedando así constituida una cuadrícula básica (Figura 8.). La superficie cubierta por la U.T.M. se subdivide, a su vez, en cuadrados de 100 km de lado, que se apoyan, dentro de cada huso, en los sistemas de ejes propios de la proyección (Figura 9.).

La designación de un punto por este sistema consta de un grupo de letras y números sucesivamente unidos que indican: la zona, el cuadrado de los 100 km. y las coordenadas rectangulares con la aproximación que se desee. Por ejemplo en el vértice geodésico de primer orden Matagalls, situado dentro de la zona de estudio, sus coordenadas U.T.M. son:

31 T	zona del cuadrículado
D G	cuadrado de los 100 km.
448.816,1	ordenada con aproximación de 0,1 m.
4.628.933,6	abscisa

Debido a que se ha trabajado a partir del mapa del Plan

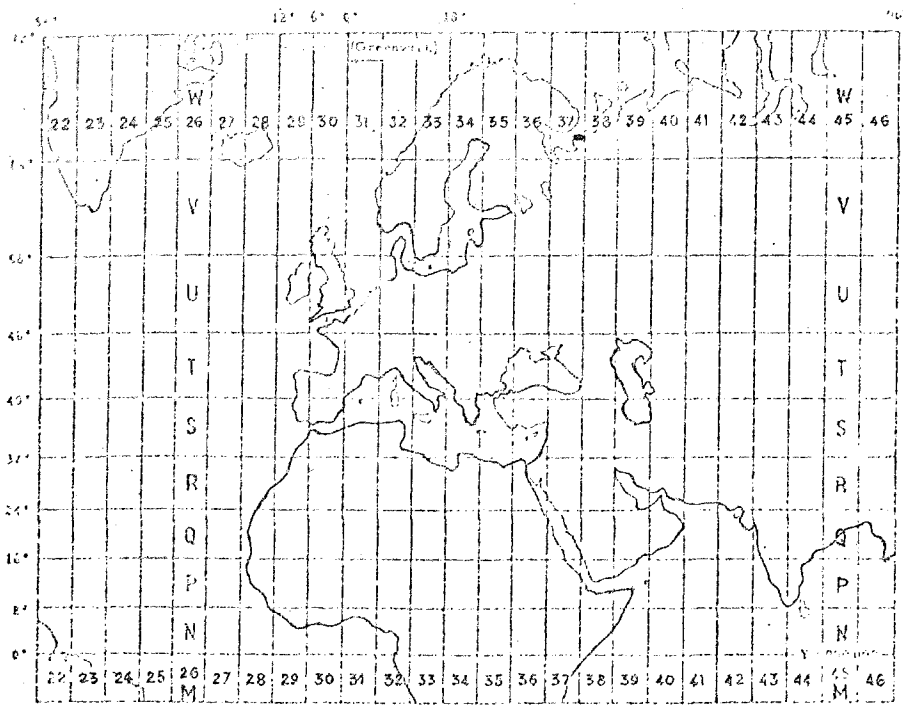


Figura 8. Cuadrícula básica de la proyección U.T.M.

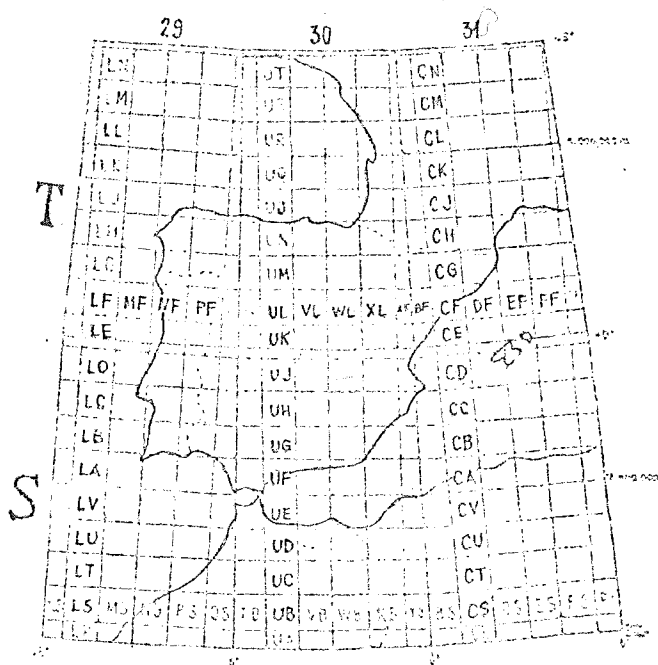


Figura 9. Subdivisiones en cuadrados de cien kilómetros de la Península Ibérica en la proyección U.T.M.

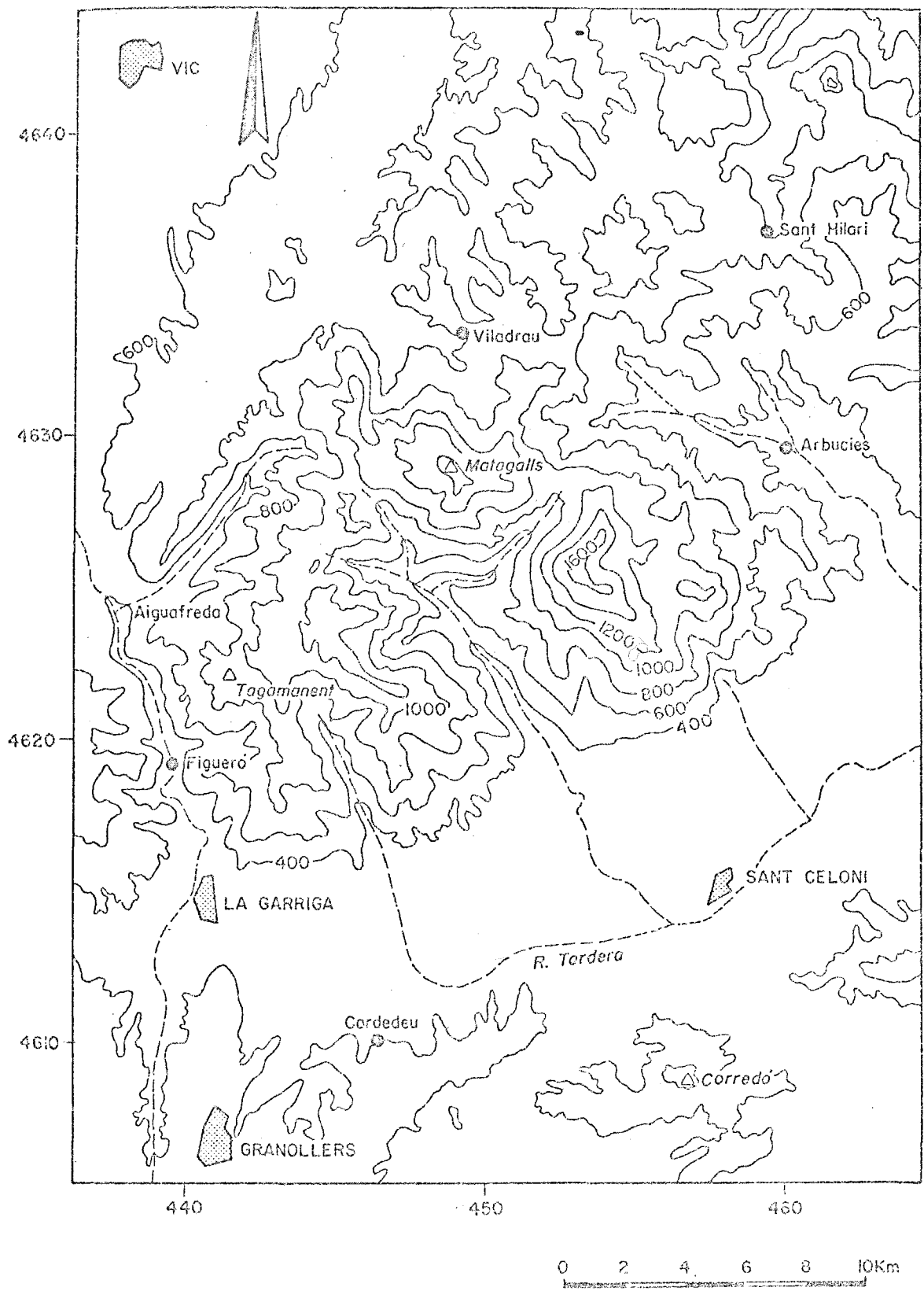


Figura 10. Coordenadas U.T.M. utilizadas para la localización de las muestras en el Montseny.

Especial de Parque Natural del Montseny a escala 1:10.000, la aproximación en la localización de las muestras de la presente memoria es de 10 metros.

Como toda el área de estudio está comprendida dentro de la misma zona y del mismo cuadrado de 100 km., a partir de aquí omitiremos su referencia, utilizando solamente los valores de las coordenadas (Figura 10).

PROCEDIMIENTO ANALITICO

El procedimiento analítico empleado, tanto para la determinación de los constituyentes principales de las rocas como para los elementos traza ha sido la espectrofotometría de absorción atómica, debido a su alta sensibilidad para muchos elementos de interés geoquímico, rapidez y facilidad de determinar varios elementos a partir de una misma solución.

La absorción atómica se basa en la absorción producida por el vapor atómico del elemento sobre una línea de resonancia del espectro de emisión producida por una fuente luminosa (Figura 11).

Convencionalmente, el vapor atómico se obtiene nebulizando la solución a analizar en una llama, cuya energía térmica tiene por objeto:

- 1º Desolvatar la solución y fundir los microcristales formados.
- 2º Disociar las moléculas en átomos.

La relación entre la debilitación de la línea de resonancia y la concentración de la solución es la siguiente:

$$I_o = I e^{-klc} \quad \text{en donde,}$$

I_o = intensidad de la radiación incidente

I = intensidad después de la absorción

K = coeficiente de absorción atómica

l = longitud de la llama

c = concentración en átomos.

Comparada con otros métodos analíticos espectrales la absorción atómica está relativamente libre de interferencias sin embargo, no toda la absorbancia producida es debida únicamente a la presencia del elemento a analizar.

Generalmente se distinguen los siguientes tipos de interferencias:

Interferencias de ionización: La causa de estas perturbaciones reside en el hecho de que, debido a sus bajos potenciales de ionización, algunos metales se ionizan más que otros en la llama. El problema se soluciona añadiendo grandes cantidades del elemento interferente tanto en las muestras como en los patrones o bien añadiendo un exceso constante de un elemento de potencial de ionización más bajo.

Interferencias espectrales: Este tipo de interferencias es debido a que la mayoría de muestras contienen gran cantidad de elementos y en la llama se emite no sólo la luz del ele-

mento a determinar, sino también la propia de la llama y la de los demás elementos presentes. Si las líneas espectrales de cada elemento no pueden separarse de las del elemento a determinar se producirá un error analítico por la adición de las dos señales. Por fortuna, este tipo de interferencia se presenta en muy pocos casos.

Interferencias químicas: Una importante interferencia de este tipo se produce cuando el elemento a analizar se combina con otros elementos formando compuestos que no se disocian en la llama, dando como resultado un error negativo en la absorción, o tal vez, la supresión de ésta. Otro tipo de interferencia química se produce en ciertos elementos que tienden a formar óxidos refractarios en la llama. Estas interferencias pueden solucionarse utilizando mecheros especiales y combustibles de mayor energía térmica.

Interferencias de absorción molecular: Este tipo de interferencias es particularmente importante cuando se determinan elementos traza en soluciones de elevado contenido salino. Los elementos interferentes, entre los cuales el Ca es el más efectivo, modifican la transparencia de la llama absorbiendo parte de la luz que pasa a través de ella. Este problema puede corregirse dando la misma salinidad y acidez de las muestras a los patrones, o bien utilizando un corrector de absorción no específica (corrector de fondo).

ANALISIS DE LOS ELEMENTOS MAYORES



Hay dos tipos bien establecidos de descomposición de los materiales silicatados para su posterior análisis por espectrofotometría de absorción atómica combinada con fotometría de llama para los alcalinos: fusión de la muestra con metaborato de litio o una mezcla de carbonato de litio y ácido bórico o bien ataque con ácido fluorhídrico (FRENCH y ADAMS, 1973). Ambos resultan adecuados para trabajar con series numerosas de muestras, simplificando la preparación previa con lo que se consigue un importante ahorro de tiempo. Por su mayor simplicidad, sin que ello represente una pérdida sensible de exactitud ni de precisión, se ha elegido el segundo procedimiento ya que presenta, además, la ventaja de que el ataque puede realizarse en recipientes sencillos de polipropileno por debajo del punto de ebullición de la mezcla azeotrópica $H_2O - HF$, incluso a temperatura ambiente.

El método se basa en el ataque de la muestra con una mezcla de agua regia y ácido fluorhídrico en recipiente cerrado para evitar la pérdida de sílice (LANGMYHR y PAUS, 1968), añadiendo ácido bórico que actúa como complejante y estabilizador de la solución, disolviendo al mismo tiempo los fluoruros insolubles (BERNAS, 1968). El procedimiento que hemos utilizado se diferencia del de los autores citados en que las muestras no se comparan con patrones preparados artificialmente sino con patrones internacionales atacados y tratados del mismo modo que las muestras y con los mismo reactivos, procurando que cubran el rango de composición de las muestras. La can

tividad de ácido bórico añadida es la estrictamente necesaria para evitar el ataque del matraz aforado por el HF que queda en exceso después de la solubilización de la muestra durante el corto tiempo empleado en el enrase.

Con objeto de evitar posibles errores en las operaciones, los ataques se han realizado por duplicado en series de 20 a 40 muestras, incluyendo 3 ó 4 patrones. Si los resultados de los duplicados de una muestra difieren en más de un 0,5% relativo se repite el ataque; no obstante, para la sílice pueden considerarse aceptables diferencias algo mayores siempre que la suma de los dos valores y las medias de los de más óxidos den un resultado suficientemente aproximado a 100, incluyendo la pérdida al fuego.

El método da buenos resultados sólo si se utilizan las soluciones patrón adecuadas. El criterio de bondad empleado es el coeficiente de correlación lineal entre las absorbancias obtenidas y las concentraciones de los patrones según los valores "recomendados". Para operar con seguridad, hay que desestimar todas las soluciones patrón que proporcionen un coeficiente inferior a 0,99. Además, los elementos que precisan tiempos de integración de lectura más elevados (por ejemplo Si y Al) necesitan la realización de la corrección de deriva correspondiente, lo cual es sencillo si se miden el blanco de reactivos y los patrones después de un número fijo de muestras (Figura 12).

Procedimiento: A 200 mg. de muestra pulverizada se añaden 1 ml. de agua regia y 2 ml. de ácido fluorhídrico concentrado

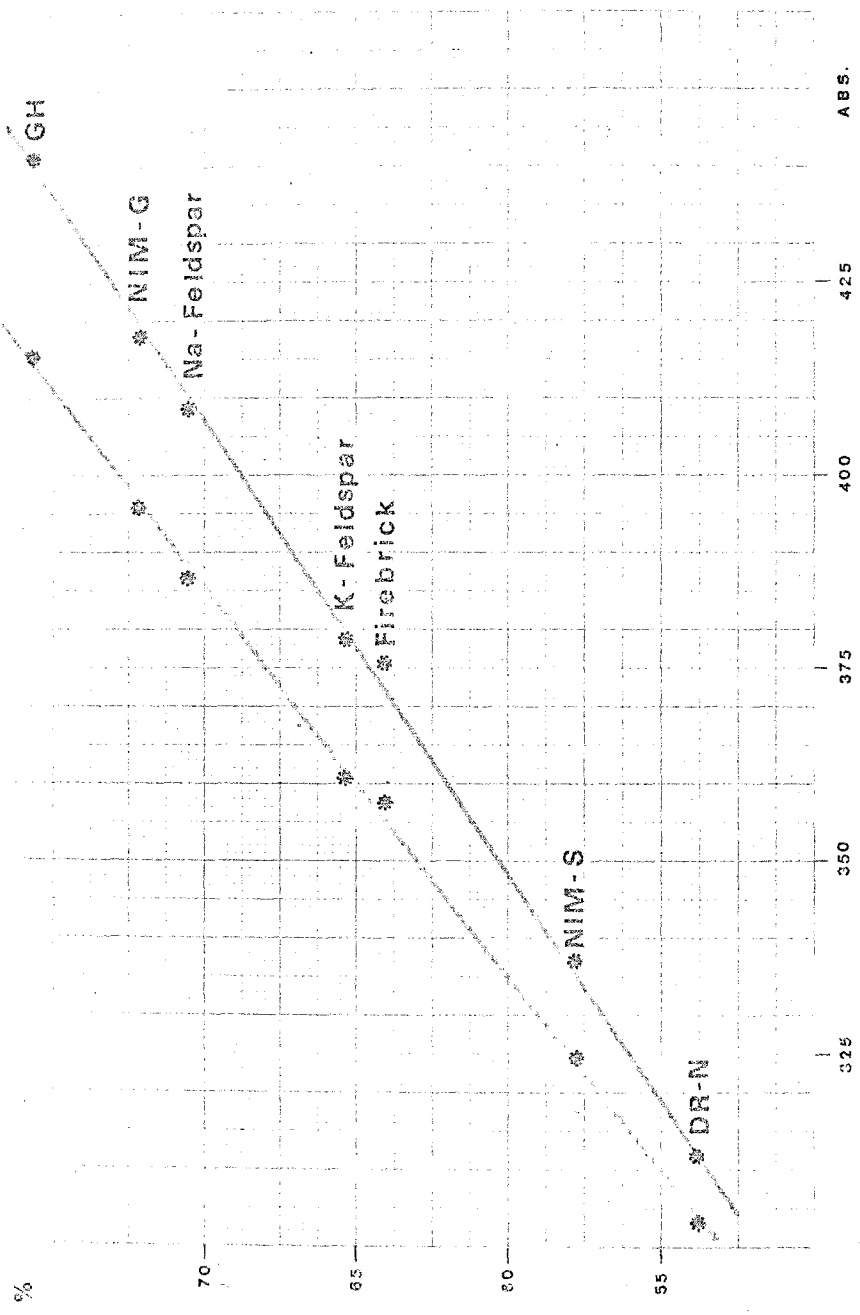


Figura 12. Ejemplo de deriva instrumental observada en el análisis de SiO_2 por absorción atómica.

en el interior de un frasco de polietileno con tapón de rosca que cierre bien (no es estrictamente necesario que cierre hermético). Se deja atacar durante al menos 24 horas a temperatura ambiente, aunque para ciertas muestras puede llegar a ser necesario un periodo de ataque de hasta 72 horas. El tamaño de grano condiciona mucho el tiempo necesario para el ataque, por este motivo es conveniente molturar bien la muestra.

Una vez esté la muestra bien atacada se añaden 50 ml. de solución saturada de ácido bórico y se vuelve a tapar de inmediato para evitar pérdidas de sílice, ya que la reacción es exotérmica. Una vez llevada a temperatura ambiente, se enrasa a 100 ml., guardando seguidamente la solución en frasco de plástico. Ti y Mn se determinan en esta solución, mientras que, en el rango de concentraciones más frecuentes en las rocas pelíticas, los demás elementos se determinan en una solución diluída 25 veces utilizando las condiciones analíticas siguientes:

<u>Elemento</u>	<u>Método</u>	<u>λ</u>	<u>rendija (nm)</u>	<u>llama</u>
Si	A.A.	251,6	0,2	$N_2O-C_2H_2$
Ti	"	365,3	0,2	"
Al	"	309,3	0,7	"
Fe	"	248,3	0,2	aire- C_2H_2
Mn	"	279,5	0,2	"
Mg	"	285,2	0,7	"
Ca	"	422,7	1,4	$N_2O-C_2H_2$
Na	Emisión	589	1,4	aire- C_2H_2
K	"	766,5	1,4	"

ANÁLISIS DE LOS ELEMENTOS TRAZA

Los procedimientos para la solubilización de los elementos traza de las rocas para su análisis por absorción atómica son muy numerosos, desde la fusión al ataque ácido total. Esta variedad de métodos ha proporcionado, en muchos casos, resultados divergentes según los distintos rendimientos del ataque. Por tanto, la elección del método es un factor de capital importancia para la obtención de resultados significativos.

Debido a la importancia de las interferencias de matriz en el análisis de elementos traza por absorción atómica, es conveniente la elección de un procedimiento de ataque que proporcione una extracción lo más selectiva posible de los elementos de interés. La eficiencia de la extracción dependerá naturalmente de la composición mineralógica de las muestras.

FOSTER (1971), ha estudiado las relaciones entre la extracción obtenida por distintas mezclas de ácidos y el ataque con $\text{HF} - \text{HClO}_4 - \text{HNO}_3$, considerado como ataque total, en distintos tipos de minerales, encontrando que las eficiencias son variables según el tipo de mineral y el elemento considerado (Fig. 13). Es necesario, por tanto, que en cada caso se elija el método más adecuado en función del problema planteado y del tipo de muestra a analizar.

En nuestro caso hemos utilizado una mezcla de ácido nítrico-ácido perclórico, 1:1(v/v), por ser una de las que proporciona mayor eficiencia de extracción en las biotitas,

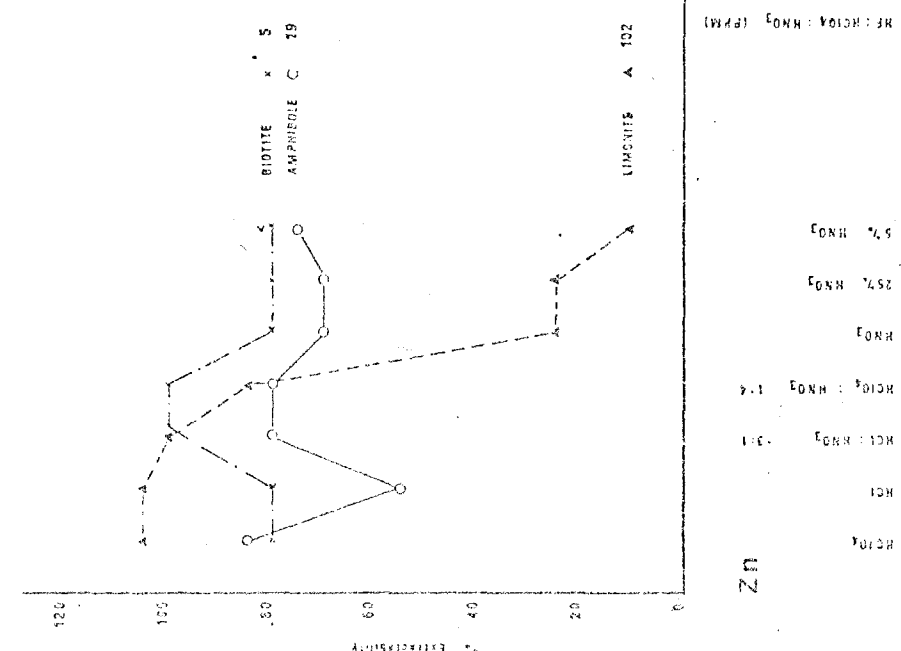
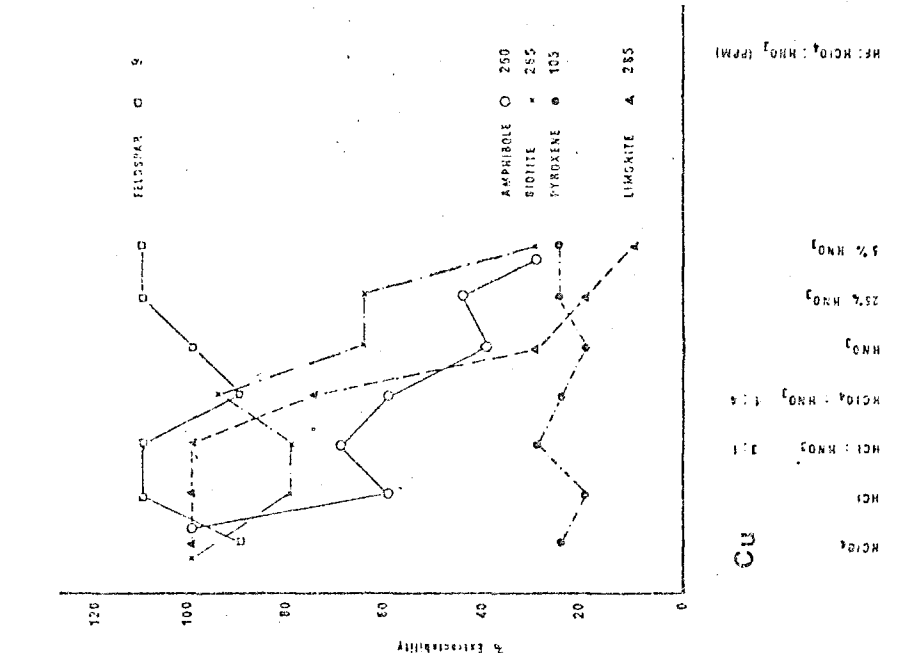
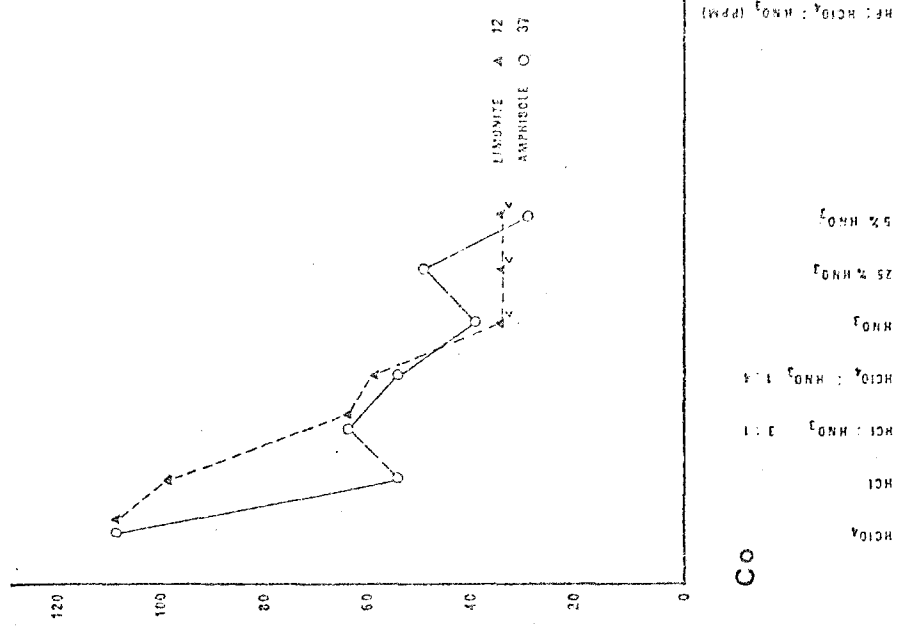


Figura 13. Variaciones del porcentaje de extracción de zinc, cobre y cobalto con distintos ataques ácidos. Tomado de FOSTER (1971).

y además presenta una mejor repetibilidad de resultados en un estudio comparativo previo (TABLA I). El procedimiento analítico es el siguiente:

Se atacan 2 gramos de muestra finamente pulverizada con 10 ml. de una mezcla de ácido nítrico-ácido perclórico 4:1(v/v) en placa calefactora a 70° C hasta total sequedad. Se añaden 10 ml. más de la mezcla ácida y se vuelve a llevar a la muestra a sequedad. El residuo resultante, se extrae con 10 ml. de ácido clorhídrico 6N, se filtra y se diluye hasta 50 ml. con agua destilada. La disolución así obtenida está lista para el análisis de Zn, Cu, Pb y Co por absorción atómica. Las condiciones instrumentales empleadas para cada elemento se representan en la Tabla II.

Las absorbancias producidas en la llama se comparan con las de patrones preparados, obteniéndose las concentraciones de cada solución problema para cada elemento a partir de las correspondientes curvas de calibración (Figuras 14, 15, 16 y 17).

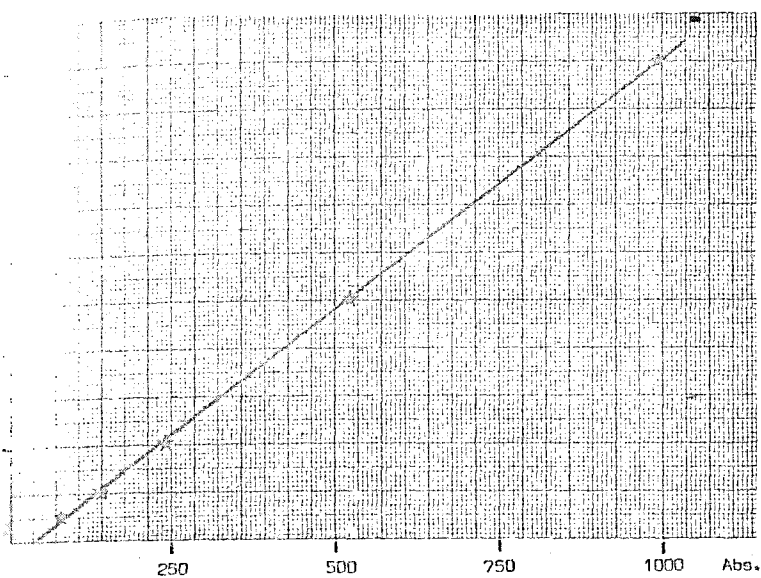
Los efectos de las interferencias de matriz han sido estudiados en muestras simuladas de diferentes concentraciones tanto de elementos mayores como traza, encontrando que las concentraciones de elementos mayores presentes en las rocas silicatadas producen incremento en los elementos traza cuando se miden por absorción atómica, contrariamente a lo indicado por BELT (1964). El grado de interferencia de los elementos mayores es Fe > Ca > Al > Mg > Na > K. Los elementos traza estudiados quedan afectados en el orden siguiente:

Pb	Cu	Zn	Tipo de ataque
25	23	123	HNO ₃ (1:1)
25	27	120	
25	24	122	
25	24	123	Agua Regia
25	28	119	
25	28	124	
30	30	130	HNO ₃ -HClO ₄ (4:1)
30	28	129	
30	30	130	
25	30	124	HCl (conc.)
25	29	121	
25	29	125	
45	25	126	HF
50	34	131	
46	32	128	

Tabla I. Eficiencia en la extracción de distintos ataques ácidos para Plomo, Cobre y Zinc, en rocas pelíticas.

elemento	λ	rendija	llama
Pb	283.8	0.7	aire-C ₂ H ₂
Cu	324.8	0.7	aire-C ₂ H ₂
Zn	213.9	0.7	aire-C ₂ H ₂
Co	240.7	0.2	aire-C ₂ H ₂

Tabla II. Condiciones instrumentales utilizadas para el análisis de los elementos traza.



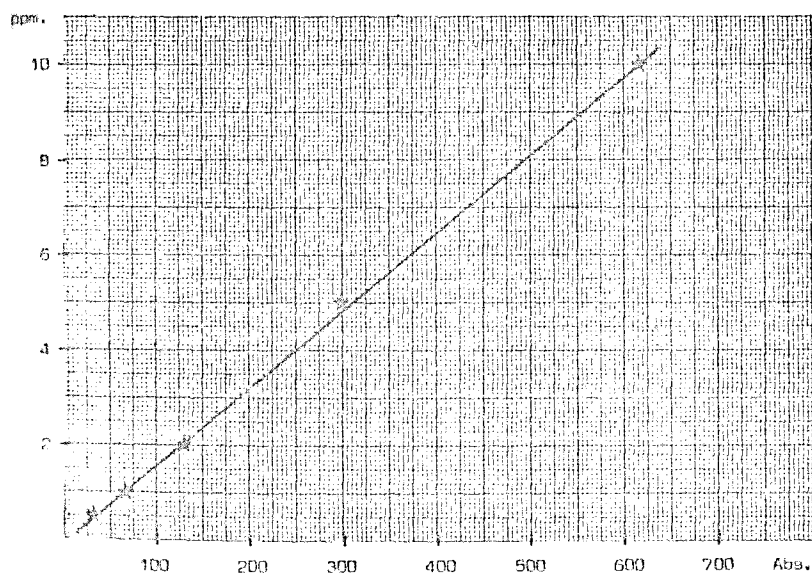
<u>p.p.m.</u>	<u>absorbancia</u>
0.1	41
0.2	54
0.5	82
1	140
2	238
5	521
10	993

$$m = 0.010429$$

$$b = -0.396824$$

$$r = 0.999862$$

Figura 14. Curva de calibración del zinc.



<u>p.p.m.</u>	<u>absorbancia</u>
0.1	7
0.2	12
0.5	29
1	63
2	132
5	296
10	617

$$m = 0.016325$$

$$b = -0.017274$$

$$r = 0.999602$$

Figura 15. Curva de calibración del cobre.

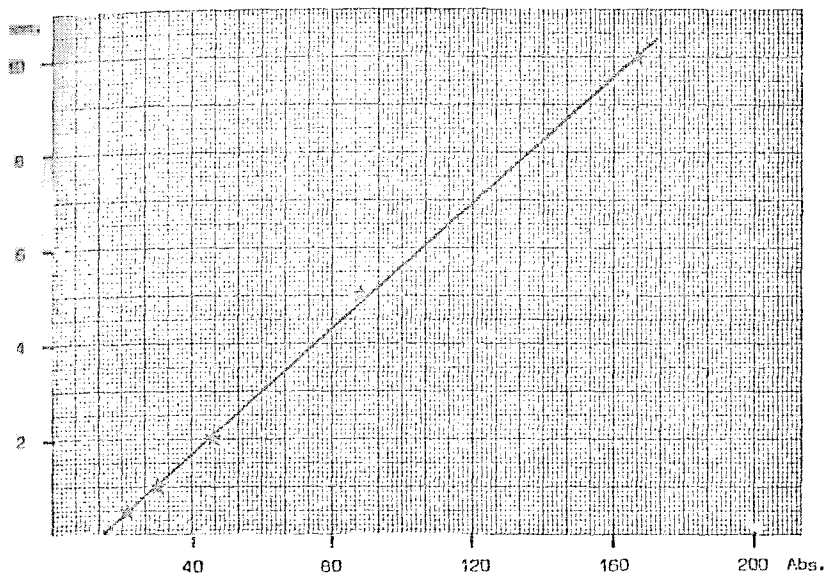


Figura 16. Curva de calibración del plomo.

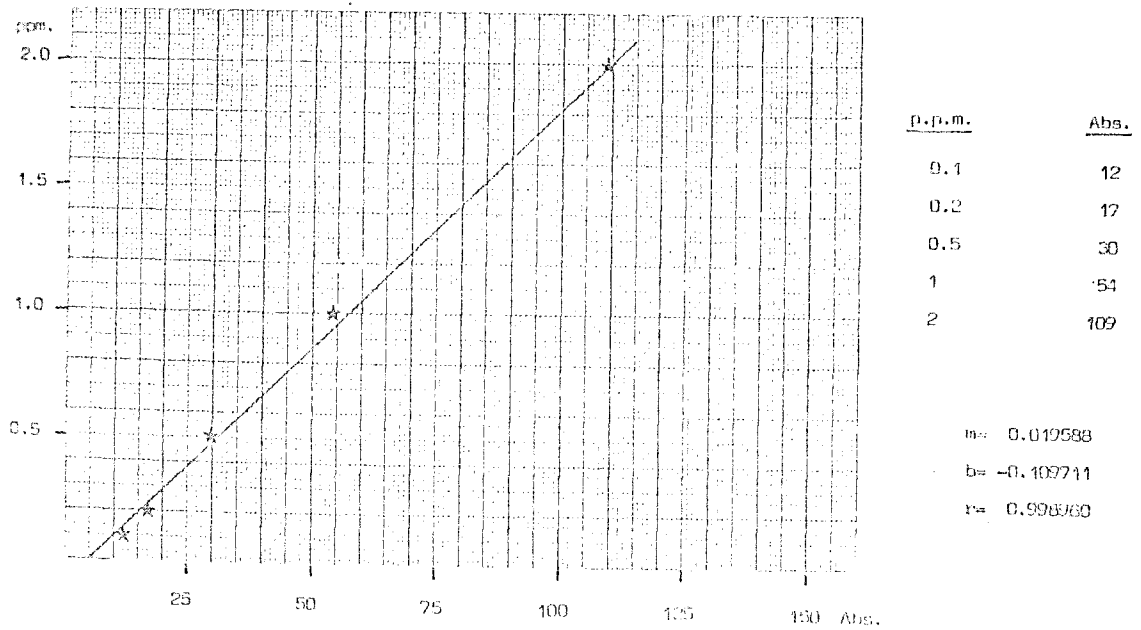


Figura 17. Curva de calibración del cobalto.

Pb>Co>Zn>Cu. Para minimizar estos efectos se ha añadido a las soluciones patrón la cantidad de reactivos necesaria para alcanzar las concentraciones medias en elementos mayores de las soluciones problema (2.500 ppm. Fe, 2000 ppm. Al, 1000 ppm. K, 400 ppm Ca, 300 ppm. Mg, 300 ppm Na).

ANALISIS DE MERCURIO

Modernamente han sido propuestos varios métodos para el análisis de ultra-trazas de mercurio en rocas. Por ejemplo, VAUGHN (1967), JOENSUU (1971) y Mc NEAL et. al. (1972) emplean la absorción atómica de vapores calientes de mercurio que previamente se habían amalgamado en un alambre de oro, LAUL et. al. (1970) e ISHIDA et. al. (1970) emplean la activación neutrónica, mientras que MUSCAT y VICKERS (1971) HAWLEY y INGLE (1975) y CAVALLI y ROSSI (1976) se inclinan por la fluorescencia atómica.

El método que nosotros hemos utilizado ha sido el de determinación de vapores fríos de mercurio por absorción atómica sin llama, similar a los descritos por HATCH y OTT (1968), JONASSON et. al. (1973), ALGEMIAN y CHAU (1976) y otros. El procedimiento en detalle es el siguiente:

Se atacan de 0,1 a 1 gramo de la muestra finamente pulverizada con 5 ml. de una mezcla de ácido nítrico-ácido sulfúrico 1:1 (v/v) y cinco gotas de ácido clorhídrico en tubos de ensayo con tapón roscado durante dos horas a 60° C en un baño de ultrasonidos. Dejar enfriar y añadir 20 ml.

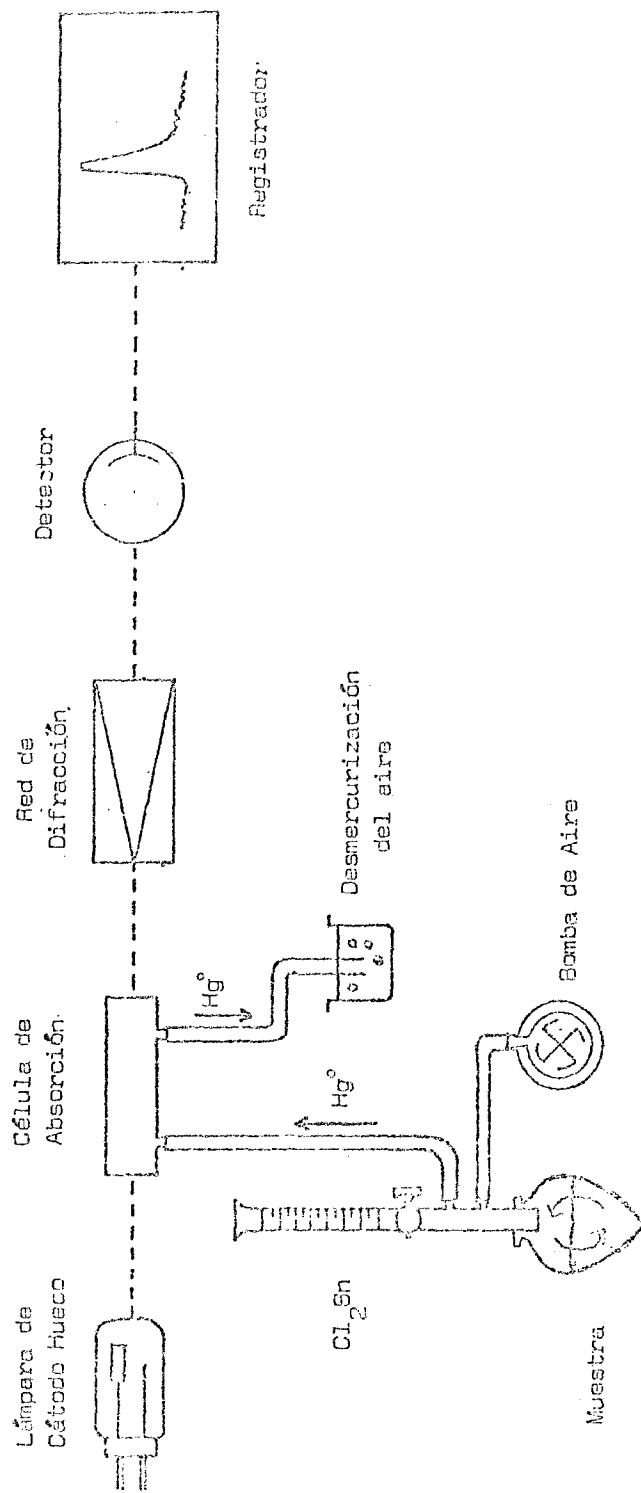


Figura 18. Esquema del dispositivo utilizado para la determinación de mercurio.

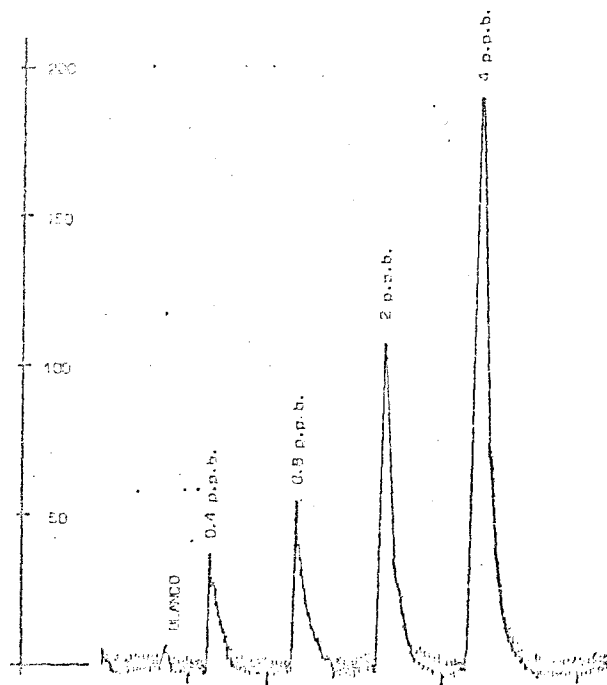
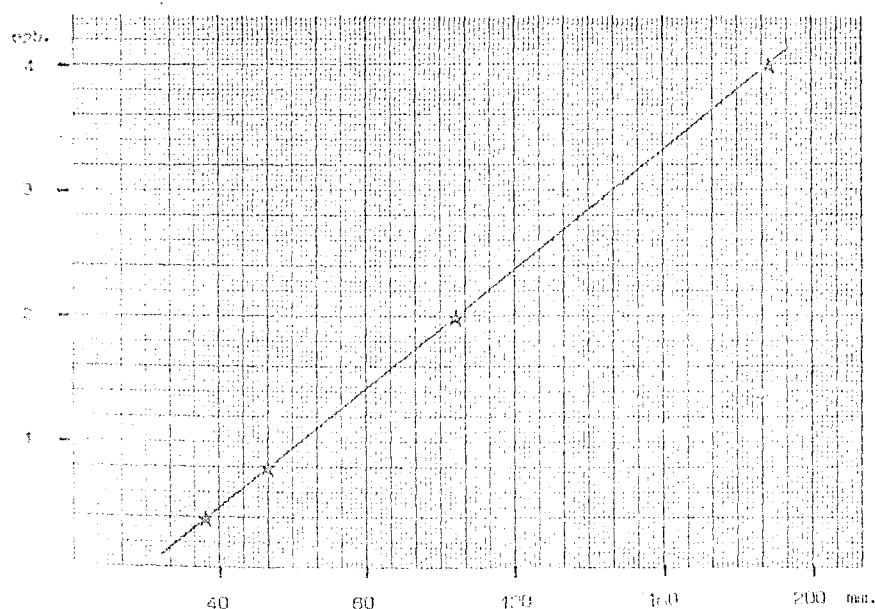


Figura 19a. Alturas de los picos en el registrador de las señales producidas por las soluciones patrón.



p.p.b.	altura pica
0.4	36
0.8	54
2	105
4	188

$m = 0.593677$

$b = -11.755515$

$r = 0.999961$

Figura 19b. Curva de calibración del mercurio.

A pesar de la sensibilidad, precisión y rapidez con que pueden realizarse modernamente los análisis de mercurio, éstos presentan numerosos problemas debido a su elevada volatilidad.

La duración del proceso de molturación, como ha demostrado SAUPE (1973) tiene considerable importancia, siendo el tiempo óptimo de 30 segundos. Con tiempos menores no se alcanza el tamaño de grano necesario para la total extracción del mercurio de la muestra por los ácidos, mientras que con tiempos superiores la temperatura producida por las fricciones podría provocar la volatilización parcial del mercurio.

La desecación de las muestras debe realizarse con sumo cuidado y procurando siempre que la temperatura de la estufa no supere los 60°C.

Las muestras molturadas contenidas en botellas de plástico con tapón roscado presentan con el tiempo estratificación en las concentraciones de mercurio, siendo las del fondo menos elevadas que las de la parte superior (SAUPE, 1973) Este fenómeno puede explicarse por una fijación del mercurio a partir de la atmósfera del laboratorio, una migración del mercurio de la muestra hacia los niveles superiores, o bien por estratificación granulométrica, ya que este elemento está concentrado principalmente en los finos.

La mezcla ácida empleada en el ataque tiene también suma importancia. El cinabrio es resistente al ataque tanto por ácido nítrico como por ácido sulfúrico, siendo soluble en ácido clorhídrico, sin embargo, la presencia de cantida-

des excesivas de ácido clorhídrico debe evitarse ya que la producción de cloro podría causar pérdidas de cloruros de mercurio. Es por este motivo que empleamos sólo unas pocas gotas de clorhídrico en el ataque. La oxidación de la muestra con soluciones de permanganato y persulfato, utilizadas por algunos autores después del ataque, no producía variaciones apreciables en la cantidad de mercurio medido, por lo que, y en vistas a evitar un paso más que pudiera producir contaminación o pérdidas del elemento, ha sido eliminada.

EVALUACION DE LOS ERRORES ANALITICOS

Debido a que todas las determinaciones analíticas son hasta cierto punto erróneas es necesario conocer el valor del error y procurar reducirlo a un nivel que esté proporcionado con el objetivo de la investigación.

En general se reconocen dos tipos principales de error: el error estadístico (precisión) y el error sistemático (exactitud).

Precisión: Es una estimación de la reproducibilidad del método analítico. Este error se produce por cualquier fluctuación instrumental, ambiental, etc...

Si la cantidad a medir es m , podemos suponer que el resultado x_i obtenido en un análisis particular representa:

$$x_i = m + \xi_i$$

realizando n determinaciones podremos obtener un valor medio \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i = m + \bar{\xi}$$

Si los errores ξ_i son pequeños su valor medio $\bar{\xi}$ será todavía menor y \bar{x} tendrá un valor muy próximo a m, y por tanto:

$$(x_i - \bar{x}) \approx \xi_i$$

Una mejor estimación del error se obtiene a partir de la desviación standard σ

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2$$

En la práctica es más conveniente comparar la desviación standard con la concentración del elemento, para ello se emplea la desviación standard relativa o coeficiente de variación c

$$c = 100 \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

Los resultados obtenidos en la estimación de la precisión analítica para los elementos traza se representan en la Tabla III, de la que se deduce que las mejores reproducibilidades se han obtenido para Zn, Cu y Co.

Exactitud: Es una medida de la diferencia entre la concentración verdadera de la muestra y el valor medio obteni-

	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
	104	24	16	13	9
	105	25	16	13	11
	107	25	16	14	12
	110	25	17	14	12
	110	25	18	14	12
	110	26	18	14	12
	112	26	18	14	12
	112	27	19	15	13
	113	27	19	14	13
	114	28	20	15	13
x	109.7	25.8	17.7	14.0	11.9
σ	3.37	1.23	1.42	0.67	1.20
%c	3.07	4.77	8.02	4.78	10.08

Tabla III. Repetibilidad de los resultados analíticos obtenidos por absorción atómica a partir de la extracción total $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (4:1).



do analíticamente. Las principales causas de este tipo de error se producen por la utilización de soluciones de calibración instrumental incorrectas, por extracción parcial del elemento en el ataque y por los efectos de las interferencias analíticas anteriormente descritas. Este tipo de error, aunque muy importante para el cálculo de abundancias y balances geoquímicos, no tiene gran importancia en la prospección geoquímica en la que son más significativas las variaciones relativas de concentración que las absolutas. El error más importante en prospección ocurre cuando la exactitud varía de valor entre las muestras de diferentes localidades como resultado de la contaminación de un conjunto de muestras durante el tratamiento previo o por causas analíticas.

Para poder juzgar la exactitud de un análisis es conveniente contar con muestras patrón de composición conocida y cuyos valores están basados también en procedimientos analíticos. En nuestro caso se han analizado las muestras patrón GA (granito), GH (granito) y BR (basalto) del Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques de Nancy; la diorita DR-N de la Assotiation Nationale de la Recherche Technique y la diabasa W-1 de Bureau of Standards del U.S. Geological Survey. Los resultados obtenidos, así como los valores recomendados y el intervalo de resultados obtenidos por diferentes laboratorios para cada elemento se representan en las tablas IV, V, VI y VII.

A partir de estos resultados puede deducirse que la exactitud analítica es en general muy aceptable. Solamente

de agua destilada, agitar la mezcla y esperar a que cese la emisión de humos ácidos. Trasvasar el líquido a un frasco de vidrio en forma de corazón y añadir 2 ml. de una solución de cloruro estannoso al 30% ligeramente acidulada con ácido sulfúrico. La reacción de reducción que tiene lugar es la siguiente:



El mercurio elemental formado es arrastrado por una corriente de aire laminar de 3 litros por minuto a través de una célula con ventanas de cuarzo situada en el camino óptico del espectrofotómetro de absorción atómica (Figura 18). La absorción producida en la línea de 253,7 nm. queda representada en el papel del registrador y la altura del pico producido es proporcional al mercurio contenido en la muestra, que se compara con las absorbancias de patrones químicos recientemente preparados (Figura 19a). El intervalo de concentración lineal de las soluciones patrón va desde 0.2 a 6 ppb. (Figura 19b). Todas las operaciones deben llevarse a cabo evitando los aumentos de la temperatura que podrían producir pérdidas potenciales de vapor de mercurio.

El instrumental empleado ha sido un espectrofotómetro de absorción atómica PERKIN-ELMER, modelo 503, provisto de corrector de fondo, registrador analógico y de los accesorios para el análisis de vapores de mercurio (Mercury Vapour System). Es conveniente que todos los reactivos sean del tipo "especial para análisis de mercurio" como los producidos por algunos fabricantes especializados.

los resultados obtenidos difieren apreciablemente de los valores recomendados en las determinaciones de plomo de las muestras graníticas. Esto es debido a que el Pb de estas rocas está principalmente incorporado en el feldespato potásico, que no es atacado totalmente por la mezcla ácida empleada. Este inconveniente no afecta a las demás muestras patrón, ya que presentan resultados suficientemente concordantes, ni tampoco a las muestras de la zona de estudio.

Como control de la puesta a punto del procedimiento analítico empleado para la determinación del mercurio se han analizado los standards G-1 (granito) y W-1 (diabasa) del U.S. Geological Survey que aunque no tienen valores recomendados son los que cuentan con mayor número de determinaciones según la bibliografía. Los resultados obtenidos (CASAS y VAQUER, 1979) se representan en la Tabla VIII junto con los que han podido extraerse de otras fuentes. Algunas de las diferencias entre los resultados dados por los distintos autores pueden explicarse como debidas a heterogeneidades en los standards tal como indican MC NEAL et. al. (1972).

Se han analizado también los contenidos de mercurio de los standards G-2 (granito), AGV (andesita), GSP-1 (granodiorita) y PCC-1 (peridotita) también del U.S. Geological Survey, cuyos resultados junto con los extraídos de la bibliografía se representan en la Tabla IX.

muestra	resultado obtenido	valor recomendado	intervalo (nº muestras)
GA	69	75	18-147 (17)
GH	67	80	30-119 (16)
DR-N	112	143	140-147 (4)
BR	135	160	80-240 (18)
W-1	68	80	45-110 (40)

Tabla IV. Precisión analítica obtenida para el zinc en algunos standards geoquímicos.

muestra	resultado obtenido	valor recomendado	intervalo (nº muestras)
GA	17	14	5- 27 (26)
GH	18	12	5- 28 (25)
DR-N	44	50	46- 55 (2)
BR	68	70	40-214 (24)
W-1	108	110	50-140 (61)

Tabla V. Precisión analítica obtenida para el cobre en algunos standards geoquímicos.



muestra	resultado obtenido	valor recomendado	intervalo (nº muestras)
GA	12	26	11- 51 (20)
GH	19	50	15- 67 (18)
DR-N	47	49	(1)
BR	13	16	3- 30 (16)
W-1	2	8	(40)

Tabla VI. Precisión analítica obtenida para el plomo en algunos standards geoquímicos.

muestra	resultado obtenido	valor recomendado	intervalo (nº muestras)
GA	5	5	3- 20 (21)
GH	1	1.5	1- 20 (16)
DR-N	25	37	34- 40 (4)
BR	43	50	16- 90 (23)
W-1	46	52	

Tabla VII. Precisión analítica obtenida para el cobalto en algunos standards geoquímicos.

Referencia	Método	Granito G-1	Diabasa W-1
FLEISCHER (1965)	N.A.	340	170
MC CARTHY (ver FLEISCHER (1975))	N.A.	130	340
HATCH y OTT (1968)	A.A.	95	180
FLEISCHER (1969)	N.A.	245	110
LAUL et. al. (1970)	N.A.	70	94
FLEISCHER (1970)	N.A.	120	330
ISHIDA et. al. (1970)	N.A.	120	—
OMANG y PAUS (1971)	A.A.	—	260
WEISSBERG (1971)	A.A.	97	280
MUSCAT y VICKERS (1971)	A.F.	—	180
MAROWSDY y WEDEPOHL (1971)	N.A.	59	234, 216
MC NEAL et. al. (1972)	A.A.	91, 84	275, 302
CAMERON y JONASSON (1972)	A.A.	{ 118, 142, 156, 225	{ 212, 212, 242, 292
AZZARIA y CARRIER (1976)	A.A.	73, 68, 66	108, 138, 73
Presente trabajo	A.A.	{ 159, 106, 120, 141	{ 286, 261, 273, 294

Tabla VIII. Resultados de los análisis de mercurio en p.p.b. efectuados a las muestras G-1 y W-1 del U.S. Geological Survey.

Granito G - 2	Andesita AGV - 1	Granodiorita GSP	Peridotita PCC-1	Referencia
50	15	—	10	MC CARTHY (ver Fleischer, 1965)
39	4	21	—	EHMANN y LOVERING (1967)
120	26	15	4.4 11	FLEISCHER (1965)
29	16	41	—	LAUL et al (1971)
40	25	—	—	WEISSBERG (1971)
—	27	—	—	OMANG y PAUS (1971)
38	5	106	4.7	MAROMSKY y WEDEPCHL (1971)
64 78	55 57	36 36	20 22	CAMERON y JOYASSON (1972)
38 40 (6/16)	35 47 (1/25)	22 23 (21/6)	6-8 8 (26/5)	MC NEAL et al (1972)
66 70 (51/1)	41 36 (65/13)	21 28 (24/12)	17 14 (36/28)	MC NEAL et al (1972)
102 101 (28/4)	3.4 9.6 (26/13)	12 13 (81/3)	9.7 9.2 (37/25)	MC NEAL et al (1972)
49 51 (35/22)	34 22 (100/27)	15 16 (84/9)	12 11 (12/13)	MC NEAL et al (1972)
60 78 (102/2)	—	—	—	MC NEAL et al (1972)
51 59 } (86/12)	35 43 } (62/4)	7 16 } (66/2)	17 18 } (65/2)	Presente trabajo
62 55 }	32 34 }	15 17 }	15 12 }	

Tabla IX. Resultados de los análisis de mercurio en p.p.b. efectuados a las muestras G-2, AGV-1, GSP-1 y PCC-1 del U.S. Geological Survey.

**GEOQUIMICA DE LOS
ELEMENTOS MAYORES**

PRESENTACION DE LOS ANALISIS DE LOS CONSTITUYENTES MAYORES

Los análisis químicos son necesarios para comprender los procesos geoquímicos y la evolución de los distintos tipos de sedimentos. Además, en algunos sedimentos, el tamaño de grano es tan pequeño que se hace difícil, sino imposible, su estudio petrográfico común, de modo que el mejor procedimiento para conocer su constitución es a partir del análisis químico.

La composición química de una roca se expresa, en general, en forma de porcentajes de óxidos, aunque es evidente que la mayoría de los elementos no están presentes en forma de óxidos. Como no se determina el contenido en oxígeno de la roca, el criterio para presentar los constituyentes como óxidos se basa en la suposición de que los elementos determinados se combinan con el oxígeno en proporciones estequiométricas.

Un análisis químico completo debe incluir la determinación de los siete elementos mayoritarios de la corteza, excluido el oxígeno, que son: Si, Al, Fe, Ca, Na, K y Mg; y se tiene por costumbre determinar también las concentraciones en titanio y manganeso. Modernamente, y por razones de economía, el contenido en agua ha sido reemplazado por la "pérdida al fuego" que tiene un significado más complejo, ya que incluye además de las pérdidas de agua, las que resultan de la disociación de los carbonatos, de la combustión de la materia orgánica o de la tostación de los sulfuros y en sentido inverso, las ganancias por oxidación del hierro ferroso. En algunos casos, puede ser de interés la distinción entre los contenidos

en hierro ferroso y férrico, sin embargo, en el presente estudio se ha determinado el contenido en hierro total, expresado en forma de Fe_2O_3 .

Los resultados analíticos obtenidos en las muestras del Paleozoico del Macizo del Montseny se incluyen en el Apéndice II.

SIGNIFICACION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LAS ROCAS PELITICAS

La interpretación del quimismo de las formaciones detríticas afectadas en distintos grados por el metamorfismo es un problema difícil debido a que son el resultado de numerosos factores que intervienen con diferentes intensidades: composición de las rocas madre, y las sucesivas influencias relacionadas con las zonas de alteración, sedimentación, diagénesis y metamorfismo. La intensidad con que interviene cada proceso depende de numerosas variables, tales como: condiciones tectónicas, clima, características del medio acuoso, régimen hidrológico, y también en cierta medida de la situación en la escala del tiempo geológico.

En la zona de alteración se producen hidrólisis más o menos intensas que, en casos extremos, pueden llegar a destruir a todos los minerales de las rocas madre, excepto el cuarzo y algunos óxidos. La resistencia de los silicatos a la alteración es distinta, así por ejemplo, las plagioclasas se desmoronan más fácilmente que el feldespato potásico, siendo entre las primeras más vulnerables los términos intermedios que la albita. Los anfíboles y piroxenos se destruyen también con fa

ilidad, en cambio, la biotita es bastante resistente.

Aunque, debido a la intervención de los distintos factores, la intensidad de las alteraciones puede variar en grandes proporciones, el orden de movilidad de los elementos mayores parece ser bastante constante. SMYTH (1913) comparando la composición media de la corteza terrestre y la de las aguas de los ríos clasificó a los elementos según un orden de movilidad decreciente: $Ca > Na > Mg > K > Si > Al = Fe$. De una forma más precisa, TARDY (1969) a partir del estudio de las alteraciones de los macizos cristalinos de Europa y Africa llegó a conclusiones similares estableciendo cinco niveles de movilidad decreciente: 1) Na y luego Ca; 2) Mg; 3) Si = K = Mn; 4) Fe y 5) Ti y luego Al.

Un factor principal en la composición química de los sedimentos detríticos es el "carácter residual", que determina el grado de diferenciación o evolución del sedimento respecto a la roca madre de la que procede. Así, la relación entre los elementos situados en los dos extremos de la escala de movilidades Na y Al se toma a menudo como "índice de madurez" (PETTIJOHN, 1963). Cuando pueda descartarse la contaminación del sedimento por cemento carbonatado, la relación $(Al_2O_3 + K_2O) / (MgO + CaO + Na_2O)$ permite una mejor determinación del carácter residual.

Los productos de la zona de alteración son transportados a las cuencas de sedimentación en donde encuentran un medio de salinidad muy distinta del de origen y del que los ha transportado. Los fenómenos más característicos que tienen lugar en esta zona son sin duda las acciones mecánicas y las

contaminaciones (cementos carbonatados, adición de productos volcánicos, etc...).

Durante la diagénesis y litificación hay una adaptación a las nuevas condiciones de presión y temperatura, y adiciones a partir de las soluciones intersticiales concentradas. La montmorillonita por adición de potasio evoluciona a través de minerales estratificados (illita-montmorillonita) a illita mientras que por adición de magnesio se forma clorita. Al término de la diagénesis profunda la naturaleza de los minerales arcillosos es uniforme e independiente del contexto litológico, alcanzándose la facies con illita y clorita (DUNOYER DE SEGONZAC, 1969).

El límite entre la zona de diagénesis y la de metamorfismo es difícil de precisar. WINKLER (1967) considera que el metamorfismo empieza con la aparición de minerales que no son estables en ambientes sedimentarios como los de las facies zeolita. Estos minerales se forman alrededor de los 220°C, que en un gradiente geotérmico normal se alcanzan a 6000 metros de profundidad con presiones próximas a 1,5 kb.

La influencia del metamorfismo en el quimismo de las formaciones sedimentarias fue objeto de gran controversia a mediados del presente siglo (LAPADU-HARGUES, 1945; RAMBERG, 1952; SHAW, 1956). Sin embargo, parece que, en la actualidad se ha establecido un acuerdo en favor del metamorfismo "geoquímicamente conservativo" o "isoquímico", por lo menos hasta la catazona, mientras que no intervengan los fenómenos de migmatización y de granitización. Por tanto, las variaciones observadas en los terrenos metamórficos, no son el resultado

del metamorfismo en sí, sino que representan la supervivencia a través del metamorfismo de las diferencias químicas originales, no existiendo migraciones importantes y sistemáticas en la evolución metamórfica. Solamente la deshidratación aparece como el fenómeno más característico y constante del metamorfismo.

Entre la zona de diagénesis y la de metamorfismo hay una diferencia fundamental. En la primera las transformaciones químicas más importantes resultan de la reacción entre el líquido intersticial y las fases sólidas, mientras que durante el metamorfismo la evolución del quimismo es prácticamente insensible. Esta diferencia puede atribuirse a la disminución progresiva de la porosidad de las rocas en profundidad, dificultando la circulación de los fluidos intersticiales. Sin embargo, los sedimentos sometidos a metamorfismo tienen una fase fluída rica en sodio, por lo que puede preverse que este elemento terminará entrando en los silicatos para formar albita durante la evolución metamórfica.

INTERPRETACION DEL CARACTER GENERAL DE LOS SEDIMENTOS PALEOZOICOS DEL MACIZO DEL MONTSENY

Los diez valores que proporciona el análisis de los constituyentes mayores de una roca pueden tratarse por separado, elaborando para cada uno su correspondiente histograma de frecuencias. A partir de la representación gráfica de los histogramas puede determinarse fácilmente el modelo de distribución (valor medio, dispersión, etc...) de cada uno de los ele

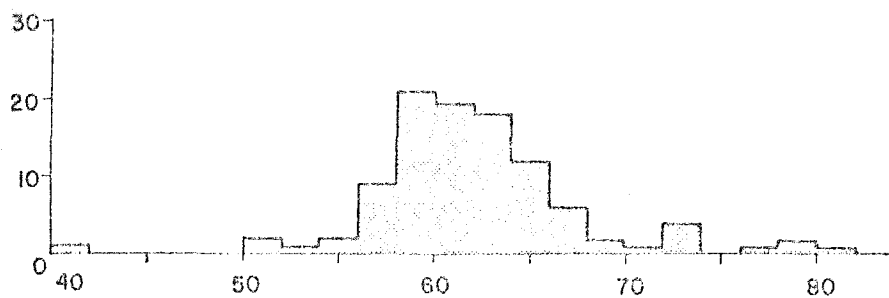


Figura 20. Histograma de frecuencias de los contenidos en SiO_2 de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

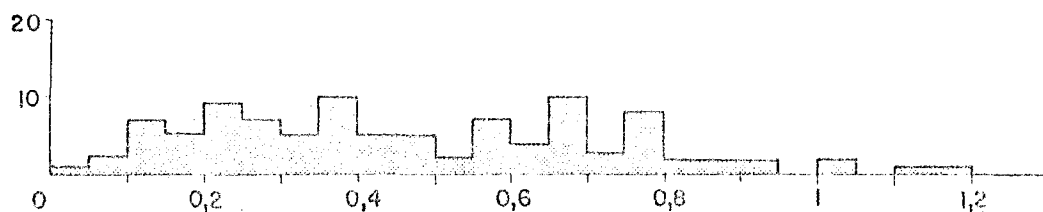


Figura 21. Histograma de frecuencias de los contenidos en TiO_2 de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

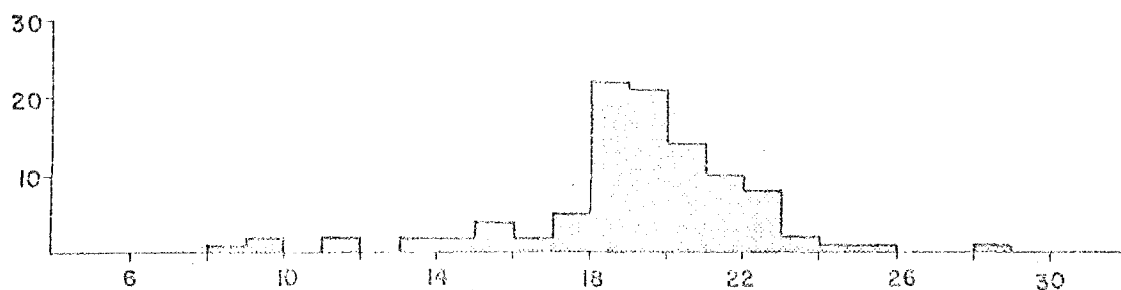


Figura 22. Histograma de frecuencias de los contenidos en Al_2O_3 de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

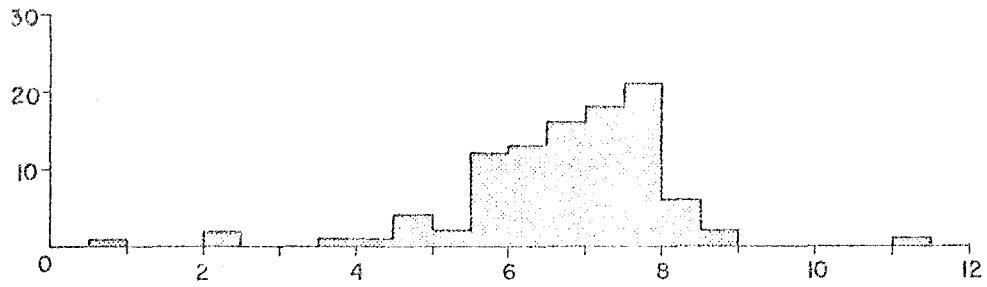


Figura 23. Histograma de frecuencias de los contenidos en Fe_2O_3 de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

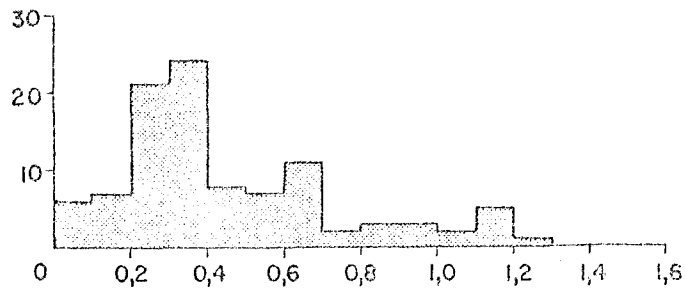


Figura 24. Histograma de frecuencias de los contenidos en MnO de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

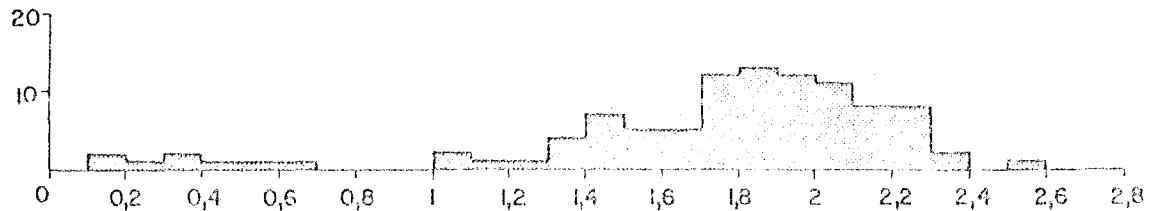


Figura 25. Histograma de frecuencias de los contenidos en MgO de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

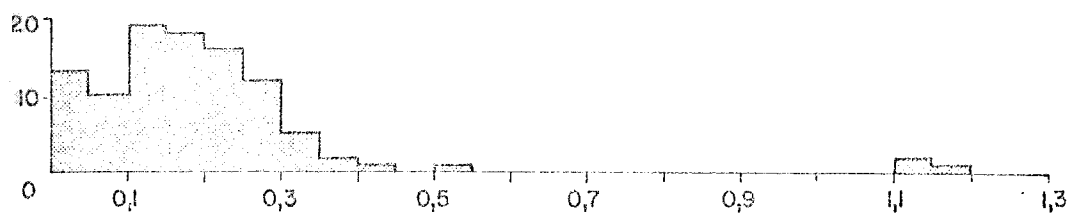


Figura 26. Histograma de frecuencias de los contenidos en CaO de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

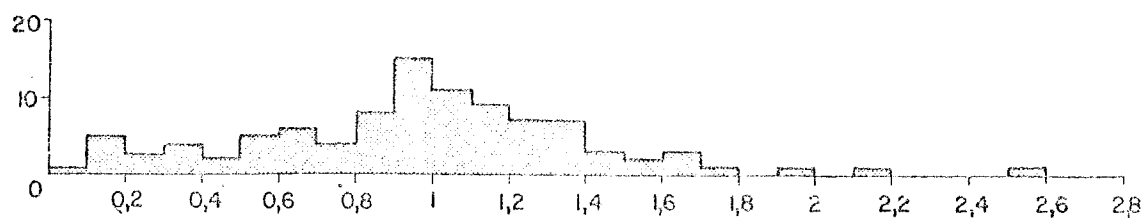


Figura 27. Histograma de frecuencias de los contenidos en Na₂O de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

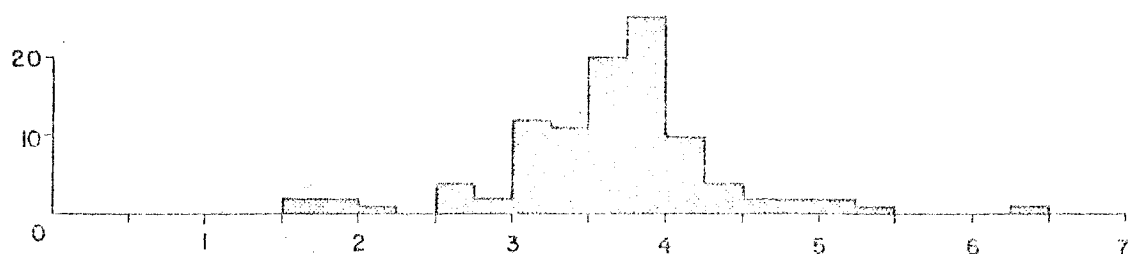


Figura 28. Histograma de frecuencias de los contenidos en K₂O de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

mentos. En las figuras 20 a 29 se representan los histogramas de frecuencia elaborados con los resultados analíticos obtenidos en las muestras del Paleozoico del Macizo del Montseny. Algunos constituyentes como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO y K_2O presentan una distribución típicamente normal o lognormal, mientras que en otros el modelo no está tan perfectamente definido, sobretodo en el caso del TiO_2 que presenta valores extremadamente dispersos.

A nivel de composición global, la comparación de las medias de cada uno de los componentes principales con los propuestos por CLARKE (1929) para la "shale" promedio (Tabla X) nos muestra el caracter hipocálcico de los sedimentos pelíticos del Montseny como consecuencia de la ausencia de cemento carbonatado en la mayor parte de las muestras, hecho que explica también la gran diferencia entre los valores correspondientes a la pérdida al fuego.

Otra de las características importantes es el mayor contenido en Al_2O_3 y sílice que se traduce por una mayor proporción en minerales arcillosos ya que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pasa de 3,77 en la "shale" promedio de Clarke a 3,26 en las rocas del Montseny. Además, el mayor contenido en K_2O y menor en MgO puede explicarse por la preponderancia de la illita sobre la clorita.

Para establecer las asociaciones inter-elementales se ha calculado la matriz de correlación de los constituyentes mayores. De la observación de la matriz de correlación obtenida (Tabla XI) se deduce que los constituyentes mayores de las ro

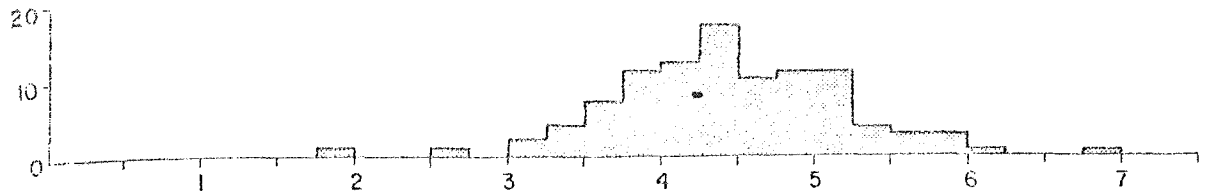


Figura 29. Histograma de frecuencias de los valores de la pérdida al fuego de las rocas pelíticas del Montseny.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P.F.
"Shale" media	58.10	15.40	6.70	- -	2.44	3.11	1.30	3.24	0.65	9
Montseny	62.05	19.03	6.71	0.04	1.73	0.29	0.95	3.64	0.47	4.53

Tabla X. Comparación de los valores medios obtenidos en el Montseny con la "shale" promedio de Clarke (1929).

cas pelíticas del Macizo del Montseny presentan relaciones muy variables entre ellos. Por ejemplo, existen correlaciones fuertemente significativas, tanto positivas como negativas y correlaciones débiles, poco significativas y difíciles de interpretar sea cual sea su signo. Además la repartición de los elementos en las rocas es un fenómeno complejo, ya que es el resultado de la superposición de dos variables: la de los elementos en los minerales, y la de los minerales en la roca. Por tanto, los coeficientes de correlación no pueden ser ajenos a esta superposición, aunque es la segunda distribución la que predomina y la que está representada en las cifras obtenidas.

Al₂O₃ - K₂O - Fe₂O₃ - MgO forman un grupo de afinidad muy acusada ya que presentan correlaciones muy elevadas: positivas entre ellos mismos y negativas ante el constituyente antagonico, la sílice.

La no correlación entre Na₂O y CaO indica que estos ele-

	P.F.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂
P.F.	- - -	-0.45402	0.16337	0.19283	0.67769	-0.28732	0.24231	0.06432	0.14252	0.11767
SiO ₂	-0.45402	- - -	-0.89048	-0.82495	-0.17882	0.00551	-0.80657	-0.72184	0.46451	-0.24743
Al ₂ O ₃	0.16337	-0.89048	- - -	0.70407	-0.22484	-0.02021	0.84496	0.63164	0.32110	0.14944
Fe ₂ O ₃	0.19283	-0.82495	0.70407	- - -	0.03871	-0.02298	0.54638	0.76345	0.53641	0.19532
CaO	0.67769	-0.17882	-0.22484	0.03871	- - -	-0.05590	-0.05590	0.04573	0.25088	0.08982
Na ₂ O	-0.28732	0.00551	-0.02021	-0.02298	-0.00775	- - -	-0.22189	0.28878	0.00397	-0.02685
K ₂ O	0.24231	-0.80657	0.84496	0.54638	-0.05590	-0.22189	- - -	0.46637	0.26008	0.21243
MgO	0.06432	-0.72184	0.63164	0.76345	0.04573	0.28878	0.46637	- - -	0.38755	0.07294
MnO	0.14252	-0.46451	0.32110	0.53641	0.25088	-0.00397	0.26008	- - -	- - -	0.01707
TiO ₂	0.11767	-0.24743	0.14944	0.19532	0.08982	-0.02685	0.21243	0.07294	0.01707	- - -

Tabla XI. Matriz de correlaciones de los elementos mayores.



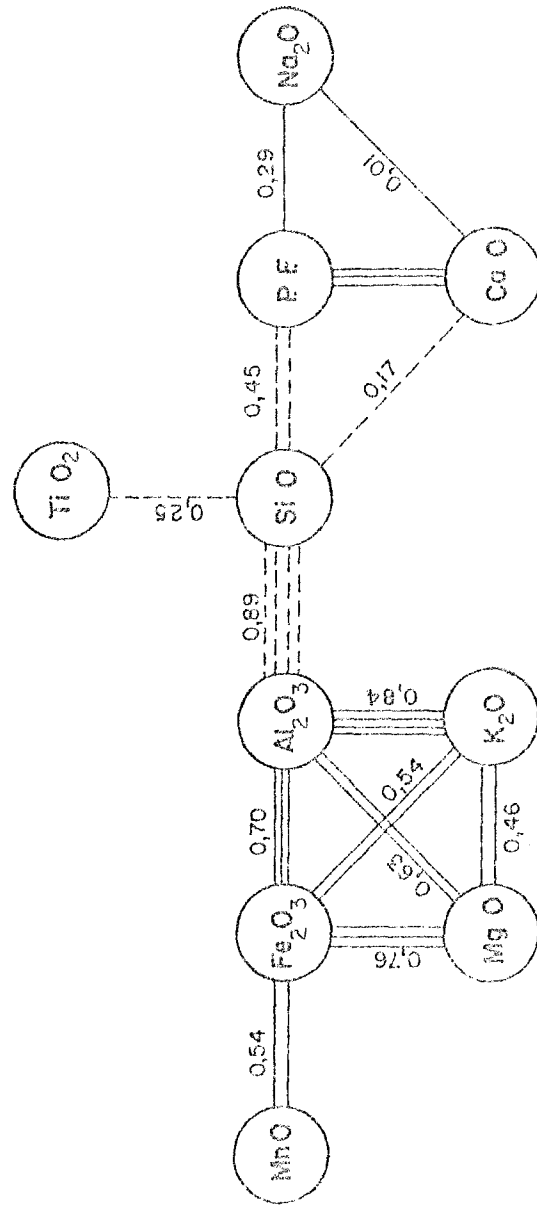


Figura 30. Esquema de las correlaciones entre los elementos mayores.

mentos forman parte de minerales distintos, excluyéndose la existencia de plagioclasas de tipo intermedio. Con seguridad el sodio es un constituyente de la albita, mientras que el Ca está como zoisita, o bien, en algunas muestras en forma de cemento carbonatado por su elevada correlación con la pérdida al fuego.

Los coeficientes de correlación ponen en evidencia la existencia de cuatro grupos principales de elementos en las rocas pelíticas del Montseny (Figura 30):

- Si, que representa al cuarzo.
- Al, Fe, K y Mg que representan a los aluminio-silicatos.
- Na, que representa a la albita.
- Ca, que puede estar presente como zoisita, o bien en forma de cemento carbonatado.

DIAGRAMAS PARA EL ESTUDIO QUIMICO-MINERALOGICO DE LOS SEDI- MENTOS

La necesidad de poder contar con métodos precisos para la interpretación del quimismo de las formaciones metamórficas ha llevado a DE LA ROCHE (1965, 1972, 1975) a la elaboración de sistemas de representación gráfica que permitan delimitar claramente los campos de los distintos tipos de rocas y distinguir sus principales tendencias evolutivas.

La utilización de estos diagramas bi o tri-dimensionales se ha mostrado muy eficaz en la reconstrucción de la historia

premetamórfica de las series denominadas monótonas (NOIZET, 1969; WEISBROD, 1970; MOINE, 1971).

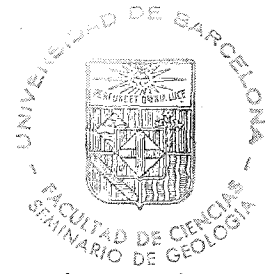
Diagrama de las fracciones principales

Este primer diagrama denominado triángulo de las fracciones principales (DE LA ROCHE, 1965) está destinado al examen global de la composición química de las rocas.

La mayoría de las rocas sedimentarias pueden considerarse como mezclas en proporciones variables de cuatro fracciones principales: cuarzo, alumino-silicatos, carbonatos y óxidos de hierro. En los sedimentos pelíticos, constituidos principalmente por cuarzo y alumino-silicatos, el potasio, el sodio y el magnesio están contenidos en los alumino-silicatos, mientras que el hierro, el titanio y el calcio pueden entrar en los alumino-silicatos, sobretodo después de las recristalizaciones metamórficas, o bien, permanecer a parte en las fases denominadas subordinadas, tales como carbonatos, óxidos o sulfuros. Así pues, los elementos mayores quedan repartidos en tres grandes grupos:

- Si, repartido entre el cuarzo y los alumino-silicatos.
- Al, Na, K y Mg, constituyendo a los alumino-silicatos.
- Ca, Fe, Ti, repartidos entre los alumino-silicatos y las fases subordinadas.

Si consideramos al Na, K y Mg como satélites de Al en los alumino-silicatos podremos tomar la concentración en Al_2O_3 como indicatriz única de esta fracción y examinar sus relaciones con los contenidos en SiO_2 por un lado y TiO_2 , CaO



y Fe_2O_3 (hierro total, expresado en forma férrica) mediante un diagrama triangular.

Una característica común de las rocas es la de cumplir la relación:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (total)} + \text{TiO}_2 + \text{CaO} = \frac{K}{100} (100 - \text{SiO}_2)$$

en donde K es un valor próximo a 70. Esta relación, que se aplica muy bien tanto a las rocas ígneas como a las sedimentarias es una especie de constante geoquímica de la litosfera (Figura 31). La aplicación de esta relación al conjunto de datos geoquímicos de los esquistos paleozoicos del Macizo del Montseny confirma esta relación a escala regional, dando para K un valor promedio de 70, quedando en más del 80% de las muestras comprendido entre 68 y 72 (Figura 32).

Los tres términos que se emplean en este diagrama triangular son $\text{SiO}_2 \times 0,70$, Al_2O_3 y $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (total)} + \text{CaO} + \text{TiO}_2$ tomados directamente de los resultados de los análisis sin necesidad de efectuar ningún cálculo previo.

En la figura 33 están representados sobre este diagrama de las fracciones principales los más comunes minerales petrográficos, la serie ígnea tipo de Daly y las áreas de repartición de los grandes grupos de rocas sedimentarias detríticas, pudiéndose apreciar la superposición entre los dominios de rocas de distinto significado genético como las rocas ígneas ácidas, las grauvacas y las pelitas. Sin embargo, las series detríticas describen una tendencia claramente oblicua respecto a la de las rocas ígneas en las que además del contenido

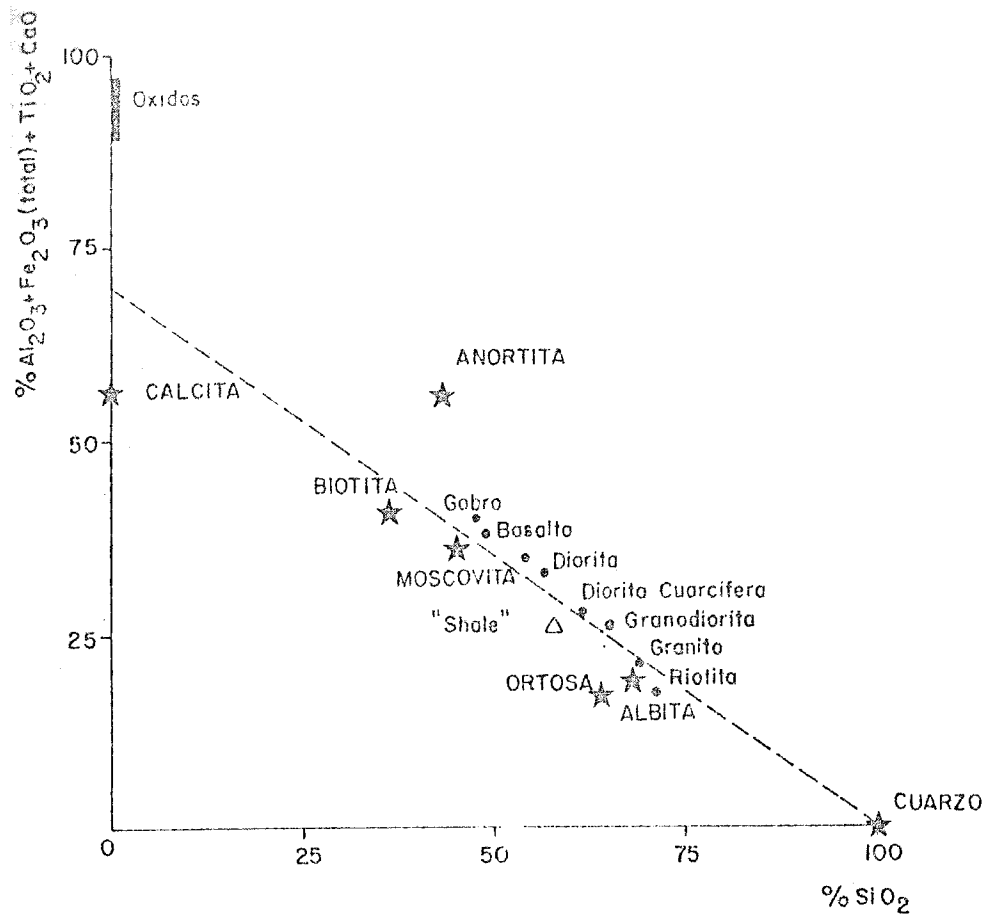


Figura 31. Prueba de la constancia de K en la mayor parte de rocas de la litosfera.

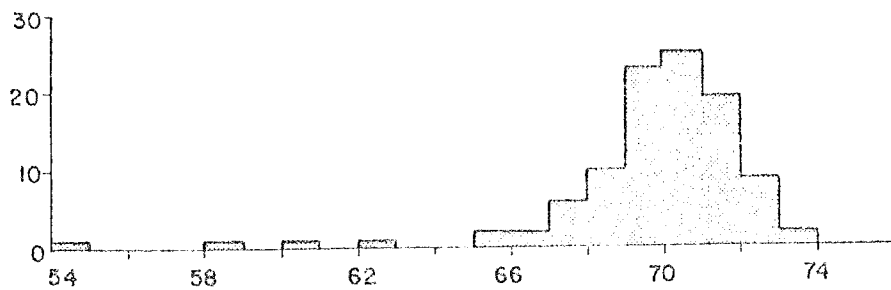


Figura 32. Histograma de frecuencias de los distintos valores del parámetro k en las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

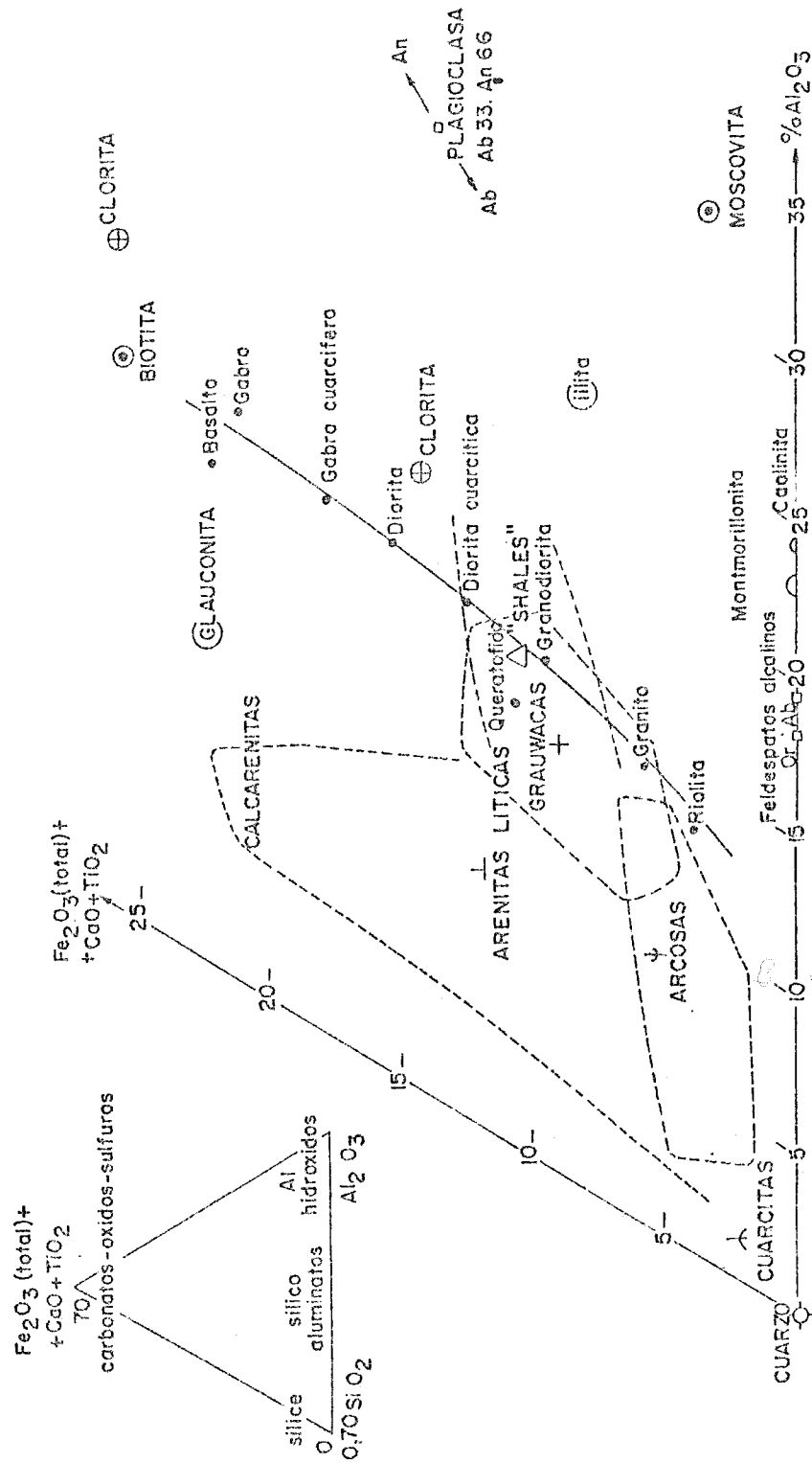


Figura 33. Situación de los minerales petrográficos, de la serie ignea tipo de Daly y de las principales rocas sedimentarias detríticas en el diagrama de las fracciones principales, según H. de LA ROCHE (1965).

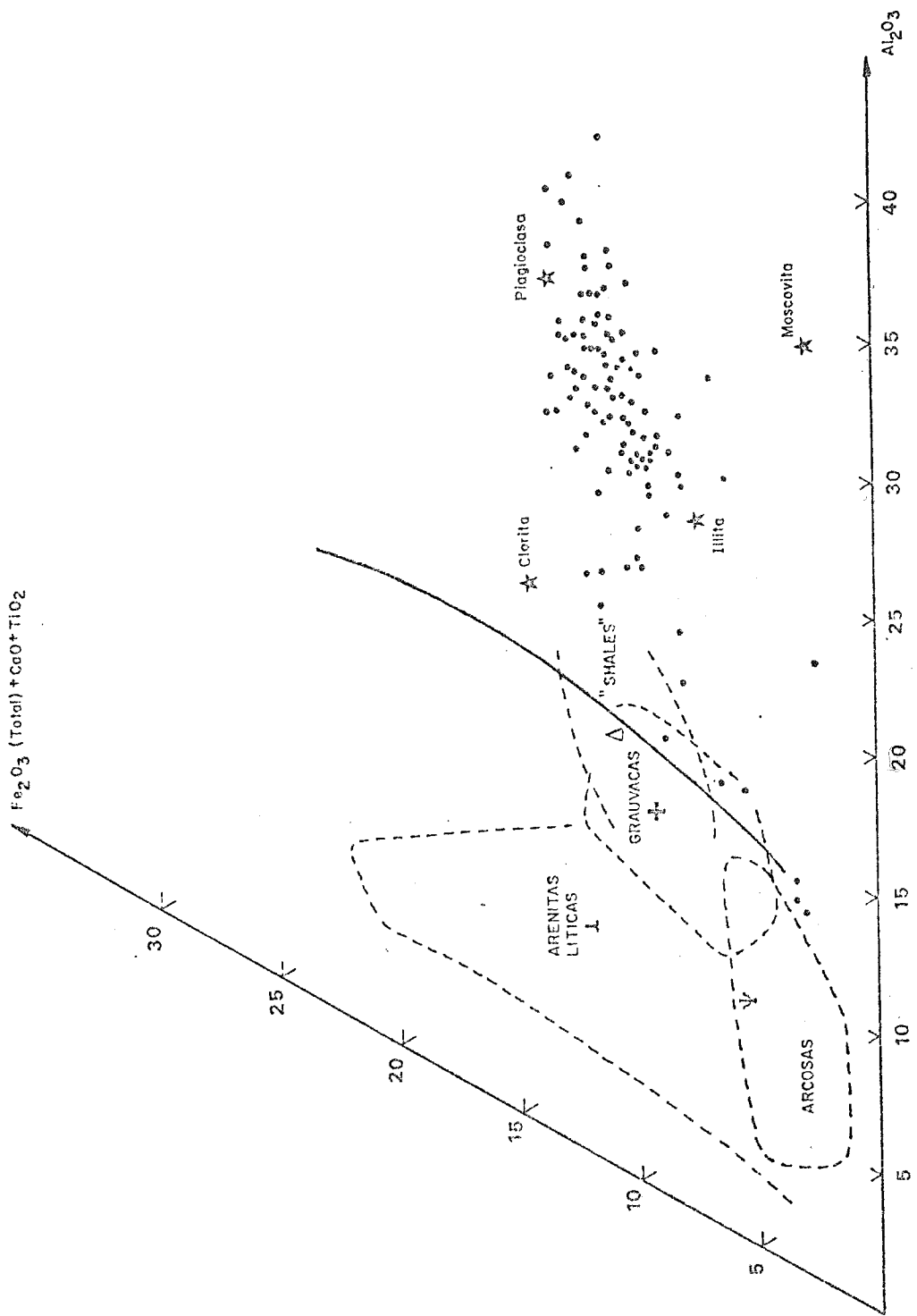


Figura 34. Representación de las rocas pelíticas del Montseny en el diagrama de las fracciones principales de DE LA ROCHE.

en cuarzo se diferencian por sus contenidos en calcio, aluminio y elementos ferromagnésicos.

La representación de las muestras del Paleozoico del Macizo del Montseny en este diagrama pone de manifiesto los elevados valores de Al_2O_3 respecto a la "shale" promedio, estando casi todas las muestras distribuidas alrededor de un eje, uno de cuyos extremos apunta al polo de la sílice mientras que el otro se dirige hacia el punto representativo de la plagioclasa media. Esta fisonomía es debida al hecho de que los esquistos Cambro-ordovícicos, que son los que cuentan con un mayor número de determinaciones analíticas, presentan un contenido variable en sílice que puede explicarse por una evolución definida del contenido en cuarzo a lo largo de la serie, o bien por la alternancia rítmica de niveles arcillosos y cuarcíticos. El estudio de la variabilidad de la relación SiO_2/Al_2O_3 nos ha mostrado la superposición de los dos fenómenos. Así, el 27% de esta variabilidad puede explicarse como debida a la disminución del contenido en cuarzo desde la serie inferior cuarzo-feldespática hacia la parte superior, volviendo a aumentar en la serie detrítica superior del Pla de la Calma (Figura 35).

Las pizarras negras del Silúrico quedan perfectamente diferenciadas de las pizarras negras ashgillienses o pizarras de Avencó (PUSCHMANN, 1968), de apariencia bastante semejante ya que se sitúan en los dos extremos del eje de distribución. El Silúrico, que está caracterizado por los débiles contenidos en aluminio, hierro y magnesio está constituido principal

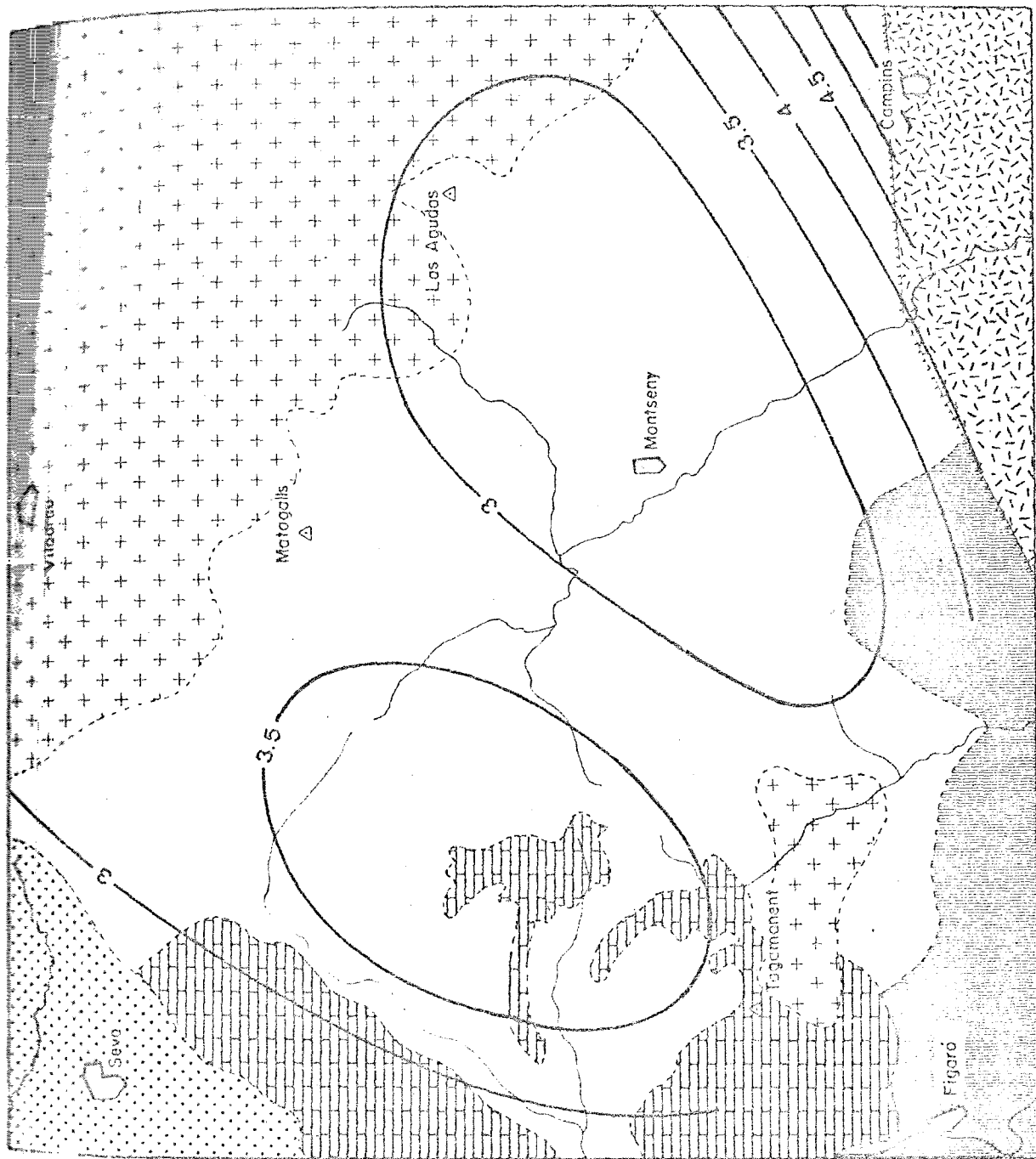


Figura 35. Variación espacial de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la serie pelítica del Cambro-ordovícico del Macizo del Montseny.

mente por cuarzo, moscovita y grafito, mientras que en las pizarras negras del Avencó predomina la fase arcillosa con elevados contenidos de moscovita y clorita.

Tres muestras quedan separadas de forma patente en este diagrama del resto. La muestra número 445 que aparece situada próxima al vértice de la sílice corresponde a una lidita de la base del Carbonífero del barranco de Picamena cuyo contenido en SiO_2 es del 93,1%. En el otro extremo del eje de distribución figura la muestra número 95 del Cambro-ordovícico de las proximidades de Can Viladecans (Palautordera) en la que sus elevados contenidos en aluminio, hierro, potasio y magnesio y por el contrario bajo porcentaje en SiO_2 (41,3%) son indicativos de la preponderancia de la clorita y sobredo de la moscovita. La muestra número 5 correspondiente a un calcoesquistos Devónico próximo a Can Nadal en la urbanización Area de Refugios del Montseny presenta un desplazamiento hacia la parte superior del diagrama debido a su abundante contenido en CaO (9,41%).

Diagrama de los alumino-silicatos:

Las variaciones del contenido en sodio, potasio y magnesio se estudian de forma complementaria en el denominado triángulo de los alumino-silicatos, (DE LA ROCHE, 1965) ya que en el diagrama anterior se había prescindido de estos elementos por considerarlos como satélites del aluminio. El hierro, que puede formar también parte de los alumino-silicatos no se tiene en cuenta en este diagrama debido a que a partir de los análisis químicos no puede conocerse su porcentaje de repartiti

ción entre éstos y los óxidos e hidróxidos.

En esta representación gráfica se utilizan cuatro parámetros calculados a partir de los porcentajes en peso de óxidos obtenidos en los análisis químicos. Estos parámetros son:

$$\text{MgO} = 100 \frac{\text{MgO}}{\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 100 \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}$$

$$\text{K}_2\text{O} = 100 \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}}$$

$$\text{Indice de Basicidad} = 100 \frac{\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Los tres primeros parámetros cuya suma es igual a 100 están concebidos para la representación triangular, mientras que el cuarto, denominado "índice de basicidad", determina la importancia relativa de las bases respecto al aluminio en los aluminosilicatos. Este índice, cuyos valores oscilan entre 50 y 60 en las rocas ígneas alcalinas y calcoalcalinas, y entre 60 y 70 en las rocas ígneas calco-magnesianas, tiene valores variables en las rocas sedimentarias y está regido por el conjunto de condiciones de erosión, transporte y sedimentación. Los valores del índice de basicidad reflejan la menor movilidad del aluminio en relación a los otros elementos considerados, sin embargo, este parámetro debe tratarse con pre-

caución ya que en ciertos casos particulares puede tener un significado complejo si se producen adiciones singenéticas o diagenéticas.

La introducción de este cuarto parámetro convierte al diagrama en una representación espacial constituida por un prisma de base triangular en el cual las variaciones del índice de basicidad entrañan una traslación paralela a las aristas, mientras que las variaciones relativas entre Na_2O , K_2O y MgO entrañan desplazamientos paralelos al plano de la base. Este diagrama espacial está esquemáticamente representado en la figura 36.

Sin embargo, por razones prácticas, no se emplea el diagrama espacial, sino la proyección de sus puntos sobre la base del prisma haciendo constar los valores respectivos del índice de basicidad. Así, por ejemplo, la illita y la glauconita, que aproximadamente coinciden en el diagrama triangular quedan perfectamente caracterizados al considerar los respectivos valores del índice de basicidad que son 28 en la illita y 71 en la glauconita.

La disposición de los principales minerales arcillosos, la serie ignea tipo de Daly y los dominios de las rocas sedimentarias detriticas sobre el diagrama triangular está representada en la figura 37, en la que puede apreciarse la perfecta separación entre los dominios correspondientes a las pelitas, grauvacas y arcosas que quedaban solapados en el anterior diagrama de las fracciones principales.

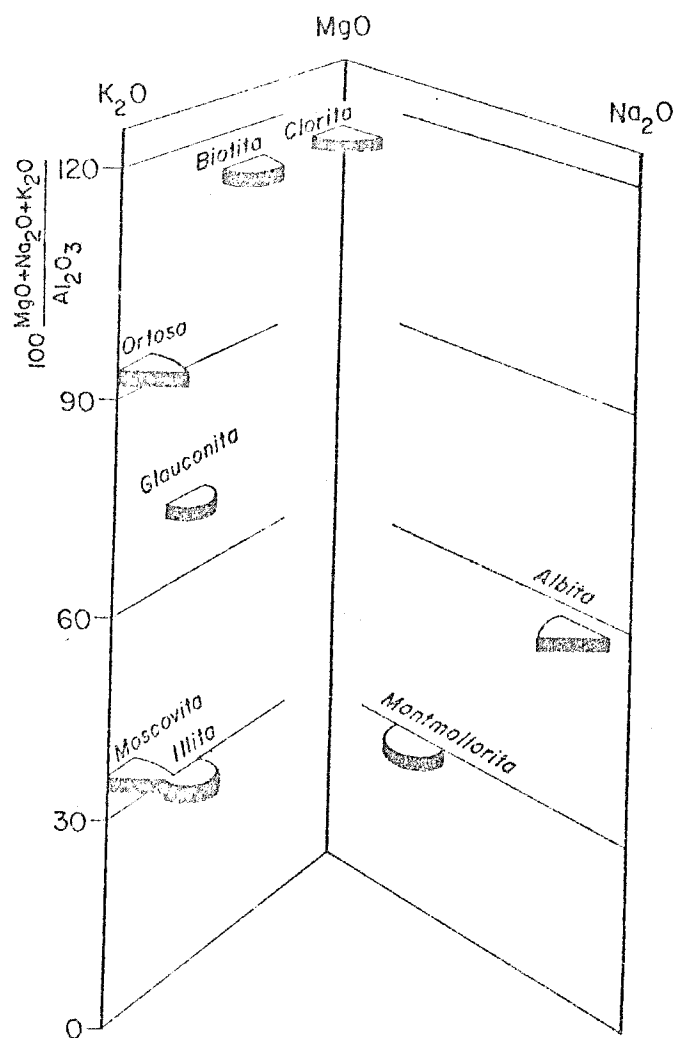


Figura 36. Representación espacial del diagrama de los aluminosilicatos, según H. de LA ROCHE (1965).



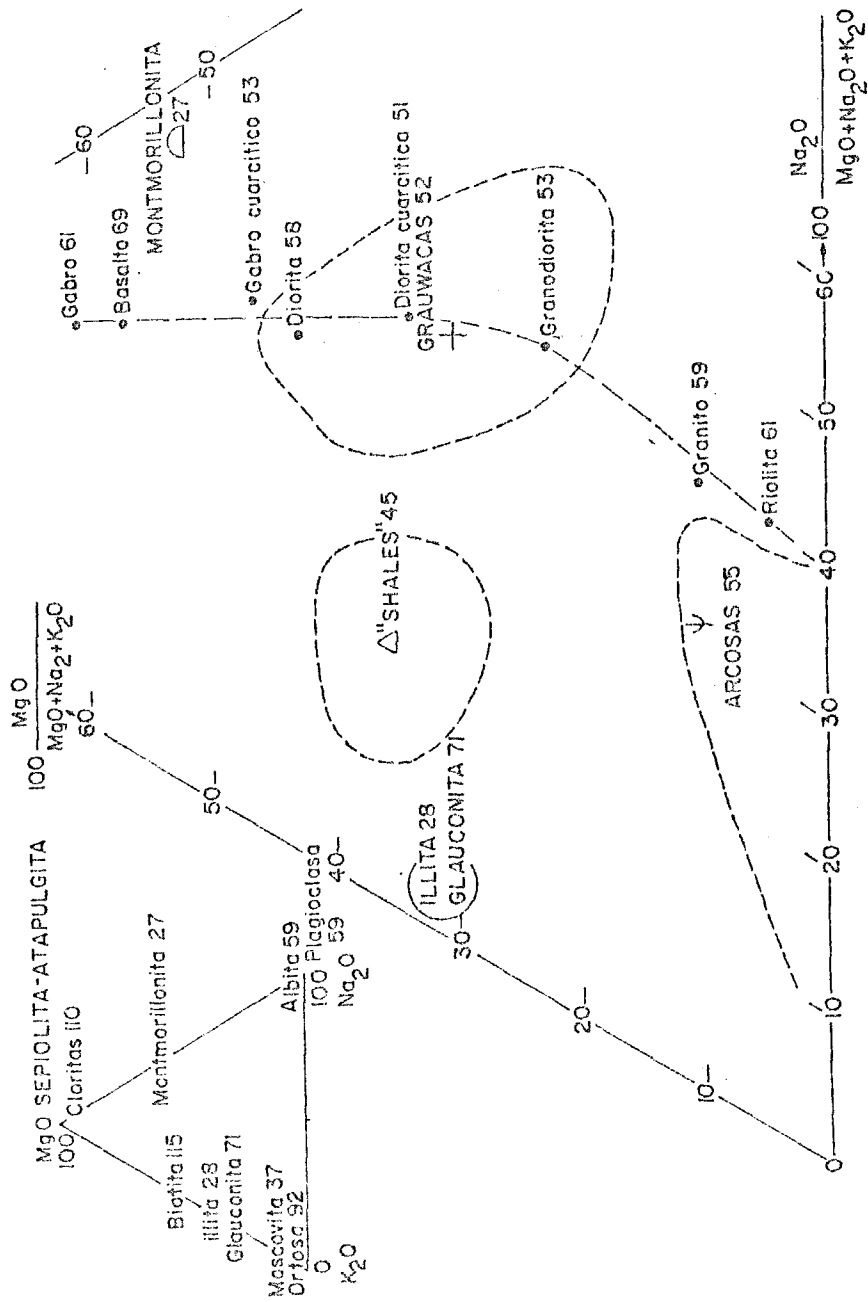


Figura 37. Situación de los minerales petrográficos, de la serie ignea tipo de Daly y de las principales rocas sedimentarias detríticas en el diagrama de los aluminosilicatos, según H. de LA ROCHE (1965).

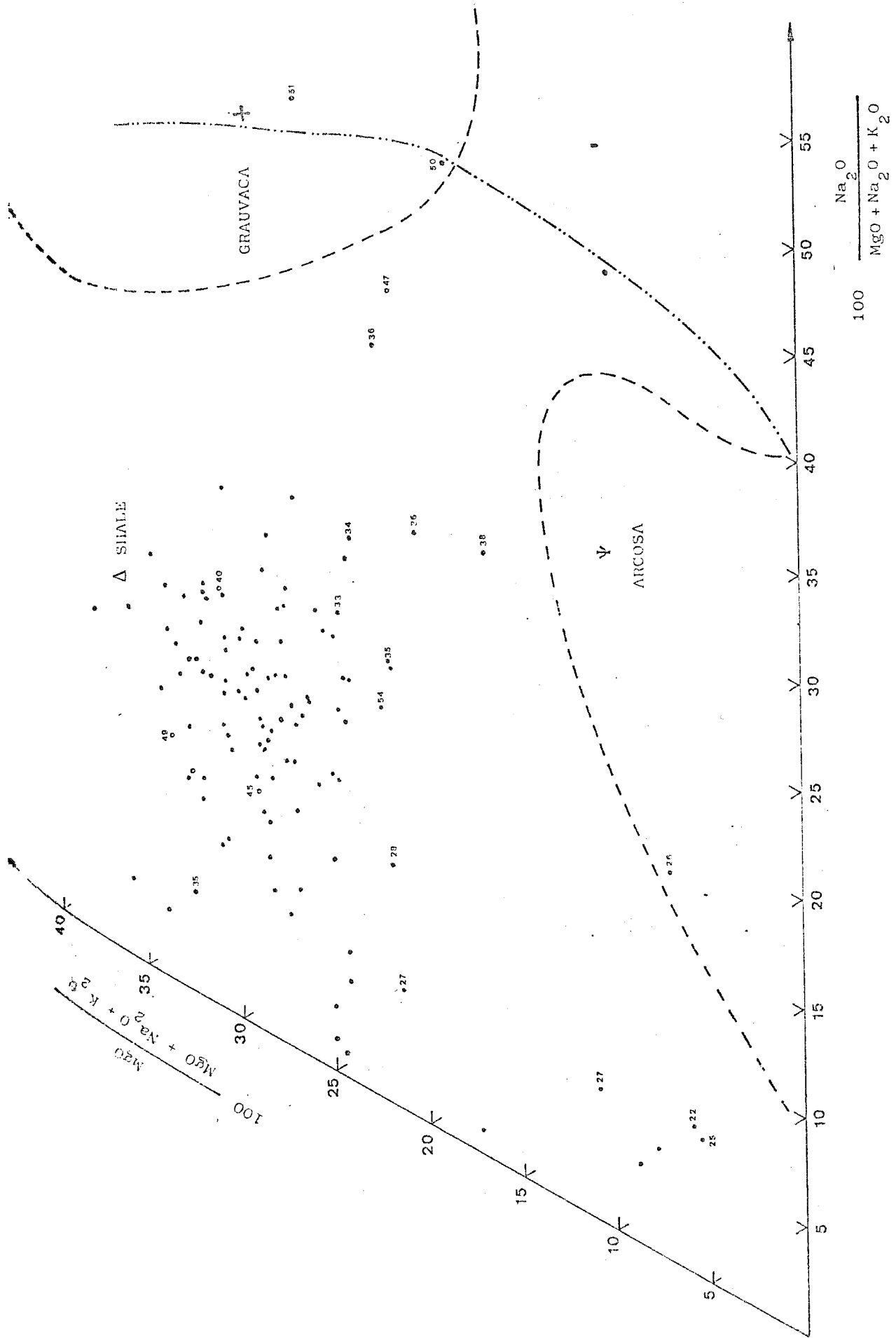


Figura 38. Representación de las muestras en el triángulo de los aluminosilicatos.

El conjunto de las muestras del Paleozoico del Montseny presenta una considerable dispersión sobre este diagrama poniéndose de nuevo de manifiesto el general caracter hiposódico e hipomagnésico de estas muestras respecto de la "shale" promedio, ya que la mayor parte de ellas están desplazadas hacia el polo del potasio y algunas, correspondientes al Pla de la Calma, próximas a la línea $\text{Na}_2\text{O} = 0$. Estos bajos contenidos en sodio de las rocas pelíticas de la peneplana del Montseny pudieran muy bien ser debidos a la intensa acción meteórica que han sufrido desde la época pre-Triásica.

Las grauvacas del Carbonifero quedan perfectamente separadas del resto de las muestras por la línea mediana $\text{Na}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O}$, a partir de la cual se extiende el dominio de las grauvacas típicas, más ricas en sodio que en potasio. Además, sus valores del índice de basicidad, alrededor de 50, son también característicos.

Los valores del índice de basicidad (Figura 39) permiten, así mismo, establecer algunas diferencias entre los esquistos pelíticos del Montseny. Así, la serie basal constituida por los esquistos cuarzo-feldespáticos y la facies pelítica de Mosqueroles-Fogás de Monclús tiene valores elevados del índice de basicidad, siempre superiores a 36. Sin embargo, estos valores disminuyen progresivamente, a medida que subimos en la serie, desde un máximo de 54 en los alrededores

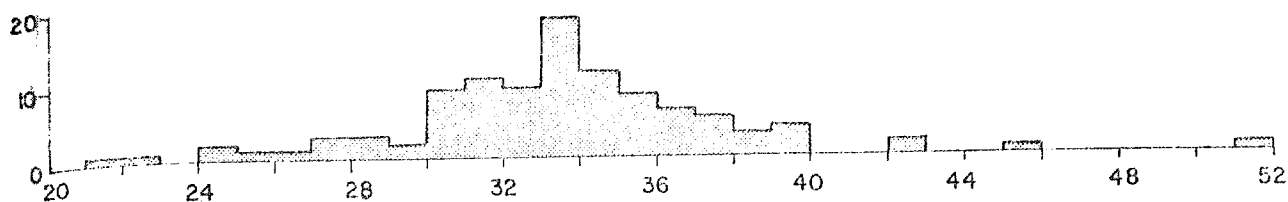


Figura 39. Histograma de frecuencias de los valores del índice de basicidad de las rocas pelíticas del Paleozoico del Montseny.

res de Gualba, hasta alcanzar los valores típicos de la serie monótona cambro-ordovícica, que oscilan alrededor de 33 (Figura 40). Esta transición gradual concuerda con lo observado por VILADEVALL (1975) sobre el terreno de que no existe un límite litológico preciso entre las dos formaciones.

Las pizarras negras cuarcíticas del Silúrico quedan bien diferenciadas del resto por su pobreza en magnesio, mientras que los contenidos en sodio y potasio varían ampliamente. También son característicos sus extraordinariamente bajos índices de basicidad, con valores alrededor de 25.

Las pizarras del Carbonífero que se sitúan sobre el diagrama en las zonas de mayor densidad de puntos del Cambro-ordovícico pueden distinguirse de éstas por sus valores más elevados del índice de basicidad, ligeramente superiores a 40.

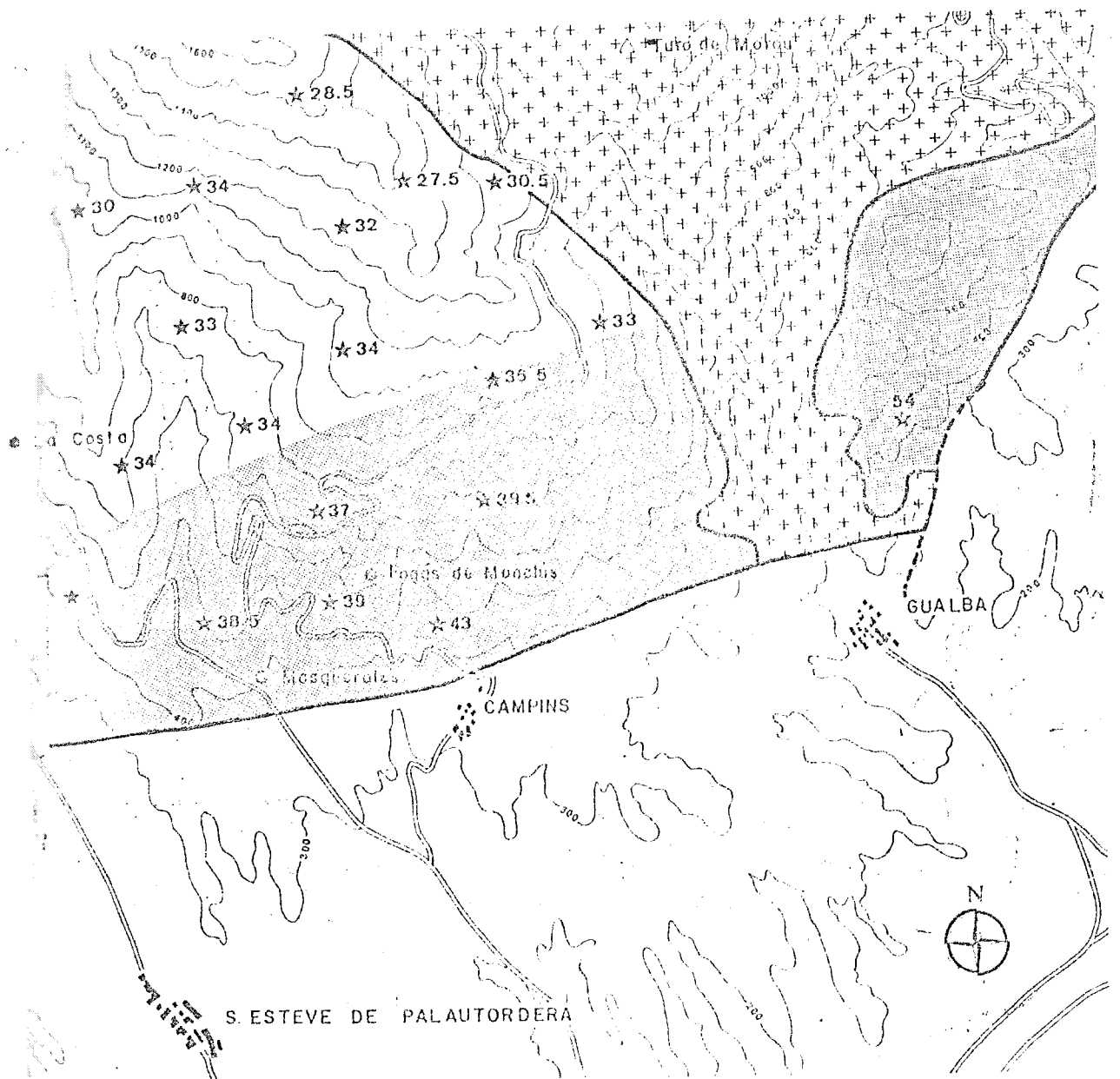


Figura 40. Separación de la serie inferior cuarzo-feldespática de la serie monótona Cámbró-Ordovícica del Montseny a partir de los valores del índice de basicidad.

Diagrama para el estudio de las variaciones químicas durante el metamorfismo:

Este tercer diagrama, debido también a DE LA ROCHE (1975), está destinado a distinguir las influencias geoquímicas ejercidas por el metamorfismo en las formaciones pelíticas.

Después de las controversias que suscitó la existencia o no de migraciones de materia y su naturaleza durante el metamorfismo, actualmente ya nadie pone en duda que la mayor parte de las variaciones químicas observadas en los terrenos metamórficos no son consecuencia del metamorfismo en sí, sino que representan las variaciones químicas originales del sedimento. Sin embargo, es necesario intentar poner de manifiesto las posibles variaciones de segundo orden, superpuestas a las originales, que pudieran haberse producido a parte de la deshidratación, fenómeno que resulta evidente en todos los casos. Este es el objetivo de este diagrama que se construye a partir de los siguientes parámetros:

- AL = (5/3) Al, en miliátomos
- KNC = K+Na+2Ca, en miliátomos.
- PF' = (1000/27)(PF+Fe₂O₃ total/10), en % en peso.

Puesto que el agua, el CO₂ y la materia orgánica se sitúan en el polo PF', y los silicatos y óxidos se dispersan preferentemente hacia la base del triángulo (Figura 41), la principal propiedad de este diagrama

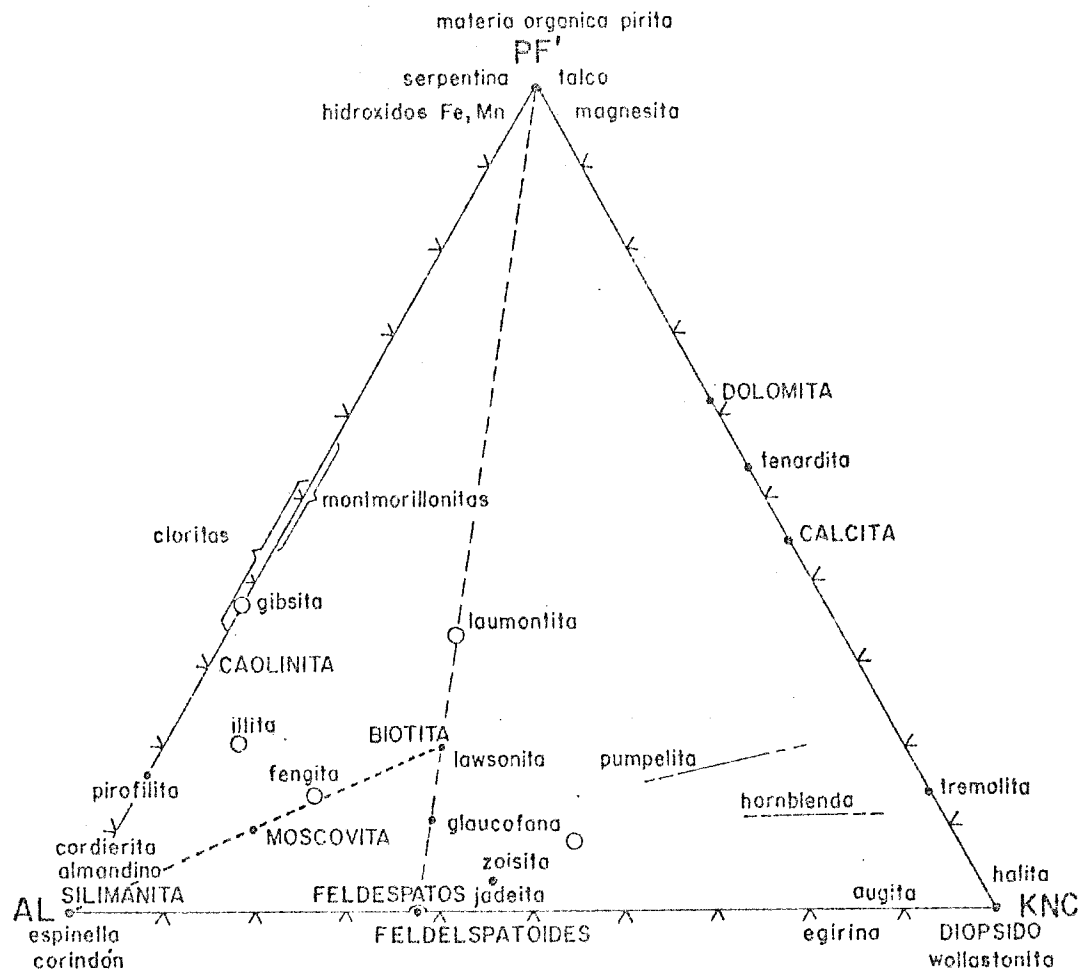


Figura 41. Distribución de los minerales y asociaciones minerales en el triángulo PF'-AL-KNC, a partir de sus fórmulas estructurales tipo, según H. de LA ROCHE (1975).

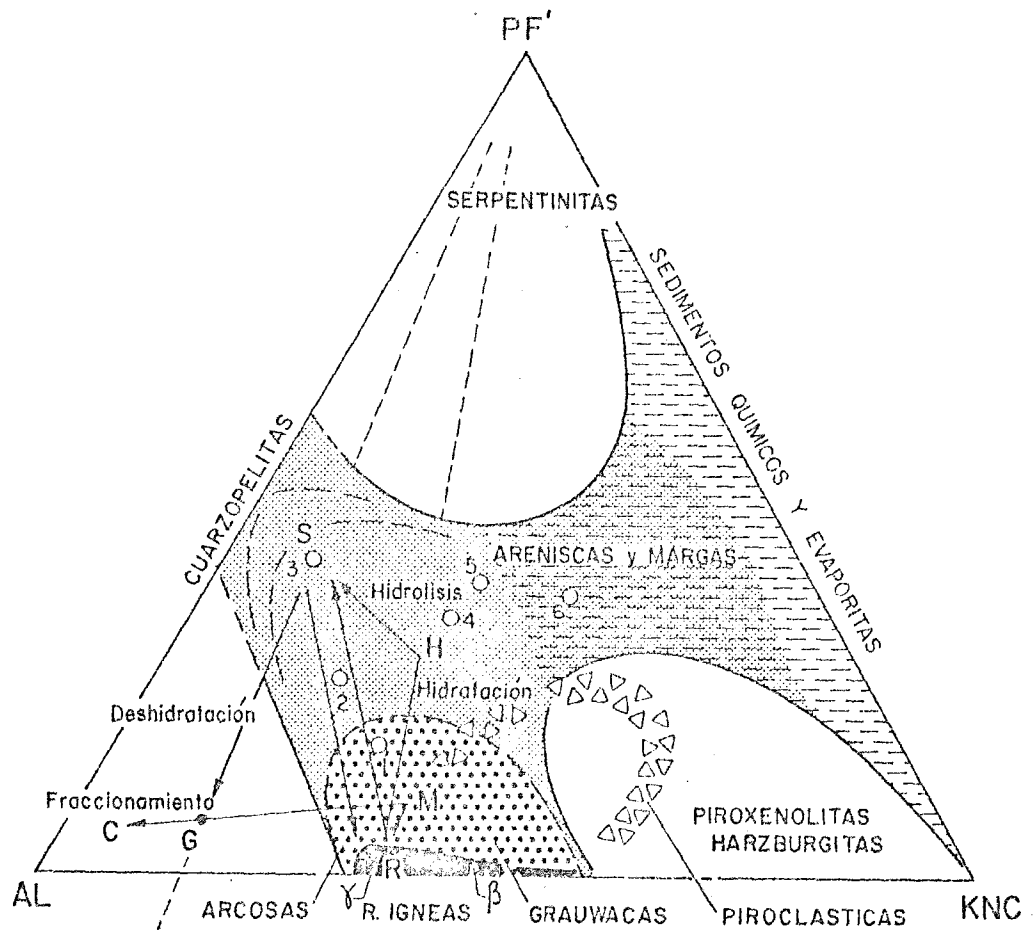


Figura 42. Distribución de los distintos dominios sedimentarios e igneos y mecanismos evolutivos de la litosfera. Tomado de DE LA ROCHE (1975).

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1) Grauwacas | 5) Areniscas epicontinentales |
| 2) Pelitas | 6) Areniscas |
| 3) "Pierre Shale" | γ) Granito |
| 4) Arcillas epicontinentales | β) Basalto |

será la de permitir una visión simple de las variaciones químicas que acompañan a la deshidratación de los sedimentos durante el metamorfismo. Así, en el caso de un metamorfismo típicamente isoquímico se registrará un descenso radial en el diagrama en dirección inversa al vértice PF', mientras que al contrario, cuando la evolución no es radial respecto al polo PF' debido a que la relación $(Na+K+2Ca)/Al$ no se ha conservado, es probable la existencia de migraciones de alguno de estos elementos durante el metamorfismo (Figura 42).

La aplicación por DE LA ROCHE (1975) de este diagrama a algunos ejemplos clásicos de metamorfismo de contacto permitió a este autor constatar dos tipos de variaciones.

En el primero, representado por los ejemplos de Ardara y Santa Rosa Range, el metamorfismo de contacto parece estar acompañado de un ligero crecimiento de la relación $(Na+K+2Ca)/Al$. En estos dos casos el metamorfismo de contacto se desarrolla a partir de plutones granodioríticos a tonalíticos, es decir, plutones ácidos pero no granitos "sensu stricto".

En cambio, en Cashel Lough y en Barr-Andlau el metamorfismo entraña una fuerte disminución de la relación $(Na+K+2Ca)/Al$ como resultado de los fenómenos de fraccionamiento con desilicificación y desalcalinización de las corneanas. En estos ejemplos los plutones son francamente básicos, noritas en Cashel Lough y dioritas en Barr-Andlau.

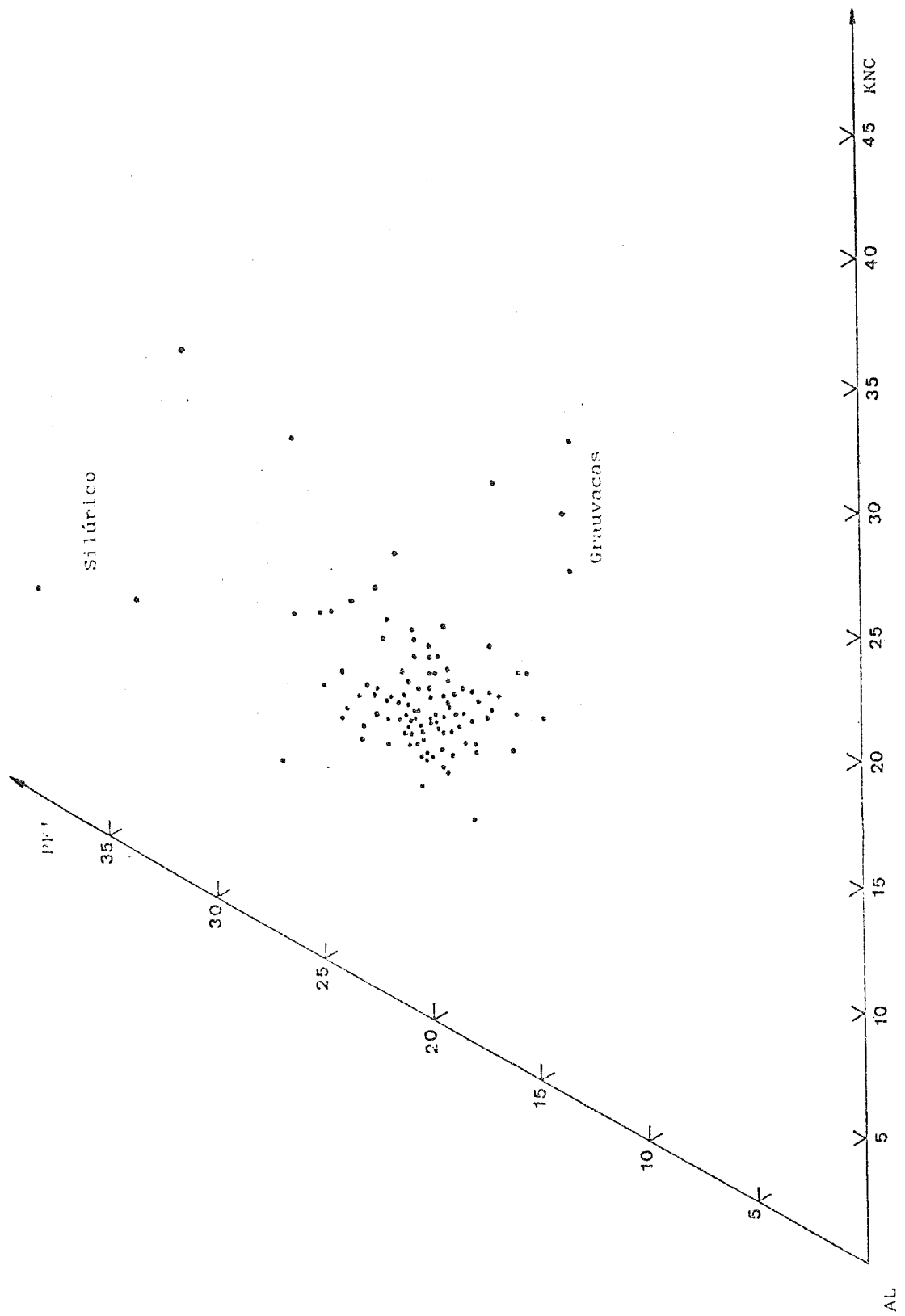


Figura 43. Representación de las muestras pelíticas del Montseny en el diagrama para el estudio de las variaciones químicas durante el metamorfismo.

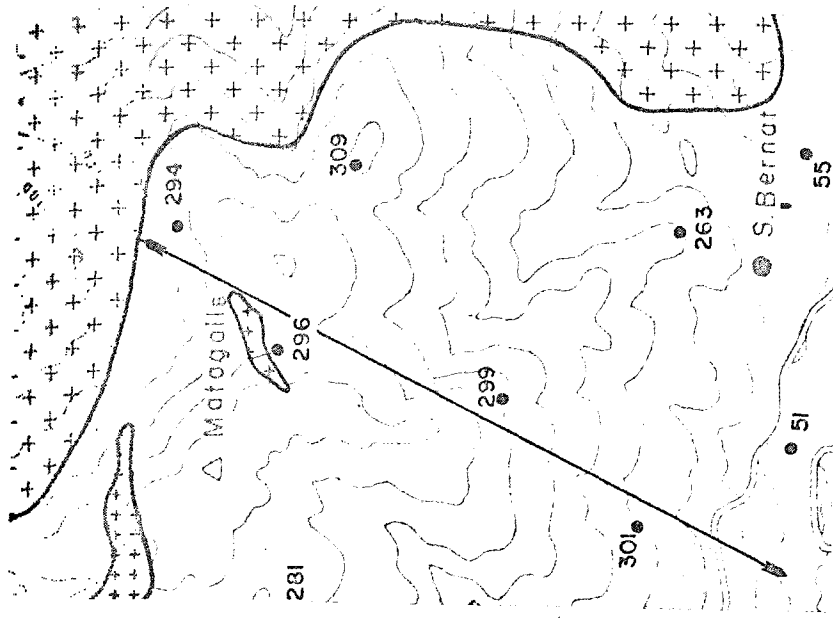
La mayor parte de las rocas pelíticas del Montseny quedan agrupadas en un pequeño sector del diagrama, próximo al punto figurativo de las arcillitas típicas, y solamente las pizarras negras del Silúrico, los calcosquistos devónicos y las grauvacas del Carbonífero aparecen sensiblemente separados del conjunto (Figura 43).

Para poner de manifiesto las posibles variaciones geoquímicas atribuibles al metamorfismo de contacto se han representado separadamente las muestras de un perfil de dirección aproximadamente norte-sur de tres kilómetros y medio de longitud desde el Turó de Sant Marçal hasta Sant Bernat (Figura 44). Las cinco muestras que integran el perfil están casi perfectamente alineadas en el diagrama triangular y en dirección al vértice PF', siendo por tanto la deshidratación el único efecto observable con el metamorfismo creciente.

Si difícil es desvelar las variaciones químicas que hayan podido tener lugar durante el metamorfismo de contacto más aun lo será en el caso del metamorfismo regional debido a la variación de los materiales al tenerse que tratar a mayor escala, y a la influencia que puedan ejercer los fenómenos tectónicos.

En el Macizo del Montseny se observa claramente un mayor contenido en sodio en las zonas de mayor metamorfismo regional, aunque también estas corresponden a la base cuarzo-feldespática de la serie monótona del

Cambro-Ordovícico y no se han encontrado argumentos que nos permitan asegurar si esta variación es heredada del sedimento original, o bien adquirida durante el metamorfismo regional.



Escala 1:40.000

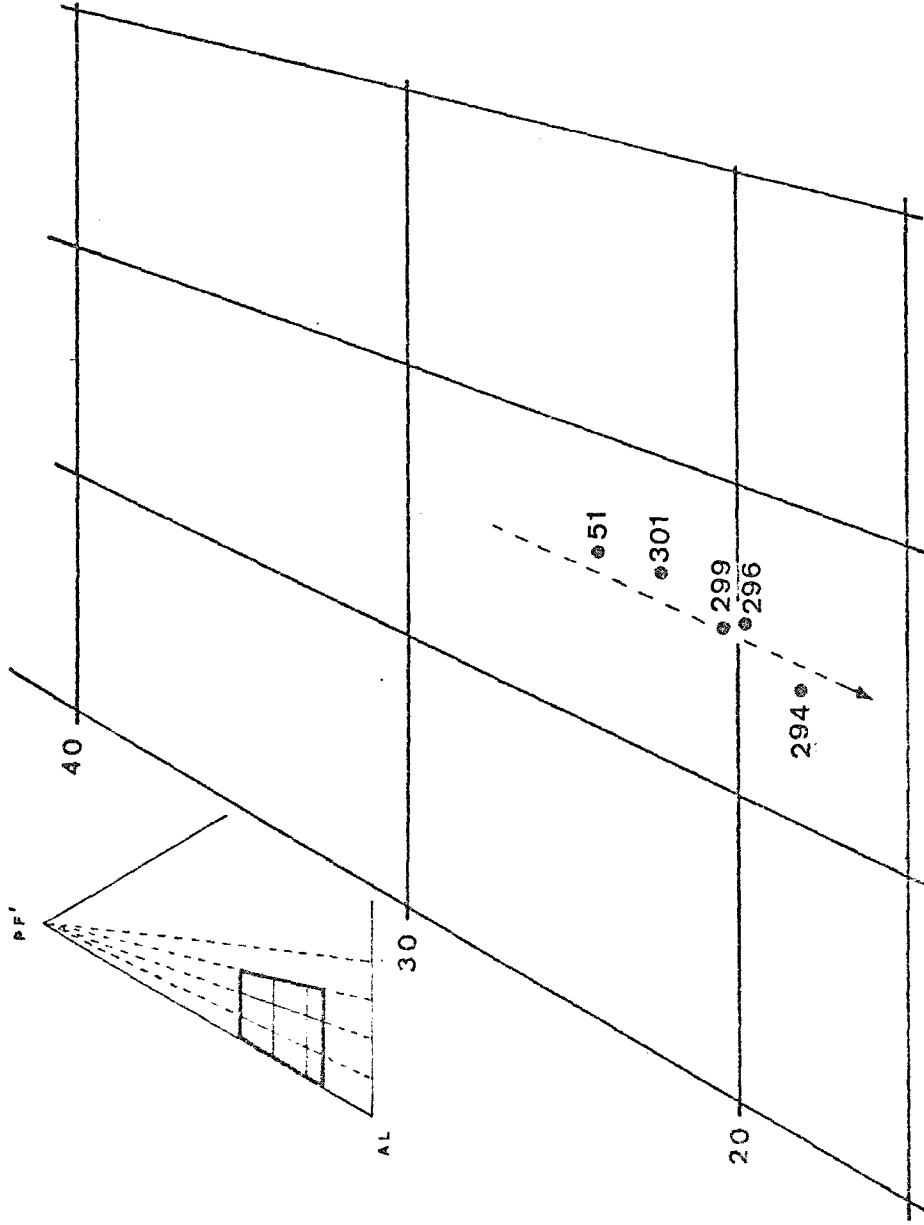


Figura 44. Disposición en el diagrama triangular de las muestras del perfil a través de la aureola de contacto, cerca del Matagalls.

RECONSTITUCION DE LA COMPOSICION MINERALOGICA A PARTIR DE
LOS DATOS GEOQUIMICOS: CALCULO DE LA EPINORMA

Hemos visto en el apartado anterior que los resultados de los análisis químicos expresados en la forma clásica de porcentajes en óxidos proporcionan una información muy valiosa para la interpretación del quimismo de las rocas, mediante la utilización de diversos diagramas que ayudan a poner de manifiesto las diferencias más significativas en su composición. Sin embargo, es necesaria una cierta reestructuración de los resultados para poder estudiar las relaciones entre la composición mineralógica y la composición química. Este es uno de los problemas más importantes de la Petrología y a él, desde el principio, se han dedicado numerosos petrólogos.

Un paso decisivo para el desarrollo de esta rama fue la introducción de la norma denominada C.I.P.W. (CROSS, et. al. 1902). A partir de este momento se dio una gran importancia a la utilización de los análisis químicos en la interpretación de los problemas petrológicos.

La norma es simplemente otra manera de presentar los análisis químicos de las rocas, en la que mediante un procedimiento de cálculo los porcentajes en óxidos se convierten en porcentajes teóricos de minerales. El método debe resolver el problema de manera que la composición mineralógica normativa sea lo más aproximada posible a la composición observada o modal, sin necesidad de recurrir a cálculos demasiado engorrosos.

La principal dificultad radica en el hecho de que mientras que "a priori" para una composición mineralógica dada puede calcularse de modo unívoco el quimismo de la roca, el problema inverso no tiene solución única, ya que pueden existir distintas paragénesis minerales, según las condiciones de presión y temperatura, que den lugar a una misma composición química global. Así pues, debido a que las condiciones de presión y temperatura son una de las principales características que influyen en la composición mineralógica de las rocas metamórficas, será necesario disponer de distintas normas que respondan a las distintas facies metamórficas, a diferencia de las rocas ígneas en las que una sólo norma es suficiente.

La epinorma está destinada a representar a los minerales y asociaciones minerales que constituyen las rocas de la epizona, que oscilan alrededor de la facies de los esquistos verdes.

En estas rocas puede considerarse a la zoisita como mineral huésped del calcio, si bien, en las rocas muy ricas en calcio puede haberse desarrollado calcita a partir del cemento carbonatado. El sodio debe estar presente como constituyente de la albita, mientras que, la totalidad del potasio debe calcularse como moscovita, ya que la existencia de feldespato potásico en este tipo de rocas es muy rara.

Mayor complejidad ofrece la clorita que puede considerarse como un mineral mezcla entre la antigorita y la amesita, en la que parte del hierro puede estar sustituyendo al magnesio. En nuestro caso hemos tomado de BURRI (1964) tres tipos de clorita, aluminico férrica, aluminico magnésica y

magnésica, a las que hemos denominado respectivamente clorita I, clorita II y clorita III. Las dos primeras corresponden a la amesita férrica y magnésica y la tercera a la anti-
gorita.

El exceso de aluminio se calcula en forma de caolinita y el de hierro en forma de magnetita, quedando en cualquier caso cuarzo como producto final que se calcula a partir de los miliátomos de Si restantes.

Para el cálculo de las epinormas de las rocas pelíticas del Macizo del Montseny se ha elaborado un programa cuyo diagrama de flujo está representado en la figura 45, que acepta como datos de entrada los resultados analíticos expresados en tanto por ciento de óxidos, y, después de calcular los contenidos en rutilo, albita, moscovita y zoisita, a partir de los porcentajes en miliátomos de Ti, Na, K y Ca, puede seguir tres caminos:

- 1º) Si hay más hierro que el aluminio necesario para formar clorita I, calcula el exceso de hierro como magnetita y con el magnesio forma clorita III.
- 2º) Si el hierro es deficitario respecto al aluminio, se calcula aquel como clorita I y con el resto del aluminio, si es mayor que el magnesio presente, se calcula clorita II y el exceso se considera que forma caolinita.
- 3º) Si después de haber formado clorita I, no queda suficiente aluminio para formar clorita II con todo el magnesio presente, se calcula el exceso de magnesio como clorita III.

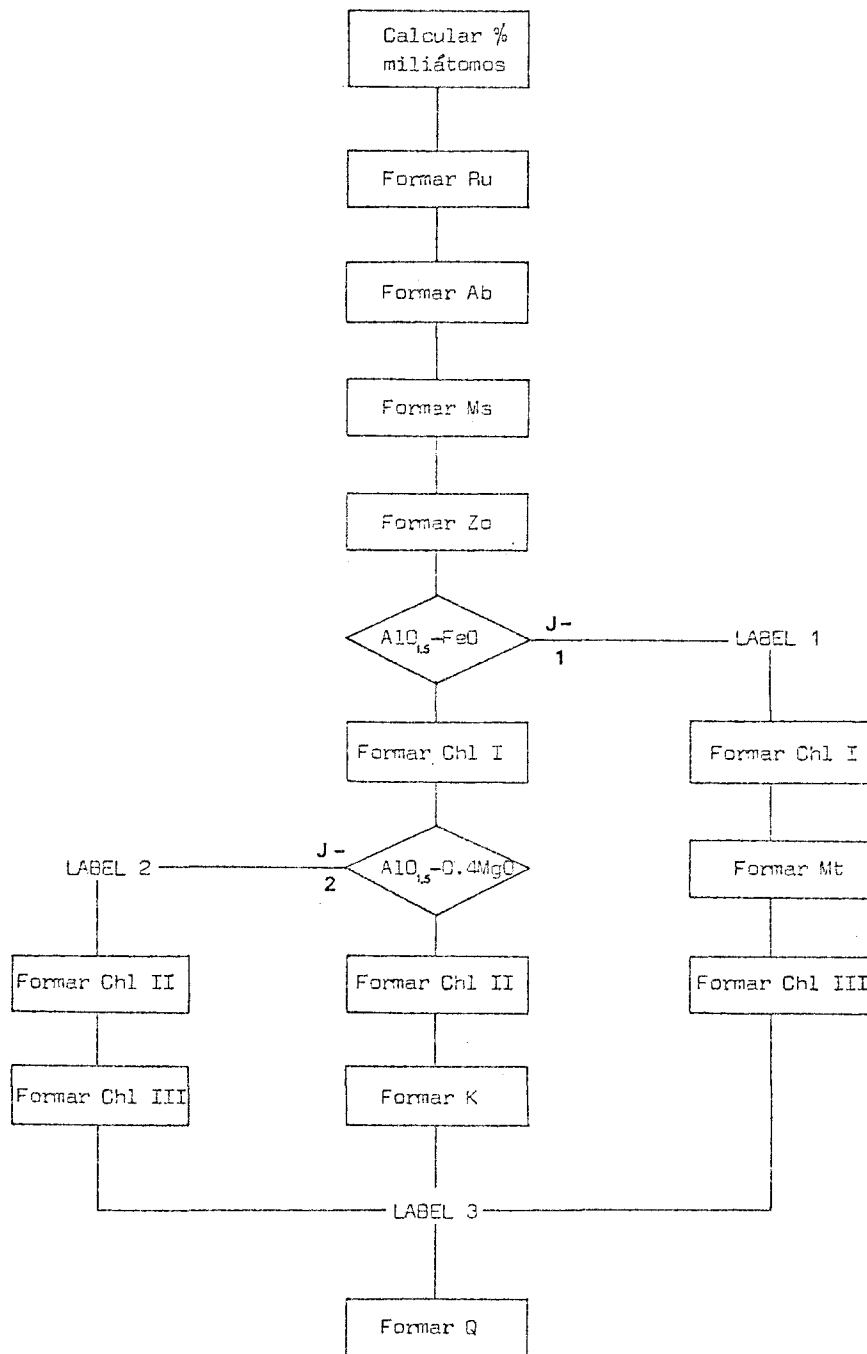


Figura 45. Diagrama de flujo del programa elaborado para el cálculo de las epinormas.

Hemos intentado someter a análisis crítico las epinormas calculadas por este procedimiento, mediante comparación de los resultados obtenidos con los difractogramas de rayos x, ya que en este tipo de rocas, si difícil es la identificación de los minerales presentes debido a su tamaño de grano, más difícil aún es intentar establecer sus respectivos contenidos porcentuales.

A pesar de los numerosos problemas que entraña la difractometría cuantitativa, sobretodo en lo referente a la influencia del tamaño de grano en la intensidad de los picos, éste era el único método que podía proporcionarnos información sobre el grado de aproximación de las normas calculadas respecto de la composición mineralógica real.

Como no disponíamos de rocas pelíticas de composición mineralógica cuantitativamente conocida para poderlas utilizar como patrones de calibración, se han comparado directamente las intensidades de algún pico característico, medidas en milímetros sobre el difractograma, con el contenido normativo calculado.

El diagrama de correlación entre la intensidad del pico (100) del cuarzo con el contenido calculado mediante el programa nos muestra la aceptable aproximación de los resultados obtenidos, y que el coeficiente de correlación entre ambos valores es de 0,9493 (Figura 46). También, en el caso de la albita se ha obtenido una elevada correlación entre la intensidad del pico producido a $27,9 \overset{\circ}{\text{Å}}$, mediante la excitación con la K del cobre, y el porcentaje normativo calculado de este mineral, siendo el coeficiente de correlación

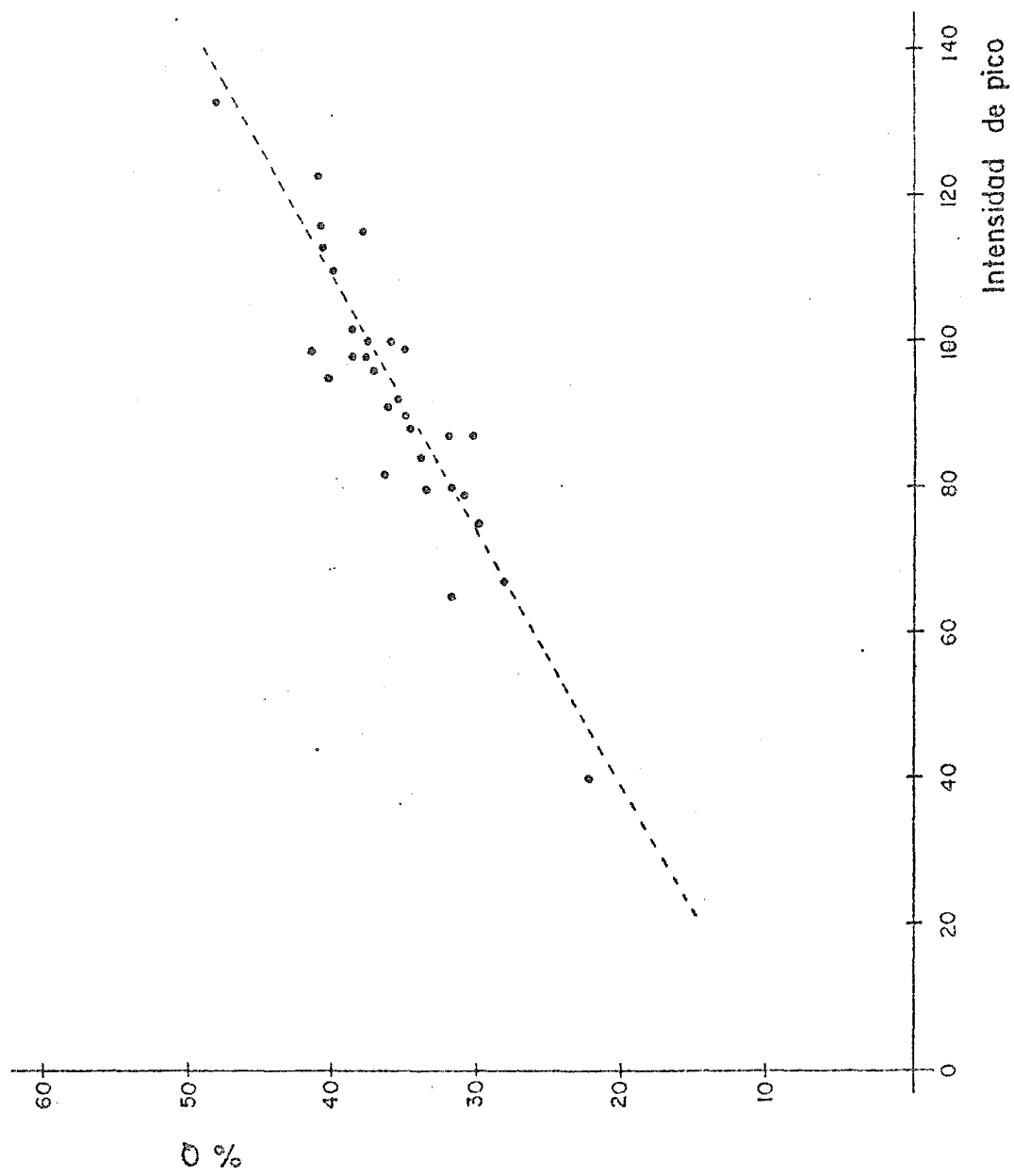


Figura 46. Diagrama de correlación entre la intensidad del pico $K\alpha$ del cuarzo en mm. y el porcentaje de cuarzo calculado por la epinorma.

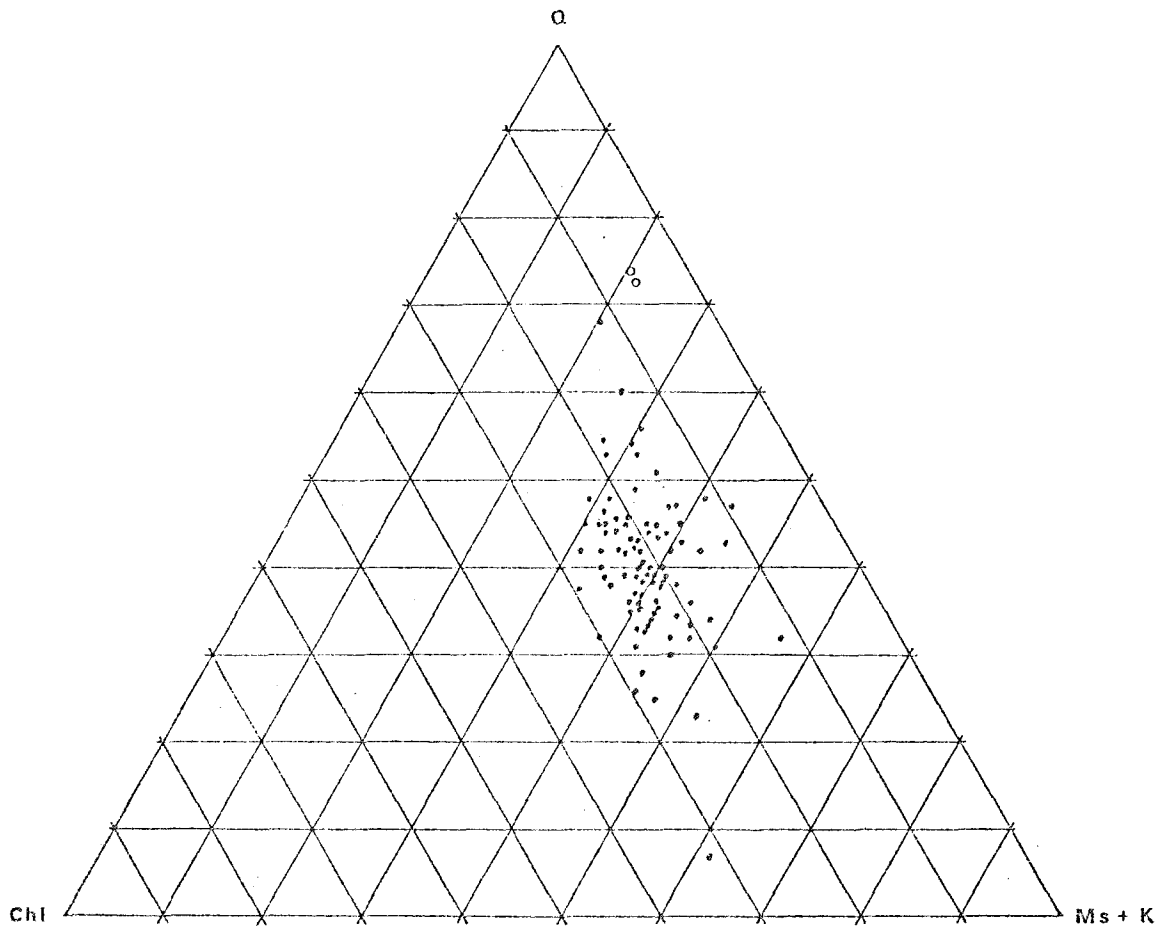


Figura 47. Diagrama triangular con la representación de los porcentajes relativos en las rocas pelíticas del Montseny de los principales componentes mineralógicos calculados a partir de la epinorma.

de 0,97072.

En cambio, para la clorita y la moscovita la comparación entre las intensidades de los respectivos picos con sus contenidos normativos proporciona peores resultados, debido probablemente al más irregular efecto de la molturación en los minerales filitosos y al hecho de que en algunas muestras el metamorfismo, tanto regional como de contacto, ha dado lugar a la formación de biotita, cuyo pico se superpone con el de la clorita modificando su intensidad. Por tanto, debe considerarse que los porcentajes normativos obtenidos son representativos en las rocas de grado muy débil y débil no afectadas por la interferencia del metamorfismo térmico.

Los porcentajes de composición mineralógica obtenidos en las muestras pelíticas del Montseny están representados en el apéndice III. Los resultados indican que el cuarzo y la moscovita son los constituyentes principales de estas rocas, con un contenido medio de 37 % y 33 % respectivamente. La clorita representa, por término medio, el 18 % y la albita el 9 %, y el resto de los minerales no alcanzan generalmente el uno por cien de la composición total.

La representación de los resultados en un diagrama triangular Q.-Chl.-(Ms + Kaol.) presenta, al igual que sucedía en el diagrama de las fracciones principales, una distribución radial de las muestras respecto al polo del cuarzo, conservándose, en general, bastante bien la relación $Ms + Kaol / Chl$ con un valor ligeramente inferior a dos.

Como comprobación de los resultados obtenidos hemos también utilizado el diagrama de caracterización química de las arcillas de MOINE (1971). En él, la mayor parte de las muestras quedan situadas en una zona intermedia entre los distintos dominios, pero si consideramos a las que claramente pertenecen a uno de ellos su clasificación coincide con el porcentaje calculado. Así, por ejemplo, la muestra número 144 que cae en el diagrama en el dominio correspondiente a las arcillas con illita y caolinita es la que tiene un mayor porcentaje normativo de caolinita (8.2%), mientras que la muestra número 372 tiene un porcentaje normativo de caolinita del 3.2%.

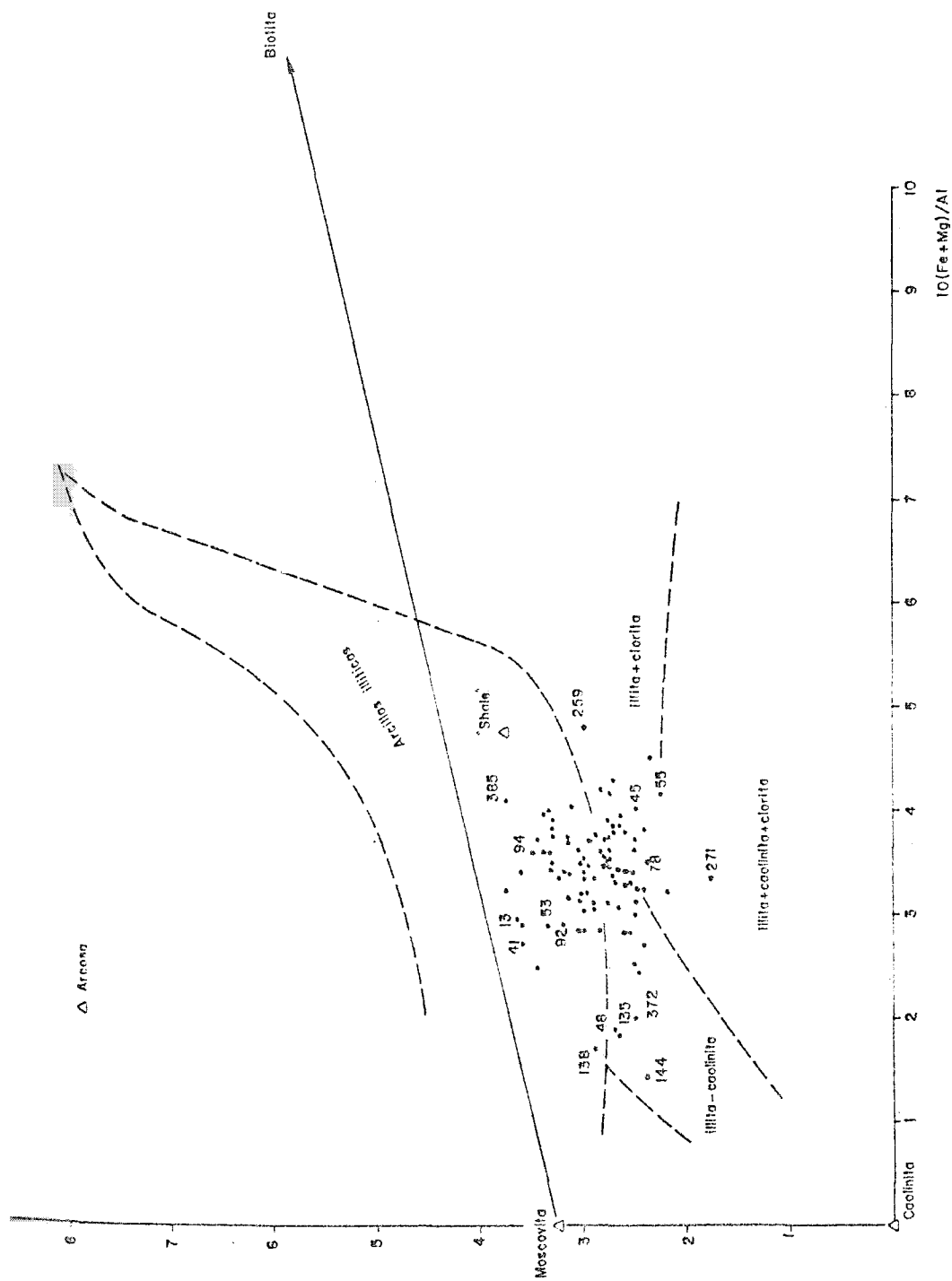


Figura 48. Representación de las muestras en el diagrama para la caracterización química de las arcillas de MOINE (1971).

GEOQUIMICA DE LOS
ELEMENTOS TRAZA

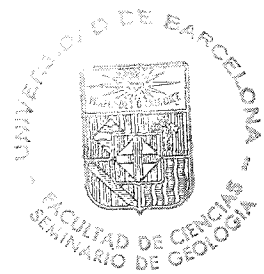
INTRODUCCION

El concepto de elemento traza es algo relativo, ya que depende del tipo de material que se considere. En general, se denominan elementos traza aquellos cuya abundancia media en la corteza es inferior a 0,05 %.

La determinación de la distribución de los elementos traza en las rocas es un problema de fundamental importancia ya que interviene en la mejor comprensión de la mayoría de los problemas mineralogénicos y petrológicos.

Una de las principales aplicaciones del estudio de la distribución de los elementos traza es la Prospección Geoquímica, que se basa en la determinación sistemática de uno o varios elementos en un medio dado para establecer los modelos de dispersión, siendo su principal objetivo el descubrimiento de aureolas geoquímicas relacionadas de un modo u otro con yacimientos minerales. El interés económico de estos estudios ha proporcionado un gran impulso a la geoquímica de los elementos traza ya que a partir de él, se han desarrollado precisos métodos analíticos y se han obtenido gran número de datos de extraordinario valor estadístico.

Considerable importancia ha alcanzado también la utilización de los elementos traza en la resolución de ciertos problemas geológicos. Algunos elementos como boro, galio y bromo se han utilizado como indicadores paleoambientales y como método de clasificación de distintas facies en sedimentos arcillosos (POTTER, et. al. 1963).



Se ha sugerido también el uso de los elementos traza en la correlación estratigráfica, aunque, la considerable variación lateral de la mayoría de los elementos dentro de un mismo nivel hace difícil su aplicación, excepto en los casos en que las diferencias sean muy significativas. Incluso en estos casos, TUREKIAN (1963) sugiere que el estudio de los constituyentes minerales de la roca proporcionará mayor información que las variaciones en algún elemento traza.

VALORES DEL CLARKE

El estudio cuantitativo de la corteza terrestre es quizás la más importante tarea de la Geoquímica, y a ella se han dedicado numerosos investigadores siendo CLARKE (1889) y en colaboración con él, Washington (CLARKE y WASHINGTON, 1924) los precursores.

La abundancia media de un elemento en la litosfera se denomina clarke, término introducido por Fersman en reconocimiento a los méritos del geoquímico norteamericano F.W. Clarke.

El valor del clarke de un elemento puede diferir ligeramente de unos autores a otros por los motivos siguientes:

- 1º) Utilización de diferentes métodos analíticos.
- 2º) Distintos procedimientos de obtención del valor medio.
- 3º) Aplicación de diferentes modelos de composición de la corteza terrestre.

Los valores del "clarke" obtenidos por distintos autores para los elementos traza considerados en este estudio se representan en la tabla XII.

Zn	Cu	Pb	Co	Hg	
40	100	20	100	0.X	Clarke y Washington (1924)
200	100	16	20	0.05	Fersman (1933-36)
80	70	16	40	0.5	Goldschmidt (1937)
50	100	16	30	0.07	Vinogradov (1949)
83	47	16	18	0.08	Vinogradov (1962)
70	55	12.5	25	0.08	Taylor (1964)

Tabla XII. Valores del clarke para zinc, cobre, cobalto y mercurio según distintos autores, en ppm.

Para intentar establecer cualquier hipótesis sobre los procesos que producen la concentración y la dispersión de un elemento en la corteza terrestre es necesario un buen conocimiento de la abundancia del elemento en los distintos materiales geológicos. Las abundancias medias de zinc, cobre, plomo, cobalto y mercurio de algunos de los principales tipos de roca, tomados en parte de GRANIER (1973) con algunas modificaciones, se incluyen en la tabla XIII.

	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
pizarras	95	39	23	19	0.4
rocas carbonatadas	20	6	5	4	0.04
rocas igneas ultrabásicas	50	80	--	200	1
rocas igneas básicas	130	140	8	45	0.09
rocas igneas intermedias	72	35	15	20	--
rocas igneas ácidas	60	30	2	5	0.04

Tabla XIII. Abundancia media de zinc, cobre, plomo cobalto y mercurio en distintos tipos de rocas.

CONCENTRACION DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN LOS MINERALES PETROGRAFICOS

Un factor muy importante en el estudio geoquímico de los elementos traza es el conocimiento de las respectivas concentraciones en los minerales constituyentes de de las rocas.

Los elementos traza pueden estar presentes en los minerales petrográficos de cinco modos distintos:

- 1º) Reemplazando isomórficamente a algún elemento mayoritario en la estructura cristalina.
- 2º) Adsorbido en la superficie del mineral.
- 3º) En las inclusiones líquidas o gaseosas.
- 4º) En las imperfecciones de la red cristalina.
- 5º) En grietas o fisuras (elementos traza fisurales).

pelíticas del Paleozoico del Montseny el diagrama de correlación entre Zn (ppm.) y Fe_2O_3 total (%), siendo el coeficiente de correlación de 0.3213 (Figura 49). Si se suprimen los valores muy elevados en zinc, que pueden considerarse como anómalos, se obtiene un coeficiente bastante más elevado de 0.5494 y, probablemente, la correlación entre zinc y hierro ferroso sería todavía más significativa.

El diagrama de correlación entre Zn (ppm.) y MgO (%) pone también de manifiesto la relación entre estos dos elementos, ya que el coeficiente de correlación si se excluyen igualmente las muestras con contenidos anómalos en zinc es de 0.4628 (Figura 50).

Nº muestras	Mineral	Intervalo	Valor medio
5	Cuarzo	4 - 11	7
7	Feldespató potásico	2 - 24	11
23	Plagioclasas	1 - 50	17
7	Olivino	50 - 82	63
28	Piroxenos	16 - 2250	248
52	Granates	30 - 5275	428
672	Biotita	84 - 5100	544
109	Magnetita	25 - 4000	562
50	Anfíboles	34 - 899	988

Tabla XIV. Contenidos medios de zinc de los principales minerales petrográficos, en ppm.

El intercambio de cationes en una red cristalina es función de su contribución a la energía de enlace del cristal, que depende de la valencia, radio iónico y configuración electrónica del catión. Hay que tener en cuenta también que el contenido en elementos traza de un mineral debe ser función de la concentración de la fase fluida a partir de la que se ha formado y de las condiciones de presión y temperatura.

Según GOÑI y GUILLEMIN (1968) los elementos traza raramente están incorporados en un retículo cristalino, sino que están presentes en las discontinuidades naturales o accidentales del medio, tales como clivajes, diaclasas, fisuras y dislocaciones. Por tanto, debido a que se encuentran ligados a la matriz con una energía muy débil, presentan una gran movilidad geoquímica.

Zinc: El zinc tiene tendencia a estar incorporado predominantemente en ciertas posiciones estructurales de silicatos y óxidos en las que reemplaza al hierro ferroso y al magnesio (WEDEPOHL, 1971).

A partir de los resultados analíticos recopilados en la tabla XIV puede observarse que los minerales detríticos félsicos son deficitarios en zinc, siendo la biotita, la magnetita y los anfíboles los principales minerales huéspedes de este elemento en las rocas.

Para comprobar la dependencia del zinc con el hierro se ha construido con los resultados analíticos de las rocas

paleozoicas del montseny el diagrama de correlación entre Zn (ppm.) y Fe_2O_3 total (%), siendo el coeficiente de correlación de 0.3213 (Figura 49). Si se suprimen los valores muy elevados en zinc, que pueden considerarse como anómalos, se obtiene un coeficiente bastante más elevado de 0.5494 y, probablemente, la correlación entre el zinc y el hierro ferroso sería todavía más significativa.

El diagrama de correlación entre Zn (ppm.) y MgO (%) pone también de manifiesto la relación entre estos elementos ya que el coeficiente, si se excluyen igualmente las muestras con contenidos anómalos en zinc es de 0.4628 (Figura 50).

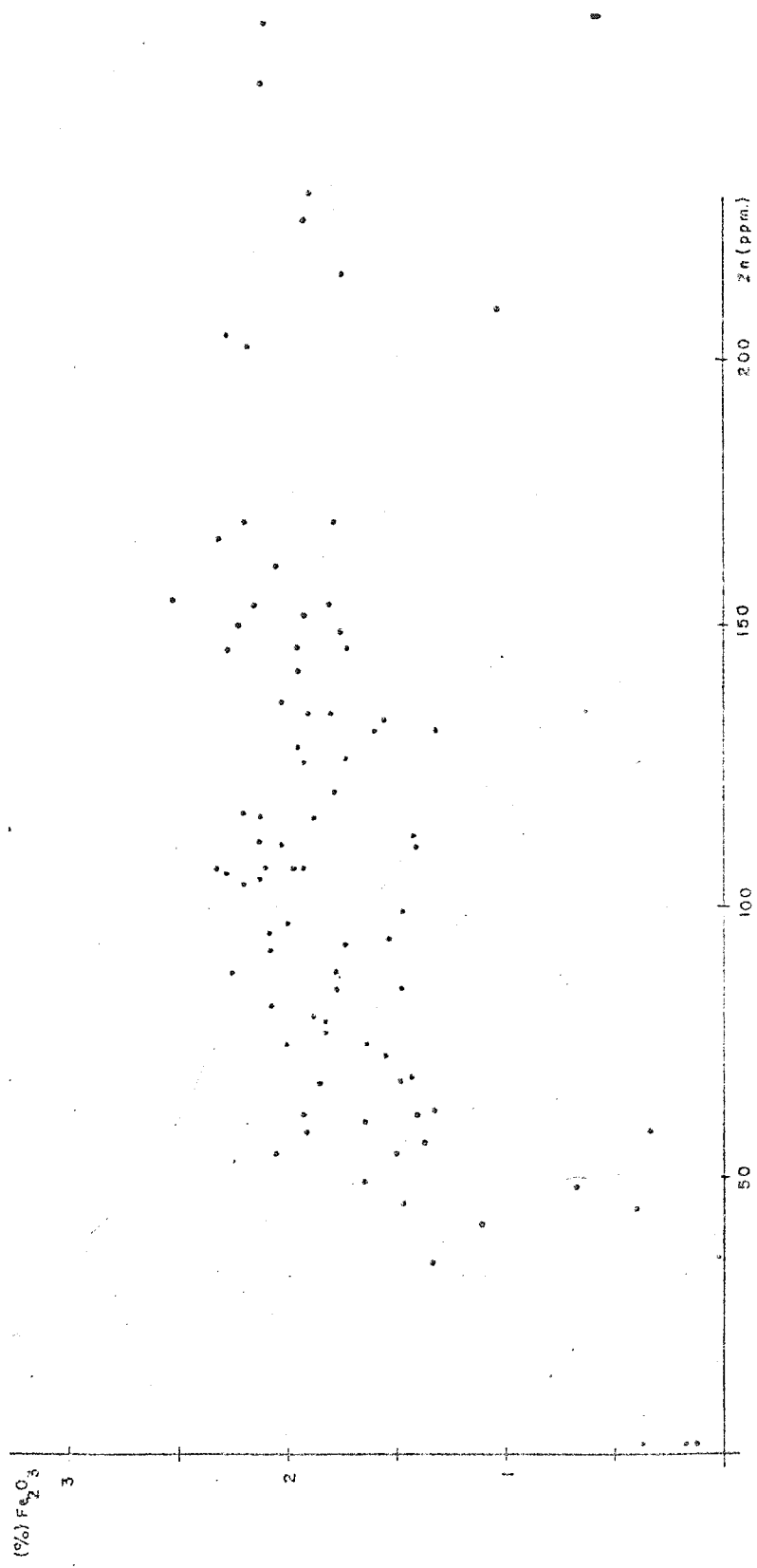


Figura 49. Diagrama de correlación entre Zn y Fe₂O₃ total.

Cobre: Es probable que el cobre pueda sustituir al hierro en pequeñas cantidades en las estructuras de los minerales debido a la similitud de radios iónicos. Sin embargo, los resultados de los análisis de cobre de los minerales petrográficos no indican que exista ninguna tendencia a incorporarse en una estructura cristalina particular, ya que algunos valores medios son muy similares y los intervalos extremadamente amplios. (Tabla XV).

El diagrama de correlación entre Cu (ppm) y Fe_2O_3 total (%) obtenido con los resultados analíticos del Montseny presenta una considerable dispersión, siendo el coeficiente de correlación obtenido de 0,2736. Estos resultados parecen indicar que el cobre está presente en los minerales petrográficos absorbido principalmente en las superficies cristalinas.

Plomo: El plomo debido a su tamaño (1.20 Å) puede incorporarse en las posiciones estructurales del potasio (1.33 Å). Por tanto, los feldespatos potásicos serán ricos en plomo y aunque algo menos también las micas (Tabla XVI).

Debido a que el plomo es divalente y menor que el potasio, según las leyes clásicas de distribución, debería ser capturado más fuertemente. Sin embargo, los datos muestran que el plomo tiende a concentrarse en los feldespatos más fraccionados, tales como los de las pegmatitas. Esta contradicción a las leyes de Goldschmidt está relacionada con la gran electronegatividad del Pb^{+2} y el incremento correspondiente de los enlaces Pb-O comparados con los K-O (HEIER, 1962).

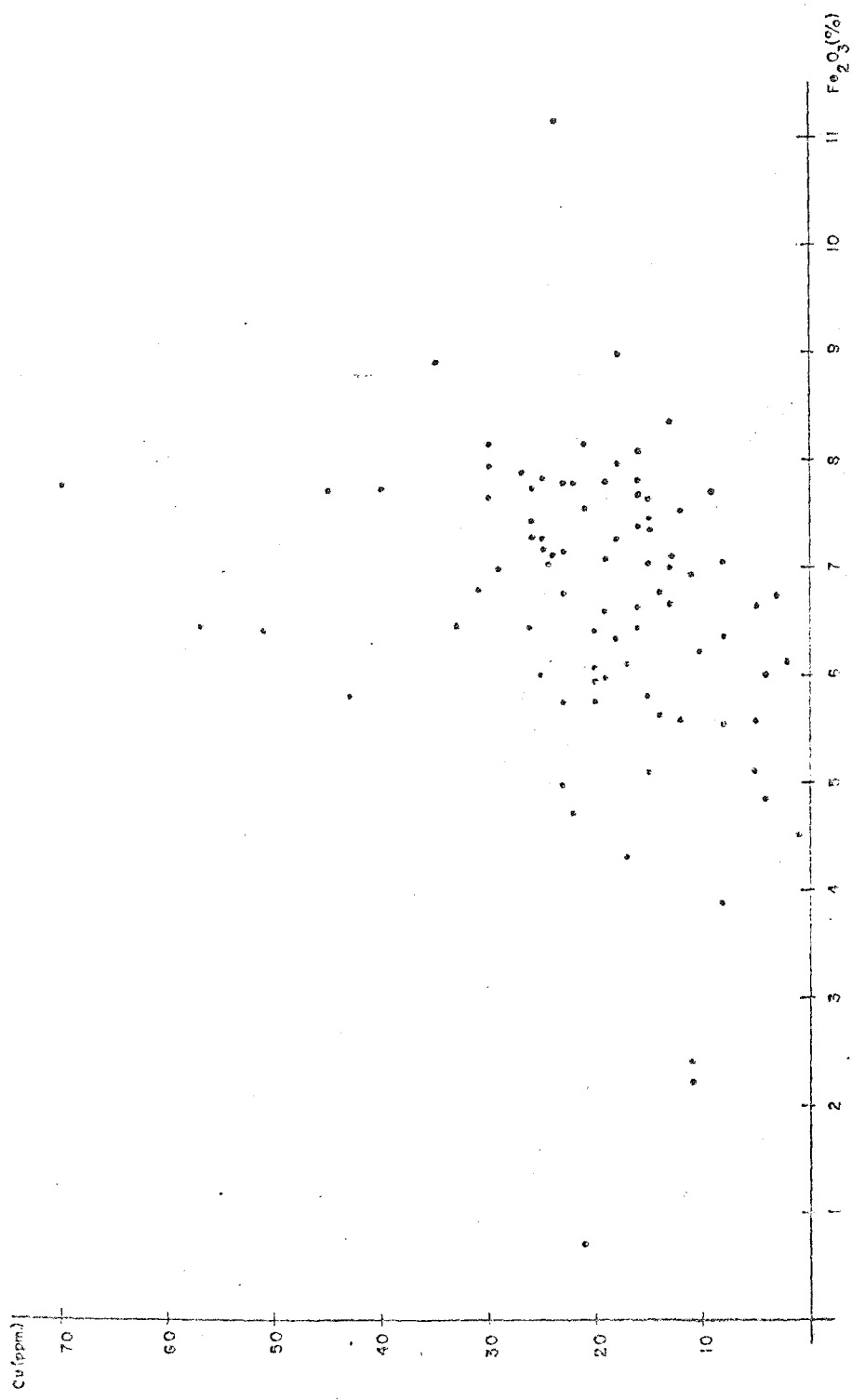


Figura 51. Diagrama de correlación entre Cobre y Fe₂O₃ total.

Nº muestras	Mineral	Intervalo	Valor medio
80	Feldespató potásico	nd - 20	3
16	Moscovita	4 - 152	27
61	Granates	2 - 185	33
108	Plagioclasas	8 - 700	62
250	Magnetita	5 - 880	76
40	Anfiboles	1 - 300	78
660	Biotita	1 - 480	86
17	Clorita	4 - 400	100
51	Olivino	6 - 960	115
90	Piroxenos	4 - 1000	120

Tabla XV. Contenidos medios de cobre de los principales minerales petrográficos, expresados en ppm.

(nd = no detectado)

Nº muestras	Mineral	Intervalo	Valor medio
11	Cuarzo	0,1- 3	2
13	Magnetita	2 - 10	9
61	Plagioclasa	1 - 70	19
33	Moscovita	6 - 77	24
603	Biotita	7 - 95	35
419	Feldespató potásico	2 - 1300	53

Tabla XVI. Contenidos medios de plomo de los principales minerales petrográficos, expresados en ppm.

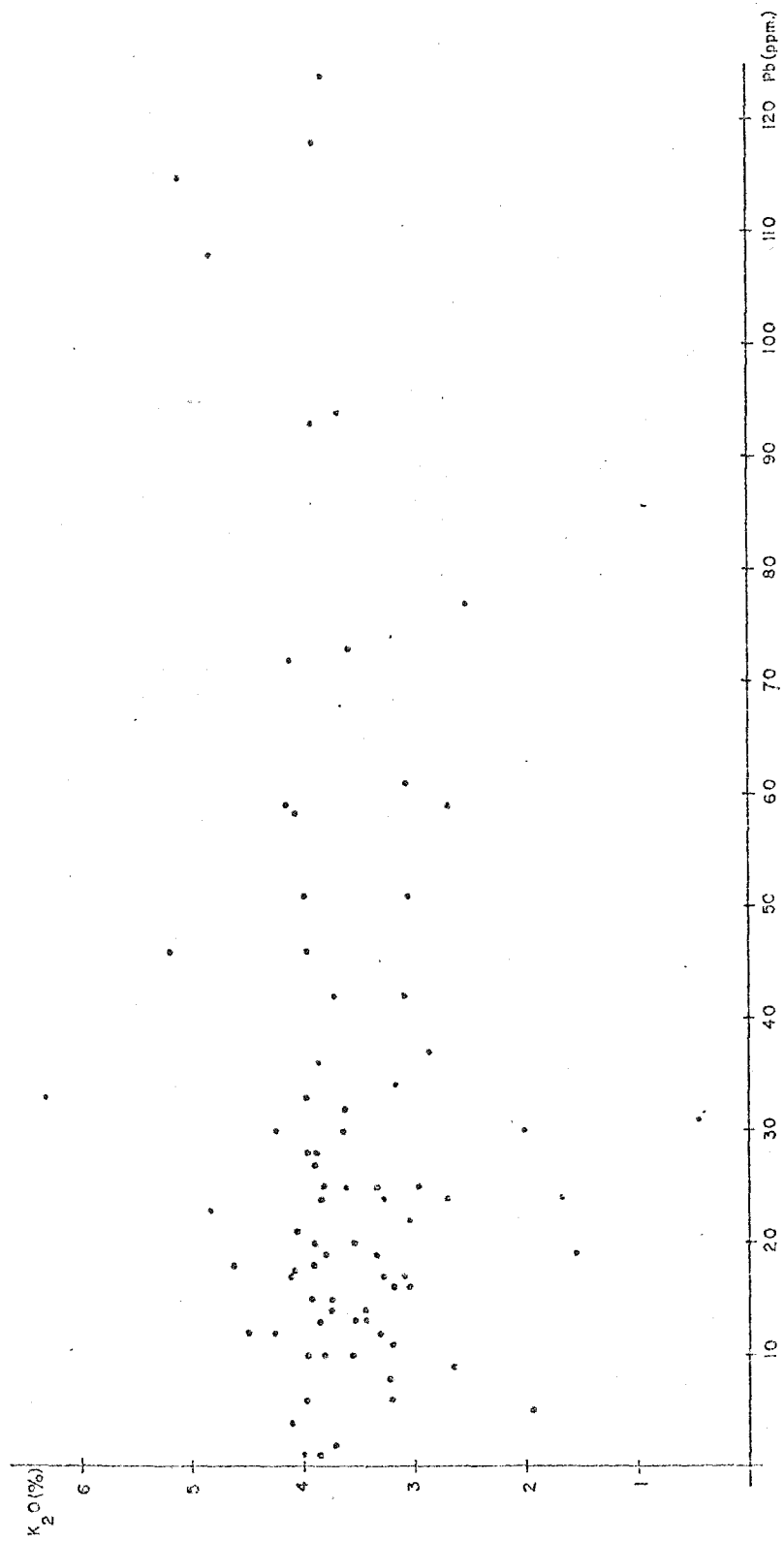


Figura 52. Diagrama de correlación entre el K_2O (%) y el Plomo (ppm.)

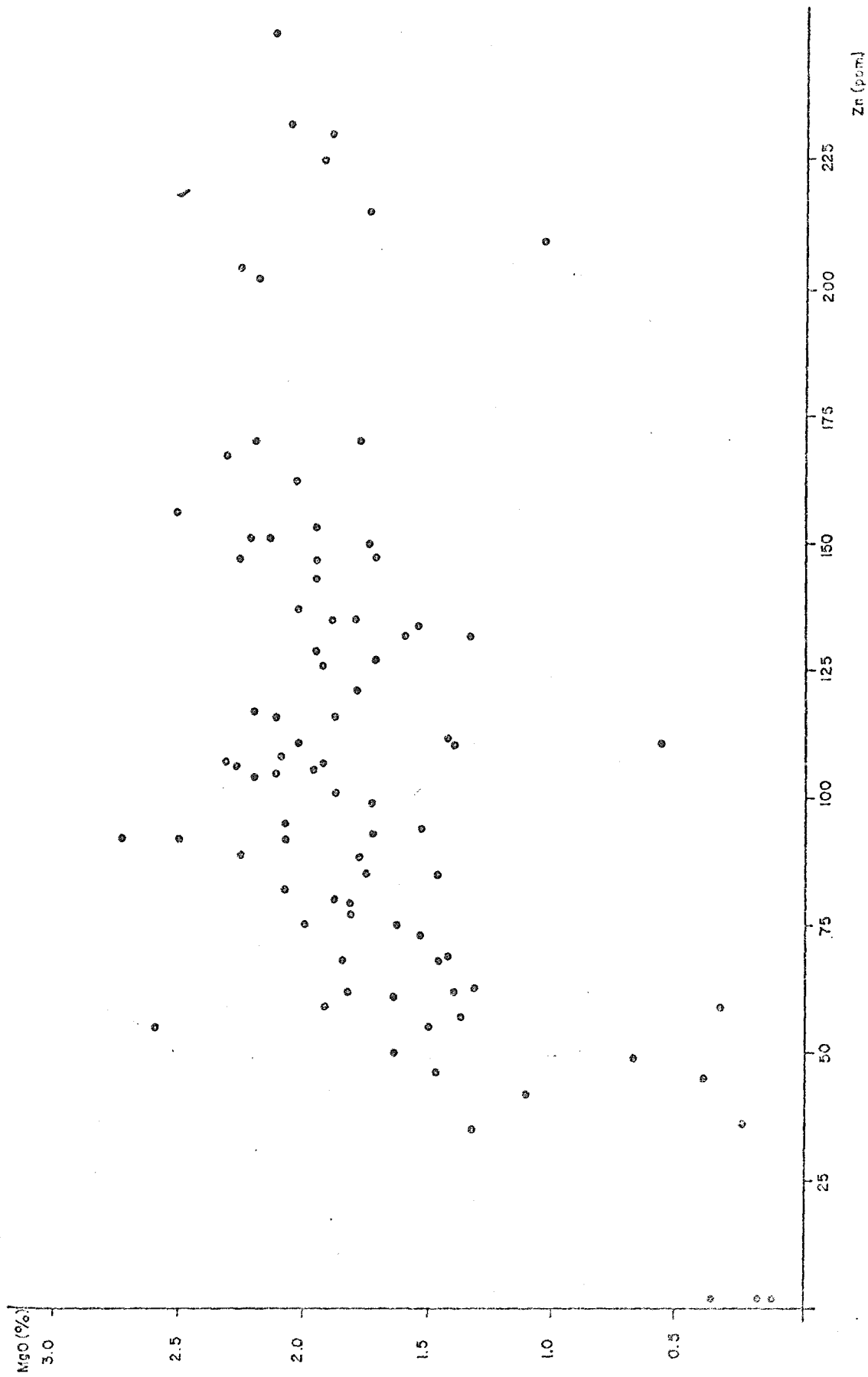


Figura 50. Diagrama de correlación entre MgO (%) y zinc (ppm.)

En realidad, aunque existe un paralelismo general entre los contenidos de plomo y potasio, tanto en las rocas ígneas como en los minerales individuales, la mayoría de las muestras presentan variaciones extremadamente dispersas de la relación K/Pb. Así, por ejemplo, la representación de los resultados obtenidos de Pb (ppm) y K_2O (%) en las rocas del Montseny sobre un diagrama de correlación muestra una gran dispersión de puntos, pudiendo decirse que la dependencia entre ambas variables es prácticamente nula, ya que el coeficiente de correlación obtenido es de 0,1875. (Figura 52).

El plomo puede sustituir también parcialmente al calcio (0.99 \AA) en forma diadócica. OTTERMANN (1971) ha citado más de 100 ppm de plomo en epidotas. Sin embargo, el coeficiente de correlación obtenido entre estos dos elementos en el Montseny es muy próximo a cero (-0.0826).

Cobalto: El cobalto, debido a que su radio iónico en coordinación octaédrica es intermedio entre el del magnesio (0.72 \AA) y el hierro ferroso (0.77 \AA) puede sustituir a estos dos cationes en los silicatos (SHANNON y PREWITT, 1969). Además, el cobalto pertenece junto con el níquel al grupo del hierro siendo su pariente más próximo en la tabla periódica, por lo que tendrá una gran coherencia geoquímica con este elemento (LANDERGREN, 1943).

Esta coherencia, queda bien patente en el diagrama de correlación entre el cobalto (ppm) y el Fe_2O_3 total (%) de las muestras pelíticas del Montseny, con las que se obtiene un coeficiente de correlación de 0,5841 (Figura 53).

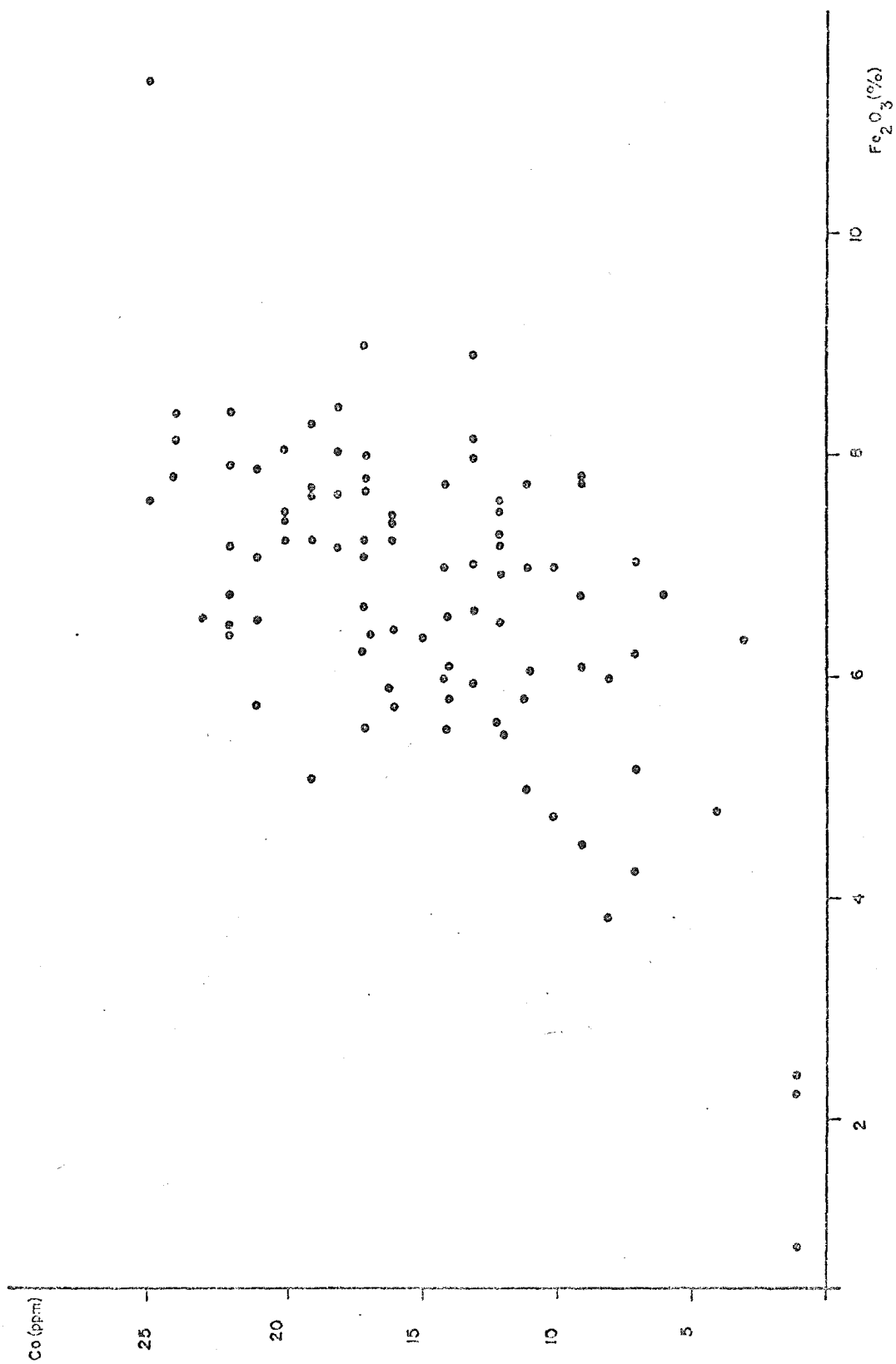


Figura 53. Diagrama de correlación entre el Fe_2O_3 total (%) y el cobalto (ppm.)

El coeficiente de correlación entre Co (ppm) y MgO (%) es del mismo orden en las muestras del Montseny (0,5800) a pesar de que algunos autores indican mejores correlaciones entre cobalto y magnesio que entre cobalto y hierro (SANDELL y GOLDICH, 1943).

Mercurio: El mercurio puede formar parte de la estructura de ciertos minerales, pero contrariamente a los datos publicados que atribuyen este hecho a la similitud de radios iónicos entre el mercurio y otros elementos como Cu, Zn, Cd y Pb, según VAN WAMBEKE (1974), la entrada del mercurio en una red cristalina es debida principalmente a analogías estructurales. Tal es el caso de la esfalerita, mineral isomorfo del metacinabrio, que puede llegar a contener hasta 900 ppm. de mercurio (JONASSON y SANGSTER, 1975).

También puede no formar parte de una estructura mineral, sino estar adsorbido como otros muchos elementos por la materia orgánica, los minerales arcillosos y los hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio.

CONTENIDO DE ELEMENTOS TRAZA EN LAS ROCAS SEDIMENTARIAS

En las rocas ígneas la distribución de los elementos está generalmente determinada por procesos de equilibrio químico bastante bien conocidos, tales como homogeneidad, equilibrio de fases, factores termodinámicos, radio iónico, etc..

Sin embargo, en los sedimentos, los elementos siguen modelos de distribución menos predecibles, ya que están en gran medida determinados por procesos menos controlables cuantitativamente.

Los principales factores que controlan la distribución de los elementos en las rocas sedimentarias son (SPENCER, et al., 1968):

- 1º) Composición del área fuente
- 2º) Condiciones ambientales en la zona de meteorización
- 3º) Naturaleza de los procesos de transporte
- 4º) Condiciones ambientales en la zona de sedimentación
- 5º) Naturaleza y actividad de la biomasa en la zona de sedimentación
- 6º) Fenómenos tectónicos y volcánicos durante el ciclo de meteorización-transporte y sedimentación.
- 7º) Procesos diagenéticos.

Por tanto, y de forma general, la distribución de los elementos traza considerados en esta memoria en los distintos tipos de rocas sedimentarias será reflejo de la interacción de todos ellos.

Zinc: El zinc debido a su comportamiento durante la meteorización y a su baja solubilidad en las aguas naturales debe ser transportado y acumulado en las cuencas sedimentarias en forma detrítica. Hemos visto en el apartado anterior que los principales minerales detríticos, cuarzo, moscovita y feldespatos tienen bajos contenidos en zinc, siendo la biotita y la magnetita los principales minerales petrográficos acumuladores de este elemento en las rocas.

Las grauvacas, por ser sedimentos de muy baja madurez y constituidos en parte por fragmentos de materiales inalterados deberían presentar contenidos en zinc próximos a la abundancia media de la corteza. En efecto, WEDEPOHL (1972), encontró una media de 97 ppm. en las grauvacas del Paleozoico alemán, valor muy próximo al clarke de este elemento.

Las rocas pelíticas deben tener concentraciones más elevadas en zinc por su mayor contenido en minerales férricos y por la facilidad de este elemento a ser adsorbido por las partículas arcillosas.

El promedio general de zinc en estas rocas, con bajos contenidos en materia orgánica, parece estar próximo a 100 ppm. En la tabla XVII se han recogido algunos de los resultados obtenidos por diferentes autores en este tipo de rocas, pudiéndose apreciar que en todos los casos la concentración media oscila alrededor de este valor.

En su estudio sobre las arcillitas del Precámbrico al Triásico de Sudáfrica, HOFMEYR (1971) encontró una media de 80 ppm. de zinc, sin embargo, al analizar la fracción infe-

rior a 2 obtuvo 159 ppm., lo que indica claramente que existe un considerable efecto de tamaño de grano debido probablemente a fenómenos de adsorción.

Además de las concentraciones de zinc relacionadas con los minerales arcillosos y los óxidos cabe esperar que existe un enriquecimiento adicional de este elemento en los sedimentos con elevada materia orgánica, aunque el zinc relacionado con los óxidos de hierro será menor en este tipo de sedimentos a causa de la reducción y movilización de este elemento y su posterior precipitación como sulfuro.

VINE y TOURTELOT (1970) en su estudio sobre 20 series de pizarras negras de distintas localidades de Norteamérica encontraron que sus concentraciones en zinc eran más elevadas que las de las rocas arcillosas no carbonosas y que era la fracción orgánica la que estaba parcialmente enriquecida por procesos diagenéticos acumulativos. También WENNERVIRTA y ROUHUNKOSKI (1970) obtuvieron el elevado valor de 752 ppm, como media en los esquistos negros precámbricos de Finlandia.

Las rocas carbonatadas deben su contenido en zinc principalmente a su fracción arcillosa. Como generalmente contienen entre 10 y 15 % de residuo insoluble que casi en su totalidad es arcilla y las arcillas contienen 100 ppm., de zinc de promedio, cabe esperar que las calizas y dolomías contengan entre 10 y 15 ppm. de zinc.

GRAE (1960) a partir de una recopilación de referencias antiguas estimó un promedio de 26 ppm. en este tipo de rocas, mientras que WARREN y DELAVault (1961) obtuvieron 18 ppm. de

Zn p.p.m.	Nº muestras	Descripción	Referencia
130	1	Compuesta de 36 pizarras del Paleozoico, Alemania	MORITA (1955)
92	174	Filitas del Precámbrico, Finlandia	LONKA (1967)
174	29	Esquistos con clorita, Dalradian (Escocia)	VAN DE KAMP (1970)
104	240	Micaesquistos del Precámbrico, Finlandia	WENNERVITA (1970)
80	184	Pizarras del Precámbrico al Triásico, Sudáfrica	HOFMEYR (1971)
40	4	Filitas de los Alpes, Suiza	WEDEPOHL (1972)
61	13	Micaesquistos de los Alpes, Suiza	"
72	2	Micaesquistos de los Alpes, Suiza	"
106	6	Micaesquistos de Cevennes, Francia	"
90	3	Pizarras del Devónico, area del Rhin (Alemania)	"
134	25	Pizarras del Carbonífero superior, Ruhr (Alemania)	"
99	4	Pizarras del Pérmico, Turingia (Alemania)	"
68	6	Arcillitas del Triásico, Göttingen (Alemania)	"

Tabla XVII. Concentraciones medias de zinc en diversas muestras arcillosas



zinc de las extracciones con agua regia de las rocas carbonatadas de Paleozoico del Canadá.

Cobre: El contenido en cobre de las rocas detríticas debe ser función de su proporción en óxidos de hierro y arcilla a causa de su gran poder de adsorción, disminuyendo al aumentar el contenido en cuarzo.

Las grauvacas, por su elevado contenido en constituyentes detríticos, pueden ser sedimentos algo enriquecidos en cobre, WEDEPOHL (1972) da como valor medio para este tipo de rocas 30 ppm.

Los sedimentos pelíticos tienen un contenido en cobre algo mayor que las grauvacas debido a su mayor porcentaje en óxidos de hierro en los que puede estar incorporado y a la adsorción por las partículas arcillosas. El contenido en cobre de la mayor parte de este tipo de rocas oscila entre 20 y 45 ppm., siendo el valor medio propuesto por WEDEPOHL (1972) a partir de la recopilación de más de dos mil resultados analíticos de 39 ppm.

Las pizarras negras tienen a menudo concentraciones más elevadas en cobre que las de bajo contenido en materia orgánica. A partir de la recopilación de los análisis de cobre de 355 muestras extraídas de 22 referencias bibliográficas se obtiene una media de 95 ppm., más del doble que el hallado para las pizarras arcillosas, VINE y TOURTELOT (1970), que estudiaron con detalle un total de 779 muestras de pizarras negras de distintas localidades de Norteamérica, encon-

Cu p.p.m.	Nº muestras	Descripción	Referencia
23	13	Pizarras del Devónico, New Hampshire (USA)	SHAW (1954)
42	41	Pizarras del Precámbrico, Ontario (Canadá)	MC PHERSON (1958)
65	22	Pizarras del Silúrico al Carbonífero, Illinois (USA)	WHITE (1959)
58	33	Pizarras, principalmente paleozoicas (Norteamérica)	WEBER (1960)
30	14	Arcillitas del Triásico, Macizo Central (Francia)	MAUREL (1962)
25	616	Arcillas y arcillitas marinas (URSS)	MOROZOV (1962)
25	58	Pizarras del Carbonífero Superior (URSS)	LITVIN (1962)
42	773	Arcillas y arcillitas marinas (URSS)	KATCHENKOV (1967)
44	439	Arcillitas del Jurásico-Cretácico (URSS)	LEBEDEV (1967)
21	31	Pizarras del Devónico inferior, New York (USA)	FENNER y HAGNER (1967)
64	15	Pizarras del Precámbrico, Nevada (USA)	LEE y VAN LOENNEN (1971)
28	316	Pizarras del Precámbrico al Triásico (Sudáfrica)	HOFMEYR (1971)

Tabla XVIII. Concentraciones medias de cobre en diversas muestras arcillosas

traron un valor medio de 70 ppm., de cobre, también notablemente elevado.

Además de la adsorción y reacción del cobre con la materia orgánica, puede producirse su precipitación como sulfuro en ambientes anóxicos. Un ejemplo de yacimiento de sulfuro singenético es el del tipo kupferschiefer del Pérmico superior en el que el S^{-} es de origen bacteriano. Sin embargo, este tipo de sedimento es muy raro, ya que se necesita un ambiente particular, con topografías muy llanas que produzcan una baja relación de sedimentación detrítica, áreas fuente con rocas predominantemente del tipo "red bed" y cuenca de aguas profundas y estancadas, (WEDEPOHL, 1964).

Las rocas carbonatadas tienen bajos contenidos en cobre. Debido a que la mayor parte de estas rocas contienen entre 10 y 15 % de fracción arcilla con un promedio de 35 ppm., cabe esperar que las concentraciones de cobre en las rocas carbonatadas oscile entre 3,5 y 5 ppm. El valor medio de cobre obtenido a partir de más de dos mil referencias es de 6 ppm.

Plomo: El plomo, a partir de la meteorización de las rocas magmáticas y metamórficas debe suponerse que se acumulará en los sedimentos detríticos incorporado en los minerales potásicos, tales como los feldespatos y las micas, aunque algo de plomo puede ser transportado a la cuenca sedimentaria, quedando adsorbido por los minerales arcillosos y los óxidos de hierro. Por tanto, el contenido en cuarzo de las rocas detríticas tenderá a diluir su concentración en plomo.

Pb p.p.m.	Nº muestras	Descripción	Referencia
18	7	Pizarras del Devónico, New Hampshire (USA)	SHAW (1954)
27	30	Esquistos del Devónico, New Hampshire (USA)	SHAW (1954)
28	1	Compuesta de 14 pizarras del Paleozoico, Japón	WEDEPOHL (1956)
28	1	Compuesta de 10 arcillitas del Mesozoico, Japón	"
28	174	Pizarras del Precámbrico, Finlandia	LONKA (1967)
24	17	Esquistos con clorita, Dalradian (Escocia)	VAN DE KAMP (1970)
25	184	Pizarras del Precámbrico al Triásico, Sudáfrica	HOFMEYR (1971)
21	1	Compuesta de 36 pizarras del Paleozoico, Alemania	HEINRICHS (1974)
7	16	Esquistos de Damara, SW. Africa	"

Tabla XIX. Concentraciones medias de plomo en diversas muestras arcillosas

En las grauvacas del Carbonífero Inferior de Hartz (Alemania) HEINRICHS (1974) obtuvo un valor medio de plomo de 4,4 ppm., aunque el mismo autor en 17 muestras compuestas de grauvacas del Devónico y Carbonífero alemán halló una media de 47 ppm., lo que indica que este tipo de sedimentos puede a menudo tener elevados valores de plomo.

La abundancia de plomo en las rocas pelíticas es de 23 ppm. según los análisis recopilados por WEDEPOHL (1972). Las pizarras negras tienen, según VINE y TOURTELOT (1970), una concentración media de 20 ppm. de plomo. Las pizarras negras con más de 100 ppm. de Pb son muy raras, aunque en el Kupferschiefer pueden llegar a contener hasta más de 0,5 % de plomo.

Las calizas y dolomías acostumbran a tener bajos contenidos en Pb, alrededor de 5 ppm. debido a que no pueden incorporar a este elemento a partir del agua del mar o de las aguas intersticiales debido a la baja solubilidad de este elemento.

Cobalto: Los datos sobre el contenido en cobalto en las rocas sedimentarias son relativamente escasos si se comparan con los existentes sobre la geoquímica de este elemento en las rocas ígneas básicas y ultrabásicas.

En las rocas pelíticas, el contenido en cobalto parece ser bastante constante y relacionado con las concentraciones en hierro y magnesio. CARR y TUREKIAN (1961) dan un valor medio en cobalto para este tipo de rocas de 19 ppm, valor que concuerda sensiblemente con los obtenidos por otros investi-

gadores (Tabla XX).

La gran afinidad del cobalto por el azufre se manifiesta en que en condiciones reductoras tiende a concentrarse en los lodos orgánicos precipitando en forma de sulfuro. También puede quedar adsorbido por la materia orgánica en las pizarras grafitosas. LONKA (1967) y WENNERVIRTA y ROUHUNKOSKI (1970) citan concentraciones medias de 27 ppm. de cobalto en las pizarras negras del Precámbrico finés. Por el contrario, VINE y TOURTELOT (1970) encontraron que el contenido medio de las pizarras negras analizadas en su estudio era de 10 ppm., valor bastante inferior al clarke de cobalto en las rocas arcillosas.

El contenido en cobalto de las rocas carbonatadas debe ser muy bajo, STANTON (1944) encontró que el cobalto contenido en varias calizas de Nueva Zelanda era en promedio de 4 ppm. Sin embargo, si se consideran solamente las calizas puras este valor queda reducido a algo menos de 1 ppm.

Mercurio: El relativamente bajo clarke crustal del mercurio (alrededor de 50 ppb.) explica que su comportamiento geoquímico no empiece a conocerse hasta hace muy pocos años. Los primeros trabajos realizados sobre muy pocas muestras, a causa de la lentitud de los análisis, se deben a STOCK Y CUCUEL (1934) y PREUSS (1941), que utilizaron la espectrografía de emisión después de una preconcentración por vaporización.

Según TUREKIAN y WEDEPOHL (1961) las concentraciones medias de Hg en varios tipos de rocas sedimentarias son las si

Co p.p.m.	Nº muestras	Descripción	Referencia
11	-	Arcillitas de varias edades, Plataforma rusa	RONOV et al (1955)
16	4	Pizarras del Devónico, New Hampshire, USA	SHAW (1954)
18	59	Esquistos del Devónico, New Hampshire, USA	SHAW (1954)
19	68	Arcillitas de varias edades, USA	CARR y TUREKIAN (1961)
40	48	Esquistos de varias edades	CARR y TUREKIAN (1961)
17	174	Filitas del Precámbrico, Finlandia	LONKA (1967)
27	240	Pizarras negras del Precámbrico, Finlandia	WENNERVIRTA et al (1970)
16	184	Pizarras del Triásico al Precámbr., Sudáfrica	HOFMEYR (1971)
13	50	Arcillitas y pizarras, Europa y Japón	WEDEPOHL (1972)

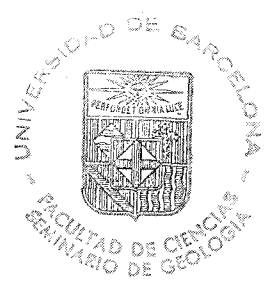
Tabla XX. Concentraciones medias de cobalto en diversas muestras arcillosas.

Hg p.p.b.	Nº muestras	Descripción	Referencia
500	1	Compuesta de 36 pizarras del paleozoico, Alemania	STOCK y CUCUEL (1934)
130	3	Pizarras del Kupferschiefer, Alemania	STOCK y CUCUEL (1934)
300	1	Compuesta de 36 pizarras del Paleozoico	PREUSS (1941)
130	6	Pizarras de distintas localidades de la URSS	SAUKOV (1946)
35	234	Pizarras del Devónico al Cretáceo, Plataforma Rusa	OZEROVA y AIDIN'YAN (1966)
28	8	Arcillitas y pizarras, Nuevo México (USA)	MISSAGHI (1966)
85	11	Arcillitas volcano-sedimentarias, Kamchatka (URSS)	NIKIFOROV et al (1966)
513	396	Pizarras del Precámbrico (Afebiense), Escudo Canadiense	CAMERON y JONASSON (1972)
129	406	Pizarras del Precámbrico (Arqueano), Escudo Canadiense	CAMERON y JONASSON (1972)
42	48	Pizarras del Paleozoico, Provincias Maritimas de Canadá	CAMERON y JONASSON (1972)
67	--	Pizarras y arcillitas, promedio mundial	JONASSON y BOYLE (1972)
34	16	Pizarras del Paleozoico, Yukon (Canadá)	GARRET (1974)
23	12	Pizarras y esquistos del Precámbrico, Yukon (Canadá)	GARRET (1974)
23	10	Pizarras del Paleozoico, Pennsylvania (USA)	MC NEAL y ROSE (1974)

Tabla XXI. Concentraciones medias de mercurio en diversas muestras arcillosas.

guientes: 400 ppb. en las pizarras, 40 ppb. en las calizas y 30 ppb. en las areniscas. El valor de 400 ppb. para las pizarras fue calculado a partir de las determinaciones de STOCK y CUCUEL (1934) y PREUSS (1941) de la misma muestra compuesta por 36 pizarras marinas del Paleozoico. El promedio de mercurio en las rocas carbonatadas fue tomado de las determinaciones de STOCK y CUCUEL (1934) y HEIDE y BOHM (1958) que obtuvieron 33 y 48 ppm. de Hg de una muestra del Muschelkalk de Baden y de doce horizontes sucesivos del Muschelkalk de Stendnitz respectivamente; mientras que la concentración media en las areniscas se obtuvo a partir de dos muestras de arenisca de Baden efectuados también por STOCK y CUCUAL (1934).

Estos resultados, aunque obtenidos a partir de muy pocas muestras y por procedimientos analíticos y en desuso, pueden considerarse todavía como muy aceptables con la excepción quizás de las rocas arcillosas ya que el valor medio, calculado después de numerosos análisis, parece ser de 67 ppm. (JONASSON y BOYLE, 1972).



DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS TRAZA EN EL PALEOZOICO DEL
MONTSENY

Los contenidos en plomo, zinc, cobre, cobalto y mercurio de las distintas unidades del Paleozoico del Montseny dependen preferentemente del tipo de litología, aunque algunas concentraciones pueden variar respecto de la abundancia media de cada tipo de roca debido a otros factores tales como características del área fuente, proporción relativa de material detrítico, diferencia de composición de las partículas arcillosas y contenido en sulfuros, minerales pesados y materia orgánica. Además, hay fenómenos de enriquecimiento epigenético que enmascararán el contenido original de la roca dando lugar a concentraciones anómalas.

Zinc: Las pizarras y esquistos del Cambro-ordovícico, que son los que cuentan con un mayor número de determinaciones analíticas, tienen una concentración media en zinc ligeramente superior al valor medio en este tipo de sedimentos ya que la media aritmética es de 123 ppm. con una desviación standard de 57. Sin embargo, el histograma de frecuencias muestra que la distribución de los datos es típicamente lognormal (Figura 54), por lo que la media geométrica, que es de 109 ppm., representa mejor el valor de la concentración media en zinc de esta unidad litológica. Los esquistos cuarzo-feldespáticos que constituyen el término basal de la serie del Montseny tienen un contenido en zinc de 75 ppm. debido a su mayor proporción de minerales detríticos félsicos que actúan de diluyente.

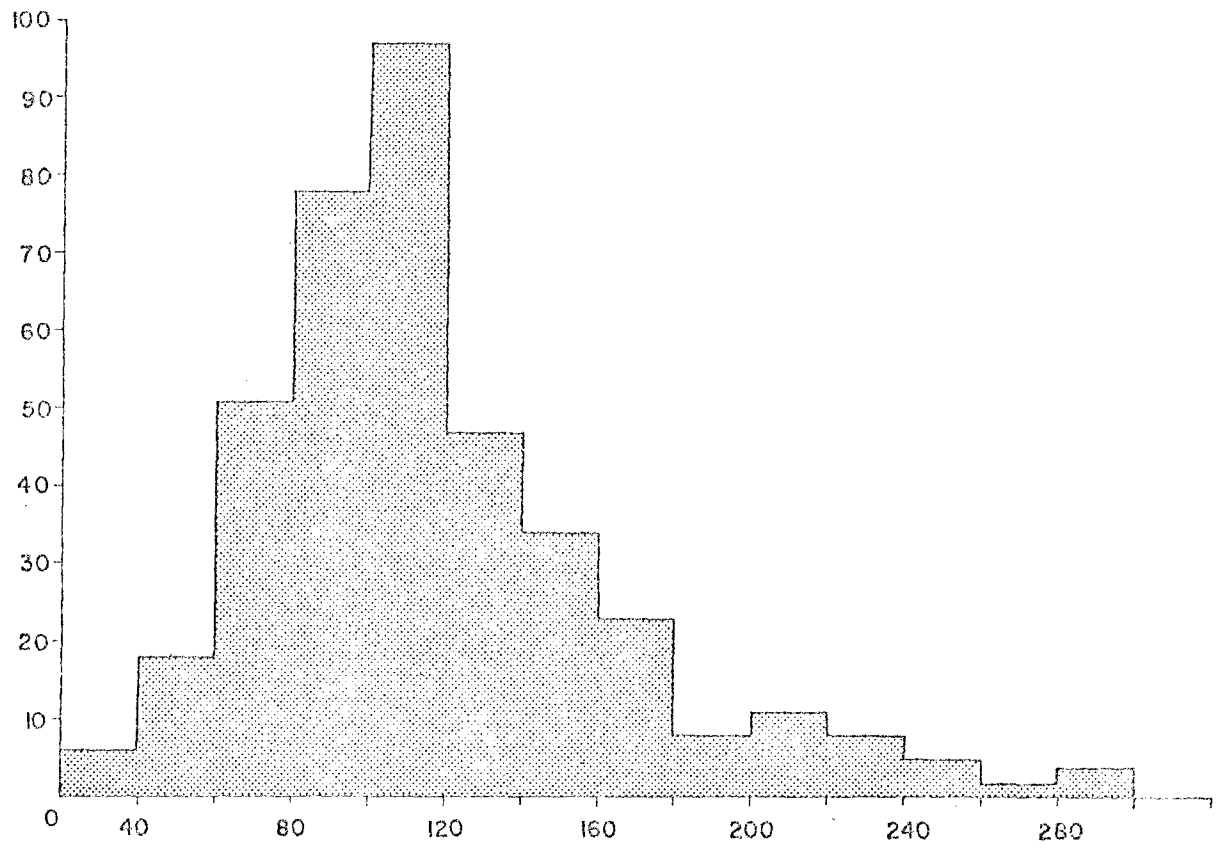
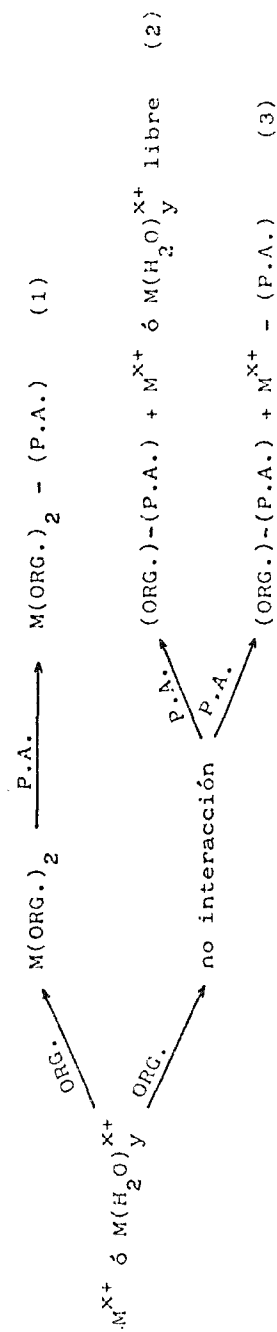


Figura 54. Histograma de frecuencias de las concentraciones de zinc en las rocas pelíticas del Cambro-ordovícico del Montseny.

Las pizarras negras del Ordovícico Superior (pizarras de l'Avencó) que tienen una importante proporción de minerales arcillosos presentan contenidos normales en zinc, siendo su valor medio de 97 ppm. En cambio, las pizarras negras del Silúrico, predominantemente cuarcíticas, son anormalmente de ficitarias en zinc, con concentraciones del orden de 2 ppm. La explicación de diferente contenido en zinc de estos sedimentos ricos en materia orgánica es atribuible, según CURTIS (1966), a la existencia o no de interacción entre los iones metálicos y la materia orgánica, pudiendo suceder que exista correlación positiva entre las concentraciones de zinc y de materia orgánica, que sea cero, o bien que sea negativa (Figura 55).

La correlación positiva se produce cuando los iones metálicos interaccionan con la materia orgánica disuelta formando complejos organometálicos que a su vez son adsorbidos por las partículas arcillosas, mientras que la correlación cero o negativa resulta de la no interacción entre los iones metálicos y la materia orgánica. La materia orgánica sola, puede entonces ser adsorbida por las partículas arcillosas quedando los iones metálicos libres, lo que da lugar a un coeficiente de correlación próximo a cero, o puede haber competencia entre los iones metálicos y la materia orgánica para su adsorción por las partículas de arcilla, produciéndose entonces una correlación negativa.

El coeficiente de correlación entre la materia orgánica y el zinc en las pizarras negras del Ordovícico Superior es de 0.5381, mientras que en las del Silúrico es de -0.5554,



(1) Adsorción de los compuestos organometálicos por las partículas arcillosas. Correlación positiva.

(2) Adsorción de la materia orgánica por las partículas arcillosas. Iones metálicos libres. Correlación cero.

(3) Competencia entre la materia orgánica y los iones metálicos para su adsorción por las partículas arcillosas. Correlación negativa.

Figura 55. Esquema generalizado de las reacciones entre los iones metálicos y la materia orgánica, según CURTIS (1966).

es decir que en las primeras hubo formación, al menos parcial, de complejos orgánicos de zinc y en cambio en las pizarras grafitosas del Silúrico no hubo interacción sino competencia entre los iones de zinc y la materia orgánica para su adsorción por las partículas arcillosas.

Los bajos contenidos en zinc de las pizarras negras silúricas no son del todo excepcionales, ya que (STEPHENS et. al., 1975) también encontraron muy bajos valores en zinc en una serie de pizarras grafitosas del Paleozoico inferior de Escocia, disminuyendo hasta valores próximos a cero al aumentar el contenido en sílice (Figura 56).

En nuestro estudio, aunque no se han analizado suficiente número de rocas carbonatadas como para poder establecer resultados con validez estadística, se han obtenido 14 ppm. de zinc de media en las calizas devónicas y 22 ppm. en las del Carbonífero valores que pueden considerarse normales en este tipo de sedimentos. Una muestra correspondiente a los mármoles de Gualba y otra del Devónico en las proximidades de Cánoves han dado resultados anómalos en zinc con 132 y 660 ppm. respectivamente.

Las grauvacas del Carbonífero del Montseny tienen concentraciones de zinc significativamente más bajas que las 97 ppm. de promedio dadas por WEDEPOHL (1972), para este tipo de rocas, ya que oscilan entre 27 y 37 ppm., siendo el valor medio de 33 ppm. Estos resultados concuerdan aceptablemente con los obtenidos por VILADEVALL (1975) en las rocas graníticas del mismo macizo y de las cuales proceden, ya que

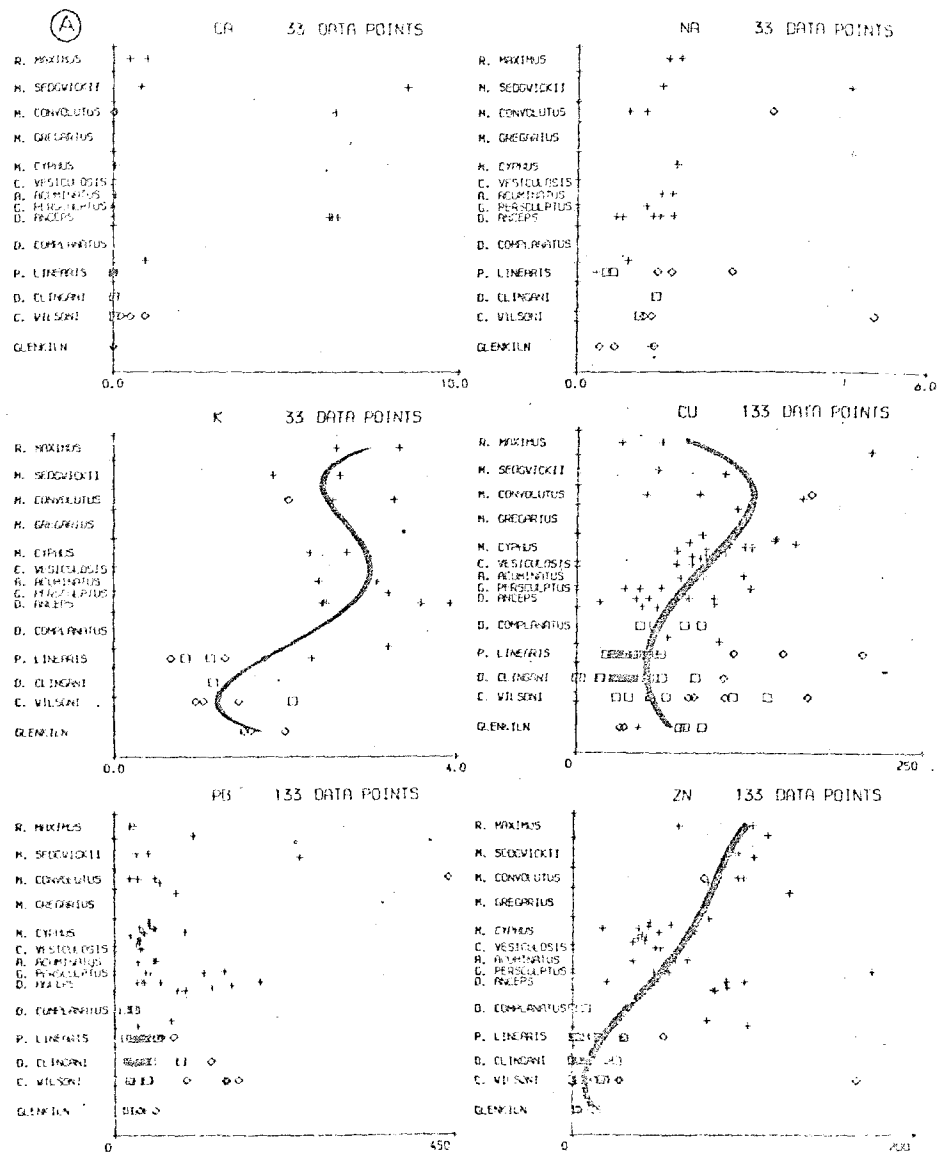


Figura 56. Contenidos en Ca, Na y K (en %) y en Cu, Pb y Zn (en ppm.) de las pizarras grafitosas de Moffat, Escocia. Según STEPHENS et al (1975).

los valores medios en los distintos tipos de granitoides son: 49 ppm. en las granodioritas, 34 ppm. en los leucogranitos y 53 ppm. en las microgranodioritas.

Cobre: Las pizarras y esquistos de la serie monótona cambro-ordovícica tienen un contenido medio en cobre de 21 ppm., bastante inferior al valor de 39 ppm. dado por WEDEPOHL (1974) como abundancia en este tipo de sedimentos aunque similar al hallado por otros autores en pizarras paleozoicas. Al representar los resultados analíticos en un histograma de frecuencias parece que siguen una ley de distribución lognormal (Figura 57), siendo la media geométrica igual a 18 ppm.

La serie basal de Mosqueroles-Fogás de Monclús tiene una concentración en cobre de 20 ppm, que no difiere con la serie pelítica del Montseny.

Contrariamente a lo encontrado por VINE y TOURTELOT (1970), las pizarras negras del Montseny no presentan enriquecimiento en cobre, ya que las del silúrico tienen un contenido medio de 22 ppm. y las del Asghilliense de 31 ppm., siendo el valor más elevado de 36 ppm. En ambas series el coeficiente de correlación entre el cobre y la materia orgánica es próximo a cero, lo que indica la ausencia de interacción entre la materia orgánica y los iones cobre en solución.

La concentración media de cobre en las rocas carbonatadas del Montseny es de 15 ppm., aunque si se excluyen dos muestras con valores anormalmente elevados, una del Devónico de El Figueró con 59 ppm. y otra del Carbonífero del valle del Picamena con 70 ppm. la media queda reducida a 11 ppm.

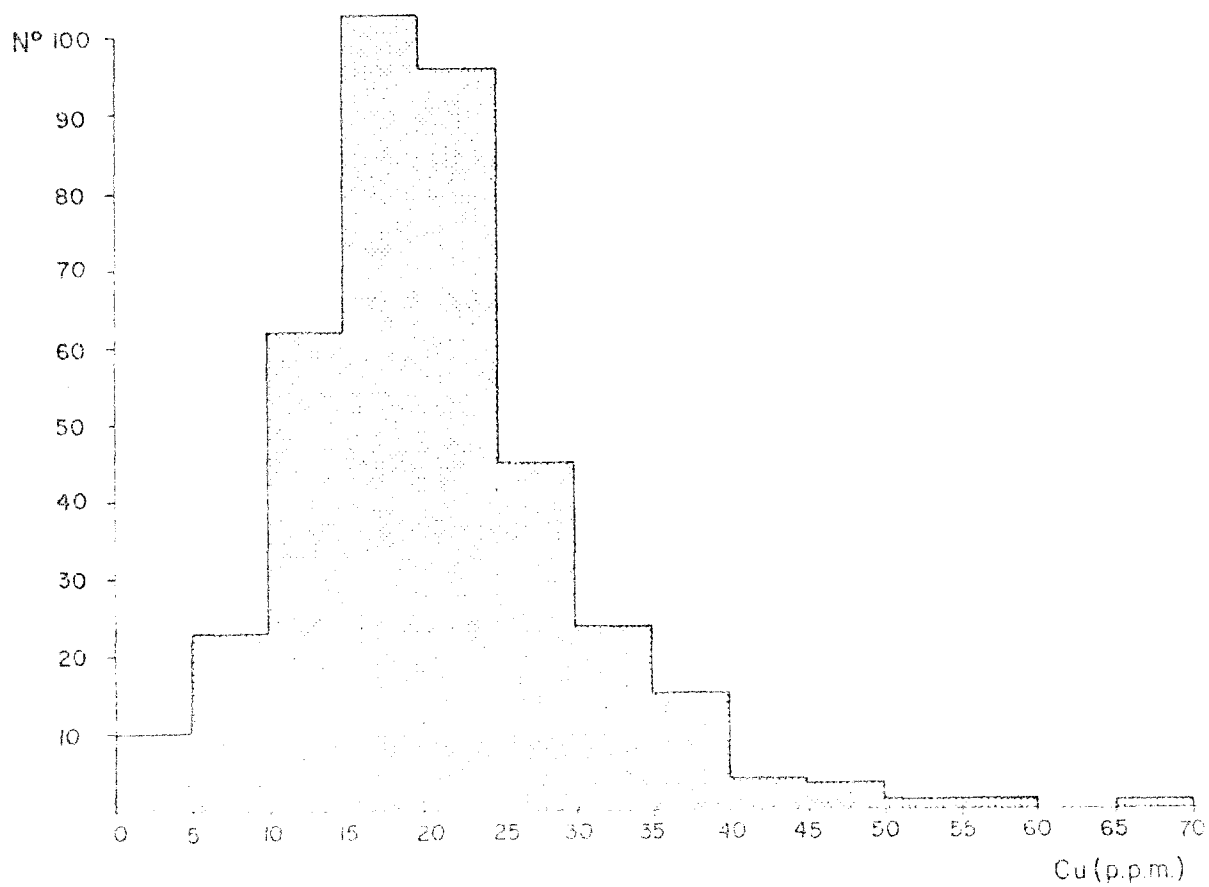


Figura 57. Histograma de Frecuencias de las concentraciones de cobre en las rocas pelíticas del Cambro-Ordovícico del Macizo del Montseny.

Las grauvacas del Carbonífero tienen un valor medio de solamente 12 ppm. respecto a la abundancia de 30 ppm. propuesto por WEDEPOHL para este tipo de rocas. La diferencia puede explicarse también como debida a los bajos contenidos en cobre de los granitoides de este macizo y que oscilan alrededor de 9 ppm.

Plomo: La media aritmética de las concentraciones de plomo de las pizarras y esquistos del Cambro-ordovícico del Montseⁿy es de 45 ppm. con una desviación standard de 70. Este elevado valor de la desviación standard indica que existe un gran número de muestras que se apartan de la moda. En efecto, la representación gráfica de los resultados en un histograma de frecuencias permite apreciar que estos siguen un modelo de distribución típicamente lognormal, en el que la media geométrica de 26 ppm., más representativa estadísticamente, se aproxima considerablemente a la abundancia media en este tipo de sedimentos.

Los esquistos cuarzo-feldespáticos de la base, tienen un contenido medio en plomo de 18 ppm., debido a su mayor proporción en minerales félsicos pobres en plomo.

Las pizarras negras, ricas en materia orgánica, no presentan enriquecimiento en este elemento, así, las del Ashgillense tienen 23 ppm. de plomo y 26 ppm. las del Silúrico. Sin embargo, mientras que las primeras tienen una correlación cero con la materia orgánica, las silúricas tienen un coeficiente de correlación positivo bastante significativo ($r = 0,5738$), siendo el valor más elevado en plomo el corres

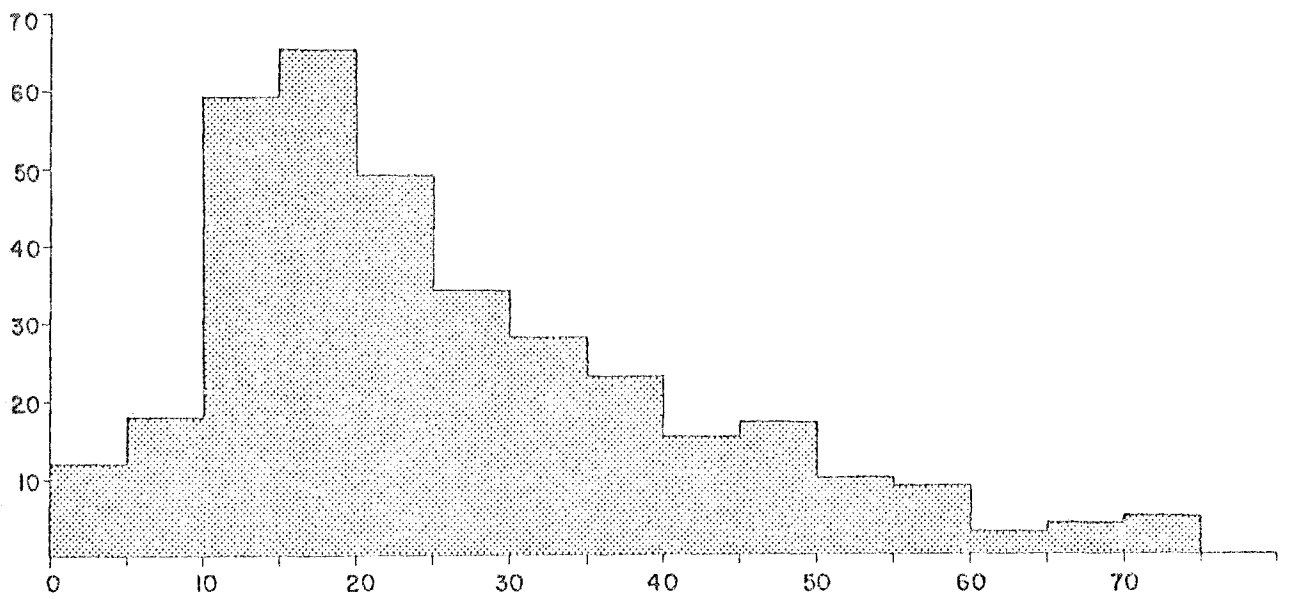


Figura 58. Histograma de frecuencias de las concentraciones de plomo en las rocas pelíticas del Cambro-ordovícicas del Montseny.

pendiente a una muestra con 2,70 % de materia orgánica, cuya concentración es de 41 ppm.

Las calizas y dolomías del Montseny tienen contenidos anormalmente elevados de plomo, con un factor de concentración 8 respecto a la abundancia en este tipo de sedimentos. El valor medio hallado es de 44 ppm. de plomo, tanto en las calizas del Devónico como en las del Carbonífero. Los mármoles de Gualba también tienen un elevado contenido en plomo, con 75 ppm. de media.

Cobalto: Las muestras correspondientes a la serie pizarrosa del Cambro-ordovícico del Montseny presentan una gran uniformidad en el contenido de cobalto, siendo el valor medio de 15 ppm. y la desviación standard 7, la representación de estos resultados en el histograma de frecuencias muestra que la mayor parte de las muestras están comprendidas entre 10 y 20 ppm. (Figura 59).

Las pizarras grafitosas del Silúrico, al igual que sucedía con el zinc, se diferencian claramente de las del Ordovícico superior por sus bajas concentraciones en cobalto. En las pizarras negras ashgillienses el contenido medio es de 19 ppm. existiendo una significativa correlación positiva con la materia orgánica, cuyo coeficiente es de 0,7931, lo que indica la existencia de interacción entre la materia orgánica y los iones cobalto. En cambio, en el Silúrico la concentración media es de 6 ppm., siendo el coeficiente de correlación con la materia orgánica de -0,6747.

Las rocas del Carbonífero presentan un general enrique-

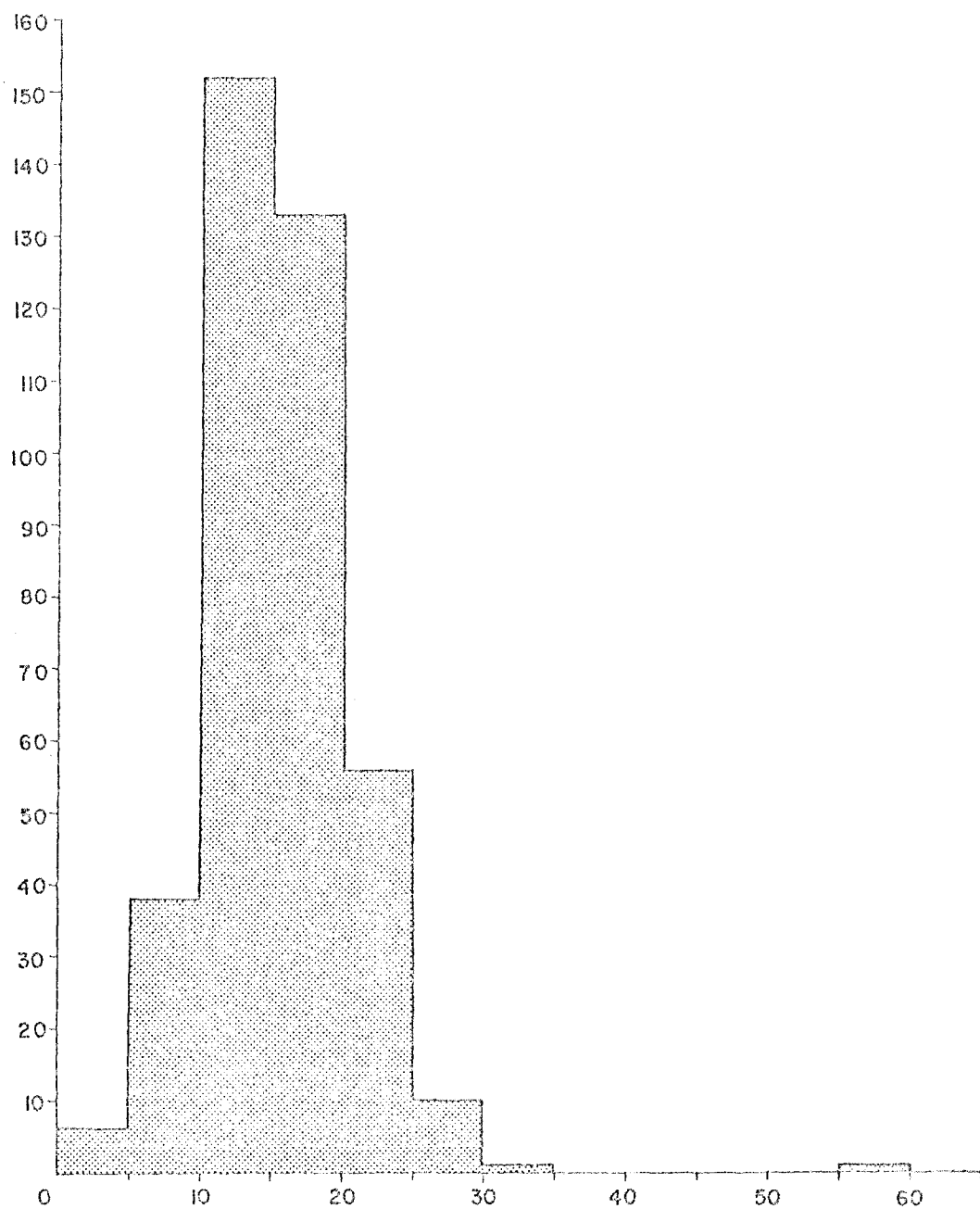


Figura 59. Histograma de frecuencias de las concentraciones de cobalto en las rocas pelíticas del Cambro-ordovícico del Montseny.



cimiento en cobalto. Las lilitas de la base son las rocas que presentan un mayor contenido en cobalto de todo el macizo con un valor medio de 60 ppm. También destacan por su elevado contenido las grauvacas con una media de 38 ppm. En las pizarras del Carbonífero, las concentraciones en cobalto son algo inferiores, 31 ppm., pero todavía significativamente más elevadas que las 15 ppm. del Cambro-ordovícico.

Mercurio: El contenido en mercurio de los esquistos y pizarras del Cambro-ordovícico del Montseny es extraordinariamente bajo si se compara con la abundancia media en este tipo de rocas dado por WEDEPOHL (1961), ya que en más del 75 % de las muestras no llega a 20 ppb. El valor de la media aritmética de las casi cuatrocientas muestras es de 27 ppb. con una desviación standard de 72, sin embargo, por tratarse de una población con distribución lognormal (Figura 60) la media geométrica que es 13 ppb. representa mejor la concentración media. Este bajo contenido puede explicarse como debido a pérdidas por volatilización durante el metamorfismo, aunque es posible también que deba revisarse el valor de la abundancia media pues más recientemente GARRET (1974) y Mc NEAL y ROSE (1974) han obtenido también bajas concentraciones de mercurio en pizarras precámbricas y paleozoicas. (Tabla XXII)

Las pizarras grafitosas del Silúrico tienen concentraciones más elevadas de mercurio, que pueden llegar hasta más de 200 ppb., siendo el valor medio de 104 ppb. aunque no existe correlación entre los contenidos en mercurio y materia orgánica. En cambio, los contenidos de mercurio del Asghilliense, presentan, igual que sucedía con el zinc y el cobalto, una

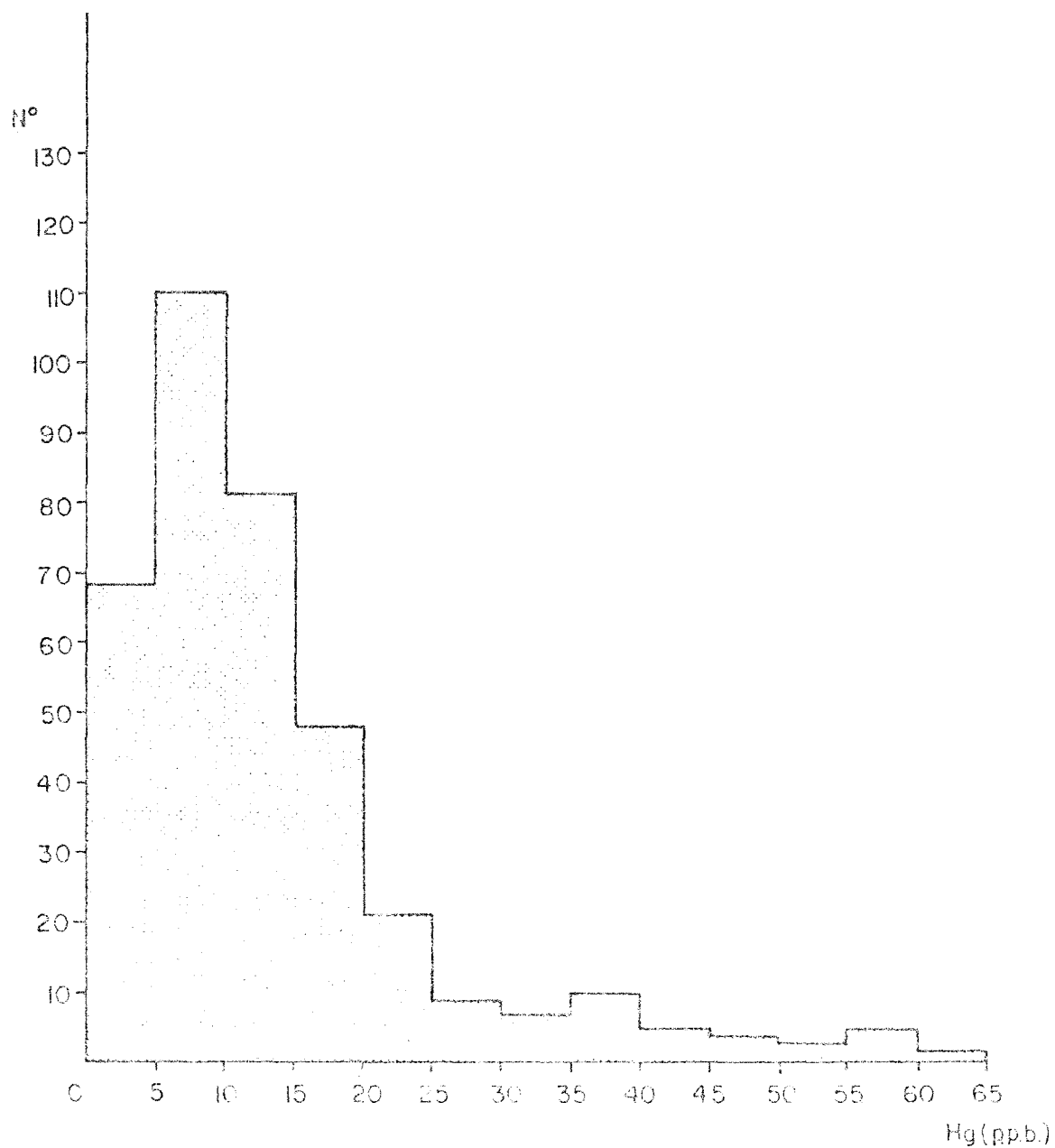


Figura 58. Histograma de frecuencias de las concentraciones de mercurio en las rocas pelíticas del Cambro-Ordovícico del Montseny.

significativa correlación con la materia orgánica ($r= 0,7713$) pero en este caso, los contenidos de mercurio son muy bajos, puesto que el valor medio es de 17 ppb. y el más elevado 28 ppb corresponde a una muestra con un 0,96 % de materia orgánica. En la figura 61 se han representado los valores de mercurio respecto a los contenidos en materia orgánica de las pizarras negras del Montseny.

Las grauvacas del Carbonífero tienen un contenido medio en Hg de 11 ppb. muy inferior a los 220 ppb. hallados por MAROWSKY y WEDEPOHL (1971) en una muestra compuesta por 17 grauvacas del Rhin.

El promedio de mercurio de las muestras carbonatadas del Montseny, incluyendo las calizas y dolomías del Devónico y del Carbonífero es de 10 ppb., valor que coincide aproximadamente con los 9 ppb. hallados por Mc.NEAL y ROSE (1974) en el Paleozoico de Pennsylvania.

EFEECTO DEL METAMORFISMO EN LOS ELEMENTOS TRAZA

Aunque ya se ha visto el comportamiento isoquímico de los elementos mayores en las reacciones metamórficas del Montseny, cabe preguntarse si existen variaciones en los contenidos de elementos trazas debido a su mayor movilidad. Los pocos balances publicados sobre los efectos del metamorfismo en algunos elementos traza dan resultados contradictorios por lo que es evidente el interés de aportar nuevos datos a este problema.

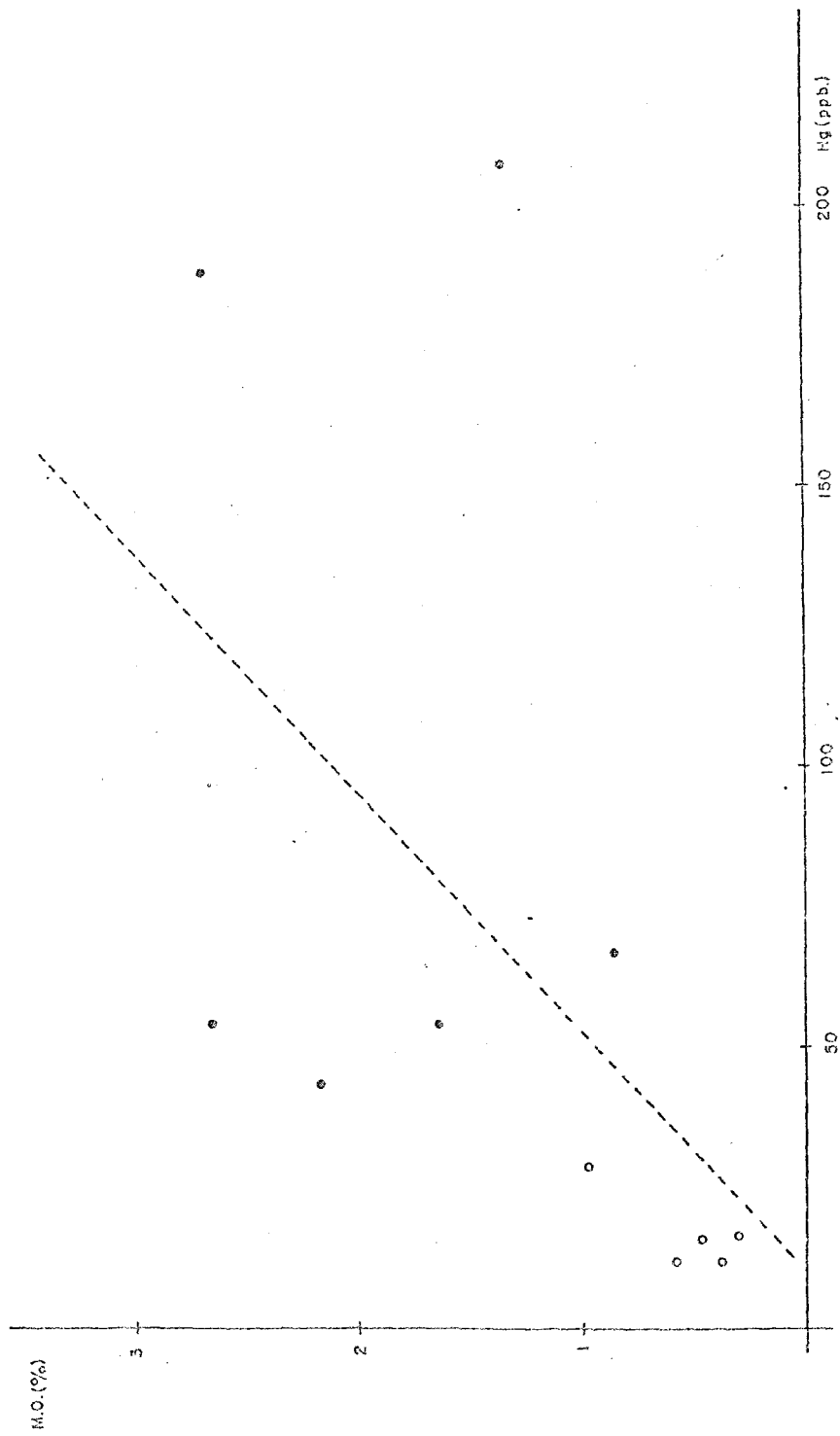


Figura 61. Diagrama de correlación entre las concentraciones de mercurio y materia orgánica de las pizarras grafitosas.

Tampoco VAN DE KAMP (1970) pudo detectar cambios sistemáticos en las concentraciones de plomo con el metamorfismo en la serie escocesa de Darradian.

Aunque el dispositivo de muestreo empleado en el Macizo del Montseny no estaba en principio pensado para acometer un estudio tan comprometido, parece evidente, a partir de los resultados obtenidos, que no existe variación en los contenidos en plomo, zinc, cobre y cobalto con el metamorfismo regional (Tabla XXIII). En cambio, si parece que existe un aumento en la concentración de plomo con el metamorfismo de contacto, ya que se pasa de 26 ppm. de media en las pizarras con metamorfismo regional débil a 33 ppm. en los esquistos moteados de la aureola externa y a 45 ppm. en las cornubianitas de la aureola interna, contrariamente a lo hallado por WODZICKI (1971) en su estudio sobre el comportamiento del plomo en las aureolas de contacto de ocho intrusiones de granodiorita en las que algo de plomo habría migrado de las cornubianitas penetrando en los plutones.

Para comprobar la significación de la variación de plomo encontrada con el metamorfismo de contacto se ha aplicado el test t de Student, en el que

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\theta \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{siendo } \theta = \frac{\sqrt{n_1 \sigma_1^2 + n_2 \sigma_2^2}}{\sqrt{n_1 + n_2 - 2}}$$

\bar{x} = valor medio
 σ = desviación
 n = n° de muestras

obteniéndose unos valores de la función t de 1.73 y 1.66 respectivamente.

Como que para poder considerar significativas estas variaciones al nivel de 0,05 la función debe ser mayor que 2,00 hay que aceptar la hipótesis de que no existe un aumento en el contenido de plomo con el grado metamórfico, sino que las variaciones son debidas al azar.

Las condiciones de isoquimismo encontradas hasta ahora en los elementos traza considerados pueden no ser ciertas para el mercurio ya que debido a su gran volatilidad es lógico esperar que pueda perderse en parte durante el metamorfismo regional, WATLING et. al. (1972) a partir de experimentos en el laboratorio determinaron que el mercurio contenido en las redes cristalinas de la pirita y de la esfalerita escapa a 450° C y 600-650° C de temperatura respectivamente. Estas temperaturas corresponden a las de metamorfismo regional de las facies anfibolita y eclogita, pero seguramente, para los largos periodos de tiempo en que se mantienen las temperaturas del metamorfismo, estos valores deben de ser menores. El mercurio presente como granos de cinabrio se libera al 325° C y el adsorbido en las superficies cristalinas por debajo de los 200°.

Varios autores han tratado de poner en evidencia la pérdida de mercurio con el metamorfismo. En un estudio de las rocas de la plataforma rusa OZEROVA y ALDIN'YAN (1966) encontraron que los paragneises tenían aproximadamente el mismo contenido en mercurio que las pizarras y arcillas similares a aquellas de las que habían derivado. Golovnya (citado por los anteriores) estudió una serie de rocas arcillosas devónicas que mostraba los efectos de un metamorfismo regional pro

gresivo con filitas, esquistos verdes, y esquistos con biotita, estaurolita y cianita, encontrando que el mercurio de casi cien muestras era bastante similar (de 7 a 28 ppb.) y que la variación no parecía estar relacionada con el grado metamórfico. JOVANOVIĆ y REED (1968), tampoco encontraron pérdidas sistemáticas de mercurio con el grado metamórfico debido a que su investigación fue realizada en una zona con elevados contenidos de mercurio de origen secundario.

En el Montseny la pequeña diferencia hallada de 13 a 7 ppb. de Hg con el gradiente metamórfico regional tampoco resulta significativa al nivel de 0,05 ya que el valor del test t de Student obtenido es sólo de 0,98.

	METMORFISMO REGIONAL		METAMORFISMO DE CONTACTO	
	gr.débil	gr.medio	aur.externa	aur.interna
Zn	109	105	108	115
Cu	21	19	23	21
Pb	26	29	33	46
Co	14	16	19	20
Hg	13	7	11	11

Tabla XXIII. Contenidos medios de elementos traza en las rocas pelíticas de las distintas zonas metamórficas, expresados en ppm. excepto los de mercurio que están en ppb.

Un ejemplo clásico de estudio de la influencia del metamorfismo regional en los elementos traza de las rocas pelíticas es el efectuado por SHAW (1954) en la formación devónica de Littleton (New Hampshire). A partir de los análisis de varios elementos traza en 63 muestras clasificadas en tres grupos según su grado metamórfico encontró que el metamorfismo regional tiene muy poco efecto en la mayoría de los elementos, siendo las variaciones más significativas un marcado incremento en los contenidos de plomo (15 ppm. en las muestras de grado débil, 23 en las de grado medio y 27 en las de grado alto), producido posiblemente por la existencia de metasomatismo potásico en algunos sectores de la región estudiada, y un decrecimiento en los contenidos de cobre desde 23,8 ppm. en las muestras de grado débil a 12,5 en las de grado medio y alto que pudiera ser debido a fenómenos de diferenciación metamórfica, ya que las restitas máficas son ricas en cobre.

HEINRICHS (1974) también cita, que los contenidos en plomo de los micaesquistos triásicos de los Alpes Suizos aumentan con el grado metamórfico desde 4,2 ppm. en las facies de los esquistos verdes hasta 17,5 ppm. en la facies anfibólica, mientras que WEDEPOHL (1974), en una serie de la región francesa de Cevennes compuesta por 6 micaesquistos y 3 gneises representando un metamorfismo progresivo encontró un incremento comparable de 3,3 ppm. a 14,6 ppm. de plomo.

Por el contrario, ENGEL y ENGEL (1958) hallaron casi el mismo contenido en cobre en las rocas de grado débil (16,8 ppm) que en las de grado alto (14 ppm.) explicando la pequeña diferencia como debida a errores analíticos y de muestreo.

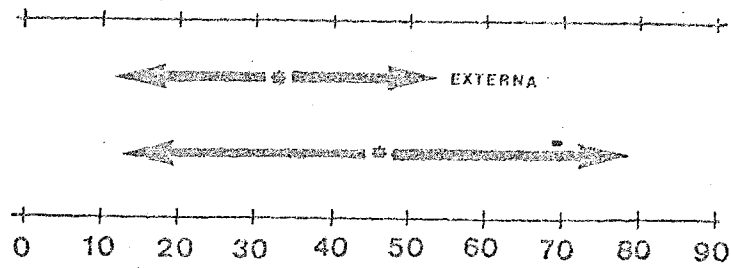


Figura 62. Contenido medio y desviación standard de plomo en las aureolas interna y externa del metamorfismo de contacto.

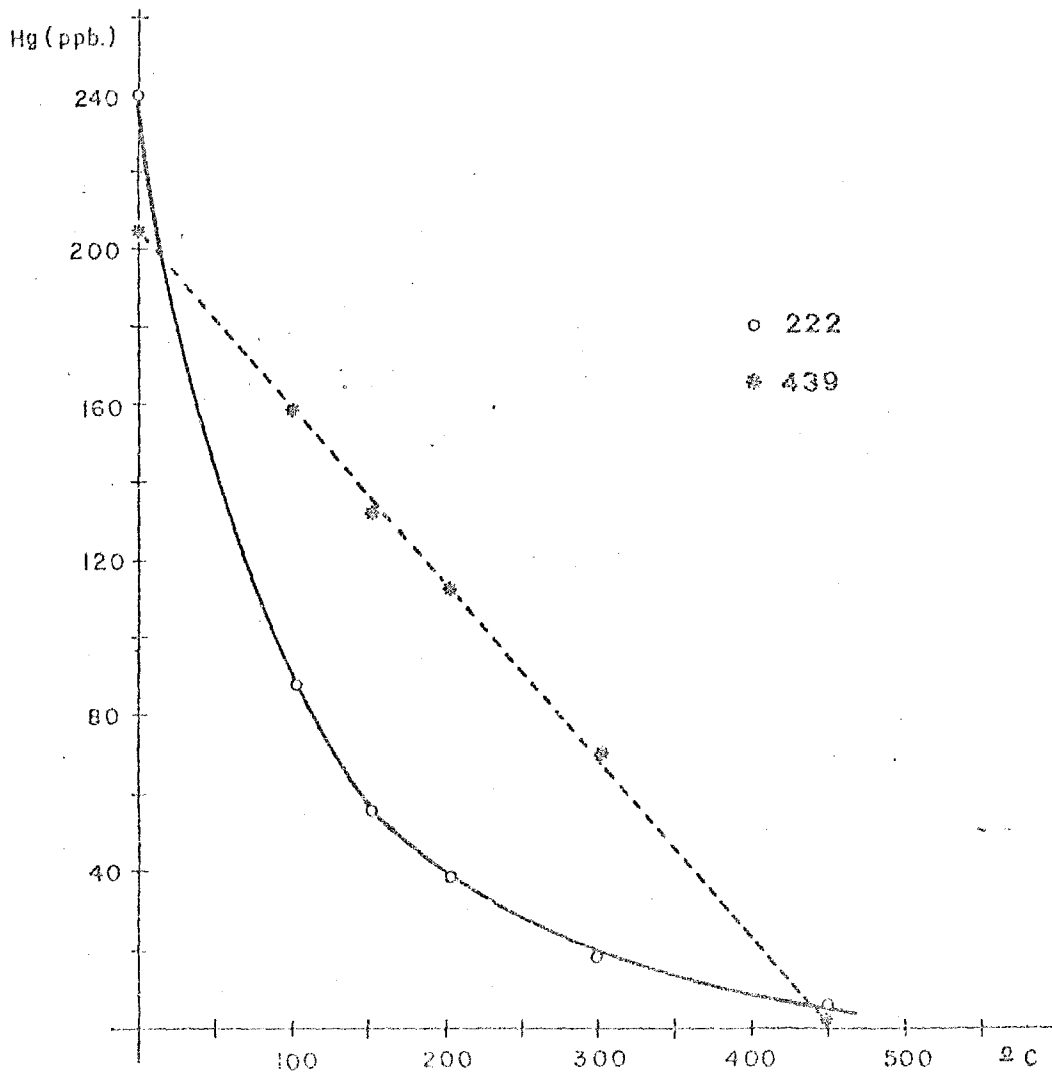


Figura 63. Variación de los contenidos de Hg con la temperatura en dos muestras con distinto contenido en materia orgánica.

Para poder interpretar el hecho de no haberse encontrado en el Montseny diferencias significativas en los contenidos de mercurio con el grado metamórfico, se han sometido varias muestras a los efectos de temperaturas crecientes durante prolongados periodos de tiempo. Los resultados obtenidos muestran que el mercurio contenido en las pizarras negras es más estable a los efectos de la temperatura, produciéndose un decrecimiento lineal, mientras que en las rocas sin materia orgánica la pérdida de mercurio sigue una ley exponencial habiéndose perdido el 50 % del contenido total a sólo 70° C, lo que justifica las precauciones tomadas durante la preparación de las muestras para el análisis (Figura 63).

PROSPECCION
LITOGEOQUIMICA



DEFINICION Y CARACTERISTICAS

La Prospección Litogeoquímica tiene por objeto la determinación de aureolas geoquímicas primarias en las rocas que puedan estar ligadas con yacimientos minerales. Los elementos que constituyen la aureola no deben ser necesariamente idénticos a los contenidos en el depósito mineral, sino que, pueden corresponder a elementos de los denominados indicadores o guía, como ocurre en el caso del mercurio.

La Prospección Litogeoquímica está todavía en estado experimental y son pocas las campañas de exploración llevadas a cabo por compañías mineras utilizando este método. Las razones de la poca aplicación de este procedimiento residen en el hecho de que los resultados son muy puntuales, necesitándose un gran número de muestras para cubrir una zona. Además, la recogida y tratamiento previo de las muestras son laboriosos, lo que repercute en un mayor coste unitario.

Las principales características de los halos primarios son:

- 1º) Dimensiones bastante más extensas que los yacimientos de que derivan, facilitándose así su localización.
- 2º) Extensión vertical especialmente importante en los yacimientos inclinados. Esta es la principal característica para la prospección de depósitos profundos.

Muchos geólogos prospectores consideran que los halos primarios son útiles solamente en las áreas bien expuestas, en las que la roca es casi el único medio de muestreo, sin embargo, los resultados obtenidos hasta la fecha muestran que este método es potencialmente muy poderoso y con toda seguridad desempeñará un importante papel en el futuro de la exploración minera para la detección de yacimientos profundos. Por ejemplo OVCHINNIKOV y GRIGORIAN (1971) indican que en un distrito minero de Asia Central fueron detectados yacimientos minerales a profundidades superiores a los 500 metros en veinticuatro de veintiseis áreas en donde la prospección litogeoquímica había dado resultados prometedores. En el distrito de Kurusaiskoe, se realizaron sondeos sobre aureolas geoquímicas primarias hasta 150 metros de profundidad sin resultado positivo. Sin embargo, los análisis de los testigos del sondeo revelaron un aumento en los contenidos de zinc y plomo con la profundidad, que se interpretó como índice de la existencia de mineral a mayor profundidad. Efectivamente, las investigaciones posteriores descubrieron un yacimiento de considerable importancia a 250 metros de profundidad.

Los halos primarios presentan una zonación similar a la encontrada en muchos yacimientos minerales hidrotermales, como por ejemplo el decrecimiento de la relación plomo-zinc con la profundidad, aunque, en comparación con éstos, este hecho es mucho más regular debido probablemente al hecho de que los halos geoquímicos son de dimensiones mayores que los depósitos minerales y están caracterizados por una estructura más uniforme.

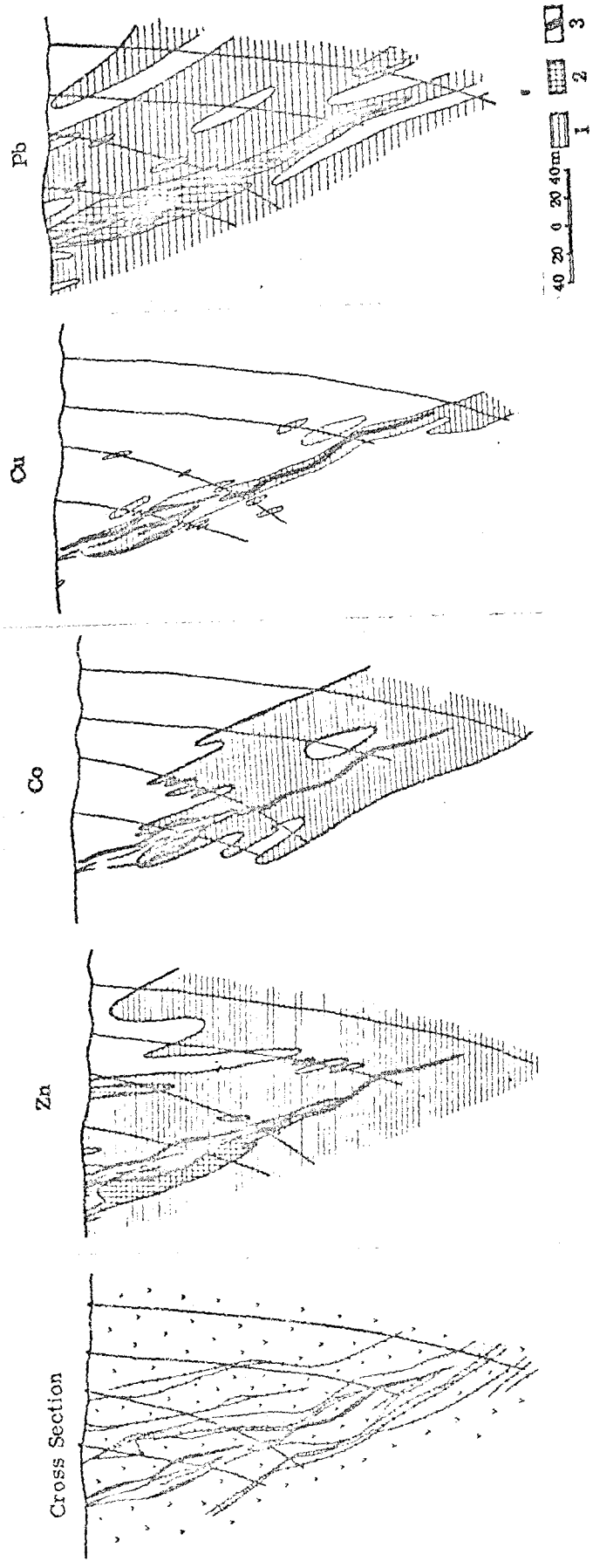


Figura 64. Halos geoquímicos primarios alrededor del yacimiento de Kanimansur.
 Concentraciones elementales en ppm.:

1. Zn (50-100), Co (2-60), Cu (50-100), Pb (50-1000)
2. Zn (100-8000), Cu (100-300), Pb (1000-10000)
3. Mineral

Tomado de OVCHINIKOV y GRIGORIAN (1971).

MERCURIOMETRIA

El mercurio es uno de los elementos que ha sido utilizado con éxito como indicador de yacimientos de sulfuros. Debido a su elevada volatilidad (0,2 atmósferas a 200° C, un millón de veces mayor que la del zinc a la misma temperatura) y al hecho de que la mayoría de sulfuros pesados y metales preciosos están acompañados de trazas de mercurio, constituye aureolas alrededor de los yacimientos que por sus dimensiones son más fáciles de localizar. La forma de la anomalía resultante responderá a la geometría de las fracturas y de los poros que controlan el movimiento del aire.

Las primeras comunicaciones sobre el uso de las anomalías de mercurio como guías de prospección son de origen ruso. El primero fue SAUKOV (1945) al describir una aureola de 2000 m. de extensión rodeando a todos los indicios de Hg del distrito minero de Khpek. Posteriormente FURSOV (1958) encontró anomalías de mercurio en el yacimiento de plomo-zinc de Achisai derivadas de la oxidación de esfaleritas y galenas ricas en Hg.

WILLISTON (1964) fue el primero en aplicar en occidente la genial intuición de Saukov de que las aureolas de mercurio podían utilizarse como guías en la prospección de sulfuros de metales pesados. A partir de entonces, y debido también a su interés como indicador de contaminación ambiental, la geoquímica del mercurio ha recibido especial atención, analizándose gran número de muestras y con la puesta

a punto de numerosas técnicas analíticas que han dado lugar a un nuevo neologismo, la mercuriometría.

TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

La primera fase en la interpretación de cualquier campaña de prospección geoquímica consiste en condensar la gran cantidad de resultados analíticos y extraer de ellos la mayor información posible. La forma más exacta y objetiva de hacerlo es mediante el tratamiento estadístico, determinando primero el modelo de distribución y buscando reemplazar los resultados individuales por la expresión de un valor de tendencia central y una medida de la dispersión.

Modelo de distribución: Para poder establecer correctamente el modelo de distribución que siguen los distintos tipos de observaciones se requiere una gran cantidad de datos, y además, que estos sean homogéneos. Por tanto, hemos centrado nuestro estudio en las pizarras y esquistos del Cambro-ordovícico que constituyen una unidad litológica considerablemente uniforme y cuentan con el mayor número de determinaciones (alrededor de 400 muestras).

Según AHRENS (1957) uno de los modelos más frecuentes de distribución geoquímica es la distribución lognormal ó galtoniana. Decir que un conjunto de datos están distribuidos de forma lognormal significa que los logaritmos de estos valores siguen una distribución normal o de Gauss.

El modelo de distribución de los datos puede determi-

narse a partir del histograma de frecuencias. Hemos ya visto en el capítulo anterior que el plomo, el zinc y el mercurio aparecen claramente como distribuidos de forma lognormal, mientras que en el cobre y el cobalto el modelo está menos definido.

Una interpretación más precisa puede obtenerse mediante la construcción de la curva de frecuencias acumuladas (TENNANT y WHITE, 1959) en papel probabilístico. En este tipo de representación los datos se dividen en un cierto número de clases y la cantidad de valores que pertenecen a cada clase se calcula en forma de porcentaje acumulativo. Para la correcta interpretación de los resultados es necesaria una adecuada agrupación de los valores en clases, ya que pocas clases ocultarán características importantes de la curva, mientras que demasiadas clases producirán una curva de puntos erráticos e ininterpretables. Como regla general el intervalo de clases, expresado en forma logarítmica, debe ser igual o menor que la mitad de la desviación standard.

Una distribución lognormal simple producirá una línea recta en el papel probabilístico. Las líneas quebradas sugieren que más de una población lognormal está presente en los datos.

De los elementos considerados solamente el zinc presenta una distribución lognormal simple aunque en la parte inferior la curva de frecuencias acumuladas se separe algo de la linealidad debido a la existencia de un exceso de valores anormalmente bajos. El plomo y el mercurio tienen una rotura de pendiente en la curva de frecuencias acumuladas

que indica la existencia en ambos de dos poblaciones una normal y otra anómala.

El cobre y el cobalto, tal como se apreciaba en el histograma de frecuencias, no tienen distribución lognormal, si no que es normal ya que la curva de frecuencias acumuladas es de tipo sigmoidal.

La curva de frecuencias acumuladas permite además determinar gráficamente los parámetros básicos, fondo, coeficiente de desviación y nivel de umbral de anomalías, (LEPELTIER, 1964).

Fondo: La abundancia normal de un elemento en un material estéril se denomina fondo, y nos da una idea del valor promedio de concentración. Para cada elemento particular el nivel de fondo varía considerablemente según el material de que se trate, y su conocimiento es de gran importancia ya que permite por simple comparación poner de manifiesto las anomalías positivas y las negativas.

En el caso de una población lognormal simple el valor del fondo puede obtenerse gráficamente a partir de la curva de frecuencias acumuladas por medio de la abscisa del punto de intersección de la línea con la ordenada del 50 %. Para los elementos traza del Cambro-ordovícico del Montseny estos valores vienen dados en la tabla 24 en donde pueden compararse con otros valores estadísticos medios.

	FONDO	\bar{X}_g	\bar{X}_a	Moda
Zn	110	109	123	112
Cu	20	21	21	20
Pb	25	26	43	17
Co	15	14	15	14
Hg	13	13	28	5

Tabla XXIV. Resultados estadísticos que expresan el valor central de los contenidos en elementos traza de las pelitas Cambro-ordovícicas.

En general, en todos los elementos el valor estadístico que más se aproxima al fondo geoquímico es la media geométrica, aunque, en el caso del cobre y del cobalto debido a su distribución normal todos los valores que expresan el término central son casi coincidentes.

Coefficientes de desviación: Los coeficientes de desviación indican de forma numérica la dispersión de los resultados alrededor del valor central. En una variable, la diferencia entre el valor de una observación y el valor medio se denomina desviación, y viene dado por

$$y_i = x_i - \bar{x}$$

La varianza de una variable es una medida de la dispersión de los valores individuales alrededor de la media,

y se define como el promedio de los cuadrados de las desviaciones

$$\sigma^2 = \sum y_i^2 / n$$

El más utilizado es la desviación típica o desviación standard, que viene dada por la raíz cuadrada de la varianza

$$\sigma = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / n}$$

Los valores de la desviación standard hallados en las rocas pelíticas del Cámbró-ordovícico del Montseny son:

Zn	Cu	Pb	Co	Hg
57	14	69	7	72

Otra medida de la dispersión es la desviación standard relativa o coeficiente de variación, que se define por

$$c = 100 \sigma / \bar{x}$$

Los valores del coeficiente de variación en cada una de las variables son:

Zn	Cu	Pb	Co	Hg
0.46	0.67	1.60	0.47	2.57

Las mayores dispersiones corresponden, por tanto, a los elementos mercurio y plomo, y en ellos tendremos que centrar nuestra atención para la interpretación de sus anomalías.

Umbral de anomalía: Una anomalía geoquímica es una separación del modelo geoquímico normal en una area dada. Para poder definir lo que constituye una anomalía es necesario establecer el umbral según el nivel de probabilidad elegido.

El umbral de anomalía debe representar el límite superior de las fluctuaciones del fondo y por tanto es función del valor del fondo y de la dispersión. En general, en el caso de una distribución simétrica normal, el umbral de anomalía viene dado por la media aritmética más dos desviaciones standard, ya que el 95% de los valores individuales caen entre $(x+2\sigma)$ y $(x-2\sigma)$, o dicho de otra manera sólo el 2.5% de los valores exceden el límite superior de $(x+2\sigma)$. Este valor que se denomina umbral de anomalía al nivel del 97.5% de probabilidad es el límite a partir del cual los valores se consideran anómalos.

La dispersión es de gran importancia en la determinación del umbral, así, dos poblaciones que tengan el mismo fondo pueden tener distintos umbrales si sus coeficientes de desviación son distintos. En nuestro caso, los elementos cobre y cobalto, que hemos visto que seguían una ley de distribución normal, tienen semejantes valores de fondo pero los umbrales de anomalía son 49 y 29 ppm. respectivamente debido a la mayor desviación de los contenidos en cobre.

$$t_{\text{Cu}} = 21 + 2 (14) = 49 \text{ ppm.}$$

$$t_{\text{Co}} = 15 + 2 (7) = 29 \text{ ppm.}$$

En la práctica el valor del umbral de anomalía se determina directamente de forma gráfica como la abscisa de la intersección de la línea de frecuencias acumuladas con la ordenada del 97.5%. Para el cobre y el cobalto los umbrales de anomalía obtenidos gráficamente son 45 y 26 ppm. respectivamente (Figs. 66 y 67), ligeramente inferiores a los calculados anteriormente.

El umbral de anomalía determinado gráficamente para el zinc, elemento con modelo de distribución lognormal, es de 260 ppm. (Fig. 65). Si pretendieramos calcular el umbral de anomalía como si se tratase de una población normal el resultado sería:

$$123 + 2 (57) = 237 \text{ ppm.}$$

valor bastante discrepante del anterior. En este caso el procedimiento correcto sería determinar el coeficiente de desviación s , que corresponde al cociente entre la abscisa del 84% ($b+s$) y la abscisa del 50% (b), ya que se trata de cálculo entre logaritmos, y calcular el umbral

$$t = b (s)^2$$

que en este caso para el zinc resulta

$$t = 110 \frac{170}{110}^2 = 261 \text{ ppm.}$$

perfectamente coincidente con el determinado anteriormente de forma gráfica.

Cuando la distribución de la población no es homogénea la línea de frecuencias acumuladas se presenta como una li-

nea quebrada. Si el hecho es debido a un exceso de valores elevados en la población considerada la abscisa del punto de ruptura nos indica el límite por encima del cual hay una separación de la norma. El umbral de anomalía se determina como la abscisa de la intersección de la prolongación de la primera rama con la ordenada del 97.5%, es decir que para el plomo y el mercurio el nivel de umbral de anomalía obtenido graficamente sería de 95 ppm. y 65 ppb. respectivamente (Figs. 68 y 69). Por tratarse de una distribución log-normal los cálculos deben realizarse de la misma forma que en el caso del zinc.

$$t = 25 \frac{49}{25} = 92 \text{ ppm.}, \text{ para el plomo}$$

$$t = 13 \frac{29}{13} = 65 \text{ ppb.}, \text{ para el mercurio}$$

ya que en el caso de haber aplicado la fórmula simple como si se tratase de una población normal los resultados hubiesen sido

$$43 + 2 (69) = 181 \text{ ppm.}, \text{ para el plomo}$$

$$28 + 2 (72) = 172 \text{ ppb.}, \text{ para el mercurio}$$

valores que discrepan considerablemente de los calculados correctamente.

En estos dos elementos no hay 2.5% de muestras con valores superiores al umbral de anomalía, sino que hay el 8% y el 7% por encima de 95 ppm. y 65 ppb. respectivamente.

Así pues, los valores de umbral de anomalía para el

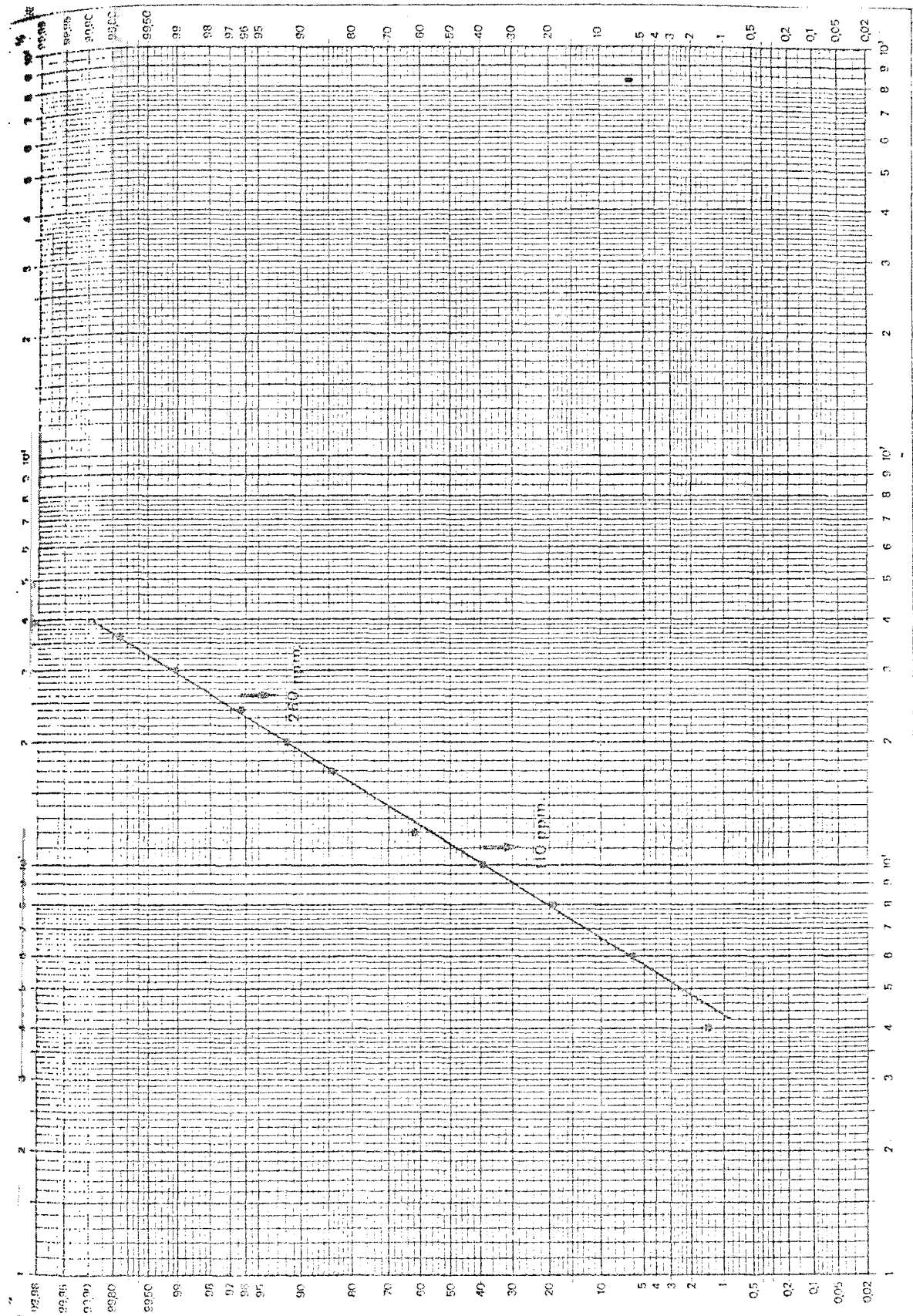


Figura 65. Curva de frecuencias acumuladas de zinc.

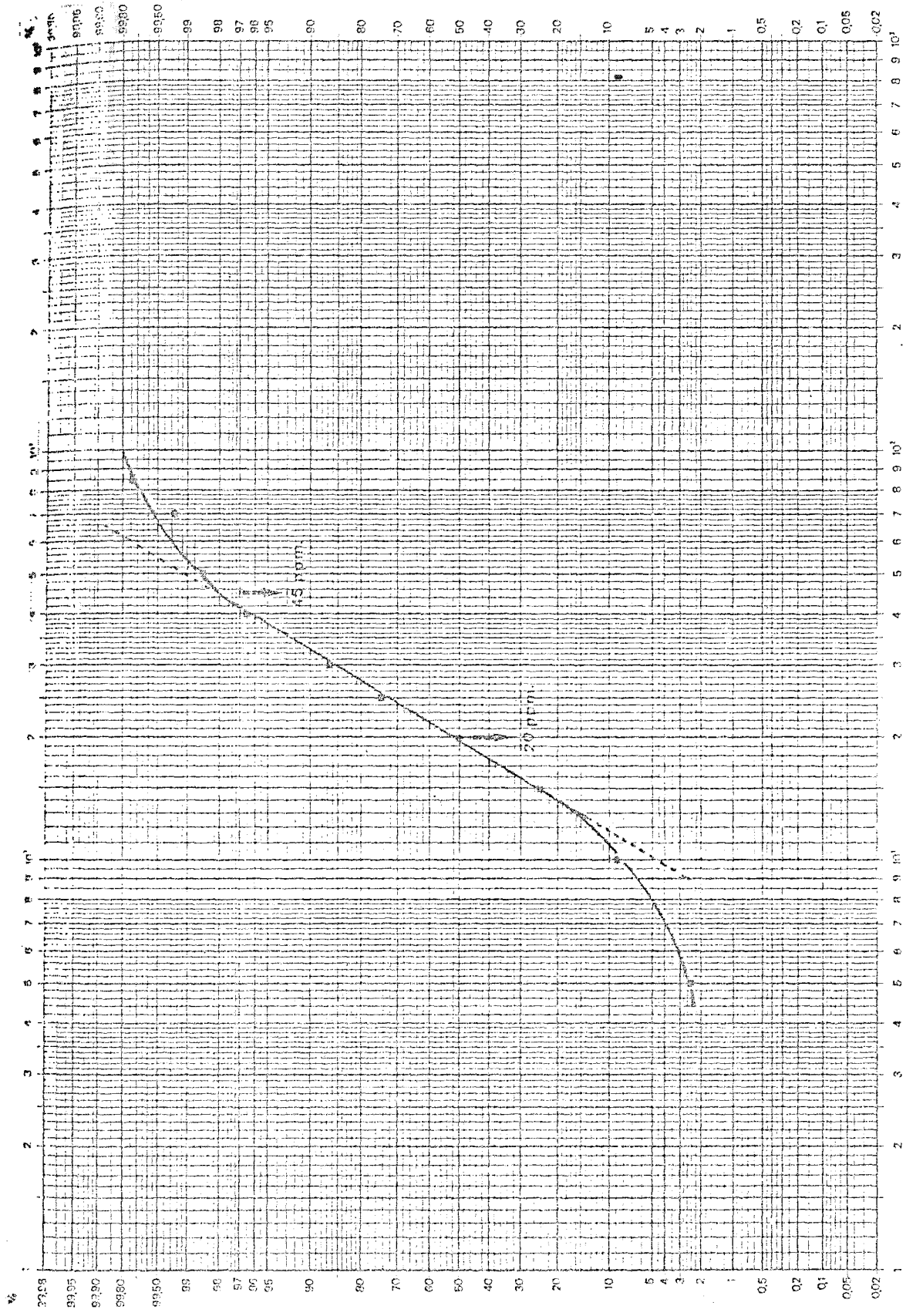


Figura 66. Curva de frecuencias acumuladas de cobre.

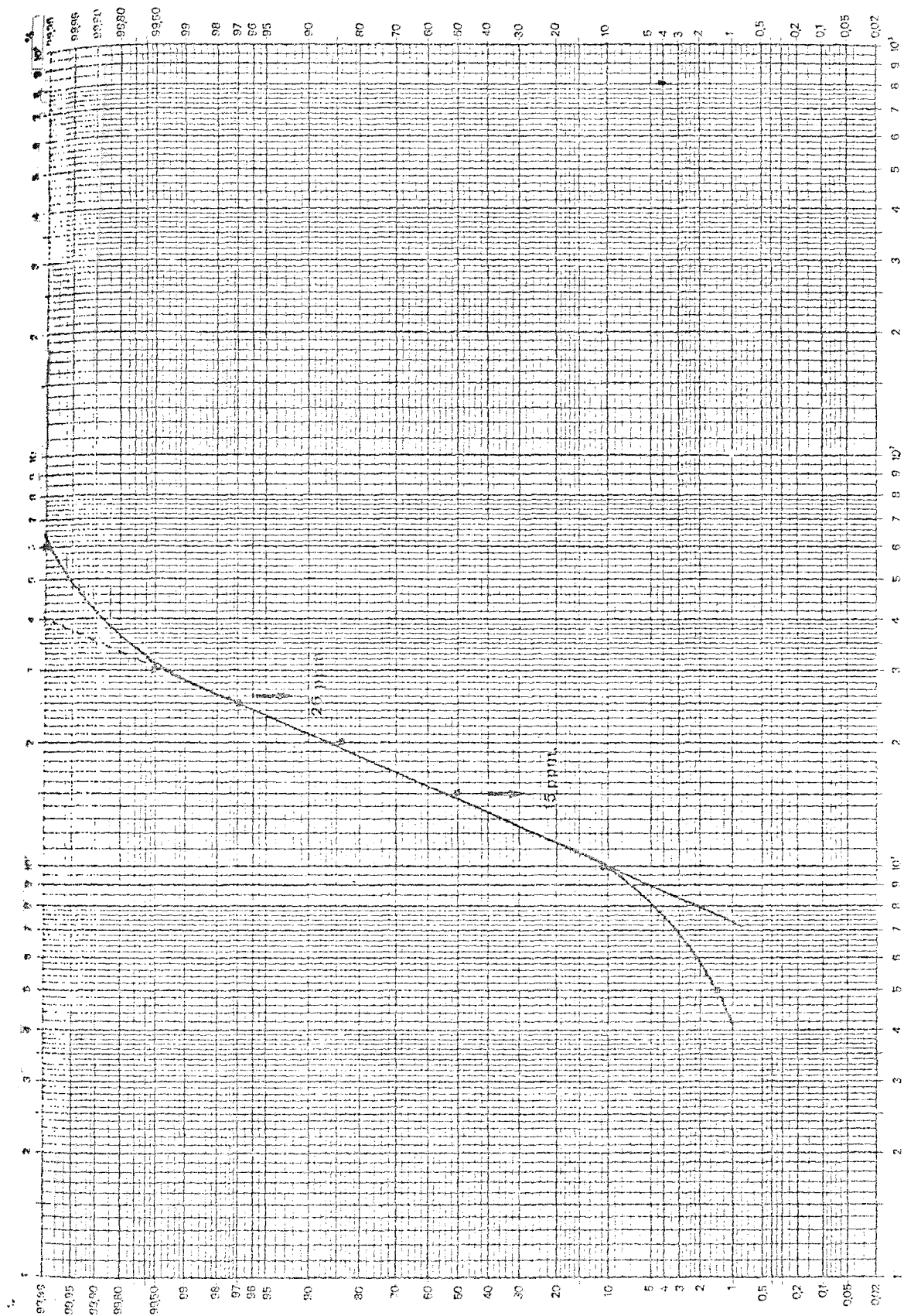


Figura 67. Curva de frecuencias acumuladas de cobalto.

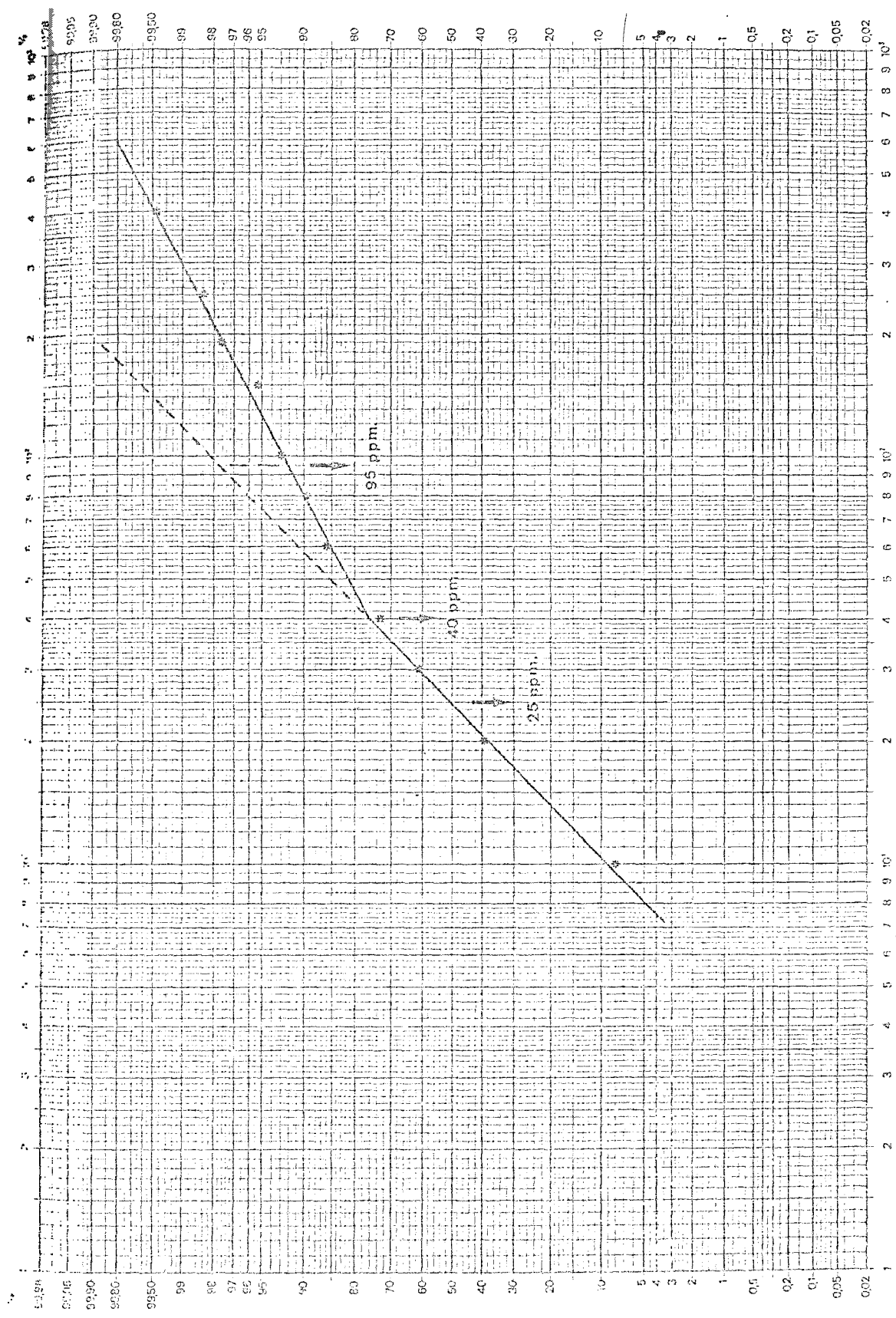


Figura 68. Curva de frecuencias acumuladas de plomo.

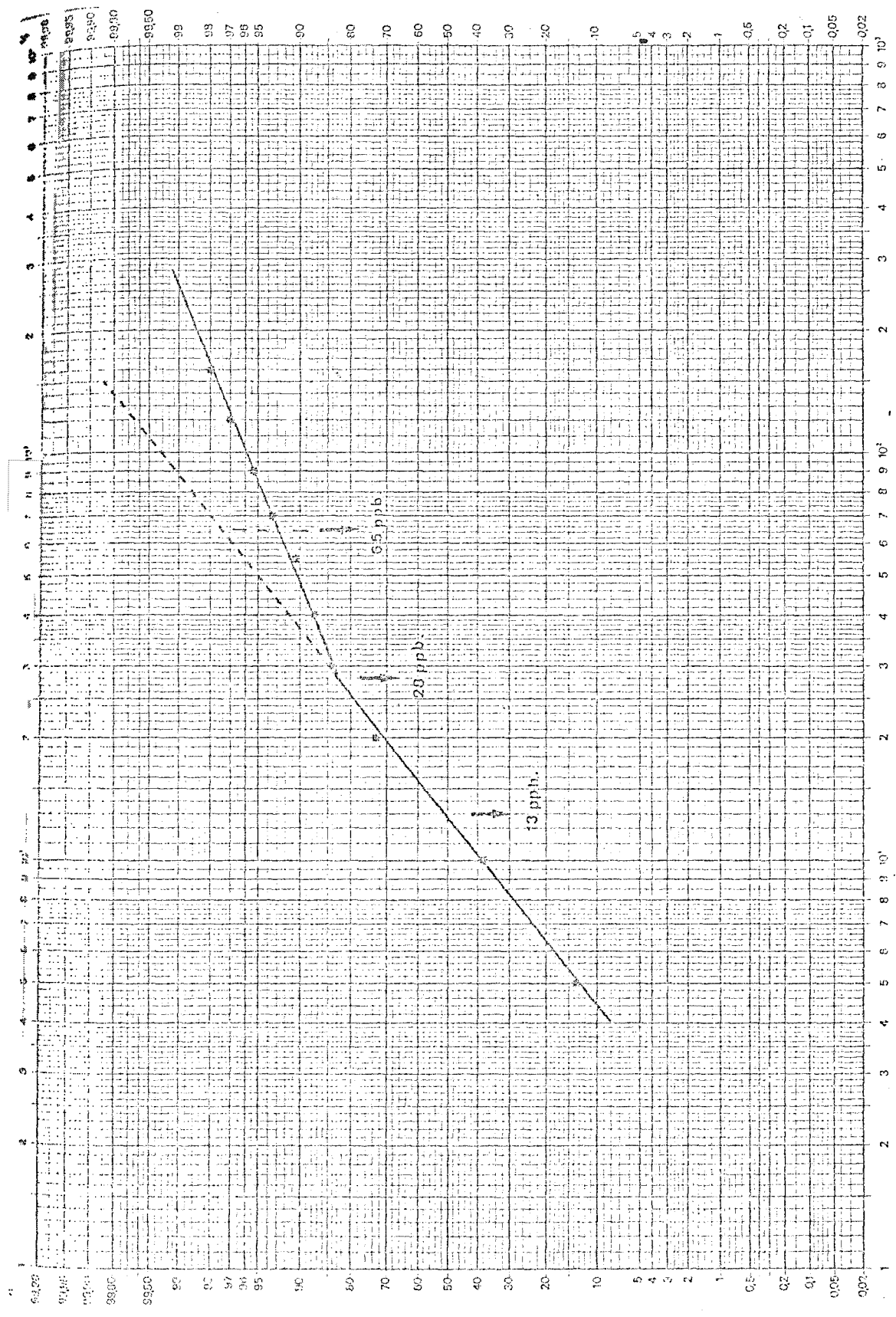


Figura 69. Curva de frecuencias acumuladas de mercurio.

Cambro-ordovícico del Montseny en los elementos considerados en este trabajo son:

Zn	Cu	Pb	Co	Hg
260	45	95	26	65

expresados todos en ppm., excepto el mercurio que está medido en ppb.

Relaciones entre las variables: Las relaciones entre dos variables pueden estudiarse a partir del cálculo de los correspondientes coeficientes de correlación ρ , que expresan de forma cuantitativa su grado de dependencia.

El coeficiente de correlación, que viene dado por

$$\rho = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

cae siempre entre -1 y +1. Un coeficiente $\rho=0$ indica una completa independencia entre las dos variables, mientras que un coeficiente $\rho = \pm 1$ indica una relación funcional directa o inversa entre ellos.

En prospección geoquímica los coeficientes de correlación pueden utilizarse para valorar asociaciones de elementos en las muestras, así como para indicar cuando dos elementos están relacionados espacialmente y uno puede utilizarse como indicador del otro.

La matriz de correlación entre los elementos traza determinados en este estudio viene dada en la tabla XXV. A partir de los resultados obtenidos puede apreciarse que

sólo existe una elevada correlación entre zinc y plomo, mientras que los coeficientes de correlación entre el mercurio y los demás metales es practicamente cero, por lo que, en principio, no existe una relación espacial entre este elemento y los metales como para poder utilizarlo como indicador de concentraciones.

	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
Zn	- -	0.1445	0.5101	0.0162	0.0756
Cu	0.1445	- -	0.1052	0.1335	0.0377
Pb	0.5101	0.1052	- -	-0.0138	0.0582
Co	0.0162	0.1335	-0.0138	- -	0.1143
Hg	0.0756	0.0377	0.0582	0.1143	- -

Tabla XXV. Matriz de correlación de los elementos traza.

CONSTRUCCION E INTERPRETACION DE LOS MAPAS DE ANOMALIAS

Las campañas de Prospección Geoquímica Sistemática tienen como fin delimitar las áreas potencialmente favorables en las que pueda existir mineral económicamente explotable, así como proporcionar información acerca de la relación entre las posibles mineralizaciones y la geología regional.

La Prospección Geoquímica es esencialmente descriptiva puesto que trata del tratamiento e interpretación de los datos geoquímicos más que de la investigación de los problemas básicos. El principal problema es el considerable volumen de datos que es necesario manejar.

Hasta hace pocos años, la representación de los datos se hacía por medio de series de mapas individuales que se obtenían a través de laboriosos métodos manuales. En nuestro caso, debido a que tenían que tratarse más de dos mil datos analíticos de los distintos elementos traza se ha recurrido a la técnica de la cartografía automática por mediación del programa STAMPEDE (Gussow et al, 1968) que opera en un ordenador electrónico I.B.M. 360.

Hay que tener en cuenta que, para obtener buenos resultados por mediación de la cartografía automática se requiere una razonable distribución de los datos, por lo que hay que prestar mucha atención a la optimización de la malla de muestreo, en función tanto de la economía como del tamaño de las anomalías esperadas.

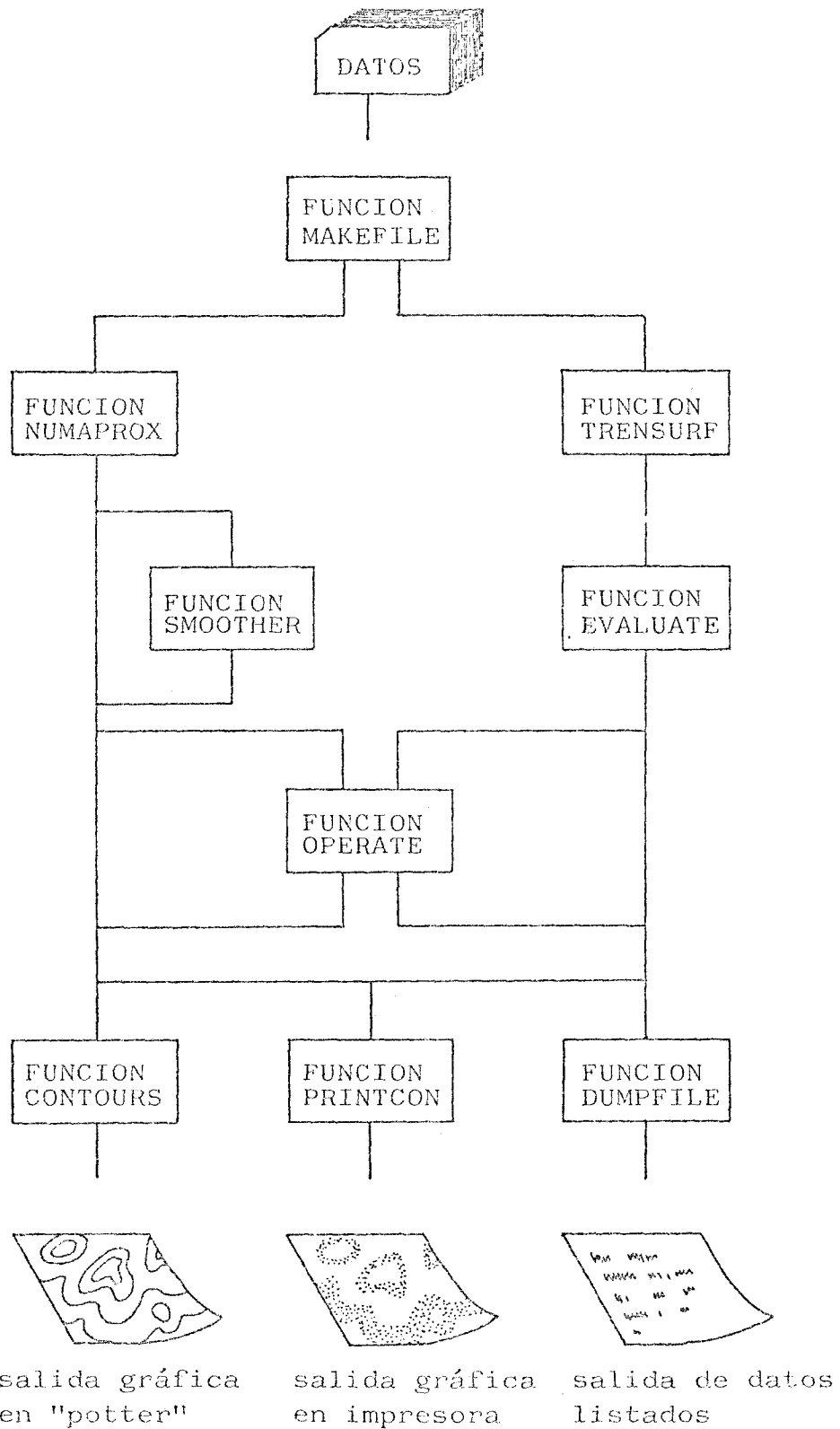


Figura 70. Diagrama de flujo de las distintas funciones que integran el programa STAMPEDE.

Las etapas para la obtención del mapa de anomalías automáticamente son:

1º) Entrada de los datos mediante la función MAKE-FILE.

2º) Aproximación numérica de los datos a una malla uniforme por mediación de la Función NUMAPROX.

3º) Dibujo del mapa en forma de curvas de igual contenido a partir de la Función CONTOURS en un "plotter" conectado a la salida del ordenador.

Aproximación numérica a una malla uniforme:

La mayoría de los datos geológicos no pueden obtenerse a partir de mallas perfectamente regulares, sobre todo en los macizos montañosos en los que debido a las dificultades de acceso el muestreo puede realizarse solamente en algunos afloramientos y a lo largo de las trincheras de los caminos y carreteras.

Los valores de los puntos de muestreo, denominados puntos de control, están en general distribuidos irregularmente y limitados en número por razones de tiempo y economía, y en algunos sectores tienden a estar agrupados, mientras que en otros presentan una considerable dispersión.

La técnica de aproximación numérica a una malla uniforme es un procedimiento de determinación de superficies que convierte los datos de entrada de distribución regular o irregular en los valores de una malla cuadrada que

expresan la misma superficie. Los datos de entrada consisten en valores de tres coordenadas para cada punto, x e y como coordenadas de situación y z que representa la concentración en la muestra del elemento considerado.

La dimensión de la malla cuadrada depende de las características del mapa y de la distribución de los datos de entrada, pero a parte de criterios específicos, el intervalo de malla debe ser lo suficientemente pequeño como para permitir que los gradientes puedan ser representados como lineales en la distancia del intervalo.

En el Montseny hemos tomado como intervalo de malla la mitad de la distancia media entre los puntos de muestreo, es decir, 250 metros.

Dibujo del mapa de anomalías

El programa CONTOURS genera un mapa de curvas de nivel en el trazador automático (plotter) tomando como datos de entrada los valores de la concentración de un elemento en los nudos de una malla uniforme como la que produce la función NUMAPROX.

El dibujo de las curvas se realiza de celda en celda empezando en la esquina superior izquierda del mapa siguiendo hacia abajo en hileras de un intervalo de malla.

El punto por el cual una curva de nivel entra y sale de la celda se determina por interpolación lineal a lo

largo de los lados de la malla. En el ejemplo de la figura 72 la interpolación entre A y B define el punto de entrada F y la interpolación entre C y D determina el punto de salida G.

El valor en cada punto del interior de la malla viene determinado por la ecuación:

$$z = z_B + (z_D - z_B)x + (z_A - z_B)y + (z_B + z_C - z_A - z_D)xy$$

Esta ecuación tiene la ventaja de ser lineal a lo largo de los lados de la malla y por tanto continua de una celda a otra, sin ser lineal dentro del área de la celda.

El trazo de una curva en el interior de una celda se determina utilizando el punto precedente E y el antecedente H que nos definen los arcos EFG y FGH. El trazo de la curva definitiva se obtiene a partir de la media ponderada de los dos arcos.

Los mapas de isocontenidos en zinc, cobre, plomo cobalto y mercurio del Cambro-Ordovícico del Macizo del Montseny obtenidos por este procedimiento se presentan en la carpeta que acompaña al texto. Como intervalo entre las curvas de isocontenido se han tomado valores próximos a las respectivas desviaciones standard, es decir, 50 ppm. para el zinc y el plomo, 50 ppb. para el mercurio, 10 ppm. para el cobre y 5 ppm. para el cobalto.

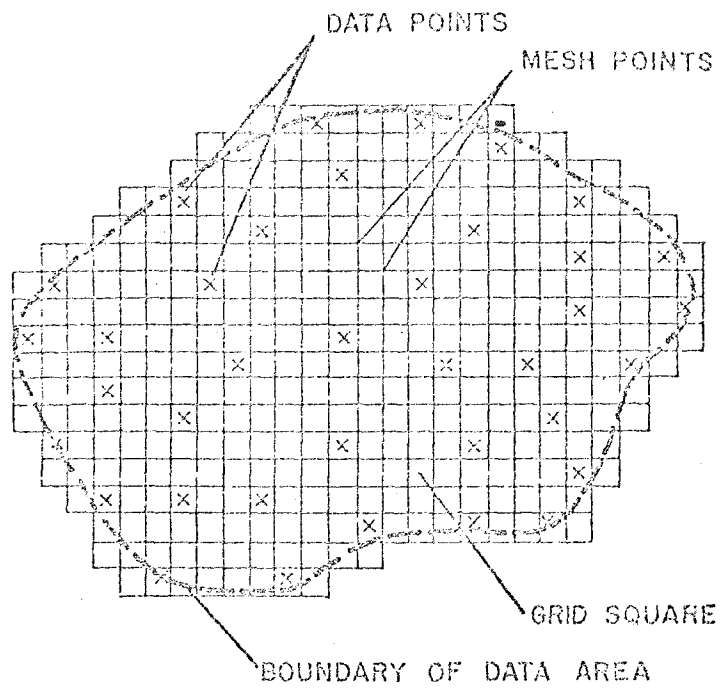


Figura 71. Aproximación numérica a una malla uniforme

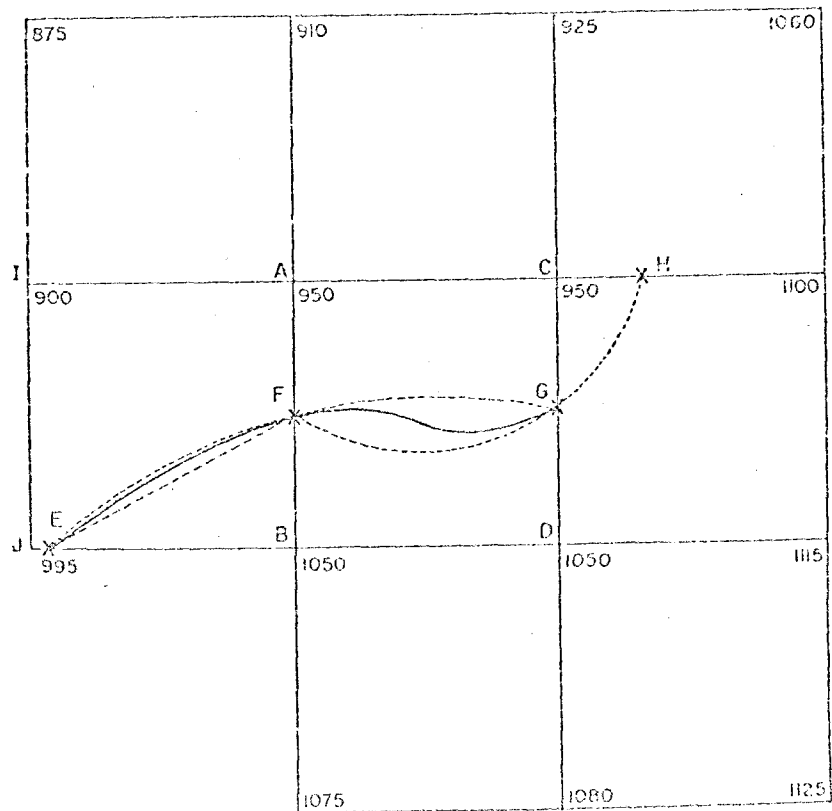


Figura 72. Trazado de las curvas de isocontenidos

Anomalías más significativas

La primera impresión que se obtiene de la observación del mapa correspondiente a las concentraciones de cobre es que las principales anomalías están localizadas en la mitad occidental del macizo. La anomalía más intensa es la de las proximidades de Can Sobrevía (Seva) en la zona de contacto de los esquistos paleozoicos con el gran pórfido que en dirección NW-SE cruza la región hasta Collformic (Figura 73). Un poco al sur de esta anomalía aparece la del Serrat de Les Planes de 70 ppm. de intensidad y situada justo al otro extremo del mismo pórfido.

La segunda anomalía en intensidad es la de Can Bellit cerca de Aiguafreda y relacionada también con un pórfido que atraviesa los esquistos porfiroblásticos de la aureola de contacto del plutón de Vallfornés (Figura 74).

Alrededor de la antigua mina de calcopirita de La Castanya encontramos una anomalía con un máximo de 84 ppm. Aunque la intensidad de una anomalía no implique directamente su posible relación con la existencia de una mineralización es de destacar el hecho de que las anteriores anomalías tengan concentraciones de intensidad casi el doble a las hallada sobre la abandonada mina de La Castanya. Hay que tener en cuenta también que la mineralización de calcopirita está localizada estructuralmente en el contacto entre las pizarras paleozoicas y un dique de pórfido.

Anomalías de menor intensidad aparecen en Can Gorcs

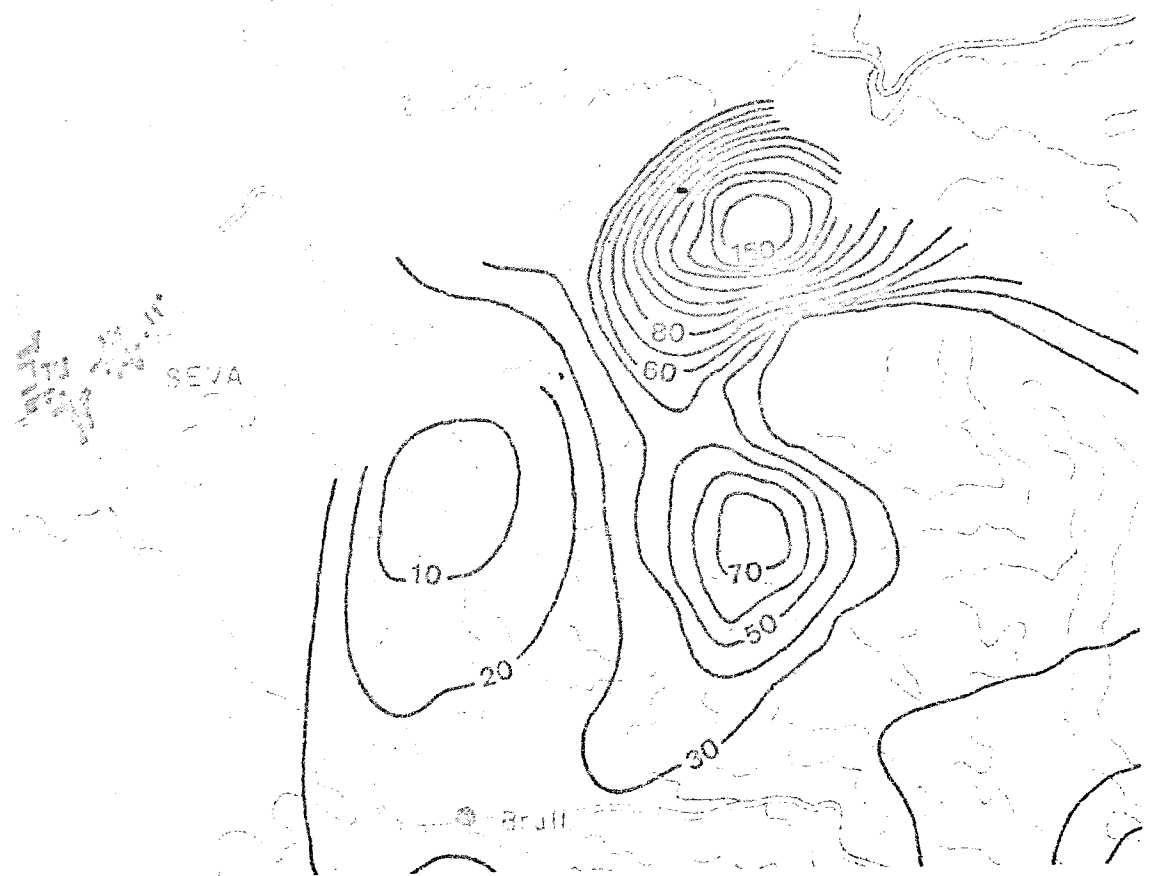


Figura 73. Anomalía de cobre de Can Sobrevia.

y en la Riera de Teix cerca de Sant Bernat del Montseny. También junto a un dique de pórfido en el Tosal de Coll Pregón entre el Matagalls y el Turó de Sant Marçal hay una anomalía de 60 ppm. de cobre.

Si consideramos ahora el mapa de anomalías de plomo veremos que estas son mucho más numerosas y que además se hallan dispersas por todo el macizo. Por otro lado los valores de las concentraciones anómalas de plomo son muy elevados, llegando incluso a ser veinticinco veces mayores que el fondo geoquímico de este elemento en las pizarras del Montseny.

Para comprobar si el plomo de estas anomalías estaba

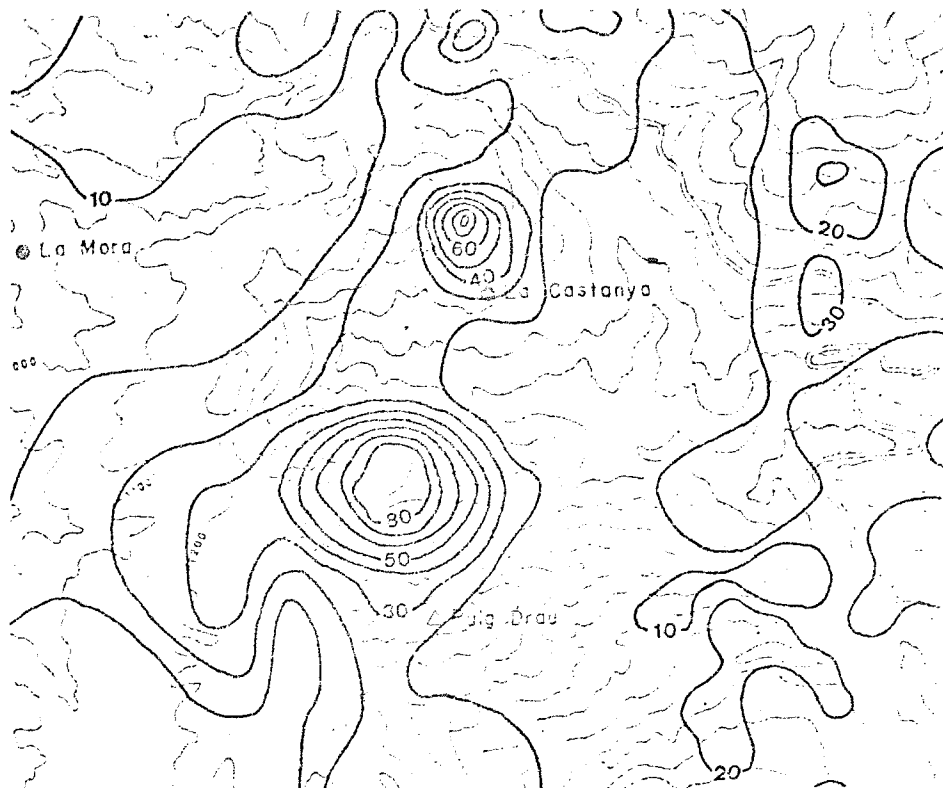


Figura 75. Anomalías de cobre alrededor de la mina de calcopirita de La Castanya.

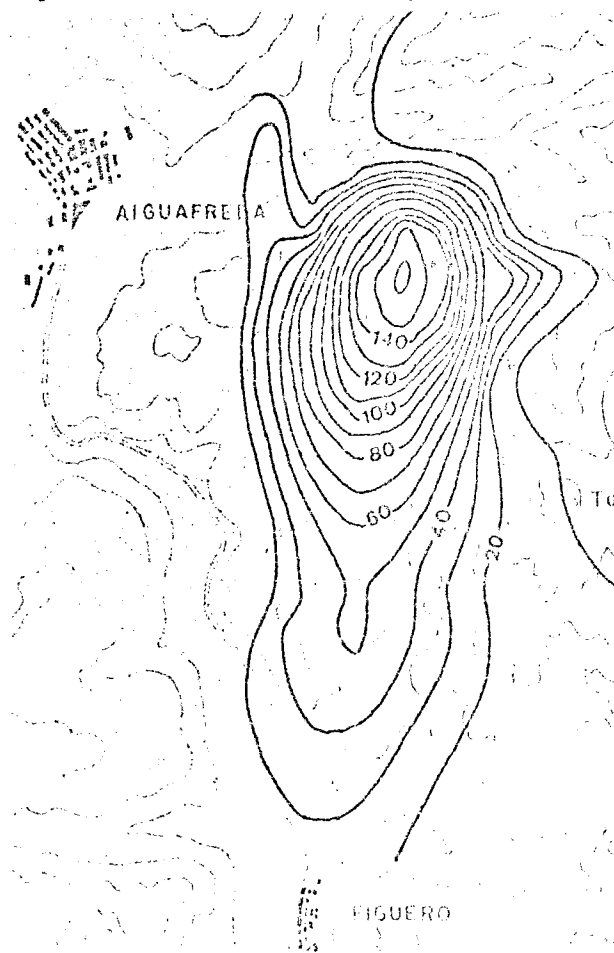


Figura 74. Anomalia de cobre en el Serrat del Bellit, cerca de Aiguafreda.

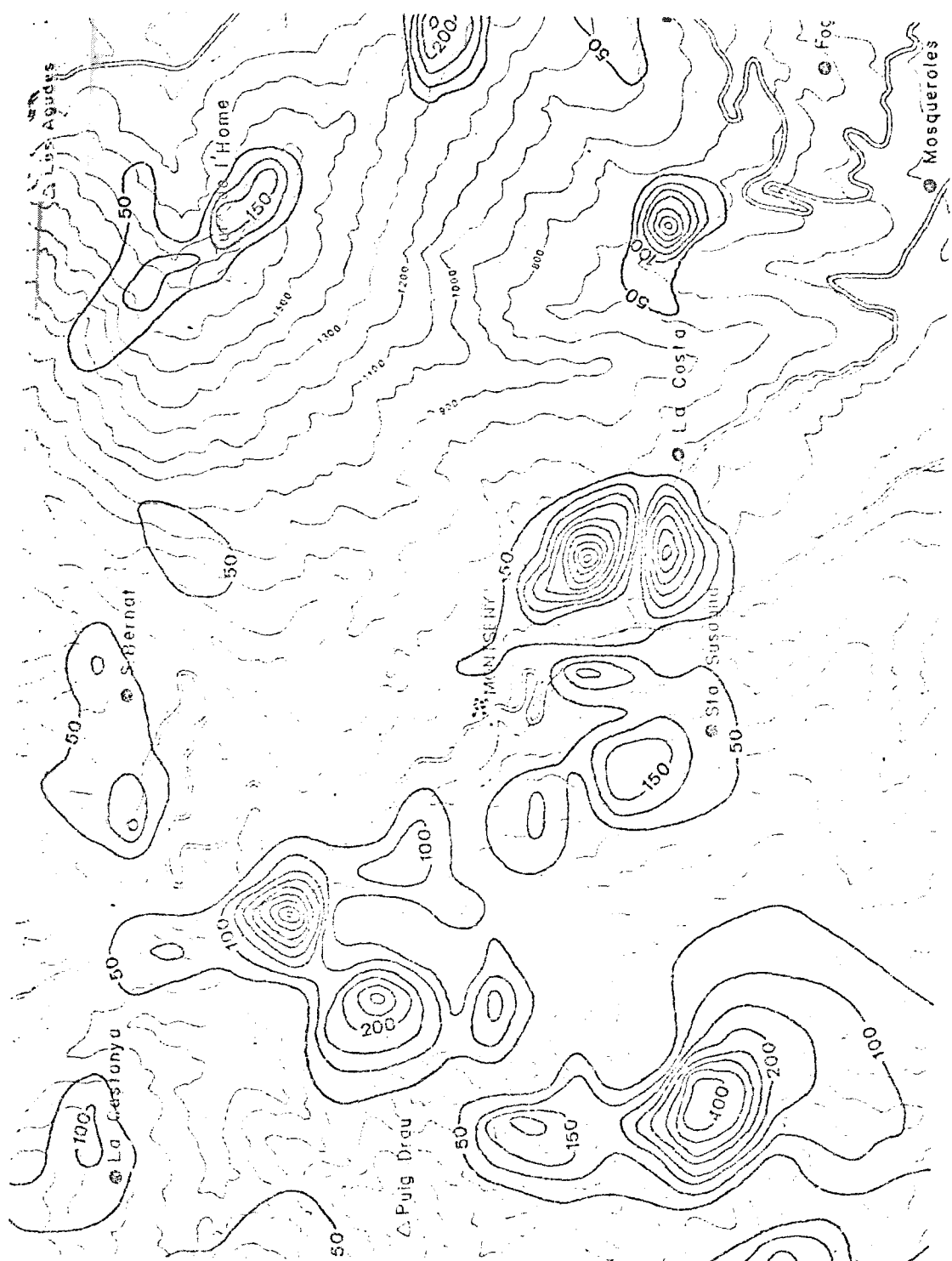


Figura 75. Anomalías más importantes de plomo de la zona central del Macizo del Montseny.

presente en las rocas en forma de sulfuro se ha realizado un ataque selectivo de las muestras con una solución de ácido clorhídrico diluído 1:50 (v/v) y cloruro sódico (1 gramo/litro). El ácido clorhídrico diluído no destruye las redes cristalinas de los silicatos y sí ataca a la galena, mientras que la sal favorece la puesta en solución del plomo mediante la formación del complejo $\text{Na} \left[\text{PbCl}_4 \right]$ que es más soluble que el PbCl_2 . El plomo extraído de las muestras anómalas por este procedimiento no ha sido en ningún caso inferior al 80% del total, lo que confirma la presencia en forma de sulfuro del plomo de las anomalías del Montseny.

Las dos anomalías más intensas de plomo están localizadas en La Costa del Montseny (Figura 77) donde están citados indicios de galena por CALDERON (1910).

Otra anomalía significativa es la de La Llavina de 400 ppm. de intensidad, situada en esquistos negros cambro-ordovícicos intruídos por un pórfido en el que pueden encontrarse filoncillos de galena.

Debido a la gran coherencia geoquímica entre el plomo y el zinc las áreas anómalas en un elemento también lo son en el otro, aunque no se mantienen los órdenes de intensidades. El coeficiente de correlación entre el plomo y el zinc de las muestras anómalas es negativo, lo que podría indicar la existencia de una zonación en las anomalías litogeoquímicas de forma análoga a la que presentan las mineralizaciones.

La anomalía más significativa de zinc es la correspondiente a las proximidades de Can Rovira, un poco al noreste de Fogars de Montclús, con un contenido máximo de casi 500 ppm., siendo su contenido en plomo de 234 ppm. lo que supone también una anomalía importante para este elemento.

Es de destacar en el mapa de contenidos de zinc la existencia de una extensa zona anómala en la Riera de Cánoves y en la Sierra de Palestrins con concentraciones de hasta 400 ppm. También en la falda del Turó de l'Home aparecen dos importantes anomalías de zinc en el Pla de la Font Fosca y en el Turó de Montllovar.

El mapa de anomalías de cobalto ofrece poco interés en cuanto a la presencia de anomalías ya que es de destacar solamente la anomalía de 57 ppm. del Torrent de les Hortes de Sobrevía en el extremo noroccidental del macizo.

El mercurio presenta una serie de anomalías dispersas por todo el Montseny siendo de destacar las situadas en las vertientes oriental y occidental del Turó de l'Home y las de La Costa del Montseny. Sin embargo, no existe coincidencia espacial entre las anomalías de mercurio y las de los demás elementos traza tal y como ya se había calculado a partir del cálculo de los coeficientes de correlación. Por otro lado los análisis de mercurio efectuados a muestras de calcopirita de la mina de cobre de La Castanya y de galena de los filoncillos del pórfido de La Llavina nos han proporcionado concentraciones muy bajas de mercurio.



ANÁLISIS DE TENDENCIA DE SUPERFICIES

Introducción

El problema de calcular las variaciones sistemáticas de un conjunto de variables en el espacio puede resolverse utilizando el método de regresión múltiple denominado Análisis de Tendencia de Superficies (Trend Surface Analysis).

El Análisis de Tendencia de Superficies puede definirse como un procedimiento objetivo por el cual cada observación se divide en dos partes, una asociada con las variaciones regionales sistemáticas y otra asociada a las fluctuaciones aparentemente no sistemáticas que están sobreimpuestas a los modelos de gran escala y que constituyen las denominadas anomalías residuales.

Estos métodos han sido empleados sobretodo en Prospección Geofísica para la interpretación de mapas gravimétricos y magnéticos (GRANT, 1957), aunque se han aplicado también en el campo de la Petrología tanto sedimentaria (KRUMBEIN, 1959) como ígnea (WHITTEN, 1959) y en la interpretación de datos geoquímicos (CONNOR y MIESCH, 1964).

La técnica clásica para la determinación de mapas de tendencia regional es el ajuste del conjunto de datos a superficies polinómicas de manera que se satisfaga el criterio de mínimos cuadrados, es decir, que la suma de los cuadrados de las residuales sea mínimo. Al adaptar un conjunto de datos geoquímicos a una superficie consideramos que la varia-

ble dependiente z representa la concentración del elemento en cada muestra, mientras que las variables independientes representan las coordenadas de la muestra sobre el plano de referencia.

Las superficies se clasifican según su grado: las de primer grado corresponden a un plano; las de segundo grado son paraboloides y las superficies de tercer grado tienen un punto de inflexión y contienen términos cúbicos cuadráticos y lineales (Figura 77).

Las ecuaciones que representan a estas superficies polinómicas son:

superficie	componente lineal	componente cuadrático	componente cúbico
1º grado	$A + Bx + Cy$		
2º grado	$A + Bx + Cy$	$+ Dx^2 + Exy + Fy^2$	
3ª grado	$A + Bx + Cy$	$+ Dx^2 + Exy + Fy^2$	$+ Gx^3 + Hx^2y + Ixy^2 + Jy^3$

En general, cuanto más irregular sea la superficie, mayor será el grado del polinomio necesario para su representación. Utilizando una ecuación de orden suficientemente elevado siempre será posible teóricamente un buen ajuste de los datos a la superficie. Por ejemplo, si tenemos diez puntos de observación siempre existirá una superficie cúbica que pase exactamente por todos los valores observados debido a que una superficie cúbica tiene diez coeficientes y por tanto diez ecuaciones normales.

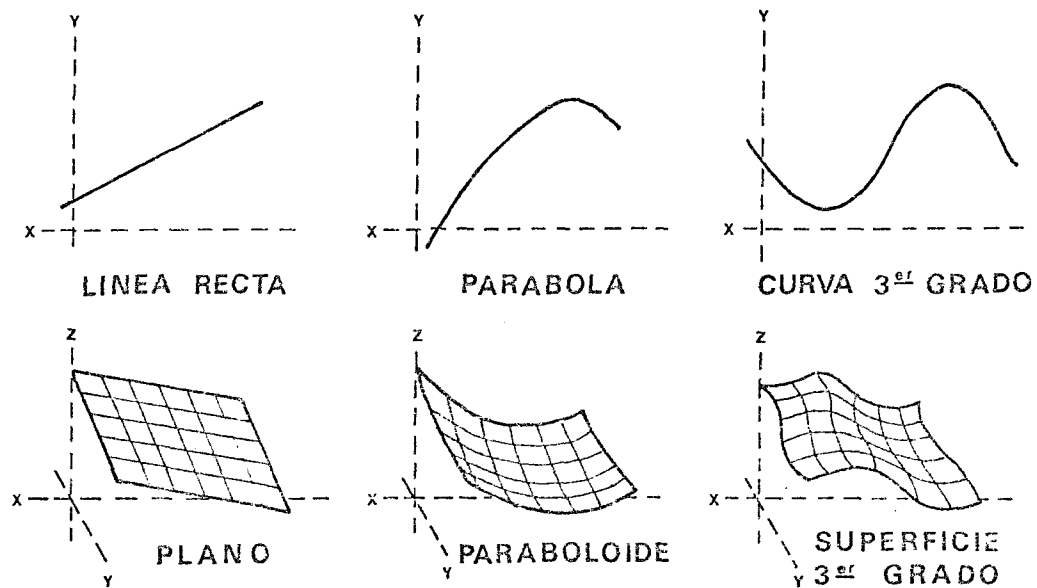


Figura 77. Superficies de primer, segundo y tercer grado.

Sin embargo, el grado del polinomio debe tomarse con precaución, ya que una superficie de grado demasiado elevado aunque válida estadísticamente, puede tener excesivas ondulaciones y no representar la distribución de la tendencia regional real. La relación entre el número de términos T y el grado del polinomio n viene dado por la siguiente fórmula:

$$T = \frac{(n + 1) (n + 2)}{2}$$

El análisis de superficies por ajuste a polinomios ortogonales tiene dos principales desventajas. Primeramente, el modelo utilizado para representar a la superficie presupone que la distribución de los datos sigue un modelo polinómico, cosa que no siempre sucede. En segundo lugar, la superficie producida es propicia a ofrecer distorsiones en los bordes a causa de su tendencia a incrementar los gradientes en estas zonas.

La ventaja más sobresaliente de este método es la relativa facilidad de determinar el orden de polinomio más adecuado, calculando el coeficiente de correlación múltiple o el porcentaje explicado por la suma de cuadrados $ESS = 100 R^2$, ya que no debe calcularse una superficie de orden (K + 1) hasta que se haya comprobado que una proporción significativa de la suma total de potencias está asociada con términos de orden K (CHAYES, 1970). Además, puede valorarse la contribución de cada término del polinomio en la determinación de la superficie, lo que permite elegir a los términos más re-

presentativos y prescindir de los demás.

Procedimiento de cálculo

Las operaciones necesarias para el cálculo de las superficies polinómicas no son posibles sin la ayuda de una computadora electrónica digital y el programa de cálculo adecuado. En nuestro estudio, los cálculos se han realizado a través del programa STAMPEDE (Gusov et. al. 1970) por mediación de las funciones TRENSURF y EVALUATE. (Surface Techniques, Annotation and Mapping Programs for Exploration, Development and Engineering).

La función TRENSURF calcula los coeficientes del polinomio ortogonal de grado 1 a 8, seleccionado por el usuario, que mejor se ajusta al conjunto de datos según el criterio de mínimos cuadrados mediante el procedimiento de GUEST (1961). El programa acepta como entrada hasta mil datos distribuidos ya sea regular o irregularmente, produciendo como salida el valor de los coeficientes de cada término así como el porcentaje acumulativo de ajuste.

La función EVALUATE calcula los valores de la superficie cuya ecuación ha sido definida, en los nudos de una malla regular (o para valores específicos de x e y.). Como datos de entrada, el programa utiliza el conjunto de coeficientes que son la salida de la función TRENSURF y el espaciado de malla deseado por el usuario produciendo como salida los valores de la superficie en cada punto mediante la expresión:

$$Z = A_1 B_{11} + A_2 (B_{12} + B_{22} x) + A_3 (B_{13} + B_{23} y) + \dots$$

La representación gráfica de la superficie calculada se puede obtener por mediación de la función PRINTCON que genera un mapa de curvas de nivel a intervalos fijados por el usuario en la misma impresora. Los valores de cada curva de nivel quedan determinados por un nivel de referencia, de símbolo \$ y cuyo valor se especifica, aumentando en dirección a los números y disminuyendo hacia las letras. En las figuras 78, 79 y 80 están representadas superficies de primer, segundo y tercer grado obtenidas para el cobre por este procedimiento.

Interpretación de los resultados

La aplicación de esta técnica al conjunto de datos de cada uno de los elementos traza considerados en este estudio ha permitido poner de manifiesto algunos rasgos o tendencias regionales que no resultaban tan evidentes en los mapas de anomalías. Para cada elemento se han calculado las superficies polinómicas de 1º, 2º y 3º grado, habiéndose elegido para los cinco elementos la superficie cúbica como más representativa después de analizar los respectivos ajustes a los datos de entrada. A partir de los resultados obtenidos parece distinguirse que el cobre y el cobalto siguen la misma tendencia, mientras que la del plomo es similar a la del zinc y la del mercurio es muy incierta.

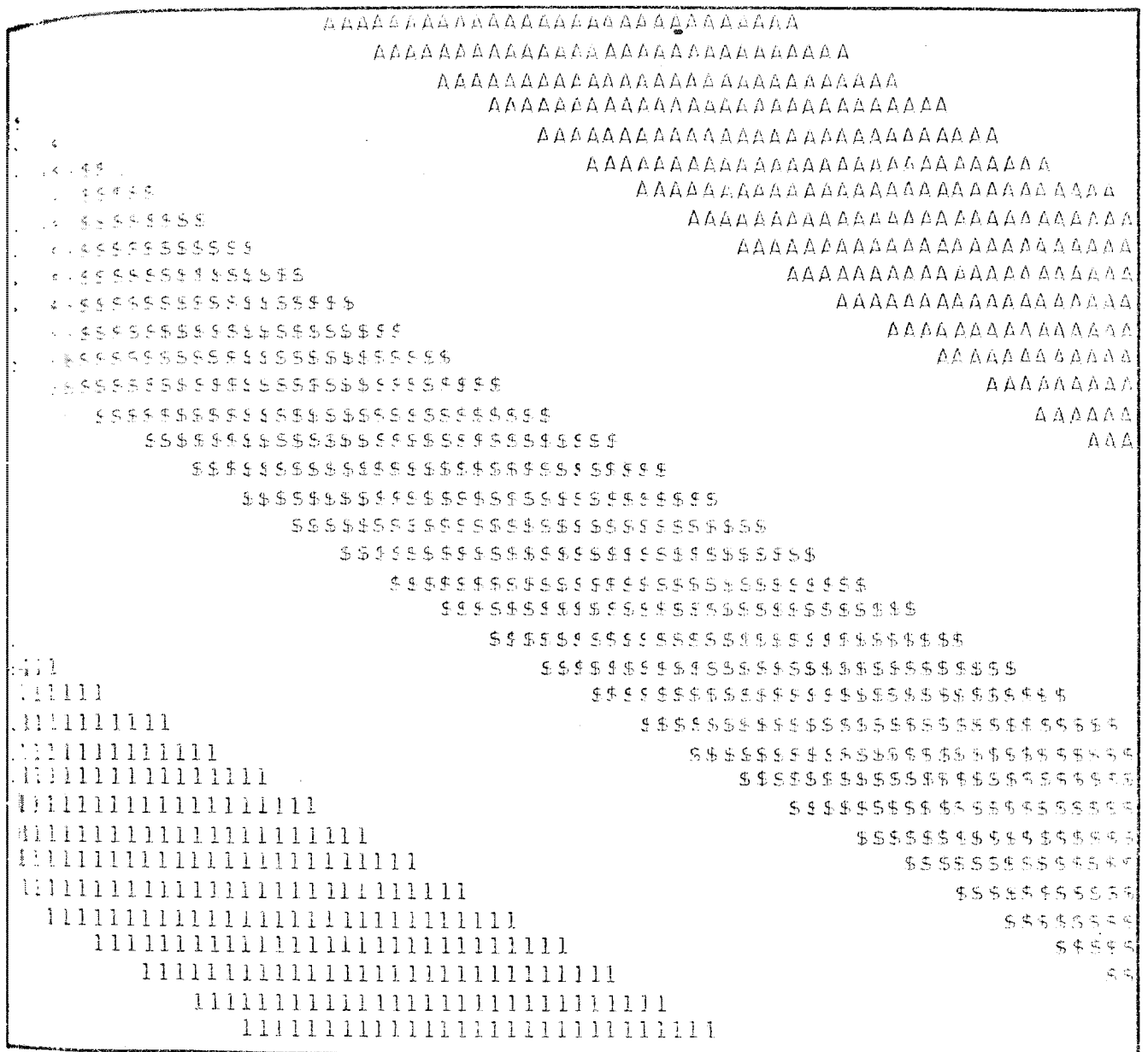


Figura 78. Superficie de primer grado obtenida para el cobre por ajuste polinómico utilizando la salida gráfica en impresora.



Figura 79. Superficie de segundo grado obtenida para el cobre por ajuste polinómico utilizando la salida gráfica en impresora.



Figura 30. Superficie de tercer grado obtenida para el cobre por ajuste polinómico utilizando la salida gráfica en impresora.

El cobalto es el elemento que tiene un mejor ajuste a la superficie polinómica de tercer grado, con un 12,7 % que corresponde a un coeficiente de regresión múltiple de 0,3564. El mapa de tendencia regional de este elemento es muy significativo, ya que presenta una clara disminución de los contenidos hacia la zona del Pla de la Calma (Figura 81)

El cobre, a pesar de no tener tan buen ajuste, puesto que su coeficiente de regresión múltiple es de 0,2324, también sigue la tendencia de disminuir hacia el Pla de la Calma, aunque en este caso el área abarcada por la anomalía mínima es bastante más extensa (Figura 82). Esta anomalía regional negativa, así como la del cobalto, puede interpretarse como debida a los procesos de meteorización que sufrió la peneplana hercínica hasta la sedimentación del Triásico, y aún posteriormente, y cuyos efectos trataremos de analizar más adelante.

El mapa de tendencia regional del zinc, con un ajuste del 9,4 % que corresponde a un coeficiente de regresión múltiple de 0,3066, presenta un marcado incremento hacia el SW. correspondiendo el valor máximo regional a más de 200 ppm. en la riera de Cánoves, mientras que los mínimos, por debajo de 100 ppm. se sitúan en el valle de Picamena al W del Macizo y en los alrededores de Campins, al SE. (Figura 83).

El plomo, que ya hemos visto tiene una elevada correlación con el zinc, sigue la misma tendencia regional, es decir, aumento progresivo hacia el SW hasta más de 90 ppm. y valores mínimos inferiores a 20 ppm. localizados en el riera de Picamena y en los alrededores de Campins, aunque, en este

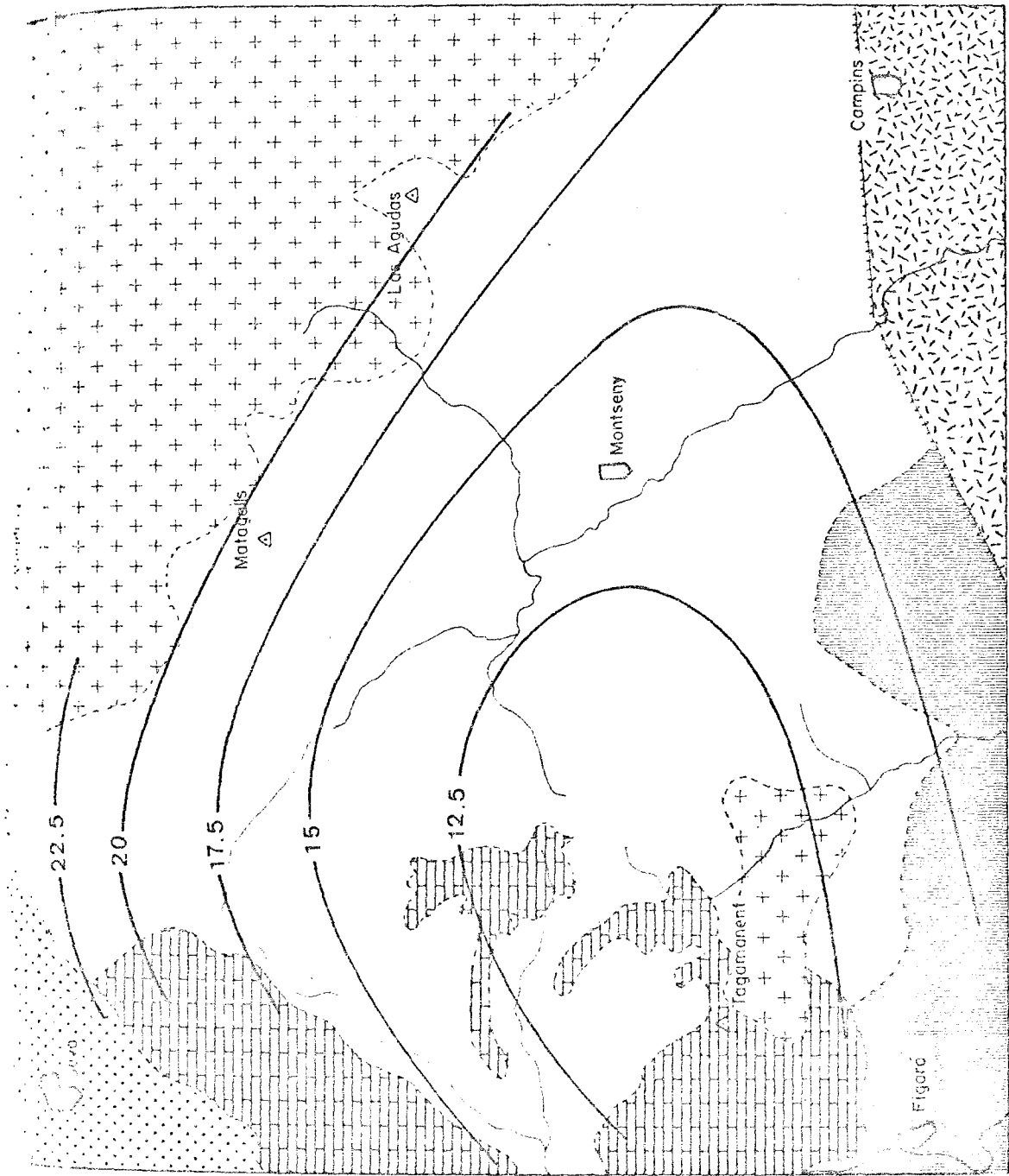


Figura 81. Mapa de tendencia regional de cobalto

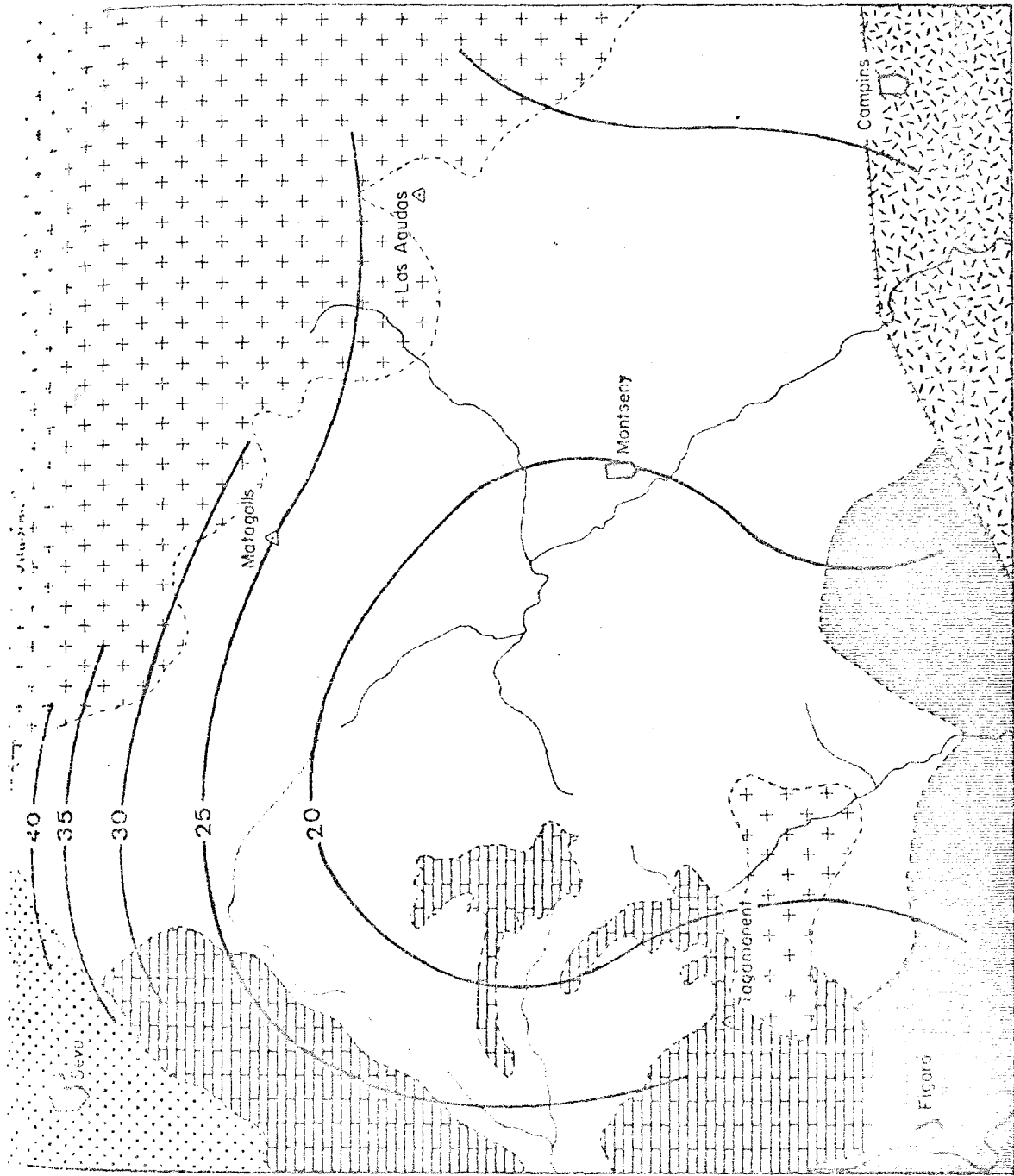


Figura 82. Mapa de tendencia regional de cobre

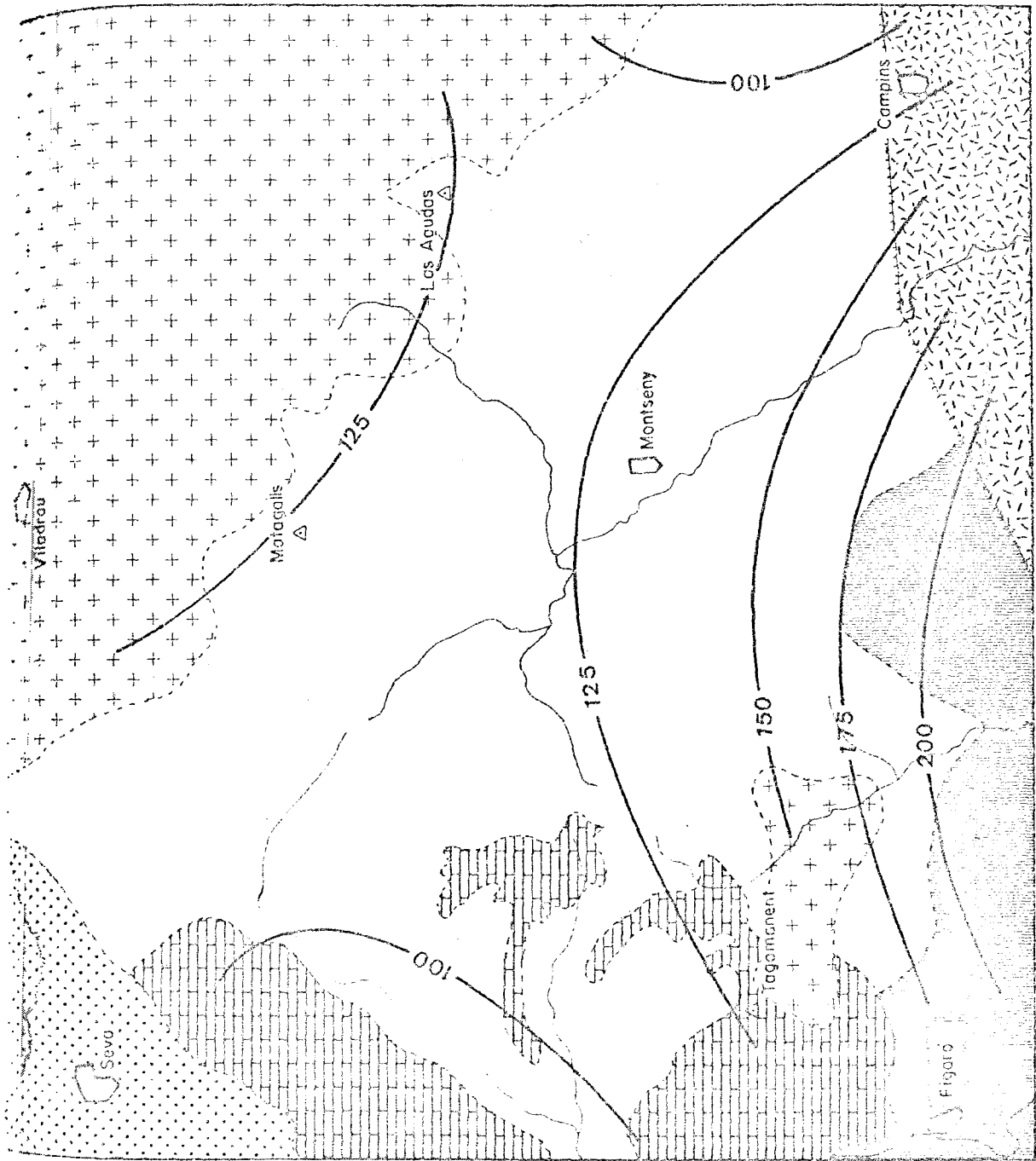


Figura 83. Mapa de tendencia regional de zinc

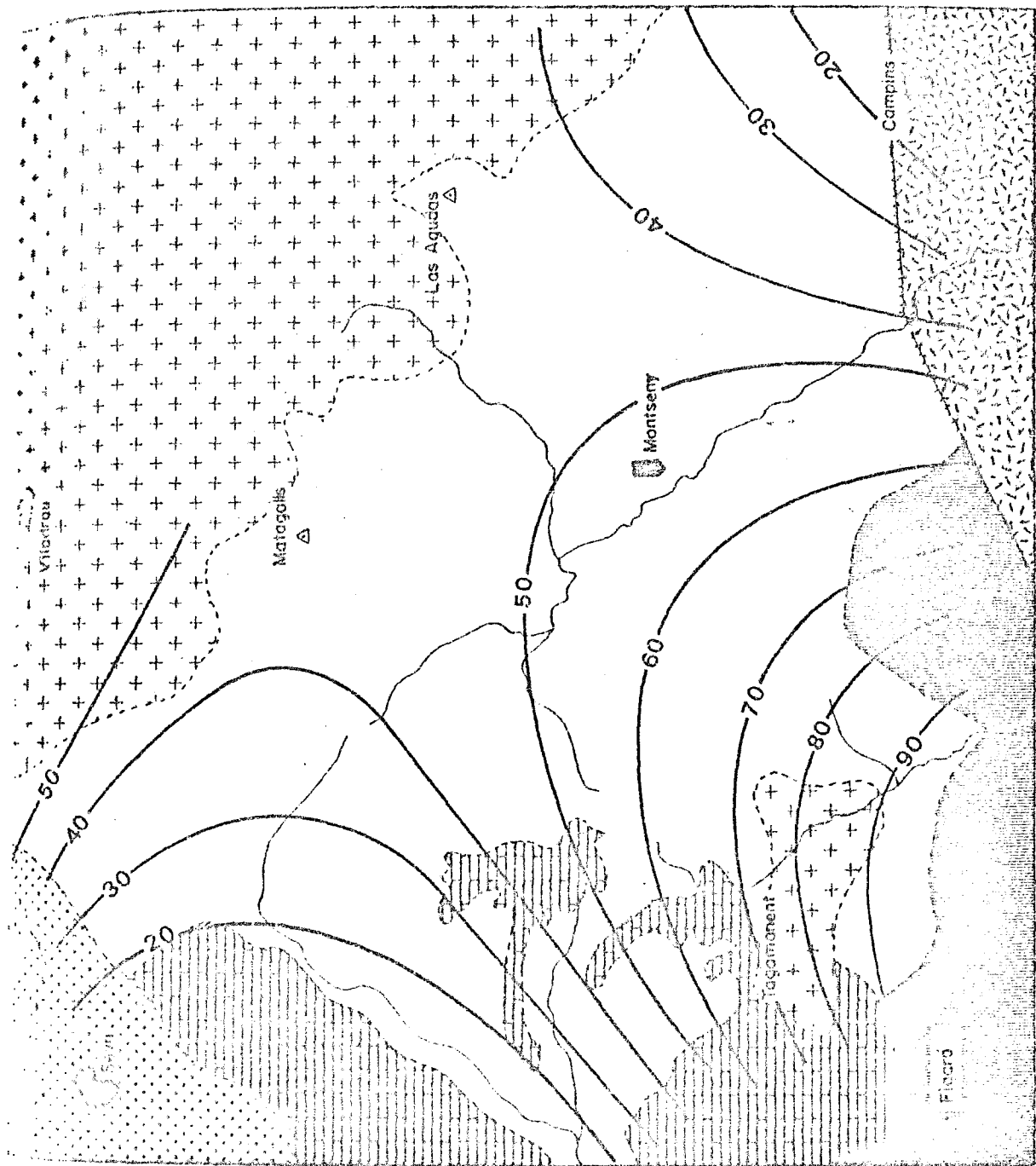


Figura 84. Mapa de tendencia regional de plomo

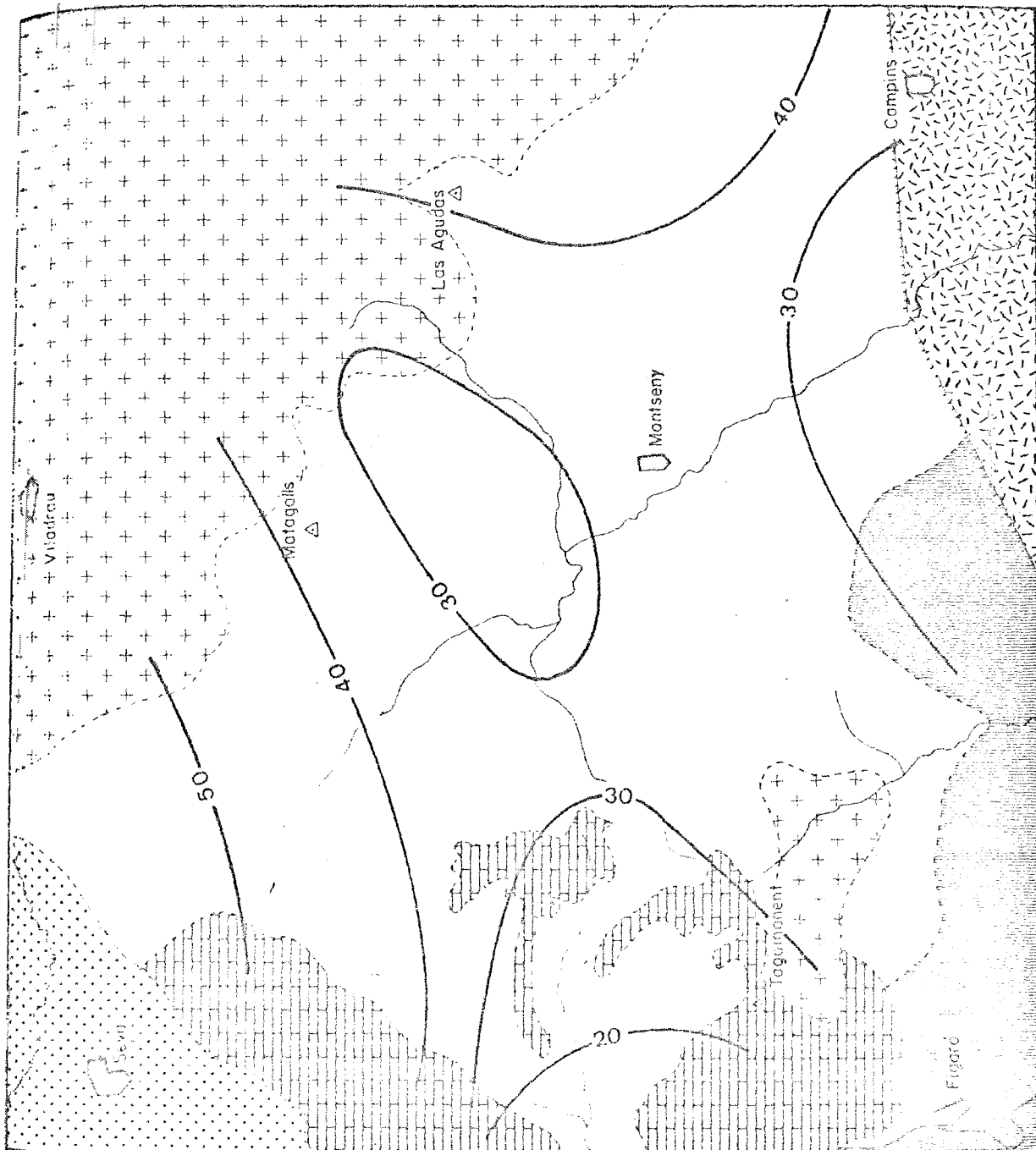


Figura 85. Mapa de tendencia regional del mercurio.

caso, el coeficiente de regresión múltiple es sólo de 0,1975 (Figura 84).

El mapa de tendencia regional del mercurio apenas puede considerarse significativo, ya que el ajuste a la superficie polinómica de tercer grado es sólo del 3,6 % muy inferior ob-tenido en cualquiera de los elementos anteriores.

La anomalía negativa del Pla de La Calma

Los mapas de tendencia regional de cobre y cobalto obtenidos por ajuste a una superficie polinómica de tercer grado nos han mostrado la existencia de una anomalía regional negativa de estos elementos en la zona del Pla de La Calma, aunque analizando más detalladamente los contenidos de elementos traza de las pizarras de la penillanura hercínica se observa que también los valores de zinc y plomo son apreciablemente inferiores a la abundancia media respectiva. Así, la media geométrica de las concentraciones de zinc de estas muestras es de 53 ppm. frente a la media total del Montseny que es de 110 ppm.

Esta anomalía negativa que interpretamos como originada por la meteorización del basamento continental paleozoico durante la época pre-Triásica concuerda con la teoría de la "biorexistasia" de ERHART (1966). En su teoría distingue dos tipos principales de evolución geoquímica en climas tropicales. En la primera denominada biostasia la vegetación y el manto meteorizado actúan como filtro separador fijando una fase residual (Al e hidróxidos de hierro) pero permi-

tiendo la lixiviación de la fase soluble (Na, Ca, Mg) con la que migran también los metales pesados. Al romperse el equilibrio se produce el fenómeno de la reexistencia en el cual tiene lugar la erosión de la cubierta meteorizada y por consiguiente la sedimentación de la fase clástica residual.

Más recientemente SAMAMA (1973) indica por el contrario que un mismo elemento pesado puede ser lixiviado hacia la cuenca sedimentaria o acumulado por la cubierta meteorizada según el proceso de alteración y que por tanto éstos controlan la geoquímica de las formaciones detríticas cambiando con el tiempo en un mismo lugar. Esta teoría le permite explicar las diferencias entre los sedimentos detríticos pérmicos y triásicos del distrito de Largentière (Macizo Central Francés) que derivan de la misma formación geológica del basamento hercínico. En los niveles del Pérmico hay indicios de uranio y de cobre y el fondo geoquímico del zinc es mayor que el del plomo, mientras que en el Triásico inferior el plomo es dominante sobre el zinc y todavía más sobre el cobre. Según este autor, el proceso de meteorización durante el Pérmico fue del tipo de monosialitización favorable a la acumulación de uranio y cobre, mientras que en el Triásico inferior fue del tipo bisialitización-monosialitización y, por tanto favorable a las acumulaciones de plomo y parcialmente de zinc (Figura 86).

Con el fin de investigar la posibilidad de que en el Macizo del Montseny se hubiese producido un fenómeno de

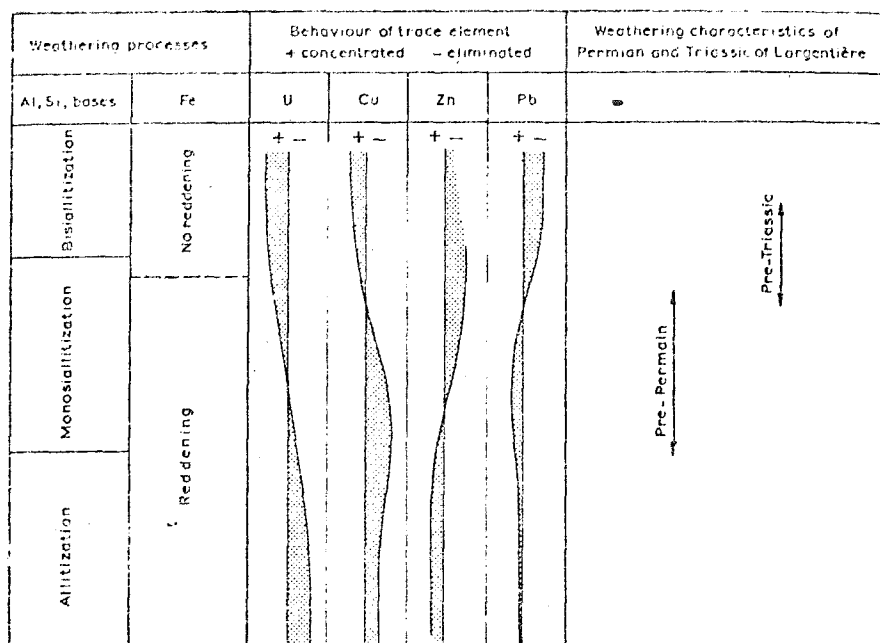


Figura 86. Comportamiento de los elementos traza según los procesos de meteorización. Tomado de SAMAMA (1973).

acumulación selectiva de alguno de estos elementos durante la meteorización pretriásica, se han analizado las muestras correspondientes a los sedimentos detríticos y costras rubefactadas de posible edad pérmica. Sin embargo, los resultados indican que no existe concentración residual en ninguno de los elementos traza considerados, ya que, las concentraciones medias de estos materiales son de 41 ppm. para el zinc, 9 ppm. para el cobre y también 9 ppm. para el plomo, valores muy semejantes a los de las pizarras meteorizadas del Pla de La Calma. Además, en los lugares en donde el afloramiento lo permitía se han tomado muestras seriadas desde el basamento paleozoico hasta las areniscas del Buntsandstein sin que los resultados de los perfiles verticales hayan dado variaciones significativas (Figura 90).

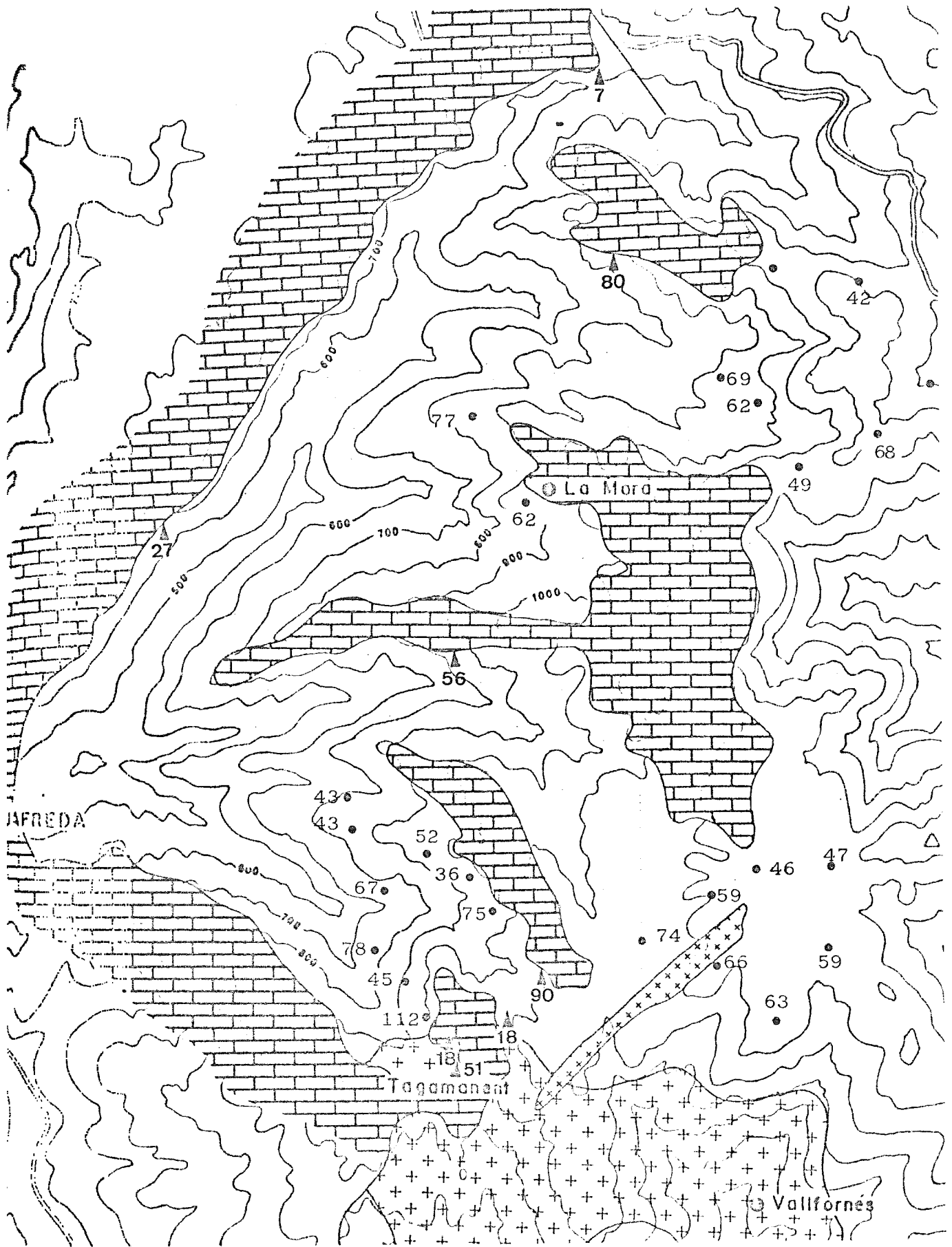


Figura 87. Contenidos en zinc de las pizarras paleozoicas (●) y de los sedimentos pretriásicos (▲) del Pla de La Calma.

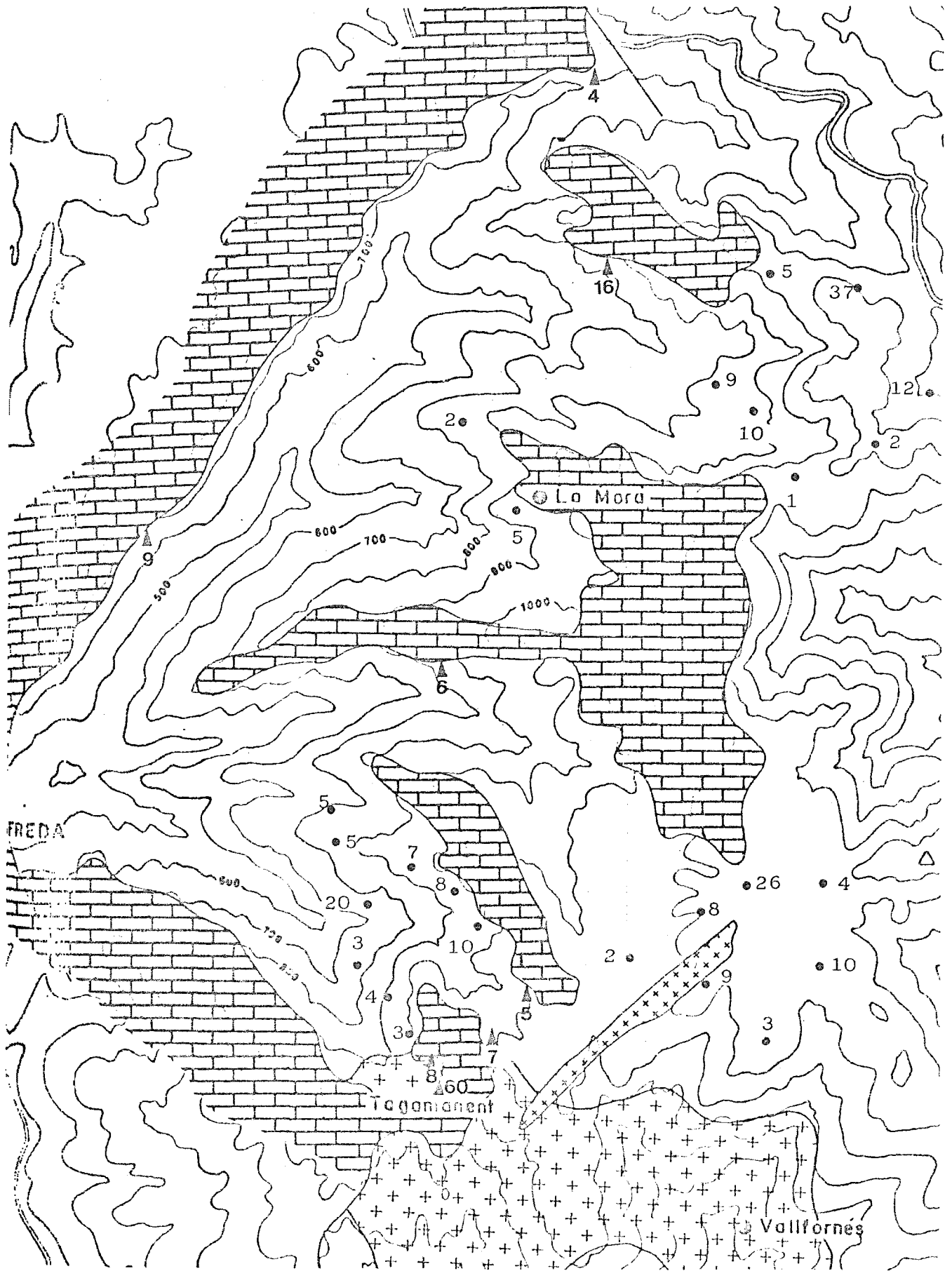


Figura 88. Contenidos en cobre de las pizarras paleozoicas (●) y de los sedimentos pre-Triásicos del Pla de La Calma.

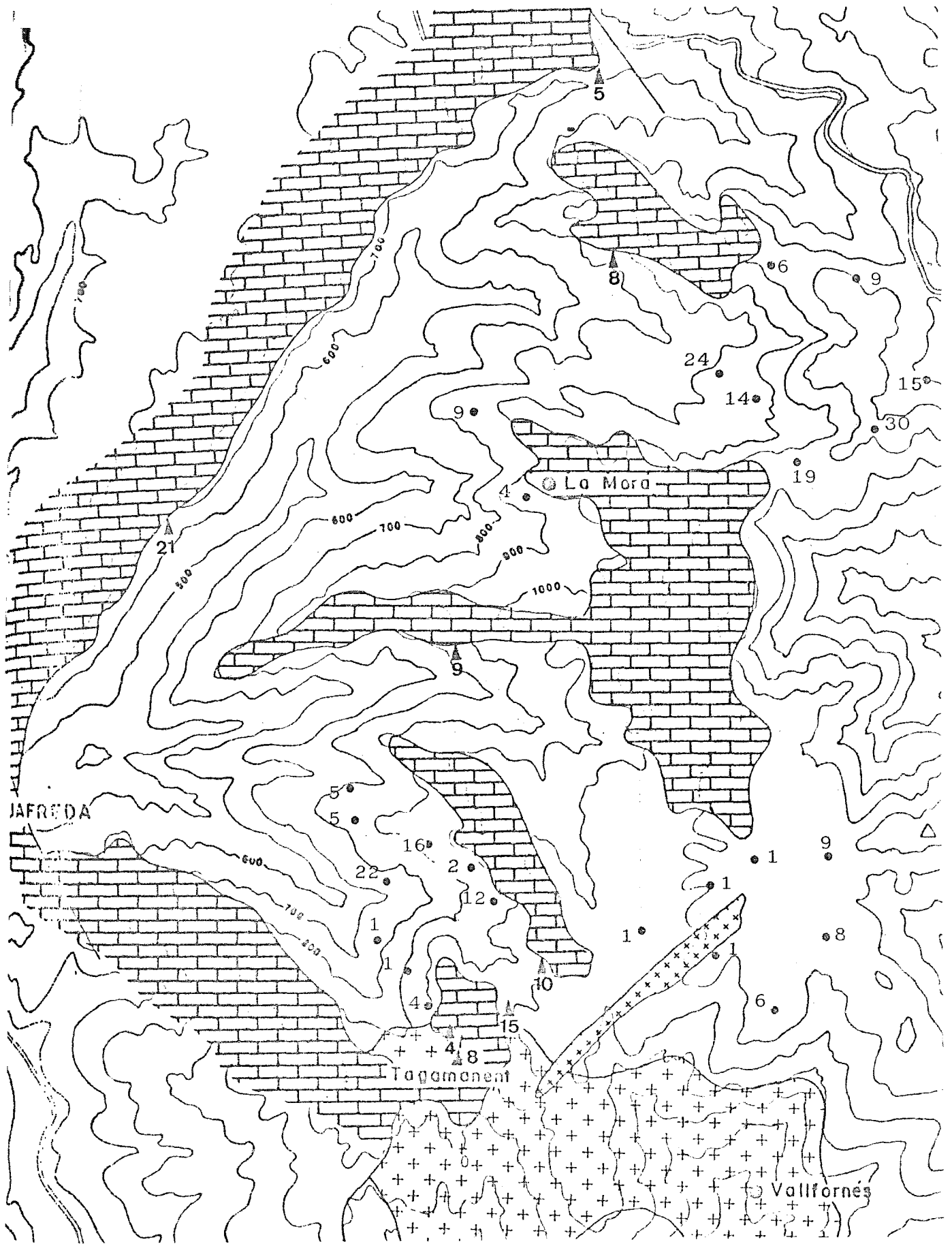


Figura 89. Contenidos en plomo de las pizarras paleozoicas (•) y de los sedimentos pre-Triásicos (▲) del Pla de La Calma.

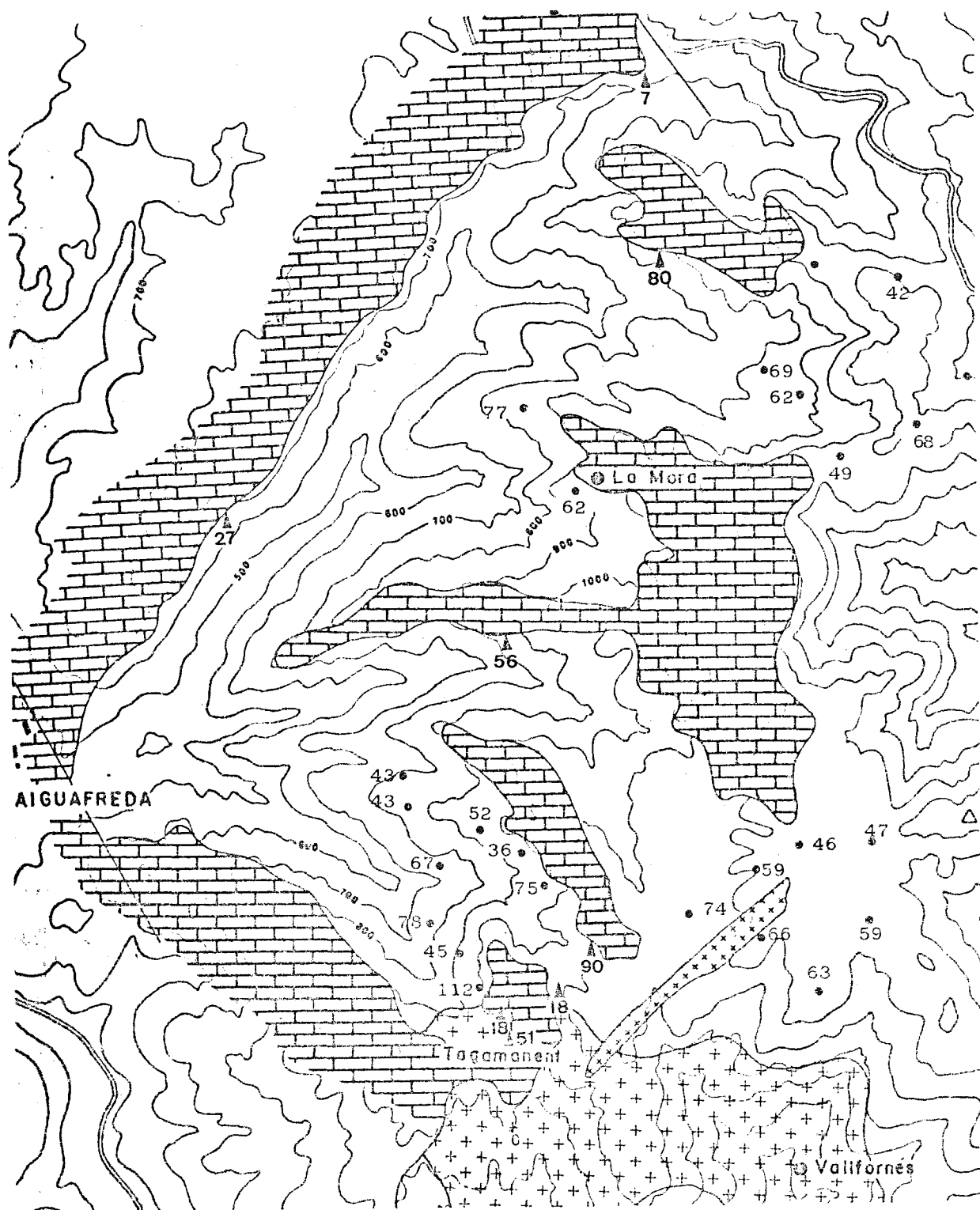


Figura 67. Contenidos en zinc de las pizarras paleozoicas (●) y de los sedimentos pretriásicos (▲) del Pla de La Calma.

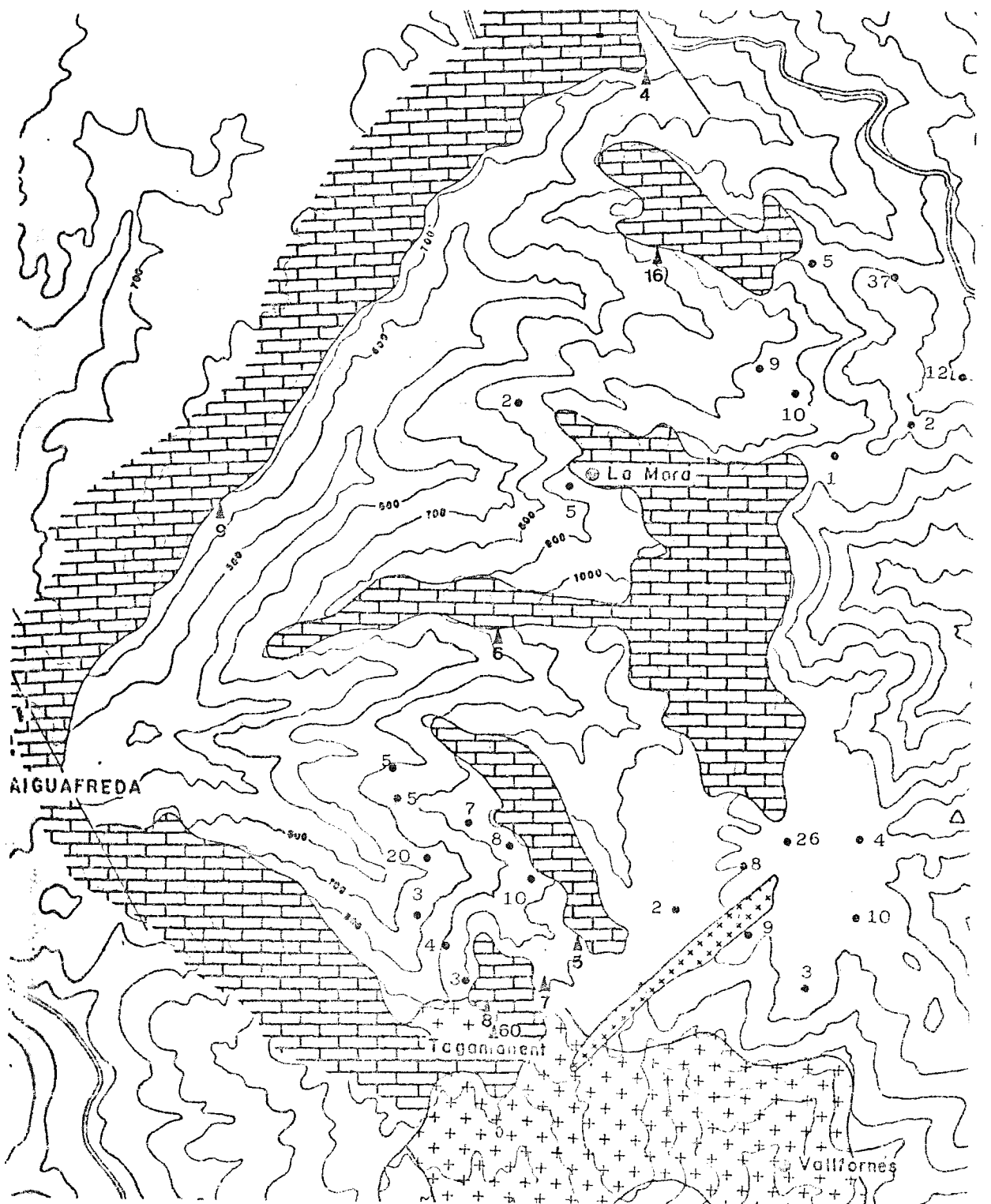


Figura 88. Contenidos en cobre de las pizarras paleozoicas (•) y de los sedimentos pre-Triásicos del Pla de La Calma.

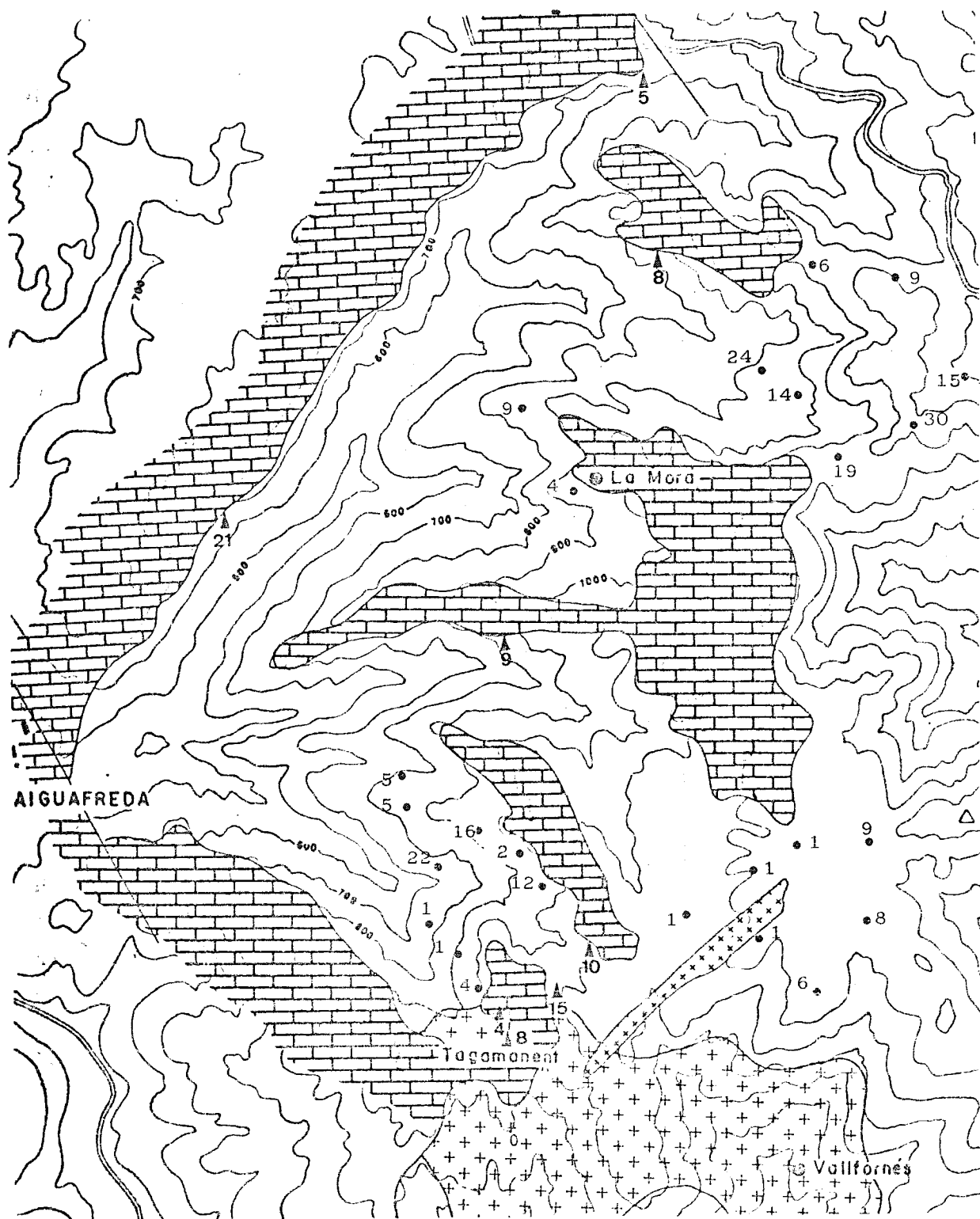


Figura 89. Contenidos en plomo de las pizarras paleozoicas (•) y de los sedimentos pre-Triásicos (▲) del Pla de La Calma.

Solamente una muestra constituída por un conglomerado de cantos pequeños con matriz arenosa, próxima al Tagament, ha proporcionado una concentración anómala en cobre de 60 ppm. Sin embargo, este hecho aislado carece de validez estadística por lo que hemos de considerar que las condiciones climáticas y fisiográficas que tuvieron lugar durante la época pre-Triásica en el Macizo del Montseny no eran favorables a la acumulación residual de los elementos traza considerados.

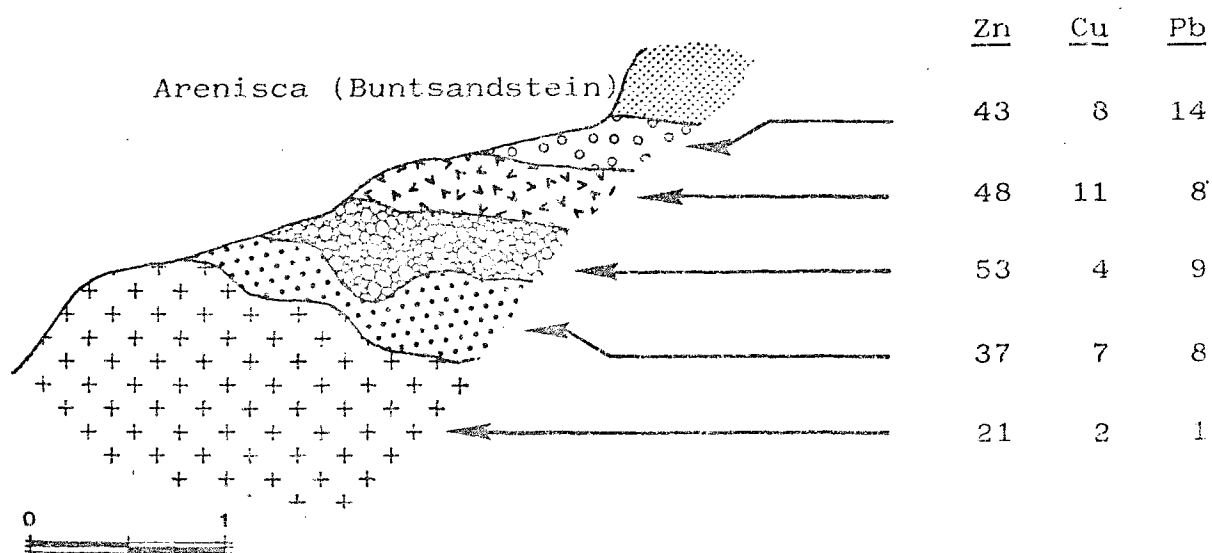


Figura 90. Variaciones de los contenidos en plomo, zinc y cobre de los sedimentos pre-Triásicos a lo largo de un perfil vertical sobre el granito del plutón de Vallfornés.

ANALISIS MULTIVARIABLE

Los métodos anteriores utilizaban las relaciones entre la concentración de un elemento en una muestra con las concentraciones del mismo elemento en las muestras circundantes para diferenciar los valores de interés de las fluctuaciones aleatorias.

Un procedimiento distinto en la interpretación geoquímica es el análisis multivariable en el que se emplean las relaciones entre los diferentes elementos contenidos en las muestras. Los métodos que han demostrado tener más amplia aplicación en la interpretación de datos geoquímicos son el Análisis de Componentes Principales y el Análisis Factorial.

El Análisis de Componentes Principales y el Análisis Factorial aunque difieren en el modelo matemático empleado tienen un objetivo común, la determinación de unas pocas variables hipotéticas denominadas factores que se supone contienen la información esencial del conjunto de variables. Por tanto, ambas técnicas son en este sentido métodos multivariables de reducción de datos.

Las diferencias fundamentales entre el Análisis de Componentes Principales y el Análisis Factorial radican en la forma de definir los factores y en la naturaleza de las residuales. En el Análisis de Componentes Principales los factores se determinan de manera que expliquen la máxima varianza, mientras que en el Análisis Factorial se definen para explicar principalmente las interrelaciones entre las variables. Además, en ambos métodos las residuales se suponen no

correlacionadas con los factores, pero mientras que en el Análisis de Componentes Principales no hay ninguna hipótesis sobre la correlación entre las residuales, en el Análisis Factorial se supone que no están correlacionadas entre sí.

Análisis de Componentes Principales

Si en una población de n muestras se determinan p variables, se entienden por componentes principales las combinaciones lineales de estas variables x_1, x_2, \dots, x_p

$$Y_i = \sum_{j=1}^P a_{ij} X_j$$

Los coeficientes a_{ij} se eligen de manera que la primera de las nuevas variables Y_1 tenga la máxima varianza. El segundo componente principal Y_2 sin estar correlacionado con el primero debe explicar también la máxima varianza entre las demás variables que no estaban correlacionadas con la primera componente principal, ect...

Puede suceder, por tanto, que las varianzas de las K primeras variables ya expliquen la mayor parte de la varianza total. En este caso, las nuevas variables Y_{k+1}, \dots, Y_p difieren tan poco de una muestra a otra que pueden despreciarse al estudiar la variabilidad entre el conjunto de las muestras. De esta forma, en vez de las p variables originales son suficientes k nuevas variables no correlacionadas para determinar aproximadamente la varianza total.

El número de componentes principales debe de ser tal que en conjunto expliquen una proporción satisfactoria de la varianza total. Una forma práctica de determinar k es calcular el porcentaje acumulativo de la varianza obtenido para los sucesivos componentes y detenerse cuando sea lo suficientemente grande, por ejemplo mayor que el 75%, 90% ó 95% de la varianza total. El límite depende en gran medida de la naturaleza de los datos y en nuestro caso hemos elegido dicho límite por encima del 95%.

Si consideramos la matriz de datos X ($n \times p$)

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X_{p1} & X_{p2} & \dots & X_{pn} \end{pmatrix} \begin{array}{l} n = \text{n}^\circ \text{ de observaciones.} \\ p = \text{n}^\circ \text{ de variables.} \end{array}$$

en la que los valores de las variables se interpretan como si fueran las coordenadas de n puntos en un espacio euclídeo de p dimensiones, entonces las columnas de la matriz de datos son las coordenadas de estos n puntos situados en E^p .

Para obtener la primera componente principal Y_1 se construye la línea l_1 de E^p de manera que cumpla el criterio de mínimos cuadrados. Esta línea pasa por el origen y su dirección es la del vector propio correspondiente al mayor valor propio λ_1 de la matriz de correlación R . La segunda componente principal se calcula de la misma manera construyendo la línea l_2 en ángulo recto con la línea l_1 por el procedimiento



to de mínimos cuadrados. Por tanto, el problema de determinar los componentes principales se reduce al cálculo de los valores propios de la matriz de correlación.

Dos análisis de Componentes Principales se han llevado a cabo en este estudio, uno para los elementos traza y otro para los constituyentes mayores.

Elementos traza: Se han considerado los cinco elementos traza Zn, Cu, Pb, Co y Hg determinados en cuatrocientas muestras del Cambro-ordovícico.

La contribución de los cinco componentes principales está representada en la Tabla XXVI y en la Figura 91. Los tres primeros explican ya el 98,5% de la varianza total, por lo que los dos restantes pueden despreciarse.

El primer componente principal tiene cargas positivas en los elementos plomo, mercurio y zinc. Puesto que cargas elevadas de igual signo en un mismo componente indican que estos elementos están correlacionados positivamente en la dirección del componente, Y_1 puede interpretarse como debido a la existencia de puntos en el área estudiada en los que se presenta correlación entre los tres elementos y donde el mercurio puede utilizarse como indicador de plomo-zinc.

El segundo componente Y_2 tiene una fuerte carga negativa en el mercurio y positivas en el plomo y el zinc lo que indica la existencia de muestras con elevados valores de mercurio en las que no hay correspondencia de altos contenidos en plomo y zinc.

	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
Zn	0.5038	-0.3184	0.8034	-0.0347	-0.0053
Cu	0.0297	-0.0118	0.0187	0.9917	-0.1230
Pb	0.6674	-0.4477	-0.5948	-0.0130	0.0088
Co	0.0068	0.0106	0.0117	0.1227	0.9923
Hg	0.5475	0.8365	-0.0153	-0.0076	-0.0116
valores propios	6056	5062	2001	149	41
% varianza	45.50	38.03	15.03	1.12	0.31
% varianza acumulada	45.50	83.53	98.56	99.68	99.99

Tabla XXVI. Componentes principales de los elementos traza.

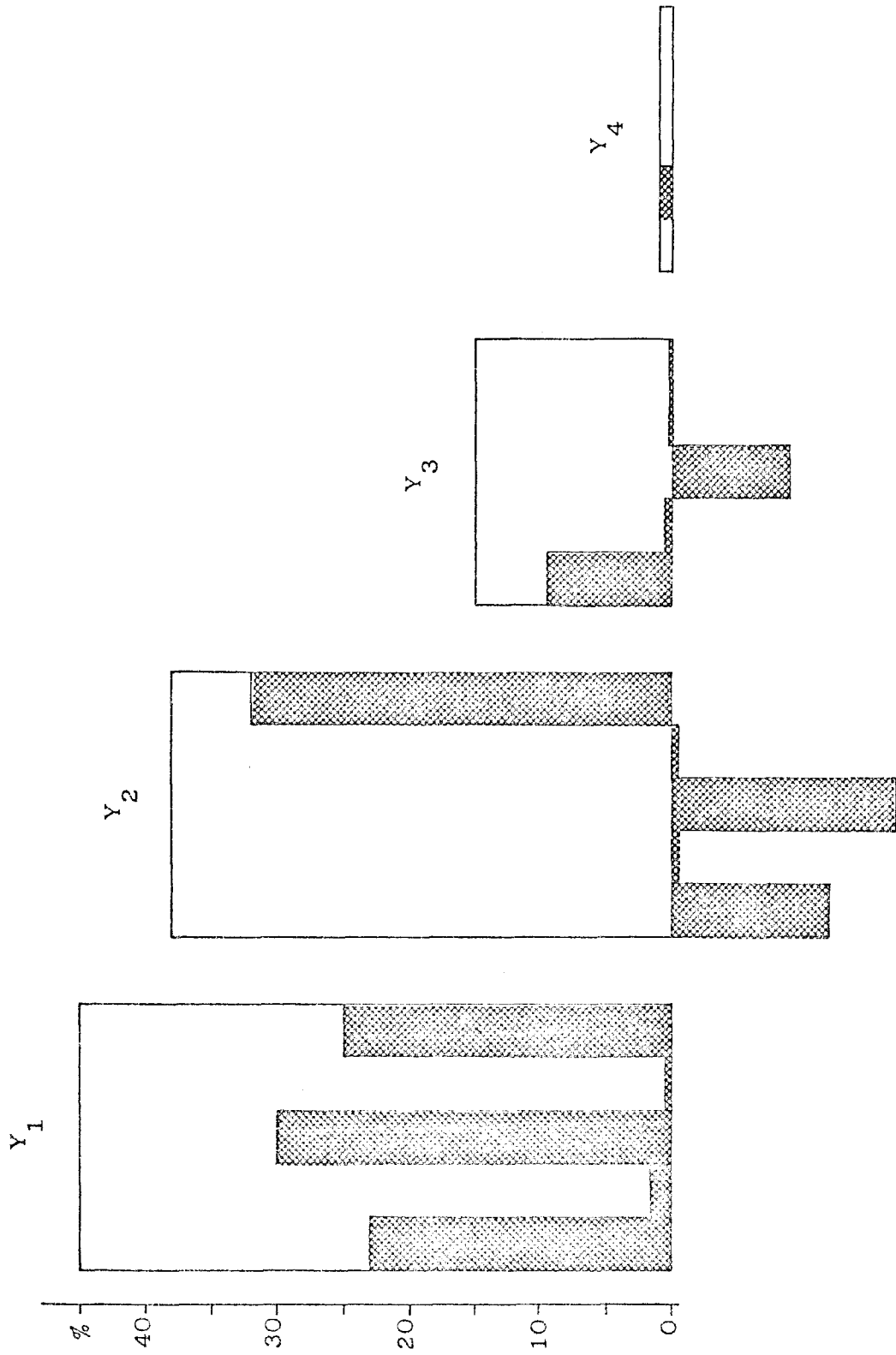


Figura 91. Componentes principales de los elementos traza. 1) zinc, 2) cobre, 3) plomo, 4) cobalto y 5) mercurio.

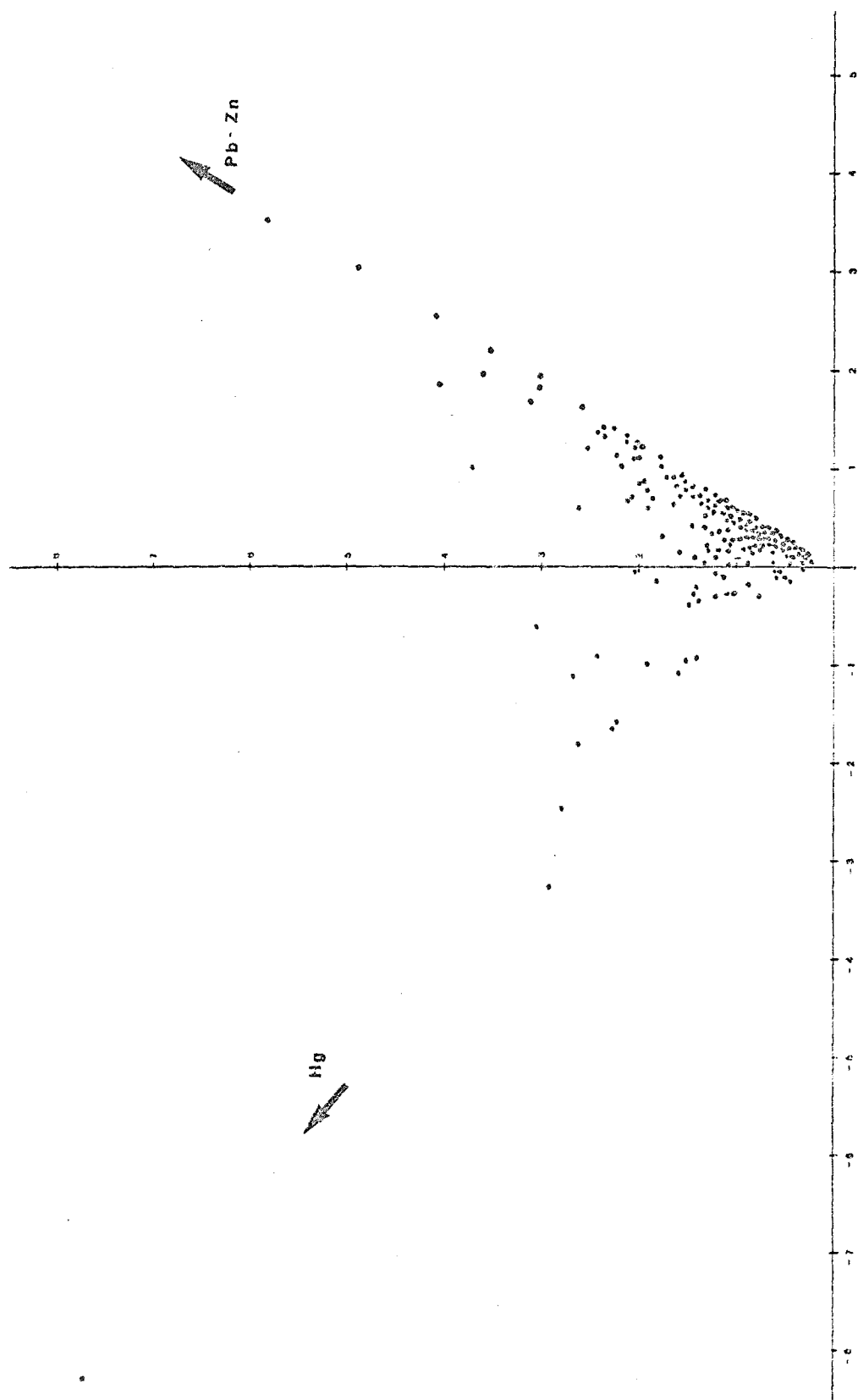


Figura 92. Representación de las muestras en el subespacio delimitado por los dos primeros componentes principales.

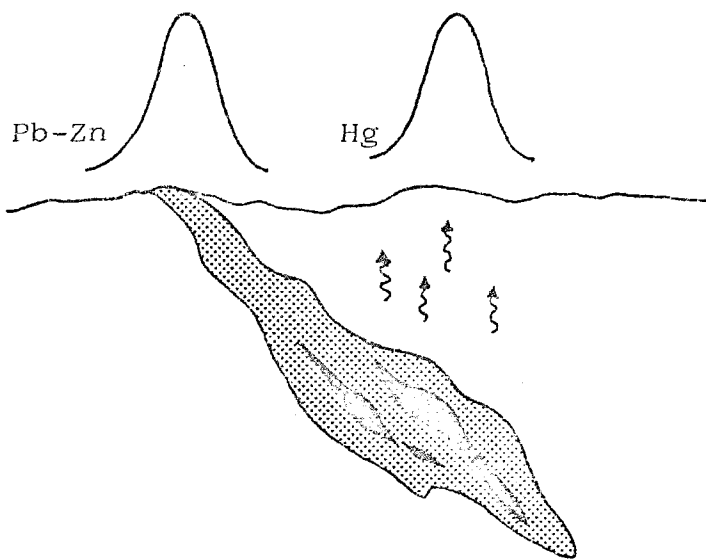


Figura 93. Distribución en superficie de las anomalías de escape de plomo-zinc y mercurio a partir de una mineralización de sulfuros.

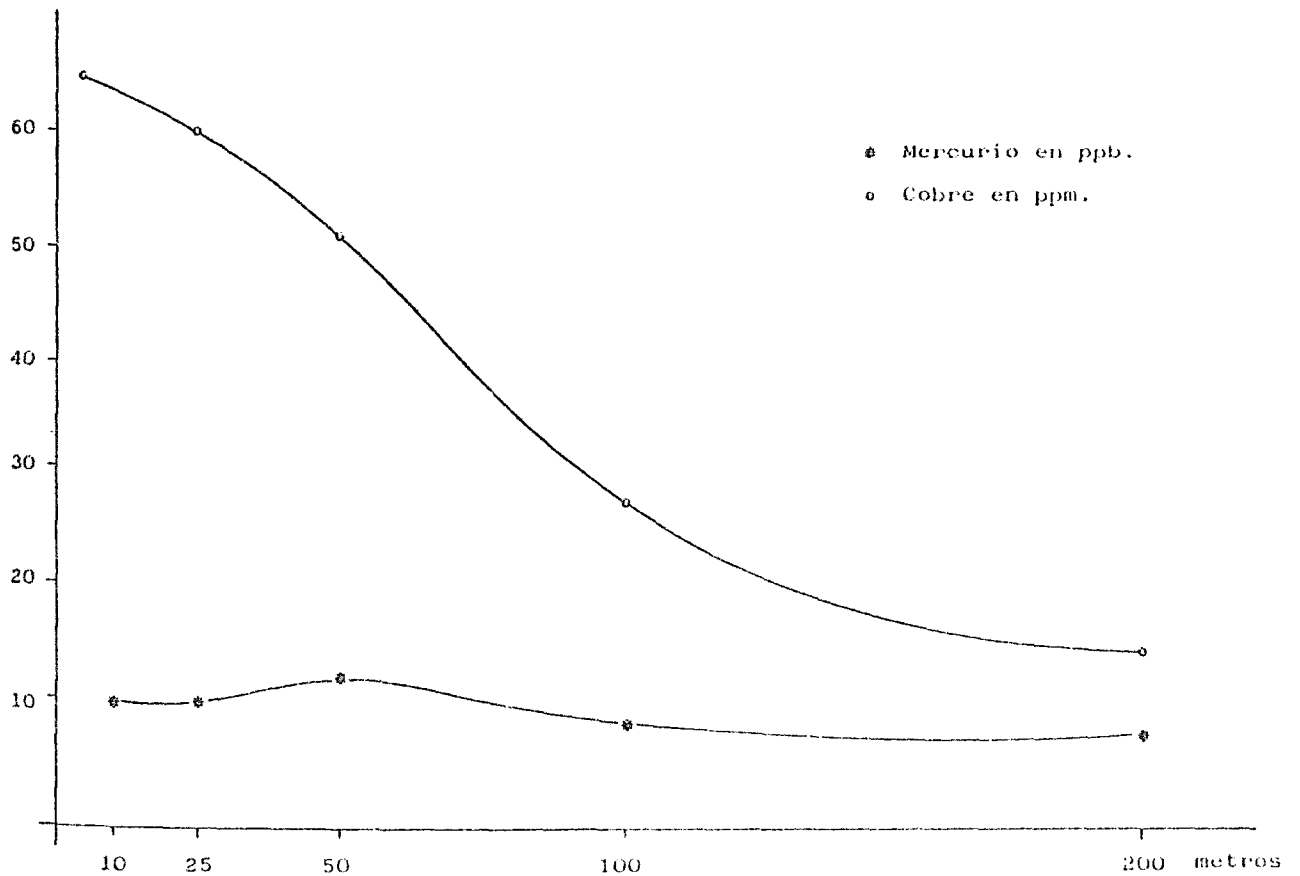


Figura 94. Variación de los contenidos en cobre y mercurio con la distancia a la mina de calcopirita de La Castanya.

Para tratar de elucidar la estructura de estos dos componentes principales que explican más del 83% de la varianza total se han proyectado el conjunto de las muestras en el subespacio delimitado por Y_1 e Y_2 (Figura 92). La representación bidimensional nos muestra que los puntos se distribuyen en abanico con dos direcciones predominantes que apuntan hacia los máximos de plomo-zinc por un lado y de mercurio por otro. En el interior se sitúan las muestras con elevados valores en ambos elementos y junto al origen de coordenadas se agrupan las muestras con contenidos normales.

Esta distribución puede explicarse si se consideran los mecanismos de formación de las anomalías de plomo-zinc y de mercurio. Los halos primarios de plomo-zinc se originan como una prolongación de las fases fluidas mineralizantes y tienen la misma estructura que la mineralización que rodean, aunque con una mayor extensión vertical; mientras que el mercurio, si está originariamente presente en la mineralización, migra en forma de vapor a través de los poros y planos estructurales (Figura 93). Por tanto, según SOLOVOV (comunicación oral), las anomalías de mercurio deben estar próximas a las anomalías de plomo, zinc o cobre, pero raramente coincidirán en el espacio. Esto explicaría los bajos coeficientes de correlación entre el mercurio y los demás elementos traza.

El tercer componente principal tiene una elevada carga positiva en el zinc y negativa en el plomo lo que explica

la existencia de muestras anómalas en un elemento que tienen contenidos normales en el otro. Este componente puede interpretarse como debido a la existencia de distintas mineralizaciones, o bien, a una zonación de las anomalías con una disminución de la relación plomo/zinc en profundidad.

Los dos componentes restantes explican solamente el 1.43% de la varianza total y pueden considerarse como correspondientes únicamente al cobre y al cobalto respectivamente. Es de destacar la carga prácticamente cero del mercurio en el componente del cobre, que puede interpretarse igualmente como debida a los distintos caminos que siguen ambos elementos en la formación de las respectivas anomalías. En un pequeño perfil realizado junto a la antigua mina de cobre de La Castanya se observa que a pesar de la clara anomalía de cobre en las proximidades de la mineralización, los contenidos de mercurio no reflejan ningún aumento, sino que permanecen con valores próximos al fondo geoquímico (Figura 94).

Elementos mayores: Se han considerado en este caso como variables los diez constituyentes clásicos de las rocas pelíticas en un total de cien muestras. La contribución de los cinco componentes principales está representada en la tabla XXVII y en la figura 95. Los tres primeros ya explican más del 95% de la varianza total por lo que nos detendremos en ellos para la interpretación, despreciando los demás componentes.

	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄
P.F.	0.3667	0.8363	-0.0661	-0.0026
SiO ₂	-0.9817	-0.0658	0.0169	-0.0435
AlO ₃	0.8850	-0.2830	-0.2232	-0.0359
Fe ₂ O ₃	0.8773	-0.1009	0.1193	-0.0441
CaO	0.1243	0.8621	0.3914	0.0845
Na ₂ O	0.0344	-0.3814	0.7487	0.3770
K ₂ O	0.8100	-0.0739	-0.4057	-0.0255
MgO	0.7790	-0.2533	0.3725	0.0452
MnO	0.5475	-0.1308	0.3848	-0.3549
TiO ₂	0.2494	0.1321	-0.2463	0.8452
valores propios	1228	288	95	36
% varianza	73.01	16.74	5.51	2.09
% varianza acumulada	73.01	89.75	95.26	97.35

Tabla XXVII. Componentes principales de los elementos mayores.

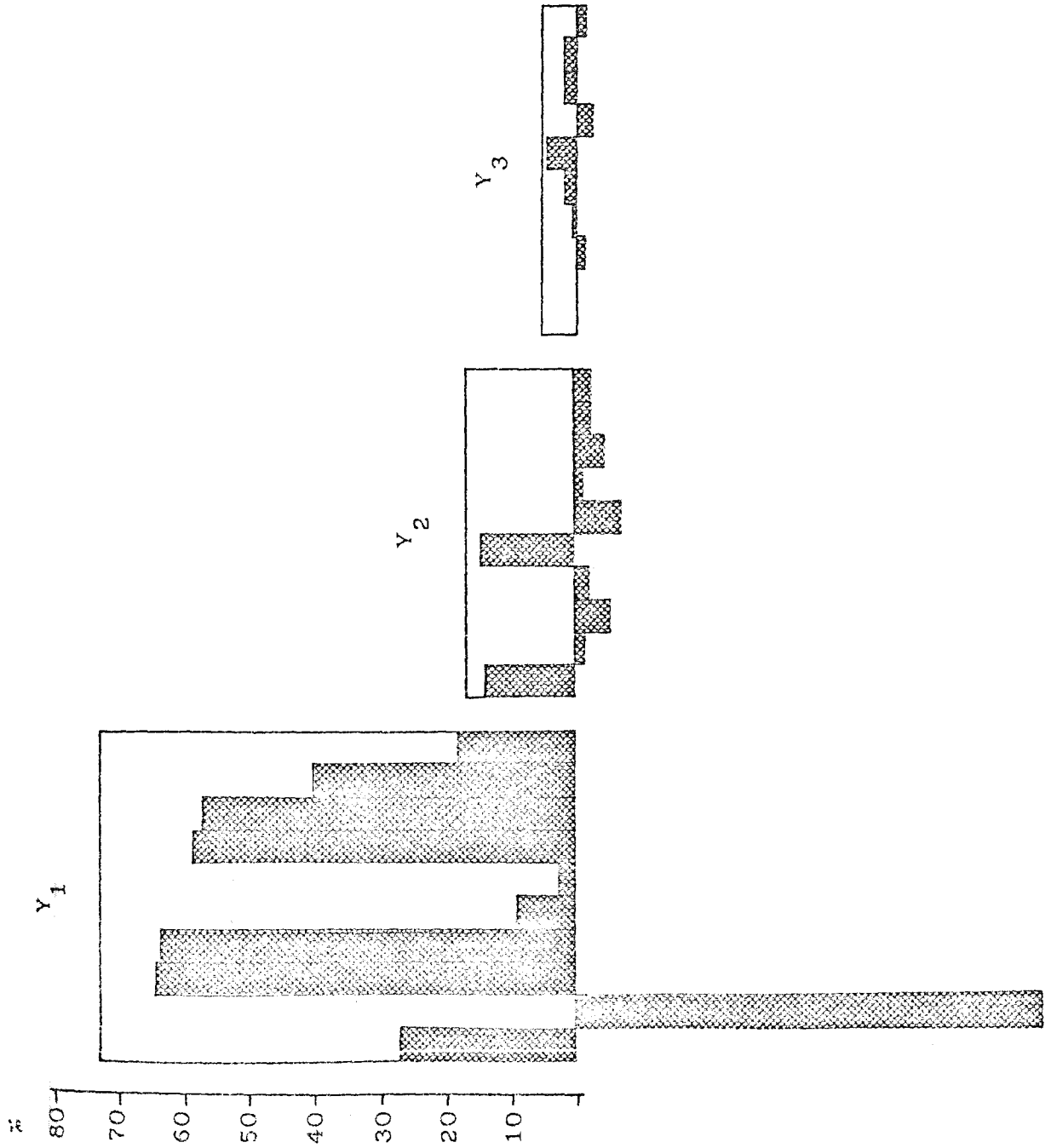


Figura 95. Componentes principales de los elementos mayores.

El primer componente principal tiene elevadas cargas positivas en el aluminio, hierro, potasio, magnesio y manganeso y fuerte carga negativa en la sílice. Este componente refleja las variaciones de las dos fracciones antagónicas de los sedimentos pelíticos: la fracción arcillosa y el cuarzo. Estas variaciones han sido ya estudiadas en el diagrama de las fracciones principales.

El segundo componente Y_2 tiene cargas positivas en el calcio y en la pérdida al fuego como consecuencia de la influencia de los carbonatos en este último valor. La tendencia regional de la pérdida al fuego es de progresiva disminución en las zonas de mayor gradiente metamórfico, sobretodo en los alrededores de Campins donde el metamorfismo regional es máximo (Figura 96).

El tercer componente principal tiene la mayor carga positiva en el sodio, ligeramente positiva en el calcio y magnesio, y ligeramente negativa en potasio, titanio y aluminio. Este componente puede relacionarse con la distinta movilidad de estos elementos durante los procesos de meteorización, y por tanto el sodio, que es el elemento más móvil, está afectado con la mayor carga positiva de este componente. La variación de los contenidos en sodio de los esquistos del Cambro-Ordovícico muestra que los valores mínimos se sitúan en la penillanura hercínica del Pla de La Calma, aumentando progresivamente hacia las proximidades de Campins donde se localizan los esquistos cuarzo-feldespáticos de la base (Figura 97).

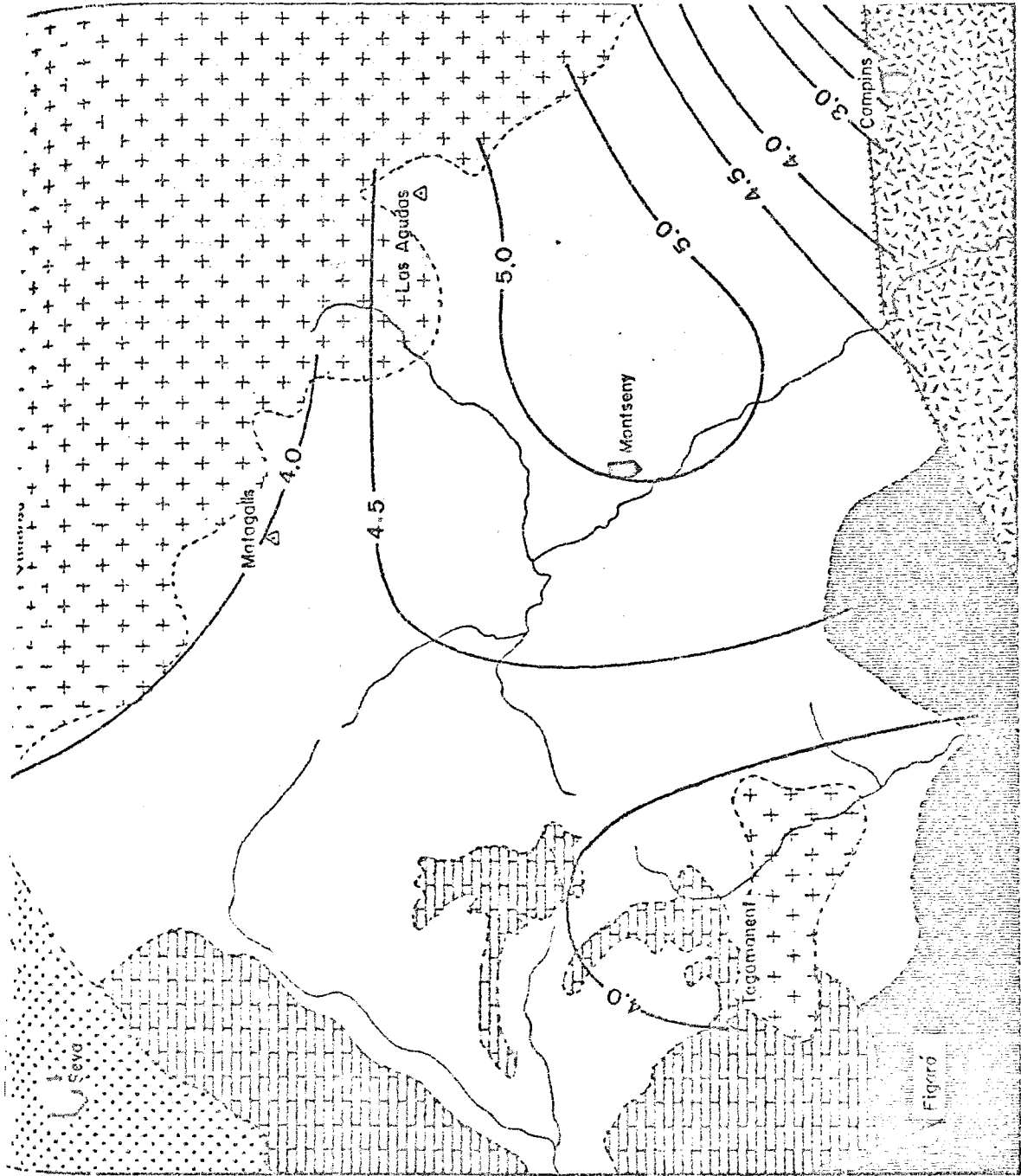


Figura 96. Variación espacial en los valores de la pérdida al fuego.

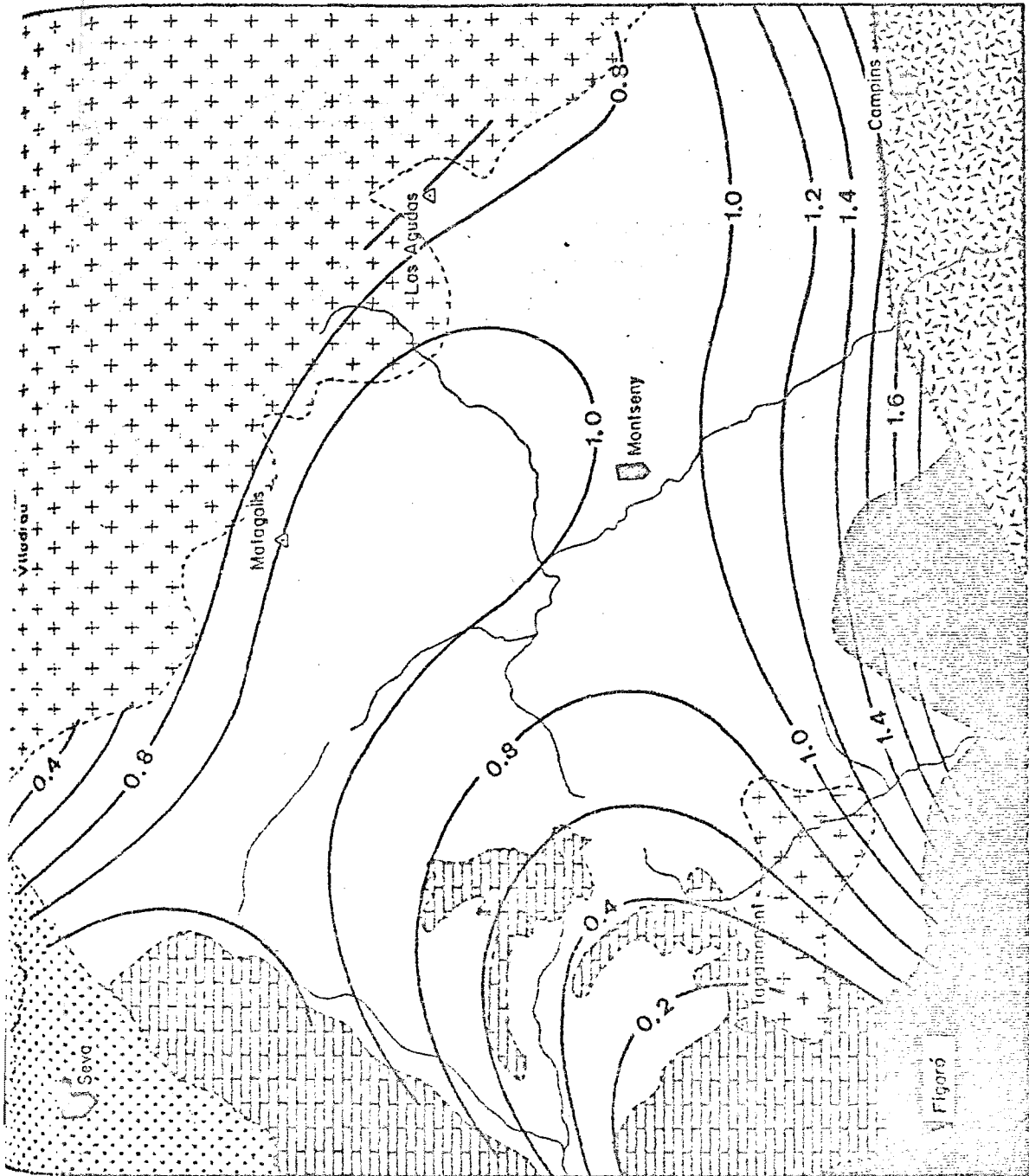


Figura 97. Variación espacial de los contenidos en Na₂O

Análisis Factorial:

El Análisis Factorial es un procedimiento de análisis multivariable desarrollado y utilizado extensamente en el campo de la Psicología. Durante los últimos años los geólogos han empezado a utilizar el análisis factorial como ayuda a la interpretación de problemas complejos.

El objetivo del análisis factorial consiste en simplificar un conjunto de variables expresando la varianza total del conjunto en los menores "factores" o variables teóricas que sea posible. El análisis puede hacerse examinando la relación entre las variables (R-mode) o entre las muestras (Q-mode). En nuestro estudio se han examinado solamente las relaciones entre las variables.

Los pasos en la realización del Análisis Factorial son los siguientes:

1. Construcción de la matriz de datos.
2. Cálculo de la matriz de correlación R de las variables.
3. Cálculo de los valores propios y decisión del número de factores que contribuyen principalmente en el sistema.
4. Cálculo de la matriz inicial de factores A para tantos factores como se han decidido en el paso anterior.
5. Rotación de la matriz para la obtención de una estructura más simple y asignación de significado sustantivo a los factores.

Si suponemos un sistema de p variables observadas en n individuos el conjunto de los datos constituye una matriz de di-

mensionales ($n \times p$) que puede operarse siguiendo las reglas del álgebra matricial.

El Análisis Factorial supone que cada variable X_j puede expresarse de la forma:

$$X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \dots + a_{im}F_m + c_iU_i$$

donde los F_j son los factores comunes y los coeficientes a_{ij} indican la importancia relativa del factor común. El vector U_i es un factor único de cada variable particular.

La varianza inicial de una variable se considera igual a 1.

$$\text{var}(x_i) = \text{var}(a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \dots + c_iU_i)$$

$$1 = a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + \dots + c_i^2$$

La fracción de la varianza de X_i imputable a los factores comunes se denomina comunalidad

$$h_i^2 = \sum_{j=1}^K a_{ij}^2$$

mientras que la fracción imputable al factor específico c_i^2 se denomina especificidad.

El cálculo de las cargas de los factores se realiza a partir de la fórmula matricial:

$$R = AA' + CC'$$

en donde R es la matriz de correlaciones y C una matriz con

las c_i situadas en la diagonal principal siendo cero todos los demás términos.

$$\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{p1} & r_{p2} & \dots & r_{pp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1k} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{p1} & a_{p2} & \dots & a_{pk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & \dots & a_{p1} \\ a_{12} & a_{22} & \dots & a_{p2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1k} & a_{2k} & \dots & a_{pk} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & c_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & c_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & c_p \end{pmatrix}$$

De donde se deduce que $AA' = R - CC'$, por lo que AA' es igual a la matriz de correlación en la que los unos de la diagonal principal han sido sustituidos por las communalidades h_i^2 anteriormente definidas.

Para cada término de esta matriz, que se denomina R tenemos que

$$r_{ij} = \sum_{m=1}^k a_{im} a_{jm}$$

La solución no es única ya que se trata de un sistema indeterminado, con mayor número de incógnitas que de ecuaciones, en el caso de que el número de factores a determinar k , sea mayor que $(p-1)/2$.

Los elementos de la matriz A se calculan de manera que la contribución del factor F_1 sea máxima. Sobre la varianza residual la contribución del factor F_2 debe ser igualmente máxima, y así sucesivamente hasta el último factor.

Se puede conseguir una mayor simplicidad en la interpretación de los factores mediante la rotación de los



ejes factoriales. En este estudio se ha utilizado el criterio de rotación ortogonal denominado "varimax" que consiste en maximizar la varianza de a_{ij}^2 en cada uno de los factores. De este modo se obtiene una nueva matriz factorial con mayores cargas en algunos elementos y cargas cero o casi cero en las demás. Las comunalidades de las variables antes y después de la rotación deben ser las mismas.

Elementos traza: Los tres factores obtenidos para los cinco elementos traza considerados en este estudio explican ya el 74% de la varianza total (Tabla XXVIII).

El primer factor tiene cargas elevadas en el plomo y el zinc y más débiles en el mercurio y el cobre. Este factor F_1 puede interpretarse del mismo modo que el primer componente del Análisis de Componentes Principales, es decir representa las muestras en las que los caminos de escape de los fluidos mineralizantes y los vapores de mercurio han sido próximos y por tanto coexisten anomalías en estos elementos.

El segundo factor F_2 tiene fuerte carga negativa en el mercurio y debilmente positivas en el zinc y el plomo, indicando que existen muestras anómalas en mercurio con bajos contenidos en plomo y zinc.

El tercer factor depende unicamente de las variaciones de un sólo elemento, el cobre.

El cobalto no influye practicamente en la variabilidad

	F ₁	F ₂	F ₃	comunalidades
Zn	0.6640	0.2288	-0.0971	0.5027
Cu	0.2989	0.0394	0.6258	0.4825
Pb	0.6574	0.2551	-0.1652	0.5245
Co	0.0807	-0.1167	0.1833	0.0537
Hg	0.3894	-0.8268	-0.0739	0.8408

Tabla XXVIII. Matriz factorial de los elementos traza

	F ₁	F ₂	F ₃	comunalidades
P.F.	0.3657	0.8377	-0.0605	0.8391
SiO ₂	-0.9814	-0.0680	0.0169	0.9680
Al ₂ O ₃	0.8863	-0.2792	-0.2229	0.9132
Fe ₂ O ₃	0.8785	-0.1008	0.1170	0.7955
CaO	0.1199	0.8613	0.3954	0.9126
Na ₂ O	-0.0312	-0.3840	0.7497	0.7105
K ₂ O	0.8111	-0.0706	-0.4044	0.8265
MgO	0.7810	-0.2523	0.3697	0.8103
MnO	0.5538	0.1234	0.3791	0.4656
TiO ₂	0.2483	0.1351	-0.2460	0.1405

Tabla XXX. Matriz factorial de los elementos mayores.

total de las muestras por lo que no está representado en ninguno de estos primeros factores. Este hecho se pone también de manifiesto por el bajo valor de su comunalidad.

La matriz factorial después de la rotación "varimax" presenta cargas más elevadas de plomo y zinc en el primer factor, de mercurio en el segundo y de cobre en el tercero, mientras que las cargas débiles han pasado a ser prácticamente ceros.

Elementos mayores: El Análisis Factorial de los elementos mayores nos proporciona tres factores con valor propio superior a uno (Tabla XXX). Estos tres factores son idénticos a los tres primeros componentes del Análisis de Componentes Principales, por lo que tienen la misma interpretación cualitativa.

Los elementos que quedan menos explicados por estos tres factores son los de menor comunalidad, es decir, manganeso y titanio. El primero tiene una relativamente elevada carga en el primer factor como integrante de los aluminosilicatos, probablemente sustituyendo al hierro en alguna de sus posiciones estructurales. Además, tiene carga positiva en el tercer factor, lo que indica que ha sido también lixiviado en los procesos de meteorización de la penillanura hercínica. El resto del manganeso puede estar en forma de pirolusita en las diaclasas y planos estructurales de las rocas.

El titanio, en cambio, tiene cargas muy débiles en los tres factores y hemos visto en el Análisis de Componentes Principales que tenía la más importante carga en el cuarto componente que explicaba un 2% de la variabilidad total.

La matriz factorial después de la rotación ortogonal tiene cargas más elevadas en los elementos implicados en los dos primeros factores. El tercer factor queda ligeramente modificado, así la única carga positiva es la del sodio, mientras que las negativas recaen por este orden en el potasio, pérdida al fuego y aluminio.

	F ₁	F ₂	F ₃
P.F.	0.1484	0.7983	-0.4239
SiO ₂	-0.9244	-0.2109	0.2626
Al ₂ O ₃	0.8816	-0.1988	-0.3106
Fe ₂ O ₃	0.8851	0.0917	-0.0595
CaO	0.0229	0.9542	0.0399
Na ₂ O	-0.1743	-0.0701	0.8217
K ₂ O	0.7332	-0.0895	-0.5299
MgO	0.8655	0.0340	0.2449
MnO	0.5619	0.3441	0.1773
TiO ₂	0.1694	0.0690	-0.3271

Tabla XXXI. Matriz factorial de los elementos mayores después de la rotación "varimax"

Elementos mayores y traza: El Análisis Factorial realizado Conjuntamente a los elementos mayores y traza sobre un total de cien muestras nos proporciona cinco factores con valor propio superior a uno (Tabla XXXII).

El primer factor tiene cargas idénticas en los elementos mayores que las obtenidas anteriormente en el Análisis de Componentes Principales y puede por tanto interpretarse del mismo modo, es decir, como reflejo de las variaciones del contenido de cuarzo y minerales arcillosos del sedimento pelítico. Entre los elementos traza el cobalto y el zinc tienen también cargas positivas en este factor ya que substituyen en parte al hierro ferroso y al magnesio de sus posiciones estructurales en los minerales arcillosos. También el plomo tiene una apreciable carga positiva en este factor que pudiera estar relacionada con los fenómenos de adsorción de este ión por las partículas arcillosas, puesto que los coeficientes de correlación de este elemento con el aluminio y la sílice son respectivamente 0.35 y -0.30.

El segundo factor tiene cargas positivas en la pérdida al fuego y en el calcio y negativas en el zinc y el plomo. Es decir, que parte de las anomalías de plomo y zinc se hallan en las muestras con bajo valor de la pérdida al fuego, o sea donde el gradiente metamórfico es mayor. Por otra parte ya se ha demostrado anteriormente que el aumento de los contenidos de plomo con el metamorfismo no puede considerarse como sistemático.

En el tercer factor intervienen tanto elementos mayores como traza. Las mayores cargas positivas corresponden al plomo, mercurio y zinc, teniendo como contrapartida cargas negativas el titanio y el cobalto. Este factor es de difícil explicación ya que hasta ahora no se habían tenido en cuenta las variaciones de titanio en los esquistos de la serie monótona Cámbrico-Ordovícica del Montseny. La distribución espacial de este elemento (Figura 98) presenta cuatro zonas de mínimos con contenidos inferiores a 0.2% de TiO_2 y en los cuales se localizan algunas de las anomalías, como las de plomo-zinc de la Costa del Montseny, la de plomo de La Llavina y las de plomo y cobre del Serrat del Bellit. Debido a que el porcentaje en titanio de un sedimento puede interpretarse como indicador de su carácter detrítico, debemos considerar a este factor como reflejo de la influencia de la granulometría de los materiales en la retención de la fase fluída mineralizadora.

El cuarto factor coincide con el tercer factor en el análisis de los elementos mayores, es decir, el efecto de la meteorización de los materiales del Pla de La Calma.

El quinto factor es un factor monoelemental, correspondiente al cobre.

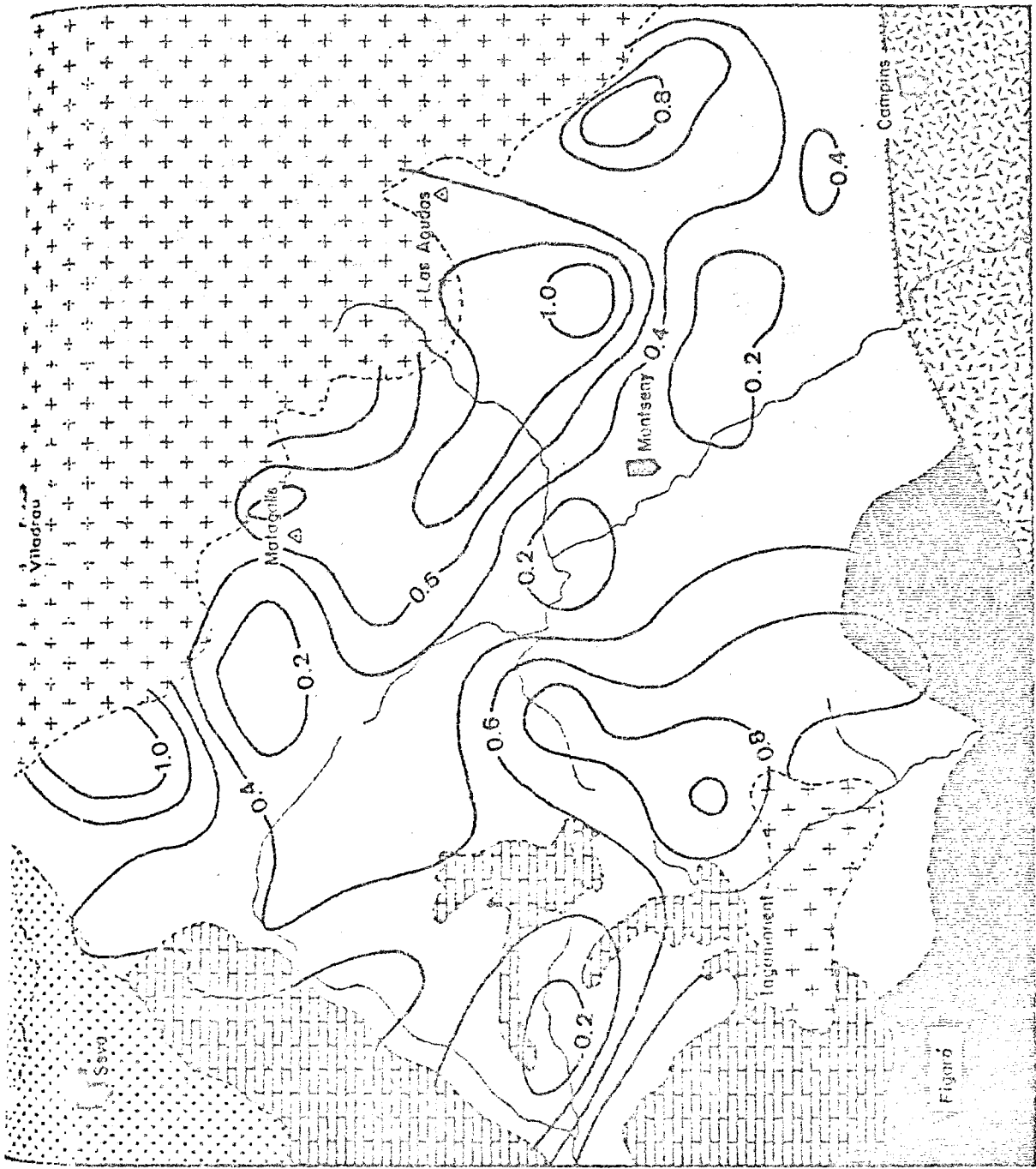


Figura 98. Variación espacial en los contenidos de TiO₂ de las rocas pelíticas del Cambro-ordovícico del Montseny.

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	comunalidad
P.F.	0.3197	0.7513	0.3925	-0.0922	-0.0747	0.8348
SiO ₂	-0.9620	-0.1412	-0.0016	0.0365	0.1326	0.9643
Al ₂ O ₃	0.8825	-0.2021	-0.0859	-0.2563	-0.1919	0.9295
Fe ₂ O ₃	0.8798	-0.0066	-0.0730	0.1154	0.0228	0.7932
CaO	0.0767	0.7914	0.3368	0.3965	0.0174	0.9032
Na ₂ O	0.0085	-0.3446	-0.1972	0.7628	-0.0798	0.7460
K ₂ O	0.7954	0.0350	-0.1145	-0.4068	-0.0973	0.8221
MgO	0.7962	-0.1789	-0.0918	0.3659	-0.0451	0.8103
MnO	0.5252	0.1253	0.1928	0.3507	-0.2094	0.4956
TiO ₂	0.2238	0.3507	-0.5228	-0.0973	0.2433	0.5151
Zn	0.4420	-0.4120	0.4056	0.0028	0.2731	0.6041
Cu	0.2513	0.0219	0.1975	0.0616	0.8553	0.8380
Pb	0.3516	-0.3829	0.5956	-0.1236	0.0383	0.6418
Co	0.5709	0.0196	-0.4223	0.1124	0.1885	0.5529
Hg	-0.0679	-0.2172	0.4677	0.0340	-0.1659	0.2992

Tabla XXXII. Matriz factorial de los elementos mayores y traza.

**CONCLUSIONES
GENERALES**

El estudio geoquímico de los elementos mayores del Macizo del Montseny permite establecer la existencia de cuatro grupos de asociaciones interelementales. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO}$ forman un grupo de gran afinidad y antagónico al constituido por la sílice, que aunque es un constituyente de los alumino-silicatos su mayor influencia recae sobre el cuarzo libre. El tercer grupo lo integran la pérdida al fuego y el CaO cuya relación es debida a la influencia de la pérdida de CO_2 en las muestras con un contenido elevado en carbonatos. Por último el Na_2O forma un grupo monoelemental independiente cuya significación puede ser debida tanto a la existencia de albita detrítica como neoformada durante el metamorfismo regional a partir del sodio presente en el líquido intersticial de los sedimentos.

El diagrama de las fracciones principales pone de manifiesto la gran variabilidad en el contenido en SiO_2 a lo largo de la serie. Esta variación, aunque presenta una cierta tendencia regional, no es uniforme sino que refleja una ritmicidad en la sedimentación con la existencia de términos más o menos detríticos.

Los bajos contenidos en calcio, sodio y magnesio respecto a la arcillita media indican un elevado grado de madurez en todos los sedimentos del Cambro-ordovícico.

El Na_2O varía sistemáticamente a lo largo de la serie disminuyendo desde los esquistos cuarzo feldespáticos de la base donde el metamorfismo regional es de grado más elevado hasta las pizarras meteorizadas del Pla de La Calma.

Las pizarras negras del Ashgillense se diferencian perfectamente de las del Silúrico ya que estas últimas están constituidas casi exclusivamente por cuarzo y materia orgánica sin apenas fase arcillosa, mientras que las primeras contienen como máximo un 20% de cuarzo siendo los minerales predominantes moscovita y clorita.

Las pizarras del Carbonífero, aunque quedan superpuestas a las cambro-ordovícicas en los distintos diagramas triangulares, pueden distinguirse de éstas a partir de sus índices de basicidad, que son siempre superiores a 40. Las grauvacas del Carbonífero con índices de basicidad también elevados se caracterizan geoquímicamente por sus mayores contenidos en sodio que en potasio.

La influencia del metamorfismo de contacto sobre el quimismo de las rocas pelíticas es prácticamente insensible en el Montseny, a parte de los fenómenos esperables de pérdida de volátiles.

El efecto del metamorfismo regional es menos claro al tratarse de un fenómeno de mayor escala, y que por tanto afecta a rocas con diferentes quimismos originales. Sin embargo puede decirse que aparte del posible aumento ya apuntado de sodio con el metamorfismo regional, no se ha observado ningún otro efecto.

Los contenidos medios en elementos traza son, en general, los correspondientes a las abundancias respectivas de cada tipo de litología. A nivel particular caben destacar los elevados contenidos en mercurio y la pobreza en zinc y cobalto de las pizarras grafitosas del Silúrico, debidos a la interacción o no de los iones metálicos con la materia orgánica.

También pueden considerarse superiores a la abundancia media las concentraciones en plomo de las rocas carbonatadas tanto del Devónico como del Carbonífero. De hecho, todo el Macizo del Montseny presenta, en general, numerosas anomalías de este elemento.

El estudio de las correlaciones entre los elementos traza permite apreciar que solamente el zinc y el plomo presentan una elevada correlación positiva, mientras que los coeficientes entre los demás

pares de elementos son practicamente nulos.

La representación de los datos geoquímicos de los elementos traza en mapas de isoconcentraciones pone de manifiesto la existencia de anomalías significativas que coinciden con antiguos trabajos mineros o con indicios minerales citados anteriormente. Además se han localizado nuevas anomalías, algunas de las cuales ofrecen suficiente interés como para merecer un estudio particular más detallado.

De los resultados del presente estudio puede concluirse que las anomalías en Zn, Pb y Cu detectadas en los sedimentos cambro-ordovícicos no se han originado por procesos sinsedimentarios o diagenéticos en la cubeta paleozoica sino que son debidos a aportes epigenéticos. Estas anomalías pueden clasificarse como de "escape" y se encuentran generalmente localizadas en las discontinuidades estructurales tales como fracturas o emplazamiento de pórfidos.

Las anomalías de mercurio no parecen estar relacionadas espacialmente con los indicios minerales y otras anomalías siendo, por tanto, problemática su posible utilización como indicador de la presencia de sulfuros en el macizo estudiado.

La aplicación de la técnica interpretativa de análisis de tendencia de superficies ha puesto de manifiesto la existencia de una marcada anomalía negativa regional en la zona del Pla de La Calma, que puede interpretarse como debida a los procesos de meteorización que han sufrido sus materiales durante la peneplanización del macizo hercínico. Sin embargo, no se ha localizado ninguna acumulación de los elementos lixiviados en los sedimentos detríticos y costas residuales que se sitúan en la base del Triásico.

Esta investigación no queda aquí concluída sino que debe continuar en el sentido de buscar nuevos métodos que nos permitan una mejor utilización de los resultados geoquímicos, aunque nos queda la esperanza de que la experiencia adquirida pueda utilizarse al servicio de estudios similares.



REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS

- L.H. AHRENS (1954): The lognormal distribution of the elements
Geochim. Cosmochim. Acta, 5: 49-73.
- J. ALMERA (1914): Mapa geológico y topográfico de la Provincia
de Barcelona. Región quinta o del Montseny, Vallés
y Litoral.
Diputación Provincial de Barcelona.
- H. ALGEMIAN y A.S. CHAU (1976): An improved digestion method
for the extraction of mercury from environmental
samples. Analyst, 101: 91-95.
- H. ASHAUER y R. TEICHMULLER (1935): Die variscische und alpi-
dische Gebirgesbildung Kataloniens. Abb. Wiss. Got-
tingen Math. Phys. Kl., 3F H.16, 78 págs.
Ahnde. Gesell Wissen Göttingen Math. Phys.
- L.M. AZZARIA y L.M. CARRIER (1976): Mercury in rocks as a pos-
sible ore guide, Gaspé copper Mines property, Mur-
dochville, Quebec, Canada. J. Geochem. Expl., 6:
331-344.
- C.B.Jr. BELT (1964): Atomic absorption spectrophotometry and
the analysis of silicate rocks for copper and zinc.
Econ. Geol., 59: 240-258.
- BERNAS, B. (1968): A new method for decomposition and com-
prehensive analysis of silicates by atomic absorp-
tion spectrometry. Anal. Chem. 40: 1682-1686.

- C. BURRI (1964): Petrochemical calculations based on equivalents (Methods of Paul Niggli) Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem.
- J. CADEVALL (1900): Flora del Vallés.
Mem. R. Acad. Ciencias y Artes de Barcelona. Tomo II, pp. 1-138.
- E.M. CAMERON y I.R. JONASSON (1972): Mercury in Precambrian shales of Canadian Shield. Geochim. Cosmochim. Acta, 36: 985-1005.
- M.H. CARR y K.K. TUREKIAN (1961): The geochemistry of cobalt. Geochim. Cosmochim. Acta., 23:9.
- A. CASAS y R. VAQUER (1979): Preliminary results of mercury in C.R.P.G. and A.N.R.T. rock and mineral standards Geostandards News . 3 (1): 53-55.
- P. CAVALLI y G. ROSSI (1976): Determination of submicrogram amounts of mercury in various matrices by flameless atomic-fluorescence spectrometry. Analyst, 101: 272-277.
- F.W. CLARKE (1889): The relative abundance of the chemical elements. Bull. Phil. Soc. Washington 11:131.
- F.W. CLARKE (1924): The data of Geochemistry. Geol. Surv. Bull. 770: 841 págs.

- F.W. CLARKE y WASHINGTON (1924): The composition of the Earth's crust U.S. Geol. Surv. Profess. Paper, 127.
- F. CHAYES (1970): On deciding wether Trend Surfaces of progressively higher order are meaningful. Geol. Soc. Am. Bull., 81: 1273-1278.
- J.J. CONNOR y A.T. MIESCH (1964): Analysis of geochemical prospecting data from the Rocky Range, Beaver County, Utah. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 474-D: 79-83.
- W. CROSS, J.P. IDDINGS, L.V. PIRSON y H.S. WASHINGTON (1902): A quantitative chemico-mineralogical classification and nomenclature of igneous rocks. Jour. Geol. 10: 555-690.
- C.D. CURTIS (1966): The inclusion of soluble organic matter into sediments and its effect on trace-element assemblages. En: G.D. Hobson y M.C. Louis (Editores) Advances in Organic Geochemistry. Pergamon Press, Oxford, pp. 1-13.
- G. DUNOYER DE SEGONZAC. (1969): Les minéraux argileux dans la diagénese. Passage au métamorphisme. Tesis. Universidad de Clermont-Ferrand, 164 págs.
- L.J. DREW (1967): Grid-drilling and its application to the search for petroleum. Econ. Geol., 62: 698-710.

- H. ERHART (1966): Biorhexistasié, biostasies évolutives, hétérostasie. Importance de ces notions en gîtologie minière exogène. C.R. Acad. Sci. Paris, 263-D: 1048-1051.
- W.D. EHMANN y J.F. LOVERING (1967): The abundance of mercury in meteorites and rocks by neutron activation analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 31: 357-376.
- A.E.J. ENGEL y C.G. ENGEL (1958) (1960): Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, Northwest Adirondack Mountains, New York. Part I: Mineralogy, Part. II: Total Rock. Bull. Geol. Soc. Am. 69: 1369; 71:1
- P. FENNER y A.H. HAGNER (1967): Correlation of variations in trace elements and mineralogy of the Esopus formation, Kingston, New York. Geochim. Cosmochim. Acta, 27: 665.
- M. FLEISCHER (1969): Additional data on rocks G-1 and W-1, 1965-1967. Geochim. et Cosmochim. Acta. 33: 65-79.
- M. FLEISCHER (1965): Sumary of new data on rock samples G-1 and W-1, 1962-1965. Geochim. Cosmochim. Acta, 29: 1263-1283.
- M. FLEISCHER (1970): Summary of the literature on the inorganic geochemistry of mercury. U.S. Geol. Surv. Prof.

Paper, 713: 6-13.

- N. FONT y SAGUE (1908): Trovalla de la tremolita a Gualba (Montseny). Butl. Inst. Catalana d'Hist. Nat. 5, pp. 94.
- J.M. FONTBOTE (1954): Las relaciones tectónicas de la depresión del Vallés-Penedés con la cordillera Prelitoral catalana y con la Depresión del Ebro. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., T. Homenaje a E. Hernández-Pacheco pp. 281-310.
- J.R. FOSTER (1971): The reduction of matrix effects in atomic absorption analysis and the efficiency of selected extractions on rock-forming minerals. Can. Inst. Mining and Metallurgy, special vol., 11: 554-560.
- W.J. FRENCH y S.J. ADAMS (1973): Polypropilene bottles in the descomposition of silicate rocks. Anal. Chim. Acta, 62: 324-328.
- V.Z. FURSOV (1958): Halos of dispersed mercury as prospecting guides at the Achisai lead-zinc deposits. Geochemistry., 3: 338-344.
- R.G. GARRET (1974): Mercury in some granitoid rocks of the Yukon and its relation to gold-tungsten mineralization J. Geochem. Explo., 3: 277-289.

- V.M. GOLDSCHMIDT (1937): Geochemische verteilungsgesetze der elemente, IX. Die mengenverhältnisse der elemente und der atomarten. Skrifter Norske Videnskap-Akad I. Mat-naturw, C 1, 4.
- J. GOÑI y C. GUILLEMIN (1968): L'importance géochimique des éléments fissurax dans l'étude du bilan et de la mobilité des éléments en traces.
Origin and distribution of the elements: L.H. Ahrens (Editor) Int. Ser. Monogr. Earth Sci., 30: 1093-1112.
- C. GRANIER (1973): Introducción à la prospection géochimique des gîtes métallifères. Masson y C^{ia}, 143 págs.
- F. GRANT (1957): A problem in the analysis of geophysical data. Geophysics. 22: 309-344.
- L. GREILING y H. PUSCHMANN (1965): Die wende Silurium/Devon am Sta. Greu d'Olordre bei Barcelona.
Senck. leth., 46: 453-457.
- P.G. GUEST (1961): Numerical methods of curve fitting.
Cambridge University Press, London.
- D.W. GUSSOW, R.J. HUNTER, H. KORFAGE y E. BELLANT (1968): Surface Techniques annotation and mapping programs for exploration, development and engineering.
I.B.M. Contributed Program Library.

- W.R. HATCH y W.L. OTT (1968): Détermination of submicrogram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chemistry, 40: 2085-2087.
- J.E. HAWLEY y J.D.Jr. INGLE (1975): Improvements in the non-flame atomic fluorescence determination of mercury, Analytical Chimica Acta, 77: 71-78.
- F. HEIDE y G. BOHM (1958): Zur geochemie des quecksilbers. Chem. Erde., 19: 198-204.
- K.S. HEIER (1962): Trace elements in feldspars. A review Norsk. Geol. Tidsskr., 42 (2): 415-454.
- H. HEINRICHS (1974): Die untersuchung von gesteinen and gewässern anf Cd, Sb, Hg, Tl, Pb, Bi mit der flammenlosen atomabsorption. Tesis, Universidad de Göttingen.
- P.K. HOFMEYR (1971): The abundances and distribution of some trace elements in some selected South African shales. Tesis, Ciudad del Cabo.
- K. ISHIDA, S. KAWAMURA y M. IZAWA (1970): Neutron activation analysis for mercury. Anal. Chim. Acta, 50: 351-353
- O.I. JOENSUU (1971): Mercury vapour detector. Appl. Spectrosc., 25: 526-528.

- I.R. JONASSON y B.W. BOYLE (1972): Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment.
Can. Mining Met. Bull, 65: 32-39.
- I.R. JONASSON, J.J. LYNCH y L.J. TRIP (1973): Field and laboratory methods used by the Geological Survey of Canada in geochemical surveys, 12: Mercury in ores, rocks, soils, sediments and waters. Geol. Surv. Canada Paper, 73-21: 1-22.
- I.R. JONASSON y D.F. SANGSTER (1975): Variations in the mercury content of sphalerite from some Canadian sulphide deposits. Geochem. Expl. 1974: 313-332.
- S. JOVANOVIC y G.W. REED (1968): Hg in metamorphic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 32: 341-346.
- S.M. KATCHENKOV (1967): Average contents of certain minor chemical elements in the principal types of sedimentary rocks: En A.P. Vinogradov (Editor) Chemistry of the Earth's crust, Jerusalem.
- W.C. KRUMBEIN (1959): Trend surface analysis of contour type maps with irregular control-point spacing.
J. Geophys. Research, 64: 823-834.
- H. DE LA ROCHE (1965): Sur l'existence de plusieurs facies geochemiques dans les schistes paléozoïques des

Pyrénées Luchonnaises. Geol. Rundschau, 55: 274-
-301.

H. DE LA ROCHE (1968): Comportement géochimique différentiel de Na, K et Al dans les formations volcaniques et sédimentaires. Un guide pour l'étude des formations métamorphiques et plutoniques. C.R. Acad. Sci. Fr. 267 (D): 39-42.

H. DE LA ROCHE (1975): Variations chimiques durant le métamorphisme croissant des grésopélites. Sciences de la Terre, XX, 2: 165-200.

S. LANDERGREN (1943): Geokemiska studier över Grangesbergsfältets järnmaer. Ing. Vetenskaps Akad. Handl. n° 172.

F.J. LANGMYHR y P.E. PAUS (1968): Hydrofluoric acid decomposition-atomic absorption analysis of inorganic siliceous materials. Atomic Abs. Newsl., 7: 103-106.

P. LAPADU - HARGUES (1945): Sur l'existence et la nature de l'apport chimique dans certaines séries cristallophylliennes. Bull. Soc. Geol. Fr., série 5, 15: 255-310.

J.C. LAUL, D.R. CASE, M. WECHTER, F. SCHMIDT-BLEEFK y M.E. LIPSCHUTS (1970): An activation analysis techniques for determining groups of trace elements in

rocks and chondrites: J. Radioanal. Chem., 4:
241-264.

- C. LEPELTIER (1969): A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. Econ. Geol. 64 (5): 538-550.
- S. LLOBET (1947): El medio y la vida en el Montseny. C.S.I.C. 518 pág. Barcelona.
- N. LLOPIS LLADO (1942): Estudio geológico del valle del Congost (Barcelona). Publ. Dip. Prov. Barcelona., 102 págs.
- N. LLOPIS LLADO (1947): Contribución al conocimiento de la Morfoestructura de los Catalánides. C.S.I.C. 372 págs. Barcelona.
- A. LONKA (1967): Trace-elements in the Finnish precambrian phylites as indicators of salinity at the time of sedimentation. Bull. Com. Geol. Finld., 228: 62 págs.
- H.G. MACPHERSON (1958): A chemical and petrographic study of Precambrian sediments. Geochim. Cosmochim. Acta. 14:73.
- G. MAROWSKY y K.H. WEDEPOHL (1971): General trends in the behavior of Cd, Hg, Tl and Bi in some major rock-

-forming processes. Geochim. Cosmochim. Acta, 35:
1255-1267.

J. MAURETA y S. THOS (1881): Descripción física, geológica y
minera de la provincia de Barcelona.
Mem. y Com. Mapa Geológico de España, vol. 1,
487 págs.

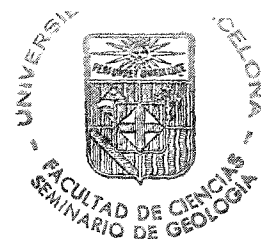
B. MOINE (1971): Caractères de sédimentation et de métamor-
phisme des séries précambriennes épizonales à cata-
zonales du centre de Madagascar (Région d'Ambatofi-
nandrahana). Sciences de la Terre, 31: 293 págs.

Y. MORITA (1955): Distribution of cooper and zinc in vario s
phases of the Earth materials. J. Earth Sci. Nago-
ya University, 3: 33.

V.I. MUSCAT y T.J. WICKERS (1971): Determination of nanogram
quantities of mercury by the reduction-aeration
method and atomic fluorescence spectrophotometry
Anal. Chim. Acta, 57: 23-30.

J.M. MC NEAL, N.H. SUHR y A.W. ROSE (1972): Inhomogeneity of
mercury in the U.S.G.S. rock standards. Chem. Geol.
10: 307-311.

J.M.MC NEAL y A.W. ROSE (1974): The geochemistry of mercury
in sedimentary rocks and soil in Pennsylvania.
Geochim. Cosmochim. Acta, 38: 1759-1784.



- G. NOIZET (1969): Contribution à l'étude des formations métamorphiques du faciès granulite dans le Sud de Madagascar. Tesis. Universidad de Nancy, 185 págs.
- S.H. OMANG y P.E. PAUSS (1971): Trace determination of mercury in geological materials by flameless atomic absorption spectroscopy. Anal. Chim. Acta. 56: 393-398.
- J. OTTERMANN. (1941): Untersuchung zur verteilung von spurenelementen, insbesondere zinn tiefengestein und einigen gesteins bildenden mineralien des Harzes. Z. angew. mineral 3, 142 p.p.
- N.A. OZEROVA y N.K. AIDIN'YAN (1966): The distribution of mercury in sedimentary rocks. Lithology and Mineral Resources: 312-316.
- W. PANZER (1934): Die Entwicklung der Taler Kataloniens. Geol. Ned. Oec. Vol. III, nº 21, 36 págs.
- L.N. OVCHINNIKOV y S.V. GRIGORYAN (1971): Primary halos in prospecting for sulphide deposits. Can. Inst. Min Metall. 11: 375-380.
- G. PEDRO (1966): Essai sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération des roches superficielles. C.R. Acad. Sci Paris. 10: 457-470.

- F.J. PETTIJOHN (1957): Sedimentary rocks, Harper and Brothers
719 págs.
- P.E: POTTER, N.F. SHIMP y J. WITTERS (1963): Trace elements
in marine and fresh-water argillaceous sediments.
Geochim. et Cosmochim. Acta. 27: 669-694.
- P. PRUVOST (1912): L'âge des schistes pourprés de Papiol, Ann.
Soc. Geol. du Nord.
- E. PREUSS (1941): Beiträge zur spektral analytischen metho-
dick II: Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Pb,
Sn und Bi durch fracktionierte distillation.
Z. Agnew. Mineral., 3: 8-20.
- H. PUSCHMANN (1968): Stratigraphische untersuchungen im Paleo-
zoikum des Montseny. Geol. Rundschau, 57: 1066-
1088.
- H. RAMBERG (1952): The origin of metamorphic and metasomatic
rocks. The University of Chicago Press. 317 págs.
- J.C. SAMAMA (1973): Ore deposits and continental weathering:
A contribution to the problem of geochemical inhe-
ritance of heavy metal contents of basement areas
and sedimentary basins. En: G.C. Amstutz y A.D.
Bernard, (Editores) Ores in Sediments, 247-265.

- M. SAN MIGUEL DE LA CAMARA (1929): Catálogo de las rocas eruptivas de la provincia de Barcelona. Publ. Inst. Geol. y top. de Barcelona, I; 68 págs.
- E.B. SANDELL y S.S. GOLDICH (1943): The rarer metallic constitution of some American igneous rocks. I.J. Geol. 51: 99.
- A.A. SAUKOV (1946): Geokhimiya Rtuti Akad. Nauk SSR Int Geol. Nauk. 78: 129 pp.
- F. SAUPE (1973): La geologie du gisement de mercure d'Almaden. Sciences de la Terre, 29: 342 págs.
- W. SCHRIEL (1929): Der geologische Ban der Katalonischen Kustengebirge Ebrobundung und Ampurdan. Abb. Gress. Wiss Göttingen Math-Phys, 79 págs.
- R.D. SHANNON y C.T. PREWITT (1969): Effective ionic radii in oxides and fluorides. Acta Cryst., 25: 925.
- D.M. SHAW (1954): Trace elements in pelitic rocks. part I: Variation during metamorphism. Bull. Geol. Soc. Am., 65 (12): 1151-1166.
- D.M. SHAW (1956): Geochemistry of pelitic rocks. Part III. Major elements and general geochemistry. Bull. Geol. Soc. Am., 67: 919-934.
- A.J. SINCLAIR (1975): Some considerations regarding grid orien

tation and sample spacing. Geochem. Expl., 1974, 133-140.

L.B. SLICHTER (1960): The need of a new philosophy of prospecting. Mining eng., 12: 570-576.

C.H.Jr. SMYTH (1913): The relative solubilities of the chemical constituents of rocks. J. Geol. U.S.A., 21: 105-120.

L. SOLE SABARIS (1937): El relleu del Montseny i les Guilleries. But. C. Exc. Catalunya.

D.W. SPENCER, E.T. DEGENS y G. KULBICKI (1968): Factors affecting element distributions in sediments. En L.H. Ahrens (Editor). Origin and distribution of the elements. Int. Ser. Monogr. Earth Sci., 30: 981-998.

B.J. STANTON (1944): The cobalt content of some South Island (New Zealand) limestones N.Z.J. Sci. Technol. A25 (5): 221-224.

W.E. STEPHENS, S.W. WATSON, P.R. PHILIP y J.A. WEIR (1975): Element associations and distributions through a Lower Palaeozoic graptolitic shale sequence in the Southern Uplands of Scotland. Chem. Geol., 16 (4): 269-294.

- A. STOCK y F. CUCUEL (1934): Die verbreitung des quecksilbers
Naturwiss, 22: 390-393.
- Y. TARDY (1969): Géochimie des alterations. Etude des arenas
et des eaux de quelques massifs cristallins d'Eu-
rope et d'Afrique. Tesis. Universidad de Strasburg,
274 págs.
- C.B. TENNANT y M.L. WHITE (1959): Study of the distribution
of some geochemical data. Econ. Geol., 54 (7):
1281-1290.
- LL. TOMAS (1920): Els minerals de Catalunya.
Treballs Inst. Catalana d'Hist. Nat., pp. 149.
- K.K. TUREKIAN (1963): The use of trace-element geochemistry
in solving geologic problems. Studies in Analyti-
cal Geochemistry: D.M. Shaw (Editor). University
of Toronto Press.
- K.K. TUREKIAN y K.H. WEDEPOHL (1961): Distribution of the
elements in some major units of the earth's crust
Geol. Soc. Am. Bull., 72: 175-191.
- W.W. VAUGHN (1967): A simple mercury vapour detector for geo-
chemical prospecting. U.S. Geol. Surv. Circ. 540:8
- L. VAN WANBEKE (1974): Géochimie du mercure et pollution de

l'environnement. I. Congr. Int. Mercurio II: 81-
-91. Barcelona.

P.C. VAN DE KAMP (1970): The green beds of the Scottish Dal-
radian series: geochemistry, origen and metamor-
phism of mafic sediments. J. Geol., 78: 281.

J.W. VAN DER SIJP (1951): Petrography and geology of Montse-
ny-Guillerias. Tesis, Universidad de Utrech.
99 págs.

M. VILADEVALL (1975): Estudio petrológico y estructural de
las rocas metamórficas y graníticas del sector N-
oriental del Macizo del Montseny. Tesis, Universi-
dad de Barcelona.

J.D. VINE y E. TOURTELOT (1970): Geochemistry of black shale
deposits. A summary report. Econ. Geol., 65 (3):
253-272.

R.J. WATLING, G.R. DAVIS y W.T. MAYER (1973): Trace identifi-
cation of mercury compounds as a guide to sulphide
mineralization at Keel, Eire. Geochem. Explor.
1972. Inst. Min and Metall., 59-69.

K.H. WEDEPOHL (1964): Untersuchungen am Kupferschiefer in
Nordwestdeutschland. Geochim. Cosmochim. Acta.,
28: 305-364.

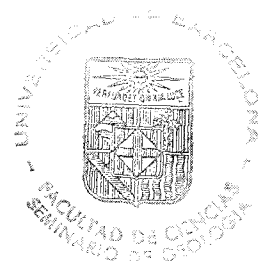
- K.H. WEDEPOHL (1971): Zinc and lead in common sedimentary rocks. Econ. Geol., 66 (2): 240-242.
- K.H. WEDEPOHL (1972-73-74): Handbook of Geochemistry. Cap. 29: cobre, Cap. 30: Zinc, Cap. 82: plomo. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg.
- A. WEISBROD (1970): Pétrologie du socle métamorphique des Cévennes médianes. Reconstitution sédimentologique et approche thermodynamique du métamorphisme. Tesis, Universidad de Nancy.
- B.G. WEISSBERG (1971): Determination of mercury in soils by flameless atomic absorption spectrometry. Econ. Geol., 66: 1042-1047.
- H. WENNERVIRTA y P. ROUHUNKOSKI (1970): Litogeochemical aspects of the Vihanti zinc ore deposit. Econ. Geol., 65 (5): 564-578.
- E.H.T. WHITTEN (1959): Composition trends in a granite: modal variation and ghost stratigraphy in part of the Donegal granite, Eire. J. Geophys. Research., 64: 835-848.
- S.H. WILLISTON (1964): The mercury halo method of exploration Engn. Ming. J. 165 (5): 98-101.

H.G.F. WINKLER (1967): Petrogenesis of metamorphic rocks.
Springer-Verlag, 237 págs.

A. WODZICKI (1971): Migration of trace elements during contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada, and its bearing on the origin of ore deposits associated with granitic intrusions.
Mineral Deposita 6: 49.

APENDICE I

Situación y descripción de las
muestras.



1	44040	467163	Ctra. N-152 Km. 40	Filita laminada
2	43912	461812	Ctra. N-152 Km. 41	" "
3	43912	461812	R ^a del Avencó	" "
4	44198	461937	Can Desrius	Grauvaca Carbonífero
5	44955	461866	Can Nadal	Calcoesqu. Devónico
6	44930	462043	Can Terrer	Filita laminada
7	45150	462043	Can Mirabó	" "
8	44970	462031	Can Soler	" "
9	45030	462022	Can Vallmanya	" "
10	45062	461993	C ^o a Sta Susagna	" "
11	45097	462003	C ^o a Sta Susagna	" "
12	45126	461991	C ^o a Sta Susagna	" "
13	45082	461971	C ^a a Sta Susagna	" "
14	45118	461967	C ^o a Sta Susagna	" "
15	45078	461945	C ^o a Sta Susagna	" "
16	45118	461916	Can Net	" "
17	44960	462108	Can Pollell	" "
18	45078	462122	Les Pipes	" "
19	45038	462120	Sta Susagna	" "
20	45053	462140	Sta Susagna	" "
21	45032	462162	Sta Susagna	" "
22	45055	462200	Can Quera	" "
23	45035	462204	Can Marçal	" "
24	45090	462229	R ^a de Ritronyes	" "
25	45057	462237	Can Casanova	" "
26	45032	462260	Can Felip	" "
27	45057	462289	La Costa del Montseny	" "
28	45012	462288	Can Barrina	" "
29	45114	462240	La Costa del Montseny	" "

30	45109	462288	La Costa del Montseny	Filita laminada
31	45152	462290	La Costa del Montseny	" "
32	44975	462314	Urb. La Suiza Catalana	" "
33	44959	462391	Urb. La Suiza Catalana	" "
34	44925	462410	Can Mató	" "
35	44907	462431	Can Xec	" "
36	44631	462562	El Vilar	" "
37	44676	462567	L' Adrobau	" "
38	44696	462585	L' Adrobau	" "
39	44725	462576	L' Adrobau	" "
40	44744	462581	Molí de L' Adrobau	" "
41	44751	462540	Turó de La Pola	" "
42	44782	462490	Cantera del Tubau	Esquisto bandeado
43	44786	462525	Can Carrossa	" "
44	44811	462533	Can Vilorda	Pizarra negra
45	44821	462493	La Llavina	" "
46	44825	462561	Can Jaume Llavina	Esquisto bandeado
47	45119	46227	La Costa del Montseny	Filita laminada
48	44857	462551	Can Petac	Esquisto moteado
49	44874	462519	El Molí de La Llavina	Filita laminada
50	44905	462545	Can Casperic	Esquisto moteado
51	44907	462589	El Rourell	" "
52	44959	462521	La Trahuna	" "
53	44997	462523	Can Estadá	" "
54	45032	462564	Can Bancellic	" "
55	45059	462586	Can Gorcs	" "
56	45085	462618	Esqueis de Bovilar	" "
57	45382	462119	Ctra. a Sta Fe Km. 12	Esquisto bandeado
58	45414	462095	Ctra. a Sta Fe Km. 12,5	" "

59	45458	462146	Ctra. a Sta Fe Km. 14,5	Esqu. bandeado
60	45477	462116	Can Llobet	" "
61	45500	462133	Ctra. a Sta Fe Km. 14,2	" "
62	45529	462121	Sot de la Tronqueda	" "
63	45583	462168	Can Dolça	Esqu. moteado
64	45603	462186	Can Barceló	" "
65	45361	462075	Ctra. a Sta Fe Km. 11,5	Filita laminada
66	45363	462156	Can Guilló del Serrat	Esqu. bandeado
67	45378	462186	Can Rovira	Filita laminada
68	45346	462244	Tte. de Roca Negra	" "
69	45291	462268	Sot de l' Infern	" "
70	45300	462209	Sot de l' Infern	" "
71	45278	462157	Serra Llarga	" "
72	45212	462184	Can Nofret	" "
73	45183	462216	Can Pacolla	" "
74	45201	462308	R ^a de Ritronyes	" "
75	45190	462340	Can Virgili	" "
76	45228	462325	El Vilar	" "
77	45253	462257	Pla del Rany	" "
78	45242	462364	Planes de Fontmartina	Esqu. moteado
79	45220	462398	El Baiés	Filita laminada
80	45273	462354	Planes de Fontmartina	" "
81	45337	462380	Sot de l' Infern	Esqu. moteado
82	45373	462368	Sot de l'Infern	" "
83	45429	462371	Tte. de Roca Negra	" "
84	45580	462376	C ^a al Coll de Sta Helena	" "
85	45581	462345	C ^a al Coll de Sta Helena	Esquisto bandeado
86	45570	462295	Coll de Sta Helena	Esquisto moteado
87	45523	462283	Font del Profit	" "

88	45457	462341	Can Penyacans	Esqu. moteado
89	45421	462245	Can Rubí	" "
90	45373	462267	Can Rubí	" "
91	45374	462236	Can Gensana	Esquisto
92	45324	462267	Can Riera	Filita laminada
93	45352	462129	El Fortí	Esquisto bandeado
94	45352	462129	Mosqueroles	" "
95	45130	462077	Can Viladecans	" "
96	45016	462239	Can Girabés	Filita laminada
97	44928	462322	Can Xifré	" "
98	44886	462344	Can Besa	" "
99	44820	462347	Els Vimets	" "
100	44767	462281	Corral dels Vimets	" "
101	44868	462339	Can Besa	" "
102	44904	462188	El Villaró	" "
103	44909	462294	El Samont	" "
104	44951	462294	Can Marxant	Esquisto cuarc.
105	44983	462584	El Clot	Esqu. moteado
106	44924	462261	Les Muntades	Esquisto bandeado
107	44851	462623	Ctra. a Collformic Km.22	Esquisto moteado
108	44811	462596	Pla de La Pola	Pizarra negra
109	44782	462659	L' Isern	" "
110	44767	462729	Camp Ses Agulles	Esquisto moteado
111	44699	462753	Can Camprodon	Esquisto bandeado
112	44677	462790	Ctra. a Collformic Km.25	" "
113	44590	462802	Collformic	" "
114	44581	462732	Solei de Farriol	" "
115	44509	462376	Serrat de la Creu	" "
116	44602	462353	Collet de Tor	" "

117	44664	462408	Puig Drau	Filita laminada
118	44642	462352	Puig Drau	" "
119	44676	462364	Puig Drau	" "
120	44723	462358	El Molar de Dalt	" "
121	44753	462390	Casa Nova del Molar	" "
122	44795	462400	Casa Nova del Molar	" "
123	44827	462434	Casa Nova del Molar	" "
124	44915	462362	Urb. La Suiza Catalana	Esquisto bandeado
125	44006	462482	La Codina	" "
126	44081	462508	La Codina	" "
127	44204	462790	Pont de Ferro	Piz. negra Ashgill
128	44270	462799	R ^a del Burgués	Filita laminada
129	44311	462816	Serra d' Ussá	" "
130	44448	462718	La Soleia del Burgués	" "
131	44420	462741	La Soleia del Burgués	" "
132	44433	462774	Serra d' Ussá	" "
133	44385	462777	Serra d' Ussá	" "
134	44354	462800	Serra d' Ussá	" "
135	44260	462829	Serra d' Ussá	Piz. negra Silúrico
136	44232	462875	Picamena	Filita gris-oscuro
137	44168	462748	Picamena	" "
138	44134	462723	Picamena	Piz. negra Silúrico
139	44103	462679	Pont de Picamena	Piz. negra Ashgill
140	44087	462635	Ermita S. Miquel	Piz. negra Silúrico
141	44040	462597	Pont de la Bisbal	Filita laminada
142	44005	462549	Picamena	" "
143	43940	462465	Picamena	" "
144	44236	462374	El Bellit	Esquisto moteado
145	44257	462351	El Bellit	" "

146	44205	462370	Serrat del Bellit	Esquisto moteado
147	44149	462385	Serrat del Bellit	" "
148	44141	462413	Serrat del Bellit	" "
149	44084	462407	Serrat del Bellit	" "
150	44085	462641	Ermita de Sant Miquel	Piz. negra Silúrico
151	44070	462430	Sot de l' Infern	Esquisto moteado
152	44020	462415	Sot de l' Infern	" "
153	43968	462431	R ^a de la Llubina	" "
154	45628	462209	Can Ridaura	Esquisto bandeado
155	45669	462225	Coll de Ses Figueres	" "
156	44929	462565	Can Rafel	" "
157	45131	462221	Can Toni Jaume	Filita laminada
158	44957	462462	Santa Anastasia	" "
159	44939	462438	Can Cervera	Pizarra gris-osc.
160	44914	462481	Vilaseca	" negra
161	44971	462477	Vilaseca	" "
162	45014	462495	La Trahüna	Esquisto moteado
163	45056	462459	La Trahüna	" "
164	45062	462521	Les Vernedes	" "
165	45100	462555	Les Vernedes	" "
166	45093	462488	Can Satanás	" "
167	45111	462455	Can Cotoreda	" "
168	45115	462408	Can Mitjaner	Esquisto laminado
169	45131	462364	Can Rovira	Esquisto bandeado
170	45146	462335	Can Rovira	" "
171	45166	462311	Can Magi	Filita laminada
172	45171	462271	Can Cristófol	" "
173	45008	462338	Montseny	" "
174	45055	462347	Can Dalmau	" "

175	45074	462389	Serra de Navall	Filita ocre
176	45089	462344	Sot de l'Auleta	Filita gris
177	44725	462735	Can Camprodon	Esquisto moteado
178	44622	462784	Collformic	Filita ocre
179	44477	462823	Collet de les Vignes	Filita es. de flujo
180	44528	462805	El Cucurull	" "
181	44564	462846	Roques del Marqués	Filita laminada
182	44539	462881	Can Fontdefaig	Filita es. de flujo
183	44534	462937	Torret Riu de Boix	Filita laminada
184	44492	462931	La Morera	" "
185	44428	462950	La Castanyera	" "
186	45410	462178	Can Rovira	Esquisto bandeado
187	45457	462244	Corral de Can Pla	" "
188	45469	462310	Can Penyacans	Esquisto moteado
189	45475	462282	Can Pinyoca	" "
190	45469	462200	Corral de Can Pla	" "
191	45508	462156	Can Pla	Filita laminada
192	45631	462357	La Foradada	Esquisto bandeado
193	45605	462317	C ^a a Sta Fe Km. 18.5	" "
194	45635	462294	C ^a a Sta Fe Km. 18	Esquisto moteado
195	45662	462264	C ^a a Sta Fe Km. 17.5	" "
196	45576	462220	Can Carbonell	" "
197	45546	462178	C ^a a Sta Fe Km. 16	" "
198	45392	462150	Can Guilló del Serrat	Esquisto bandeado
199	45436	462117	Can Llobet	Filita laminada
200	45264	462022	Mosqueroles	Filita gris-osc.
201	45232	462054	Mosqueroles	" "
202	45206	462089	Can Canyelles	Esquisto bandeado
203	45196	462122	Can Terrades	" "
204	45170	462160	La Costa del Montseny	Filita laminada

205	45144	462233	Can Toni Jaume	Esquisto moteado
206	45259	462209	Pla del Rany	Filita laminada
207	45265	462326	Coll d'en Planes	" "
208	45294	462339	Planes de Fontmartina	" "
209	45294	462400	Sot de l'Infern	" "
210	45305	462551	Coll Ses Bosses	Esquisto moteado
211	45333	462516	Turó de l'Home	" "
212	45276	462538	Puig Ses Olles	" "
213	45373	462468	Turó Gros	" "
214	45421	462446	Turó Gros	" "
215	45453	462427	Montllovar	" "
216	45494	462403	Coll de Montllovar	" "
217	45511	462381	Turó del Castellar	" "
218	45517	462348	El Pinabet	" "
219	45502	462325	El Pinabet	" "
220	45500	462256	Can Pinyoca	Esquisto bandeado
221	45393	462045	C ^a a Sta Fe Km. 10	" "
222	45446	462046	C ^a a Sta Fe Km. 9.5	" "
223	45134	462126	Can Perxacs	" "
224	45102	462215	Can Jep Vidal	" "
225	45102	462258	R ^a de Ritronyes	" "
226	44791	462318	Els Vimets	" "
227	45012	462083	Can Ros	" "
228	44936	462150	Sta Susagna	" "
229	44876	462217	El Villaró	" "
230	44859	462258	El Samont	Filita laminada
231	44815	462193	Font del Samont	" "
232	44637	462721	El Cucurull	" "
233	44672	462667	Les Artigues	" "

234	44519	462572	Sot del Bassau.	Filita es. de flujo
235	44593	462541	La Castanya	Filita gris
236	44562	462552	Sot del Café	Filita gris
237	44564	462583	Sot Fosc	Filita laminada
238	44616	462604	El Boscás	Filita es. de flujo
239	44572	462629	Les Mirones	Filita Gris
240	44640	462634	La Castanya	Filita es. de flujo
241	44680	462640	La Castanya	" "
242	44589	462486	Mines de Coure	Filita gris
243	44512	461676	Vallfiguera	Pizarra Carbonífero
244	44792	462875	La Fajadona	Filita es. de flujo
245	44755	462882	Tte. de Rentadors	Filita gris
246	44720	462886	Tte. de Rentadors	" "
247	44665	462902	Tte de Rentadors	" "
248	44626	462931	Calm de Cinc Sous	Esquisto bandeado
249	44636	462886	Turó d'en Bessa	" "
250	44615	462905	Pla d'en Bessa	" "
251	44621	462853	S. Andreu de La Castanya	" "
252	44649	462833	S. Andreu de La Castanya	Esquisto moteado
253	44622	462810	S. Andreu de La Castanya	" "
254	44648	462992	Les Falgueres	Esquisto bandeado
255	44660	462960	Les Falgueres	" "
256	44650	462937	Serrat Vaquer	Esquisto moteado
257	44580	462989	Coll de Font Pomereta	" "
258	44608	462967	Turó dels Esqueis	Esquisto bandeado
259	44634	463029	Sant Segimón	" "
260	44517	461706	Vallfiguera	Pizarra Carbonífero
261	44998	462720	Riera de Teix	Esquisto moteado
262	45006	462720	Riera de Teix	" "

263	45018	462653	Riera de Teix	Esquisto moteado
264	44995	462623	S. Bernat del Montseny	" "
265	45034	462624	S. Bernat del Montseny	" "
266	45076	462641	Coll de Sa Riera	" "
267	45033	462600	S. Bernat del Montseny	" "
268	44933	462666	Les Muntades	Esquisto bandeado
269	44973	462656	Les Muntades	Esquisto moteado
270	44970	462688	El Collell	" "
271	44484	462664	Pla de l'Estany	Limolita beig
272	44541	462688	Pujada de la Mel	" "
273	44590	462696	Puig Ventós	Esquisto moteado
274	44693	462836	S. Andreu de La Castanya	Filita gris
275	44725	462817	Turó Gros	" " "
276	44759	462815	Turó Gros	Filita laminada
277	44797	462802	Roques d'en Ramón	Esquisto bandeado
278	44838	462819	Turó de la Morera	Esquisto moteado
279	44839	462882	Pla del Vent	Filita laminada
280	44883	462893	Matagalls	Esquisto moteado
281	44813	462849	Collet de l'Estanyol	Filita laminada
282	44752	462848	Turó Gros	Esquisto bandeado
283	45146	462208	Can Toni Jaume	Filita laminada
284	45388	462572	Font de Passabets	Esquisto moteado
285	45394	462540	Font de Passabets	" "
286	45452	462530	Turó Gros	" "
287	45374	462518	Puig Ses Olles	" "
288	45422	462511	Turó Gros	" "
289	45364	462494	Puig Ses Olles	" "
290	45396	462676	Les Agudes	" "
291	45376	462647	Puig Sa Carbasa	" "

292	45345	462626	Serrat Salabra	Esquisto moteado
293	45319	462595	Serrat del Sot Mal	" "
294	45014	462917	Tosal de Coll Pregón	" "
295	44986	462891	Turó Ses Portadores	" "
296	44951	462864	Coll Pregón	" "
297	45033	462887	Tosal de Coll Pregón	" "
298	44958	462722	El Collell	" "
299	44929	462743	Puig Sa Creu	" "
300	44887	462689	Font Sidera	" "
301	44863	462670	Camp Ses Agulles	" "
302	44831	462654	Camp Ses Agulles	" "
303	45173	462547	La Gronxada	" "
304	45178	462511	Pla de Sauquet	" "
305	45150	462596	La Gronxada	" "
306	45140	462535	La Gronxada	" "
307	45151	462477	La Gronxada	" "
308	45111	462507	Pla de Sauquet	" "
309	45071	462787	Pla del Parany	" "
310	44921	462901	Baga de Coll Pregón	" "
311	44919	462803	Puig Sa Creu	" "
312	44941	462829	Font de Coll Pregón	" "
313	45005	462829	Turó Ses Portadores	" "
314	45047	462821	Turó de Sant Marçal	" "
315	45134	462285	Can Cristófol	Filita laminada
316	45071	462254	Can Esparrec	" "
317	45124	462260	Riera de Ritronyes	" "
318	44729	462376	El Molar de Dalt	Filita gris
319	44773	462400	Casa Nova del Molar	" "
320	44827	462400	Casa Nova del Molar	" "

321	44862	462391	Casa Nova del Molar	Filita gris
322	44834	462378	Casa Nova del Molar	" "
323	44766	462316	R ^a de la Boscona	Esquisto moteado
324	44733	462306	R ^a de la Boscona	Esquisto bandeado
325	44798	462357	R ^a de la Boscona	" "
326	44592	462814	Collformic	" "
327	44653	462796	S. Andreu de La Castanya	" "
328	44702	462802	Corral de Camprodón	" "
329	44690	462815	S. Andreu de La Castanya	" "
330	44673	462807	S. Andreu de La Castanya	" "
331	44652	462816	S. Andreu de La Castanya	" "
332	44679	462836	S. Andreu de La Castanya	" "
333	44662	462845	S. Andreu de La Castanya	" "
334	44667	462874	Pla de la Barraca	" "
335	44700	462887	Pla de la Barraca	" "
336	44644	462868	Turó d'en Bessa	Esquisto moteado
337	44644	462853	Turó d'en Bessa	" "
338	44639	462840	S. Andreu de La Castanya	Esquisto bandeado
339	44677	462837	S. Andreu de La Castanya	" "
340	44628	462833	S. Andreu de La Castanya	" "
341	44670	462079	Coll de Palestrins	" "
342	44597	462016	Bara d'en Cuc	" "
343	44656	462046	Serra de Palestrins	Esquisto moteado
344	44644	462117	Turó de Palestrins	" "
345	44661	462147	Turó de Palestrins	Esquisto gris
346	44652	462176	Turó d'en Cuc	" "
347	44634	462082	Casa del Bosc	Esquisto moteado
348	44563	462084	El Castanyer Gros	" "
349	44558	462035	Torrent de la Baga	" "

350	44549	461999	Torrent de la Baga	Esquisto moteado
351	44474	462017	Fondat de Vallfornés	" "
352	44509	461968	Fondat de Vallfornés	" "
353	44541	461927	Can Albinyana	" "
354	44554	461884	R ^a de Cánoves	" "
355	44693	462174	Turó de Palestrins	Esquisto bandeado
356	44727	462202	Turó de Pi Novell	" "
357	44747	462233	Turó de Pi Novell	Filita gris
358	44783	462240	Turó de Pi Novell	" "
359	44816	462266	Turó de Pi Novell	Filita es. de flujo
360	44657	462291	Sot de la Pomereta	Esquisto moteado
361	44629	462317	Puig Drau	Esquisto bandeado
362	44559	462361	Puig Drau	" "
363	44571	462222	El Sui	Filita gris
364	44551	462270	Pla del Sui	Esquisto moteado
365	44511	462315	Roca Roja	" "
366	44472	462258	Casa Nova de Vallfornés	" "
367	44454	462369	Pla de La Calma	" "
368	44416	462301	Casa Nova del Bellit	" "
369	44418	462346	Pla de La Calma	" "
370	44370	462242	Pla de La Calma	" "
371	44229	462242	Can Agustí	" "
372	44195	462274	El Passarell	" "
373	44174	462300	Sot del Purgatori	" "
374	44175	462343	R ^a de la Llubina	" "
375	44072	462382	R ^a de la Llubina	" "
376	45425	462060	Fogars de Montclús	Filita satinada
377	45403	462075	Fogars de Montclús	" "
378	45415	462047	Ctra. a Sta Fe Km. 9,5	" "

379	45483	462065	Fogars de Montclús	Filita satinada
380	45567	462126	Sot del Purgatori	Esquisto moteado
381	45607	462101	Can Pereres Nou	" "
382	45462	462052	Can Costa	Filita laminada
383	45468	462019	Can Riera	" "
384	45446	462026	Can Costa	" "
385	45534	462028	Ctra. a Sta Fe Km. 7	Esquisto bandeado
386	44284	462664	La Mora	Filita laminada
387	44232	462706	Camí de La Mora	" "
388	44180	462666	Torrent del Clot	" "
389	44350	463042	Font del Rot	" "
390	44377	462976	Coll Castellar	Esquisto bandeado
391	44240	463227	La Rovira	" "
392	44299	463160	Els Trillans	" "
393	44546	463056	Turó d'en Sala	" "
394	44519	463005	Font Pomereta	" "
395	44460	463037	Serrat de les Planes	" "
396	44430	463085	Serrat de les Planes	" "
397	44467	463219	Tt. Hortes de Sobrevía	" "
398	44412	463281	Can Sobrevía	" "
399	44403	463346	Collada de Sobrevía	" "
400	44689	463066	Font del Oratori	" "
401	45836	462128	Pedrereres de Gualba	Mármol
402	45825	462114	Pedrereres de Gualba	Equ. Cuarzo-feldesp.
403	45610	462014	Can Canal	" "
404	44946	461901	Tt. de la Font Ferrosa	Pizarra Silúrico
405	44947	461893	Tt. de la Font Ferrosa	" "
406	44949	461903	Tt. de la Font Ferrosa	" "

407	44891	461862	Can Sorell	Pizarra Silúrico
408	44878	462027	Collet de San Elías	" "
409	44826	462037	Tt. Brollars	" "
410	44796	461979	Tt. Brollars	" "
411	44807	461921	Riera de Canyes	" "
412	44895	461823	Pedrera de Can Planell	" "
413	44796	461833	Can Patirem	Pizarra Carbonífero
414	44820	461776	Palestrins	" "
415	44785	461747	Palestrins	Pizarra Silúrico
416	44817	461802	Palestrins	Pizarra Carbonífero
417	44753	461735	R ^a de Can Volart	Pizarra Silúrico
418	44725	461688	Can Volart	" "
419	44576	461829	Font Oriol	" "
420	44585	461767	Roc Fiter	Caliza Devónico
421	44519	461644	C ^a a Samalús Km. 39	Pizarra Silúrico
422	44420	461648	Font de Can Torrents	Pizarra Devónico
423	44460	461649	Can Torrents	" "
424	44441	461603	Can Torrents	Pizarra Carbonífero
425	44075	461714	Can Palau	Esquisto gris
426	44015	461969	R ^a de Vallcárcara	Caliza Devónico
427	44102	461962	Rectoría	Pizarra Carbonífero
428	44034	461969	R ^a de Vallcárcara	Caliza Devónico
429	44037	461969	R ^a de Vallcárcara	Grauvaca Carbonífero
430	44040	461969	R ^a de Vallcárcara	" "
431	44217	462008	Can Gil	Esquisto gris
432	44180	461985	Can Sardá	" "
433	44283	461939	Sot d'en Reguer	Pizarra Silúrico
434	44284	461973	Sot del Socau	Esquisto gris
435	44235	461948	El Socau	Pizarra Carbonífero
436	44140	461952	Can Matamoros	" "

437	43968	461963	El Figueró	Caliza Devónica
438	44223	462814	El Pujol	" "
439	44238	462809	El Pujol	Piz. negra Silúrico
440	44252	462806	El Pujol	" " "
441	44354	461791	Can Vallfiguera	Pizarra Carbonífero
442	44397	461767	Font Vallfiguera	" "
443	44447	461725	Turó de la Garriguella	" "
444	44485	461807	Sombredors	" "
445	44482	461632	Can Messeguer	Lidita Carbonífero
446	44552	461732	Cervera	Pizarra Carbonífero
447	44591	461645	Cánoves	" "
448	44080	462639	Ermita de S. Miquel	Pizarra Devónico
449	44073	462644	Ermita de S. Miquel	Lidita Carbonífero
450	44064	462650	Ermita de S. Miquel	Caliza Carbonífero
451	44056	462657	Ermita de S. Miquel	Pizarra Carbonífero
452	44048	462662	Ermita de S. Miquel	Caliza Carbonífero
453	44041	462666	Ermita de S. Miquel	Pizarra Carbonífero
454	44512	461676	Rª de Vallfiguera	Pizarra Carbonífero
455	44517	461706	Rª de Vallfiguera	Grauvaca Carbonif.
456	44377	461598	Samalús	Caliza Devónica



APENDICE II

Resultados de los análisis de los
elementos mayores.

muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	• K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P.F.
1	61,8	18,7	6,97	0,27	0,17	3,90	2,08	0,05	0,66	4,75
4	73,6	11,3	4,30	1,12	2,58	1,94	1,33	0,04	0,56	1,85
5	50,1	13,3	7,72	9,41	0,54	3,55	1,92	0,11	0,75	12,25
6	63,5	18,2	6,54	0,28	1,50	3,12	1,54	0,02	0,27	4,22
13	62,6	18,2	5,75	0,40	1,75	3,45	1,34	0,02	0,24	5,09
30	58,9	21,0	7,32	0,12	0,92	3,51	1,96	0,03	0,24	4,82
36	59,1	21,5	7,62	0,26	0,91	3,90	1,93	0,11	0,29	4,51
41	60,6	21,4	5,62	0,28	1,63	4,63	1,77	0,02	0,39	3,84
45	56,0	22,2	8,90	0,25	1,14	3,34	2,52	0,06	0,18	5,04
48	63,2	19,9	4,71	0,16	0,31	4,49	0,58	0,04	0,62	5,19
51	59,8	19,5	7,10	0,20	1,07	3,69	1,72	0,02	0,81	5,78
53	63,0	19,1	5,74	0,30	1,34	3,87	1,47	0,02	0,87	4,42
55	61,4	19,2	8,05	0,31	1,18	3,06	2,20	0,03	0,65	4,34
67	63,4	18,3	7,02	0,10	1,02	3,38	1,85	0,05	0,58	4,03
71	64,4	18,0	6,62	0,17	0,92	3,27	1,93	0,02	0,12	4,65
78	55,1	22,5	8,07	0,29	0,86	3,79	2,06	0,06	1,13	4,83
81	63,1	19,7	6,33	0,08	1,37	3,67	1,72	0,02	0,38	4,30
84	64,0	18,4	6,62	0,03	0,64	3,32	1,64	0,02	0,23	5,27
88	62,5	18,5	7,12	0,17	1,26	3,05	1,63	0,03	1,15	4,31
92	60,1	20,3	6,40	0,18	1,01	3,91	1,89	0,09	0,33	4,54
94	61,8	18,9	6,54	0,14	1,68	3,54	2,08	0,02	0,41	4,20
95	41,3	28,7	11,15	0,35	0,46	6,31	3,28	0,06	0,35	6,76
103	52,6	24,2	8,97	0,21	0,94	4,82	2,27	0,12	0,36	5,23
104	56,5	22,7	7,37	0,04	0,68	4,52	1,74	0,10	0,18	5,13
109	58,3	20,5	7,44	0,20	1,33	3,90	2,32	0,03	0,45	4,43
110	59,8	20,2	5,79	0,26	1,41	3,56	1,64	0,02	0,78	5,09
113	64,3	17,8	7,02	0,20	1,47	3,23	1,50	0,06	0,67	3,81
115	67,5	15,8	5,99	0,04	0,89	2,65	1,47	0,03	0,75	4,18
116	61,5	19,4	6,76	0,08	1,05	3,81	1,82	0,01	0,73	4,03
118	67,3	17,4	5,57	0,01	0,93	3,22	1,37	0,02	0,51	4,17
121	60,4	20,3	7,03	0,10	0,98	3,64	1,96	0,06	0,20	3,39
126	61,3	21,2	6,65	0,06	0,50	4,06	2,08	0,02	0,29	4,82
129	52,7	24,1	8,40	0,30	1,11	4,02	2,73	0,07	0,34	5,92
131	64,8	17,4	5,96	0,14	2,17	2,71	1,43	0,02	0,30	4,48

muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P.F.
134	64,8	16,8	6,04	0,15	1,11	3,66	1,88	0,02	0,31	3,88
135	79,9	9,2	2,40	0,01	0,15	2,02	0,13	0,01	0,04	5,69
137	54,1	23,5	7,99	0,27	1,37	3,71	2,51	0,05	0,26	5,94
138	79,9	9,7	2,22	0,08	0,45	1,89	0,18	0,01	0,12	4,92
140	80,8	8,6	0,71	1,12	1,62	1,69	0,37	0,01	0,20	5,06
144	66,7	19,1	3,86	0,14	0,29	3,73	0,25	0,02	0,41	4,24
149	68,7	15,0	8,45	0,17	0,03	3,20	1,04	0,06	0,07	3,11
153	63,8	19,2	5,79	0,07	0,56	3,57	1,65	0,02	0,55	4,30
158	62,3	18,4	6,95	1,15	0,97	3,03	2,07	0,03	0,32	4,49
167	57,4	20,7	7,66	0,17	0,63	3,80	1,78	0,08	0,85	5,85
179	70,1	14,4	5,19	0,30	0,13	3,19	1,11	0,01	0,26	4,09
183	60,6	19,9	7,18	0,17	1,25	3,63	1,92	0,10	0,20	3,87
185	59,8	19,8	8,14	0,11	1,03	3,33	1,93	0,09	0,64	4,47
187	62,6	18,6	5,92	0,10	0,91	3,34	2,12	0,03	0,49	4,79
195	61,7	19,6	7,27	0,04	0,54	4,11	1,85	0,03	0,44	4,62
196	61,0	19,7	7,95	0,17	1,46	3,74	1,99	0,04	0,69	3,71
199	61,8	18,8	7,53	0,19	1,29	3,46	2,22	0,03	0,37	4,26
201	62,6	18,0	7,78	0,24	1,01	2,97	1,88	0,03	0,22	5,38
205	56,6	22,0	7,79	0,15	0,98	3,75	1,75	0,04	0,09	5,68
214	56,3	22,5	7,77	0,16	0,84	3,73	1,84	0,03	0,38	5,15
217	58,1	21,5	6,58	0,02	0,33	4,31	1,27	0,01	0,91	5,95
222	64,6	18,4	6,22	0,25	1,34	3,58	2,31	0,07	0,46	3,36
225	51,2	25,6	7,66	0,12	1,16	5,29	2,13	0,03	0,11	5,39
227	64,3	17,8	6,75	0,24	0,94	3,09	2,04	0,05	0,23	4,49
228	58,9	21,4	7,22	0,23	0,99	3,56	1,88	0,06	0,29	4,40
231	59,3	20,3	7,24	0,22	1,53	3,98	2,12	0,11	0,39	3,82
232	58,6	21,2	6,99	0,14	1,16	4,15	1,81	0,07	0,25	4,85
234	61,8	19,4	6,57	0,15	1,16	3,88	1,90	0,05	0,42	3,74
240	64,6	18,3	6,39	0,23	1,09	3,35	1,43	0,06	0,13	3,93
242	59,1	19,3	8,47	0,37	0,60	4,12	2,11	0,11	0,84	3,93
254	56,1	23,9	7,71	0,03	0,64	3,85	2,19	0,06	0,16	5,41
256	64,5	16,9	7,76	0,29	0,86	2,88	1,80	0,08	0,13	3,59
259	67,6	14,2	7,26	0,08	0,80	2,71	1,72	0,05	0,65	3,45
263	57,9	20,7	7,78	0,24	1,36	4,19	1,78	0,04	0,67	5,23

muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P.F.
271	77,9	11,2	4,51	0,01	0,16	1,56	0,68	0,01	0,18	3,68
272	63,0	18,8	6,11	0,21	0,35	4,27	1,48	0,01	0,30	4,42
281	65,1	19,1	5,52	0,11	1,23	3,17	1,55	0,01	0,36	3,26
282	68,2	15,5	6,92	0,11	1,12	3,05	1,41	0,04	0,23	3,10
285	59,2	20,0	7,68	0,19	1,37	3,97	2,26	0,06	0,70	3,72
290	59,0	20,6	8,33	0,27	0,98	3,62	1,96	0,11	0,70	3,83
293	55,6	22,6	7,52	0,06	0,10	5,08	1,75	0,05	0,76	5,19
294	62,3	19,1	7,26	0,14	0,65	3,67	2,03	0,06	0,29	3,59
296	62,5	18,4	6,43	0,02	0,88	4,26	1,79	0,01	0,79	4,43
299	58,7	20,7	7,92	0,23	0,85	3,94	2,10	0,09	0,56	4,69
301	63,6	18,4	6,55	0,14	0,84	3,76	1,54	0,01	0,78	4,92
304	60,6	18,5	8,15	0,31	0,91	3,29	1,97	0,03	0,90	4,93
305	59,8	19,5	7,39	0,21	0,70	3,99	1,74	0,03	0,77	5,17
314	57,6	22,1	7,65	0,14	0,92	4,13	1,89	0,05	0,13	4,72
327	60,5	20,9	7,06	0,22	1,16	3,82	2,00	0,03	0,18	4,86
343	63,6	18,6	5,98	0,07	1,03	3,68	1,52	0,01	0,69	4,69
345	61,7	19,7	6,79	0,12	1,12	4,00	2,27	0,02	0,56	3,83
351	58,3	23,0	6,46	0,50	0,76	5,18	2,20	0,04	0,38	4,01
354	61,5	19,6	6,42	0,32	1,92	3,57	2,05	0,02	0,59	3,32
355	59,5	20,8	7,73	0,11	0,79	3,64	2,15	0,04	0,68	4,72
359	65,3	18,6	5,09	0,09	1,22	3,18	1,97	0,02	0,35	4,61
363	57,6	22,2	7,81	0,03	1,04	4,19	2,12	0,08	0,49	4,78
366	60,0	21,1	6,71	0,07	0,65	3,98	1,32	0,03	1,00	5,09
369	64,6	18,1	6,35	0,01	0,21	3,88	0,34	0,02	0,62	4,58
372	66,3	18,3	4,83	0,03	0,16	4,00	0,40	0,03	0,75	3,98
375	63,8	17,9	6,22	0,18	0,36	3,86	1,60	0,02	0,57	4,41
380	67,1	15,7	6,08	0,29	1,05	3,34	1,82	0,03	0,44	3,72
385	72,6	13,1	4,97	0,27	1,33	2,52	1,73	0,01	0,23	2,51
386	63,6	19,1	5,55	0,14	0,26	4,12	1,40	0,03	0,52	4,19
388	60,9	19,1	6,43	0,28	0,96	3,97	2,00	0,03	0,63	4,34
389	58,0	21,1	7,62	0,17	1,24	3,86	2,28	0,03	0,48	4,24
391	59,0	20,5	7,15	0,21	1,28	3,83	2,20	0,03	0,62	4,37
393	58,2	20,5	7,87	0,16	1,06	3,93	1,82	0,03	1,07	5,24
397	58,2	21,5	7,27	0,20	0,56	4,84	2,03	0,03	0,68	4,23

muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P.F.
402	65,2	16,2	4,94	1,21	1,57	5,10	2,04	0,04	0,57	3,52
406	60,6	20,7	4,21	0,14	2,17	4,33	1,32	0,02	0,27	5,06
408	73,4	15,5	1,40	0,02	0,06	4,62	0,98	0,01	0,36	3,29
412	58,4	18,5	7,48	1,26	0,87	4,97	2,81	0,06	0,40	5,03
423	57,4	19,8	7,04	0,55	0,94	4,32	1,98	0,07	0,39	6,88
427	59,2	19,5	7,35	0,41	1,29	4,06	2,06	0,07	0,69	5,28
431	63,8	18,3	5,96	0,17	1,03	3,41	1,87	0,03	0,80	3,89
432	67,2	15,1	7,14	0,19	0,72	2,83	1,86	0,04	0,72	3,80
435	69,3	15,7	4,24	0,45	2,76	2,97	1,61	0,04	0,69	2,44
441	61,7	17,8	5,91	0,31	0,87	4,83	2,34	0,03	0,61	5,39
443	62,6	17,8	6,79	0,44	1,43	3,34	1,93	0,04	0,26	5,69
444	61,6	18,4	6,49	0,30	0,94	3,91	1,92	0,04	0,40	5,97
445	93,1	0,4	1,39	0,04	0,01	0,17	0,10	0,03	0,05	5,01
448	60,0	16,9	5,42	2,28	0,93	4,56	2,80	0,06	0,42	6,79
451	56,3	20,2	7,41	1,08	1,34	4,18	3,38	0,29	0,42	5,80
453	60,0	19,4	7,24	0,30	1,52	3,92	2,55	0,06	0,32	4,47
454	59,0	20,5	7,42	0,22	1,57	4,07	2,55	0,06	0,69	4,45
455	77,4	11,2	3,21	0,30	2,52	2,06	1,05	0,03	0,32	1,83

APENDICE III

Epinormas

muestra	Q	Ms	Ab	Zo	Kaol	Chl	Mt	Ru
1	41,0	35,2	1,7	1,17	----	20,5	----	0,50
6	38,2	27,8	14,5	1,20	----	18,1	----	0,20
13	35,4	31,0	17,1	1,73	----	13,9	0,62	0,18
30	33,3	31,6	9,0	0,52	4,08	21,4	----	0,18
36	32,6	34,5	8,7	1,10	1,22	21,7	----	0,22
41	28,4	40,2	15,4	1,17	----	13,7	0,80	0,28
45	28,3	29,7	11,0	1,07	3,53	26,2	----	0,13
48	41,0	40,7	3,0	0,70	2,22	11,8	----	0,47
51	34,9	33,3	10,5	0,87	----	19,8	----	0,62
53	35,8	34,2	12,9	1,27	----	15,0	0,20	0,65
55	36,1	27,0	11,3	1,31	0,12	23,2	----	0,48
67	39,5	30,0	9,8	0,43	----	19,8	----	0,43
71	41,6	29,1	8,9	0,73	----	19,5	----	0,09
78	28,3	34,1	8,4	1,25	3,73	23,3	----	0,86
81	36,0	32,2	13,0	0,34	0,10	18,1	----	0,28
84	42,4	29,8	6,2	0,13	2,33	18,9	----	0,17
88	38,3	27,2	12,2	0,73	0,92	19,8	----	0,86
92	18,7	33,2	36,0	0,73	----	7,0	4,12	0,24
94	33,3	31,3	16,1	0,59	----	18,1	0,24	0,31
95	66,1	56,9	4,5	1,52	----	29,0	1,17	0,27
103	22,2	42,8	9,1	0,89	----	24,8	----	0,27
104	29,9	40,6	6,6	0,17	1,58	20,9	----	0,14
109	29,8	34,7	12,9	0,85	----	21,4	----	0,34
110	32,8	32,1	13,8	1,12	2,41	17,2	----	0,59
113	38,4	28,5	14,1	0,85	----	17,1	0,47	0,50
115	48,0	23,9	8,7	0,17	1,57	17,1	----	0,57
116	36,0	33,9	10,1	0,34	----	19,0	----	0,55
118	44,7	28,5	8,9	0,04	1,73	15,6	----	0,38
121	35,1	32,5	9,5	0,43	1,67	20,7	----	0,15
126	36,0	35,7	4,8	0,25	3,08	19,9	----	0,21
131	37,6	24,1	20,9	0,60	----	16,6	----	0,28

muestra	Q	Ms	Ab	Zo	Kaol	Chl	Mt	Ru
129	22,7	35,9	10,7	1,28	3,34	25,8	----	0,26
134	40,7	32,8	10,8	0,64	----	13,2	1,68	0,23
135	72,4	18,8	1,5	0,04	1,50	5,6	----	0,03
137	23,7	33,1	13,3	1,16	4,37	24,3	----	0,20
138	69,7	17,4	4,5	0,35	2,54	5,3	----	0,09
144	45,2	33,8	2,8	0,61	8,22	9,0	----	0,31
149	52,7	28,7	----	0,73	----	15,4	2,03	0,05
153	41,0	31,9	5,4	0,30	3,85	17,1	----	0,41
158	38,3	27,0	9,4	4,92	----	20,1	----	0,24
167	34,0	34,7	6,2	0,74	1,68	22,0	----	0,65
179	54,7	29,1	1,3	1,31	----	13,1	0,33	0,20
183	34,2	32,3	12,1	0,73	----	20,6	----	0,15
185	35,4	29,8	10,0	0,47	0,77	23,0	----	0,48
187	39,3	30,1	8,9	0,43	1,96	18,9	----	0,37
195	37,8	36,6	5,2	0,17	----	19,9	----	0,33
196	32,3	32,7	13,8	0,71	----	19,0	0,86	0,51
199	35,1	30,6	12,4	0,81	----	20,6	0,21	0,28
201	40,3	26,7	9,9	1,04	----	21,9	----	0,17
205	30,0	34,0	9,6	0,65	3,74	21,9	----	0,07
214	29,6	33,7	8,2	0,69	5,53	22,0	----	0,29
217	34,7	39,4	3,3	0,09	3,89	18,0	----	0,70
222	36,9	31,1	12,6	1,04	----	17,7	0,27	0,34
225	20,4	32,6	9,8	1,01	13,71	22,3	----	0,08
227	41,8	27,5	9,1	1,03	0,08	20,3	----	0,17
228	32,3	31,8	9,6	0,99	4,20	20,8	----	0,22
231	29,7	35,1	14,7	0,93	----	18,4	0,77	0,29
232	31,1	37,0	11,2	0,60	----	19,8	----	0,19
234	35,1	34,4	11,2	0,64	----	18,4	0,01	0,31
240	40,9	29,8	10,5	0,98	0,03	17,7	----	0,10
242	34,7	36,9	5,8	1,59	----	18,4	1,96	0,63
252	28,0	34,3	6,2	0,13	8,65	22,7	----	0,12



muestra	Q	Ms	Ab	Zo	Kaol	Chl	Mt	Ru
256	43,2	35,9	8,4	1,25	-----	21,2	-----	0,10
259	49,1	24,5	7,9	0,35	-----	16,2	1,45	0,50
263	29,0	37,3	13,2	1,03	-----	17,7	1,20	0,50
271	66,9	14,2	1,6	0,04	5,54	11,6	-----	0,14
272	40,8	38,5	3,4	0,91	-----	15,8	0,32	0,23
281	39,1	27,9	11,8	0,47	4,47	16,0	-----	0,27
282	46,0	27,0	10,8	0,47	-----	14,0	1,56	0,17
285	30,5	35,1	13,1	0,81	-----	18,9	1,05	0,52
290	33,5	32,1	9,4	1,15	-----	23,2	-----	0,52
293	31,1	46,1	1,0	0,26	-----	31,0	-----	0,59
294	39,2	32,7	6,3	0,60	-----	21,0	-----	0,22
296	37,4	38,0	8,5	0,09	-----	13,5	1,74	0,59
299	32,9	35,1	8,2	0,98	-----	22,4	-----	0,42
301	39,8	33,5	8,1	0,60	-----	17,4	0,04	0,58
304	37,2	29,6	8,9	1,34	-----	22,3	-----	0,68
305	35,8	36,0	6,9	0,91	-----	19,6	0,19	0,59
314	30,6	36,8	8,9	0,60	1,32	21,7	-----	0,10
327	33,2	33,6	11,1	0,93	0,56	20,5	-----	0,13
343	39,5	32,8	10,0	0,30	-----	16,9	-----	0,52
345	34,0	35,1	10,7	0,51	-----	19,1	0,15	0,41
351	27,7	44,9	7,1	2,08	-----	17,4	0,42	0,28
354	30,9	31,2	18,2	1,34	-----	17,7	0,18	0,43
355	34,3	32,3	7,6	0,47	2,18	22,5	-----	0,51
359	39,7	28,1	11,7	0,38	3,54	16,4	-----	0,26
363	29,7	36,9	9,9	0,13	0,39	22,5	-----	0,36
366	35,2	35,7	6,3	0,30	3,69	18,1	-----	0,75
369	46,1	35,5	2,1	0,04	1,08	14,7	-----	0,48
372	46,7	36,2	1,6	0,13	3,24	11,5	-----	0,57
375	43,0	34,9	3,5	0,78	-----	17,3	-----	0,43
380	44,2	29,7	10,1	1,24	-----	12,5	1,88	0,33
385	51,1	22,3	12,8	1,15	-----	11,1	1,37	0,17

muestra	Q	Ms	Ab	Zo	Kaol	Chl	Mt	Ru
386	42,3	37,1	2,5	0,60	1,03	16,1	----	0,39
388	35,4	35,6	9,3	1,21	----	17,6	0,40	0,48
389	30,3	34,3	12,0	0,72	----	22,4	----	0,36
391	31,3	34,0	12,3	0,90	----	20,9	----	0,46
393	30,8	34,3	10,0	0,67	----	21,1	2,25	0,79
397	31,2	42,9	5,4	0,85	----	18,4	0,69	0,51

APENDICE IV

Resultados de los análisis de los
elementos traza.

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
1	82	29	18	13	18
2	116	21	17	7	12
3	99	12	13	11	16
4	35	17	5	9	18
5	59	40	13	14	5
6	94	19	17	12	12
7	209	13	13	9	21
8	151	21	9	8	9
9	116	44	14	14	13
10	151	19	38	6	18
11	94	21	29	12	11
12	92	21	20	15	11
13	132	20	13	21	9
14	139	28	24	14	16
15	70	15	11	15	14
16	94	26	9	15	12
17	112	31	27	10	22
18	84	17	17	9	15
19	91	19	26	18	12
20	115	14	44	17	11
21	114	16	34	11	12
22	190	13	38	19	10
23	97	13	14	11	7
24	212	31	56	11	33
25	97	18	27	14	9
26	104	18	36	13	10
27	129	16	19	10	8
28	111	19	19	9	14
29	194	24	118	11	55

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
30	143	15	181	10	20
31	152	48	41	19	8
32	91	17	13	12	7
33	77	20	9	8	9
34	92	22	14	11	8
35	90	20	13	14	8
36	153	15	27	12	70
37	100	13	18	11	7
38	103	18	13	16	9
39	110	22	14	14	9
40	123	19	13	13	8
41	85	14	18	12	7
42	113	24	11	21	9
43	126	10	28	14	8
44	160	9	64	14	9
45	156	32	399	13	10
46	112	17	78	18	6
47	117	36	20	13	7
48	111	22	12	10	7
49	112	11	18	11	9
50	75	13	14	15	6
51	259	24	94	21	3
52	168	20	44	18	6
53	85	23	13	16	8
54	89	34	20	20	5
55	104	69	22	18	6
56	80	6	15	19	10
57	165	21	34	14	4
58	107	18	14	17	6

Nº	Zn	Cu	Pb *	Co	Hg
59	90	18	12	15	3
60	108	12	46	13	8
61	90	16	10	106	9
62	78	39	15	15	9
63	77	24	13	16	7
64	84	24	14	19	4
65	160	18	33	17	9
66	153	14	24	12	3
67	491	24	234	14	7
68	149	11	35	13	9
69	127	24	30	14	5
70	110	20	46	17	10
71	126	1	24	14	6
72	138	19	16	10	5
73	111	19	33	11	3
74	157	16	25	16	6
75	99	21	21	13	6
76	105	17	55	9	8
77	77	20	24	16	6
78	55	16	19	20	4
79	71	19	18	12	5
80	132	14	31	13	3
81	147	18	53	17	5
82	89	14	19	18	5
83	89	17	24	16	6
84	61	5	12	13	6
85	69	16	24	8	4
86	87	25	36	14	2
87	78	23	35	11	3

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
88	75	23	16	17	7
89	76	21	6	18	2
90	72	22	16	16	2
91	82	16	14	18	8
92	135	20	20	15	5
93	116	30	21	16	8
94	95	18	20	14	5
95	114	24	33	25	6
96	94	16	25	20	4
97	126	15	48	14	6
98	118	20	38	9	5
99	92	20	13	10	4
100	81	10	11	14	4
101	112	18	43	11	2
102	100	10	29	12	3
103	204	18	108	17	3
104	281	16	171	16	5
105	78	24	41	17	5
106	89	12	27	17	4
107	73	27	17	16	4
108	117	16	91	10	4
109	107	15	28	16	4
110	50	15	10	14	5
111	95	26	15	15	5
112	100	12	26	14	5
113	55	15	8	11	6
114	93	12	15	14	4
115	46	4	9	14	5
116	62	14	10	9	4

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
117	113	15	12	12	4
118	57	12	16	14	2
119	76	19	16	13	5
120	169	13	45	12	4
121	129	8	349	10	5
122	171	14	167	12	4
123	149	14	31	13	3
124	121	14	56	17	6
125	69	13	22	13	5
126	92	13	21	17	5
127	102	30	26	22	28
128	99	24	22	14	17
129	92	32	19	22	12
130	62	10	14	11	10
131	69	19	24	13	14
132	75	15	18	15	20
133	115	14	50	11	18
134	80	20	30	11	22
135	2	11	30	1	54
136	97	33	21	20	16
137	92	36	33	17	17
138	2	11	31	1	55
139	100	26	17	16	11
140	2	21	24	1	43
141	70	21	22	18	10
142	83	16	21	12	12
143	148	18	27	15	10
144	36	8	2	8	9
145	75	10	12	15	30

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
146	52	7	16	11	10
147	43	5	12	5	14
148	43	5	13	11	11
149	209	89	11	18	14
150	6	22	18	26	67
151	108	2	13	17	12
152	63	16	21	15	12
153	351	35	185	11	14
154	104	25	20	19	17
155	44	15	16	15	3
156	31	8	14	17	3
157	117	24	18	13	10
158	232	21	40	12	17
159	93	24	31	11	11
160	128	11	39	12	13
161	134	18	35	18	16
162	128	19	15	17	14
163	127	18	16	12	15
164	112	19	23	17	13
165	104	21	63	14	7
166	97	17	17	17	15
167	88	16	19	18	14
168	152	20	83	13	16
169	145	21	22	15	13
170	101	17	15	11	10
171	110	19	33	17	19
172	123	16	26	10	12
173	97	21	27	12	14
174	151	20	44	10	15

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
175	111	15	18	11	17
176	113	13	14	16	12
177	93	26	16	20	7
178	74	24	13	13	11
179	42	5	6	7	7
180	81	37	9	12	13
181	178	38	42	14	17
182	81	21	23	14	12
183	107	13	25	12	19
184	144	24	18	11	16
185	225	21	172	13	14
186	118	18	13	12	26
187	105	20	25	16	16
188	101	24	18	14	11
189	103	39	12	18	15
190	106	14	24	10	11
191	96	16	12	16	13
192	76	4	16	16	11
193	88	15	13	17	13
194	115	30	31	16	6
195	68	20	17	16	7
196	107	18	15	17	15
197	59	20	13	16	10
198	175	12	36	14	13
199	151	21	14	12	12
200	114	24	20	13	12
201	116	23	25	17	23
202	124	16	32	16	15
203	115	20	18	20	14
204	160	18	26	18	19

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
205	215	19	553	13	14
206	164	16	24	12	295
207	116	12	46	10	19
208	116	15	10	12	19
209	136	14	11	17	58
210	103	13	15	21	163
211	64	16	11	15	38
212	86	27	16	19	157
213	106	27	16	21	16
214	343	16	42	11	29
215	99	17	16	20	77
216	121	19	28	29	358
217	286	19	242	13	118
218	68	20	22	19	435
219	92	27	54	14	255
220	113	26	44	17	187
221	188	36	92	30	1120
222	167	10	73	17	241
223	119	25	37	18	104
224	174	16	143	14	221
225	250	60	662	19	27
226	147	24	131	20	53
227	162	23	42	22	35
228	101	9	54	12	93
229	133	14	24	12	102
230	98	21	33	10	11
231	112	25	46	17	11
232	155	13	59	22	115
233	128	25	38	16	57

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
234	229	15	117	23	18
235	116	23	37	20	263
236	137	22	73	12	71
237	132	23	52	18	49
238	124	24	45	22	47
239	129	22	32	19	45
240	114	51	93	17	94
241	151	16	93	19	69
242	261	84	72	24	50
243	130	35	36	23	7
244	140	14	53	12	70
245	89	7	35	16	28
246	109	29	42	23	71
247	111	28	54	14	34
248	80	5	31	13	175
249	186	27	52	16	207
250	83	14	34	17	82
251	104	37	49	16	114
252	202	45	399	17	68
253	138	32	106	20	115
254	99	24	33	21	109
255	236	30	135	17	91
256	135	22	37	14	23
257	101	5	29	20	92
258	111	25	23	18	34
259	127	18	59	16	40
260	32	2	7	39	13
261	78	23	45	21	21
262	118	14	42	17	16

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
263	170	70	58	24	12
264	98	37	66	23	70
265	115	19	89	18	21
266	88	16	28	24	45
267	68	44	31	19	3
268	109	32	59	21	66
269	95	29	38	22	22
270	89	36	46	19	18
271	49	1	19	9	17
272	68	2	30	9	62
273	89	18	45	14	72
274	166	21	46	18	9
275	125	22	59	20	5
276	104	26	48	18	8
277	137	18	68	14	5
278	126	37	54	16	8
279	120	10	37	15	17
280	70	19	37	15	8
281	134	8	61	12	3
282	111	11	51	12	4
283	219	22	19	18	16
284	121	33	70	25	14
285	88	9	33	19	10
286	98	8	40	18	8
287	198	20	159	15	4
288	84	30	49	20	23
289	86	22	19	19	7
290	147	13	32	19	5
291	97	30	24	22	10

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
292	87	31	30	26	4
293	150	12	115	20	4
294	137	26	154	18	5
295	90	12	12	21	5
296	121	57	12	22	5
297	136	37	14	26	6
298	100	24	20	18	2
299	107	30	28	21	2
300	235	10	15	16	1
301	73	18	14	21	7
302	63	20	17	21	2
303	102	20	28	21	3
304	107	29	17	23	2
305	99	26	51	20	11
306	129	39	35	24	6
307	114	20	19	20	4
308	283	48	25	24	9
309	117	26	89	12	4
310	176	1	92	12	18
311	117	22	20	17	15
312	116	27	10	25	2
313	99	13	19	18	4
314	123	31	23	10	7
315	93	14	9	12	1
316	114	19	23	15	21
317	110	21	16	8	32
318	187	16	74	8	22
319	141	11	66	7	20
320	154	11	15	6	28

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
321	172	11	86	12	12
322	107	26	14	15	20
323	169	10	140	13	35
324	148	18	14	14	14
325	130	19	10	14	20
326	74	11	3	11	67
327	295	19	124	7	35
328	254	9	69	10	28
329	180	25	59	13	16
330	147	31	31	23	16
331	149	29	29	13	4
332	105	23	23	12	11
333	229	14	3	13	14
334	100	18	5	16	16
335	86	16	5	14	16
336	115	24	26	19	17
337	103	21	20	13	11
338	93	21	7	15	62
339	76	24	37	7	14
340	113	24	28	10	7
341	225	26	90	7	9
342	254	25	16	14	9
343	324	25	99	8	13
344	321	17	13	14	33
345	147	31	232	6	8
346	178	23	176	7	10
347	139	18	17	11	27
348	226	20	168	16	6
349	213	16	31	25	13

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
350	206	7	84	17	14
351	170	33	46	22	22
352	122	30	13	21	13
353	124	15	44	12	56
354	391	26	152	16	31
355	151	26	396	9	36
356	130	29	29	5	19
357	195	17	8	15	16
358	98	23	18	10	24
359	278	15	34	19	41
360	204	26	161	10	22
361	68	26	7	7	16
362	57	25	1	6	37
363	116	25	17	9	20
364	175	26	16	18	31
365	59	10	8	6	40
366	63	3	6	8	13
367	47	16	1	6	39
368	66	9	1	3	22
369	59	8	1	3	13
370	74	2	1	6	35
371	112	3	4	16	8
372	45	4	1	4	17
373	78	3	1	6	9
374	67	20	22	11	6
375	132	151	24	7	35
376	243	18	115	11	11
377	169	20	93	13	9
378	145	18	12	11	18

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
379	150	17	28	18	13
380	77	17	19	14	11
381	75	29	22	20	8
382	144	20	25	17	5
383	120	26	28	15	6
384	147	19	10	14	2
385	93	23	77	11	5
386	62	5	4	17	10
387	77	2	9	24	10
388	75	16	10	17	19
389	106	30	36	25	7
390	127	29	46	18	13
391	117	25	25	22	4
392	98	13	28	22	11
393	79	27	15	29	9
394	97	18	35	23	10
395	86	25	42	13	5
396	101	66	23	24	6
397	111	20	23	57	4
398	96	152	11	14	10
399	95	8	22	20	6
400	76	21	20	26	6
401	132	3	74	12	6
402	53	24	9	25	5
403	85	28	12	25	5
404	86	24	16	17	11
405	16	9	25	0,3	17
406	478	27	677	4	21
407	275	22	10	23	16

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
408	1	1	20	4	16
409	242	16	146	21	12
410	558	18	203	16	12
411	183	14	94	11	10
412	101	31	20	17	11
413	30	65	28	28	3
414	51	92	19	28	3
415	264	67	132	44	8
416	92	30	16	23	1
417	112	7	32	23	7
418	254	48	74	15	5
419	230	52	237	40	16
420	660	8	1473	15	5
421	151	107	69	10	37
422	7	3	38	22	13
423	57	39	14	23	14
424	89	37	33	20	10
425	105	26	64	18	10
426	14	15	45	30	8
427	109	39	26	18	6
428	27	16	37	27	10
429	35	21	9	47	7
430	36	19	13	41	8
431	259	21	228	24	14
432	217	16	337	23	7
433	80	9	22	20	9
434	285	18	368	19	15
435	46	14	18	25	9
436	67	35	18	31	13

Nº	Zn	Cu	Pb	Co	Hg
437	8	59	31	20	17
438	15	16	40	22	13
439	1	26	27	4	207
440	2	41	26	5	198
441	240	39	54	18	9
442	110	69	22	20	4
443	90	33	23	26	9
444	59	32	10	23	7
445	1	17	12	55	18
446	105	25	37	24	8
447	93	29	13	30	3
448	73	26	18	25	23
449	7	22	5	65	16
450	21	20	54	25	8
451	86	106	15	56	11
452	22	70	37	24	15
453	73	71	19	28	16
454	155	37	78	20	9
455	27	3	4	45	11
456	18	7	44	21	4

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

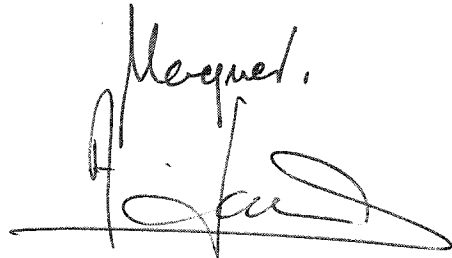
Leida esta Memoria el dia 24 de Abril de 1980 en la Facultad de Geología, ante el siguiente Tribunal:

PRESIDENTE


VOCALES







fué calificada de SOBRESALIENTE "Cum laude"



243
Arch. Bib.
Fac. de Geología