

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

**Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de
Oviedo**

Máster en Ingeniería de Minas



Trabajo Fin de Máster

**Aspectos metalogénicos de las mineralizaciones de Fe
de Ballongo (Grado)**

Autor: Iván González Fernández

Tutor: Rodrigo Álvarez García

Oviedo, Junio de 2017

Agradecimientos:

A mis queridos padres por todos sus sacrificios y su apoyo en los momentos difíciles.

A Rodrigo Álvarez García por su formación y ayuda.

A Avelino García Jesús por la realización de secciones pulidas y láminas delgadas para microscopía.



INDICE GENERAL

Agradecimientos:.....	ii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	9
1.1 INTRODUCCIÓN	9
1.2 OBJETIVOS	12
2. ZONA DE ESTUDIO: CONTEXTO GEOLÓGICO	13
2.1 LOCALIZACIÓN Y ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	13
Antecedentes bibliográficos	14
Situación actual	19
2.2 CONTEXTO GEOLÓGICO	23
2.2 LITOESTRATIGRAFÍA.....	25
2.3 CONFIGURACIÓN ESTRUCTURAL	37
3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA.....	41
3.1 MUESTREO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	41
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN	41
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	46
3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	49
3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	52
3.6 MICROSONDA ELECTRÓNICA (EPMA)	54
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN (MOP).....	58
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	83



4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	87
4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	93
4.5. MICROSONDA ELECTRÓNICA (EPMA).	96
4.6. MODELO GENÉTICO	101
5. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES.....	103
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Listado de algunos minerales comunes de hierro y su composición (Prada, 2015).	9
Figura 2. Localización de Ballongo en relación a Oviedo (www.googlemaps.com).	13
Figura 3. Localización de las labores mineras de la mina Julia. El encuadre horizontal de la imagen superior es de 1700 m; el de la imagen inferior, 200 m (www.googlemaps.com).	14
Figura 4. Situación de los principales indicios y yacimientos de hierro (Gutiérrez-Claverol & Luque, 2010).	17
Figura 5. Galería principal y otras zonas modestamente beneficiadas.	20
Figura 6. En el socavón principal son frecuentes los ataques puntuales, presumiblemente sobre zonas ricas.	20
Figura 7. Zona de acceso a las labores de interior (plaza de la mina).	21
Figura 8. Vistas del interior de las galerías (cortesía de JM Sanchís).	21
Figura 9. Vistas del interior de las galerías (cortesía de JM Sanchís).	22
Figura 10. División en zonas del Macizo Ibérico (Bastida, 2004)	23
Figura 11. División en unidades de la Zona Cantábrica (Bastida, 2004)	24
Figura 12. Columnas tipo del Paleozoico pre-Carbonífero en las diferentes unidades de la ZC (Bastida, 2004).	26
Figura 13. Esquema de correlación de las principales unidades estratigráficas del Carbonífero de la ZC (Colmenero et al., 2002).	32
Figura 14. Corte geológico mostrando la disposición de las series terciarias del entorno de Grado (Martínez, 1957).	36
Figura 15. Corte geológico E-W de las unidades de la Región de Pliegues y Mantos (Aramburu y Bastida, 1995, modificado).	37



Figura 16. Trazado de los principales mantos de cabalgamiento del límite occidental de la ZC (según Bastida y Castro, 1988). Encuadre horizontal aproximado: 40 km. Bayo en rojo.	39
Figura 17. Corte geológico C-D señalado en la figura anterior (según Bastida y Castro, 1988).	39
Figura 18. Cartografía geológica de la zona de estudio (según Bastida y Castro, 1988).	40
Figura 19. Elementos del microscopio óptico de polarización (Raith et al., 2012).	42
Figura 20. Ley de Bragg, asumiendo que los planos de los átomos se comportan como planos reflejados (Azaroff et Al., 2009).	46
Figura 21. Configuración del difractómetro de rayos X (Azaroff et Al., 2009).	48
Figura 22. Fundamento de la identificación elemental mediante FRX (https://investigacion.us.es).	50
Figura 23. Esquema de funcionamiento de la FRX, sobre un croquis del equipo empleado (Niton, 2015).	51
Figura 24. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (https://dayinlab.com/).	53
Figura 25. Componentes de una microsonda electrónica (https://ssyf.ua.es/).	55
Figura 26. Microsonda electrónica modelo CAMEBAX SX-100 (Universidad de Oviedo).	57
Figura 27. Microscopio petrográfico utilizado.	58
Figura 28. Difractograma de la muestra de la mineralización metálica.	85
Figura 29. Aspecto de las muestras medidas mediante FRX. Nótese que la ley va en función de la tonalidad rojiza, más marcada para las más ricas.	88
Figura 30. Espectro de energías de la muestra MMES. En oscuro se resalta el solape de canales entre el Fe y el Co.	92
Figura 31. SEM utilizado en este trabajo (www.uniovi.es).	94



Figura 32. Aspecto del hematites de grano más fino, visto al SEM.....	95
Figura 33. Diagrama de energía del microanálisis 3 realizado sobre el punto señalado en la figura anterior. Los dos primeros son idénticos a este.....	95
Figura 34. Diagrama de energía de uno de los cristales de hematites analizado. Comparar su forma con la del diagrama equivalente de la última figura de la sección 4.4.: únicamente aparecen los picos del Fe y del O.	100
Figura 35. Diagrama conceptual	101
Figura 36. Cartografía geológica del área de estudio, según el mapa geológico nacional dinámico (www.igme.es). De SE a NW, series desde el Devónico Medio hasta el carbonífero Westfaliense.	102



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos naturales de hierro (Prada, 2015).	10
Tabla 2. Listado del patrimonio histórico, artístico e industrial del catálogo urbanístico de Grado.....	19
Tabla 3. Lista de picos obtenida para la muestra de la mineralización metálica.	84
Tabla 4. Lista de picos obtenida para la muestra de la roca encajante.	86
Tabla 5. Difractograma de la muestra de la roca encajante.	87
Tabla 6. Resultados del análisis elemental mediante FRX.....	89
Tabla 7. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).....	90
Tabla 8. Líneas de emisión de rayos X e intensidades relativas (http://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-3.pdf).	93
Tabla 9. Resultados del microanálisis mediante EPMA.....	97
Tabla 10. Análisis univariante de los resultados del microanálisis mediante EPMA.	98
Tabla 11. Matriz de correlación de los resultados del microanálisis mediante EPMA... ..	99



1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

El hierro (Fe) es un elemento que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre y es el segundo metal más abundante después del aluminio. Se puede presentar en diversas formas mineralógicas como, por ejemplo, en forma de óxidos, carbonatos, silicatos o sulfuros, siendo los minerales más conocidos la magnetita (óxido ferroso) o la hematites (óxido férrico).

Mineral	Composición	Max. Fe contenido (%)	Nombre Común
Óxidos			
Magnetita	Fe_3O_4	72.4	Óxido ferroso-férrico
Hematites	Fe_2O_3	69.9	Óxido férrico
Goethita	$FeO(OH)$	62.9	Óxido de hierro hidratado
Ilmenita	$FeTiO_3$	36.8	Óxido de hierro-titanio
Carbonatos			
Siderita	$FeCO_3$	48.2	Carbonato de Hierro
Silicatos			
Chamosita	$(Mg,Fe)_5(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$	32.7	Filosilicato de hierro-magnesio
Sulfuros			
Pirita	FeS_2	46.6	Bisulfuro de hierro
Pirrotita	$Fe_{1-x}S \quad X < 0,2$	$\approx 60\%$	Monosulfuro de hierro

Figura 1. Listado de algunos minerales comunes de hierro y su composición (Prada, 2015).

Como se puede observar en la tabla anterior, el Fe se presenta en mayor proporción en los óxidos, pudiendo ser de origen natural o sintético, y empleándose en diversos sectores como en farmacia, plásticos, cosmética, etc.

El desarrollo de las técnicas de extracción y fabricación, han permitido que en la actualidad se puedan obtener pigmentos artificiales, pero preferiblemente se usan de tipo natural, siendo estos principalmente derivados de la magnetita, el hematites y la goethita; además de este tipo de óxidos, se pueden encontrar los óxi-hidróxidos que se muestran a continuación (mucho más raros en la naturaleza):



Nombre	Fórmula	Comentarios (*)
Goethita	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Clave en la producción de pigmentos inorgánicos.
Lepidocrocita	$\text{Fe}^{3+}\text{O(OH)}$	La lepidocrocita o pyrrhosiderita es un mineral de la clase de los hidróxidos, químicamente un hidróxido de hierro frecuentemente con impurezas de manganeso. Es un dimorfo con la goethita y que puede ser un componente de la limolita. Descubierto en 1813.
Akaganeíta	$(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+})_8(\text{OH}, \text{O})_{16}\text{Cl}_{1,25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	La akaganeíta es un mineral de la clase de los minerales óxidos. Fue descubierta en 1883 en la mina Akagané en la prefectura de Iwate (Japón), siendo nombrada así por esta mina.
Schwertmannita	$(\text{Fe}^{3+})_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{9,6}(\text{SO}_4)_{3,2} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Fue descubierta en 1994 en una mina de la provincia de Oulu (Finlandia), siendo nombrada así en honor de Udo Schwertmann, geólogo alemán.
$\delta\text{-FeOOH}$ Feroxyhyta	$\delta\text{-FeOOH}$ $\delta'\text{-FeOOH}$	Fue inicialmente descrito en 1975, aparece en como compuesto típico en suelos de la localidad de Kolomyia, Oblast de Ivano-Frankivsk, Ucrania.
FeOOH de alta presión Ferrihidrita	FeOOH $(\text{Fe}^{3+})_{4,5}(\text{OH}, \text{O})_{12}$	La ferrihidrita es un mineral de la clase de los minerales óxidos. Descubierto en 1971 en minas de Kazajistán, fue nombrado así por su composición química con hierro que está hidratado
Bernalita	Fe(OH)_3	Es un mineral poco frecuente. Se descubrió en 1922 en la mina australiana en Nueva Gales del Sur.
Fe(OH)_2 Green Rusts	$[\text{Fe}^{\text{II}}_3 \text{Fe}^{\text{III}} (\text{OH})_8]^+ [\text{Cl}, \text{H}_2 \text{O}]^-$	"green rusts " o " fougerite " es un compuesto inestable de hierro formado por la corrosión de acero. La "Fougerite" es su equivalente natural, mineral.
Óxidos		
Hematites	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Clave en la producción de pigmentos inorgánicos.
Magnetita	$\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$	Clave en la producción de pigmentos inorgánicos.
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Wustita	Fe_3O_4 FeO	
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	

Tabla 1. Óxidos, hidróxidos y oxi-hidróxidos naturales de hierro (Prada, 2015).

En España son numerosos los yacimientos de magnetita que se han sido explotados, como por ejemplo la mina de Cala, los yacimientos de Burguillos del Cerro, Zafra en Badajoz, Cehegín en Murcia o los de la Sierra de Almagrera en Almería, entre otros.



El uso de los óxidos de Fe como elemento de coloración ha venido usándose desde tiempos prehistóricos (pinturas rupestres). En la actualidad, siguen usándose en pinturas y barnices, ya que posee una alta resistencia a la acción de ácidos y bases, resiste bien la acción del calor y, sobre todo, por el relativo bajo coste de la extracción de la materia prima y su tratamiento. Una de las principales diferencias entre los óxidos de Fe naturales y artificiales es que, mientras los naturales se extraen de minas, aquellos que son elaborados de forma sintética se producen mediante la adición de ciertos ácidos a chatarra, que posteriormente es sometida a determinadas temperaturas y presiones, creándose de esta forma una especie de pasta que, dependiendo del tipo de ácido y la temperatura empleada, adquirirá una tonalidad u otra.

Como ventaja de los colorantes sintéticos es que poseen mayor poder de pigmentación que los naturales pero, sin embargo, son más difíciles de producir, ya que el control de la reacción química producida entre ácido y chatarra resulta muy difícil, pudiendo darse el caso de producirse pinturas oxidantes en lugar de antioxidantes. Otra importante aplicación de los óxidos de hierro es la fabricación de cemento, como fundente. Para ello se emplea hematites (Fe_2O_3) como componente corrector en la composición del clinker, pudiendo llegar a contener el crudo hasta un 4,5% de óxido férrico. Puede emplearse, además, con el fin de pigmentar cualquier tipo de cemento o mortero proporcionándole multitud de colores en función del tipo de óxido que se emplee.

En la fabricación del acero, se emplean también óxidos de Fe, siendo la mena principal la hematites, ya que contiene casi el 70% en peso de Fe, aunque también se utilizan la magnetita, la siderita y la limonita.

En este trabajo se realiza un estudio mineralógico y geoquímico de un depósito que ha sido explotado en la primera mitad del siglo XX y que ha sido elegido ya que, a pesar de su respetable tamaño y su cercanía al área metropolitana de nuestra región, no cuenta con ningún tipo de estudio previo siendo, por tanto, toda aportación que se realice en este sentido, original.



1.2 OBJETIVOS

Dentro del contexto general que se acaba de exponer en el capítulo anterior, el presente Proyecto Fin de Máster tiene por objeto realizar un estudio de la mineralización de Fe de Ballongo (Grado), con especial énfasis en los siguientes aspectos:

- Elaborar una síntesis de la geología local, a partir de la recopilación y estudio de datos preexistentes, y completándolos mediante las observaciones realizadas en campo.
- Realizar un estudio detallado de la mineralogía del depósito, sobre la cual no existen apenas referencias publicadas. Se tratará en la medida de lo posible de establecer relaciones cronológicas entre las diferentes fases minerales.
- Realizar un estudio detallado de la geoquímica de las menas metálicas, en base al microanálisis sobre secciones pulidas, que servirá de apoyo a un modelo genético y aportará datos potencialmente interesantes sobre la metalurgia de la mena de la mineralización. Complementariamente, resultará de elevado interés el estudio de texturas minerales, empleando la microscopía de reflexión como herramienta fundamental.
- Realizar un estudio mineralógico de la roca de caja.
- Proponer un modelo genético a partir del contexto tectónico y los datos que se obtengan en los puntos anteriores.



Figura 3. Localización de las labores mineras de la mina Julia. El encuadre horizontal de la imagen superior es de 1700 m; el de la imagen inferior, 200 m (www.googlemaps.com).

Antecedentes bibliográficos

Desde la prehistoria, el hierro ha sido un metal aprovechado en el Principado, hallándose evidencias en diferentes puntos del mismo que van desde el oriente al occidente, debido a la amplia dispersión estratigráfica, así como territorial de los minerales de Fe. Los mayores recursos de mineral de hierro se encuentran en las formaciones Furada y Naranco (ver capítulo siguiente), pero presentan el inconveniente de sus altos contenidos en Si, P y Al, así como una ley media muy baja (las más altas entre el 40-52% en el caso más alto) y una potencia de hasta 30 m, no siendo viable una explotación de forma masiva. A pesar del gran volumen de mineral de hierro que existe en el subsuelo asturiano, su explotación no ha sido muy relevante debido a las dificultades que presentaba a la hora de su tratamiento en los altos hornos provocando un excesivo consumo de coque.



Ya en la era moderna, la primera solicitud oficial con el fin de extraer mineral de Fe data de 1835 para una explotación ubicada en San Martín de Oscos, a pesar de que la calidad de las menas es bastante baja en comparación con la que se puede encontrar en otras provincias como Cantabria y Vizcaya.

Este tipo de minería no ha seguido un ritmo de crecimiento constante, sino que ha sufrido variaciones a lo largo de los años. Por ejemplo, a finales de la primera década del s. XX había en activo 57 minas con una producción de poco más de 200.000 t (Gutiérrez-Claverol & Luque, 2010), produciéndose su mayor desarrollo durante las primeras dos décadas siguientes del mismo siglo. Posteriormente, la producción fue disminuyendo desde la Guerra Civil hasta los años 50, punto en el que comienza a experimentar un aumento hasta 1962 que alcanza su punto más alto extractivamente, con una producción de unas 240.000 t y luego disminuyendo hasta que en 1978 se clausura la última mina (lagos de Somiedo, Martínez-Álvarez & González-Díaz, 1975).

En lo referente a las características de los yacimientos, éstos pueden clasificarse en las diferentes tipologías que se describen a continuación:

- Sedimentarios: los depositados a lo largo de los diferentes periodos entre el Ordovícico Medio y el Devónico Superior y que corresponden menas oolíticas y a areniscas ferruginosas.
- Estratoligados: ligados al metamorfismo de contacto que afecta a niveles sedimentarios ricos en hierro.
- Filonianos: Asociados a fracturas y en proximidad a rocas intrusivas tardivariscas.
- Residuales: Rellenan zonas de brechificación y oquedades kársticas en calizas carboníferas, encontrándose acompañados por minerales de manganeso.
- Supergénicos: los que provienen de la alteración meteórica de depósitos exhalativos de sulfuros con formación de gossans superficiales.

Respecto a la distribución de los yacimientos se deben distinguir dos zonas geológicas, la Zona Cantábrica (ZC) y la Zona Asturoccidental-leonesa (ZAOL).



Mineralizaciones en la ZC

En esta zona se concentran el mayor número de mineralizaciones de Fe, distribuidas en yacimientos sedimentarios del Silúrico-Devónico, filonianos y aquellos relacionados con rocas carbonatadas (tanto residuales como supergénicos).

Los depósitos sedimentarios son los más importantes, encontrándose las mineralizaciones entre las formaciones Sueve, Furada, Naranco y Piñeres que poseen tramos de areniscas ferruginosas ocasionalmente enriquecidas en Fe. Las mineralizaciones presentan un alto contenido en sílice y una distribución mineralógica variable. Generalmente, contienen hematites de color rojo violáceo y una textura granular formada por un núcleo de cuarzo y envuelto por capas sucesivas de hematites. Ocasionalmente, los granos tienen un tamaño considerable teniendo aspecto oolítico, aunque otras veces el grano se convierte en escamas o laminillas brillantes. Podría destacarse que en las muestras de los depósitos de tipo oolítico además de hematites se encuentran ocasionalmente granos de cromita, ilmenita y magnetita.

Por otra parte, los depósitos filonianos más representativos se pueden encontrar por la zona de Salas-Belmonte, así como en menor medida en los valles del Narcea y Pigüeña, dividiéndose en cuatro grupos mineros: Courío-Begega, Arbodas, Ablaneda y Casandresín (Gutiérrez-Claverol & Luque, 2010). Este tipo de depósitos se caracterizan por estar formados por filones encajados en sedimentos siliciclásticos del Cámbrico y Ordovícico.

Finalmente, los depósitos relacionados con rocas carbonatadas se caracterizan porque las menas de Fe se encuentran rellenando las cavidades de las calizas dolomitizadas del Carbonífero (Caliza de Montaña y Formación Picos de Europa) de forma irregular, encontrándose repartidas a lo largo de toda la región oriental de Asturias siendo los más representativos los de Somiedo, Sobrescobio, la Montaña de Covadonga y Sierra del Cuera. Generalmente estas mineralizaciones se encuentran de forma masiva en forma de bolsadas y con concentraciones irregulares. La paragénesis de las mimas consisten en óxidos e hidróxidos de Fe (hematites rojo y limonita) acompañados por óxidos de manganeso (como romanechita y pirolusita) así como por trazas de pirita y minerales de Cu, Zn y Hg. Como veremos, es en este modelo en el que encaja la mineralización objeto de estudio. En las zonas contiguas a estos yacimientos se encuentran frecuentemente acumulaciones de relleno de dolinas y oquedades de las calizas, formados por arcillas y fragmentos de minerales de Fe y Mn con diversas morfologías y granulometrías. La génesis de estos depósitos es de tipo supergénico, formados por soluciones con altas concentraciones de sílice y sales de hierro-manganeso que circularon por las diferentes oquedades y discontinuidades -como superficies de estratificación o fracturas- existentes en los niveles carbonatados, produciéndose una sustitución del Ca por los metales anteriormente mencionados.



Figura 4. Situación de los principales indicios y yacimientos de hierro (Gutiérrez-Claverol & Luque, 2010).

Leyenda: 1. Moldes; 2. Seares; 3. Cereijido; 4. Eilade; 5. San Pedro de Brés; 6. Porcia; 7. La Brañela; 8. Riocabo; 9. Santalla; 10. Presno; 11. Meredo; 12. Paramios; 13. Balmonte; 14. La Babia; 15. Busdemouros; 16. Arruñada; 17. La Coba; 18. Montesperín; 19. Coaña; 20. Gio; 21. Serandinas; 22. Herias; 23. Riodevillar; 24. Otur; 25. Barceda; 26. Buseco; 27. Santa Coloma; 28. Valledor; 29. Omente; 30. Carcedo; 31. Pravia; 32. Candamo; 33. Ablaneda; 34. Soto de los Infantes; 35. Carlés; 36. La Brueba del Courío; 37. Belmonte; 38. Las Estacas; 39. Llamoso; 40. Clavillas; 41. La Riera; 42. Piedrajueves; 43. Saliencia; 44. Alto La Mesa; 45. Llumeres; 46. Iilas; 47. Cabruñana; 48. Taja; 49. Lloreda; 50. Peñaflor; 51. Castañedo del Monte; 52. Sograndio; 53. Fresneda; 54. Aboño; 55. Naranco; 56. La Grandota; 57. Sardin; 58. Prado; 59. Sueve; 60. Pandanes; 61. Valle Moru; 62. Vis; 63. Zardón; 64. Cuera; 65. Puertas; 66. Alles; 67. La Borbola; 68. Vidiago.

Mineralizaciones en la zona asturoccidental-leonesa

En esta unidad las mineralizaciones de hierro se encuentran en depósitos, generalmente de reducido volumen, de tipo sedimentario incluidos en la Caliza de Vegadeo, la Serie de los Cabos y las Pizarras de Luarca o la Fm Agüeira (Gutiérrez-Claverol & Luque, 2010).

Mineralógicamente se encuentran constituidos por carbonatos con morfología oolítica cuyo núcleo silíceo es redondeado y en cuya zona externa se encuentran revestidos por hidróxidos de hierro, acompañados además por granos de magnetita, pirita, biotita y cuarzo que, debido a la alteración meteórica, en aquellas capas más expuestas, se transforman en limonita. De la misma manera, cuando las capas están próximas a rocas ígneas, al sufrir la influencia del metamorfismo térmico se produce una transformación de los minerales de hierro en magnetita.



La mineralización objeto de estudio es una explotación minera de interior (conocida como “mina Julia”, como se ha indicado anteriormente) y formada por varios socavones y una gran galería principal de la cual parten varios ramales (¿transversales?). La actividad extractiva comienza a mediados del siglo XIX hasta el inicio de la Guerra Civil por la Sociedad Fomento Industrial de Asturias siendo su producción mayoritariamente empleada a la fabricación de pinturas y en menor medida en la fabricación de armas, dada la proximidad de la fábrica de Trubia a la cual era enviado el mineral mediante carros. En relación con la mina de estudio, no existen apuntes bibliográficos, salvo una cita de su existencia, sin datos específicos (Luque & Martínez-García, 1983) y una interesante reseña publicada por José Manuel Sanchís en su espléndido blog (www.mtiblog.com) que, por su elevado interés, reproducimos a continuación íntegramente:

“Las dos minas de hierro más importantes de esta pequeña aldea fueron la Christy (nº 4191), más conocida como mina del Cogollu, y la imponente mina Julia (nº 8437), ambas explotadas desde mediados del siglo XIX hasta comienzos del XX, la primera de ellas por Fco. Warrempoly y la segunda por la Sociedad Fomento Industrial de Asturias, siendo la extensión de su concesión de 24 Ha.

Los minerales extraídos de ellas eran remitidos ya en 1849 mediante carros hasta la fábrica de armas de la vecina Trubia, cuya puesta en marcha data de 1794. Mina Julia es una gran explotación de interior, formada por algunos socavones y una galería principal de la que parten diversos transversales que atraviesan toda la montaña. La mina estuvo en explotación hasta el inicio de la Guerra Civil, dedicándose gran parte de su producción a la fabricación de pinturas.

La existencia de estas minas de hierro ya fue mencionada por M. Fuertes Acevedo en su obra Mineralogía Asturiana, publicada en 1884. Ambas fueron incluidas en 2011 en el Catálogo Urbanístico del Concejo de Grado, dentro del apartado dedicado al Patrimonio Cultural, Histórico, Paisajístico e Industrial”.

En efecto, en la disposición final única del Acuerdo de 10 de marzo de 2011, adoptado por la Comisión Ejecutiva de la Comisión de Urbanismo y Ordenación del Territorio del Principado de Asturias (CUOTA), relativo a la aprobación definitiva del Catálogo Urbanístico de Grado, donde se recogen los bienes incluidos en dicho catálogo, aparecen las minas de Fe de Ballongo:



3.—Patrimonio Histórico, Artístico e Industrial:

Orden	Código	Nombre	Población	Parroquia
0	CHC-001	Conjunto Histórico-Artístico de Grado	Grado	Grado
1	Am-01-001H	Iglesia parroquial de San Salvador	Ambás	Ambás
2	Am-02-001H	Capilla de Nuestra Señora de Meruxeo	Cubia	Ambás
3	Br-01-001H	Capilla de San Emeterio o del Santo Medero	El Lado	Berció
4	Bs-01-001H	Iglesia parroquial de San Miguel	Báscones	Báscones
5	Bs-01-002H	Castillo-palacio de los Ferrera	Báscones	Báscones
6	Bs-01-003H	Torreón del palacio de los Ferrera	Báscones	Báscones
7	Bs-01-004H	Puente relacionado con el castillo de Ferrera	Báscones	Báscones
8	Bs-01-005H	Puente	Báscones	Báscones
9	Bs-02-001H	Capilla de San Julián	Belandres	Báscones
10	Bs-07-001H	Toro de Osborne	Nores	Báscones
11	Bs-07-001I	Calero	Nores	Báscones
12	By-01-001H	Escuela mixta y vivienda	Ballongo	Bayo
13	By-01-001I	Mina Cogollo	Ballongo	Bayo
14	By-01-002I	Mina La Julia	Ballongo	Bayo
15	By-02-001H	Casa de los Díaz Miranda	Caleya	Bayo
16	By-03-001H	Capilla del Espíritu Santo	El Medio	Bayo
17	By-03-002H	Escuela unitaria y vivienda	El Medio	Bayo
18	By-03-003H	Palacio, capilla de San Andrés y molino de Uría o de Cienfuegos	El Medio	Bayo
19	By-03-004H	Iglesia parroquial de Santa María	El Medio	Bayo
20	By-03-005H	Casa de Justa "la maestra"	El Medio	Bayo
21	By-03-006H	Casa Serafín	El Medio	Bayo
22	Cb-01-001H	Iglesia parroquial de Santa María Magdalena	Cabruñana	Cabruñana
23	Cb-01-002H	Ábside la antigua iglesia parroquial de San Lázaro	Cabruñana	Cabruñana
24	Cb-01-003H	Antigua escuela mixta y vivienda	Cabruñana	Cabruñana
25	Cb-01-004H	Vivienda unifamiliar	Cabruñana	Cabruñana
26	Co-04-001H	Iglesia parroquial de San Pedro	Coalla	Coalla
27	Co-04-002H	Torre de Coalla	Coalla	Coalla
28	Co-06-001H	Escuela mixta y vivienda	Loredo	Coalla

Tabla 2. Listado del patrimonio histórico, artístico e industrial del catálogo urbanístico de Grado.

Situación actual

Tanto los socavones como las labores de interior son fácilmente accesibles hoy día, sin más que atravesar unas fincas para recorrer los 50 m que median desde la carretera a la entrada de la galería principal. Aunque las labores de interior no cuentan con sostenimiento, la roca de caja parece competente y la galería es practicable, con el debido respeto. Sí existe captación de parte del drenaje natural, y es muy llamativo el intenso tono rojizo de las paredes. Aparentemente, la explotación se llevó a cabo recuperando exclusivamente las zonas más ricas, de morfologías muy suavizadas y de tamaño y distribución irregulares, lo que hace pensar que se trataba de bolsadas ricas en hematites situadas sobre huecos de origen kárstico preexistentes. A continuación se presentan algunas imágenes:



Figura 5. Galería principal y otras zonas modestamente beneficiadas.



Figura 6. En el socavón principal son frecuentes los ataques puntuales, presumiblemente sobre zonas ricas.

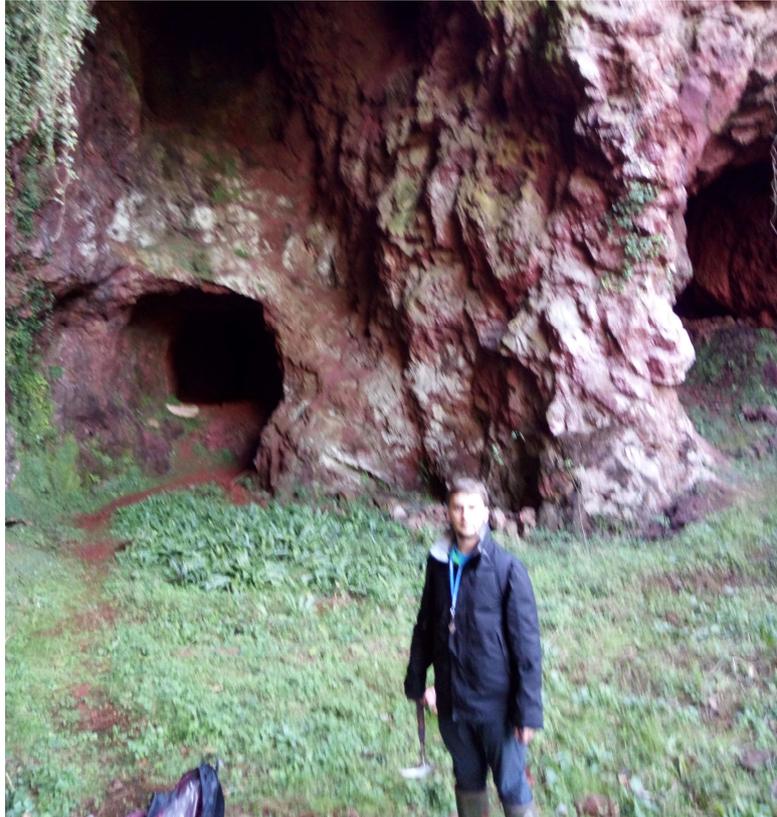


Figura 7. Zona de acceso a las labores de interior (plaza de la mina).



Figura 8. Vistas del interior de las galerías (cortesía de JM Sanchís).



Figura 9. Vistas del interior de las galerías (cortesía de JM Sanchís).



2.2 CONTEXTO GEOLÓGICO

Desde un punto de vista geológico general, la Zona Cantábrica (ZC) forma parte del Macizo Ibérico (MIb) que a su vez se corresponde con el afloramiento más occidental de Orógeno Hercínico Europeo, estando delimitada al oeste mediante un gran antiforme en cuyo núcleo aflora la serie precámbrica del Narcea y este por la cuenca Vasco-cantábrica. Sus límites norte y sur son, respectivamente, el mar Cantábrico y la cuenca del Duero.

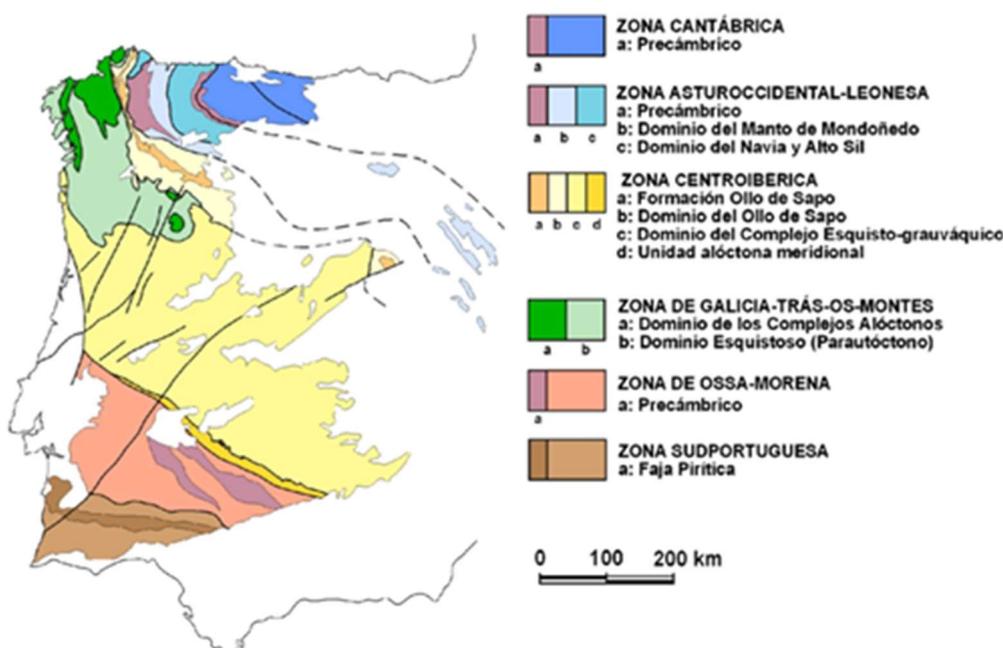


Figura 10. División en zonas del Macizo Ibérico (Bastida, 2004)

Estructuralmente hablando, la ZC se caracteriza por una deformación superficial causada por la traslación de grandes masas de roca (en su mayoría por los cabalgamientos con vergencia generalizada hacia el centro del arco Astúrico) y mantos de despegue con pliegues asociados, los cuales dan lugar a que la ZC esté formada por varias unidades cabalgantes, con características geológicas distintas, y pliegues, estando el desarrollo de éstos controlado por los cabalgamientos. A su vez se puede observar la ausencia de metamorfismo, magmatismo y de foliaciones tectónicas excepto en áreas determinadas y con una extensión limitada.

Desde el punto de vista cronoestratigráfico, el depósito de los estratos que la forman tuvo lugar de forma sucesiva y alterna de formaciones carbonatadas y detríticas desde el Paleozoico Inferior al Carbonífero y, aunque hubo épocas de ausencia de sedimentación (dando lugar a lagunas estratigráficas), se podría considerar que es una sucesión relativamente completa; posteriormente tuvo lugar la orogenia Hercínica y el depósito de rocas estefanienses de forma discordante sobre el resto de la sucesión paleozoica.



La división de la Zona Cantábrica en las diferentes es, de oeste a este, la siguiente:

- Región de Pliegues y Mantos. En esta región pueden distinguirse varias subunidades geológicas separadas entre sí por importantes cabalgamientos: subunidad de Somiedo-Correctilla, subunidad de La Sabia-Bodón y subunidad del Aramo.
- Cuenca Carbonífera Central.
- Cobertera Mesozoico-Terciaria.
- Unidad de Mantos (o Unidad del Manto del Ponga).
- Picos de Europa.
- Unidad del Pisuerga-Carrión.

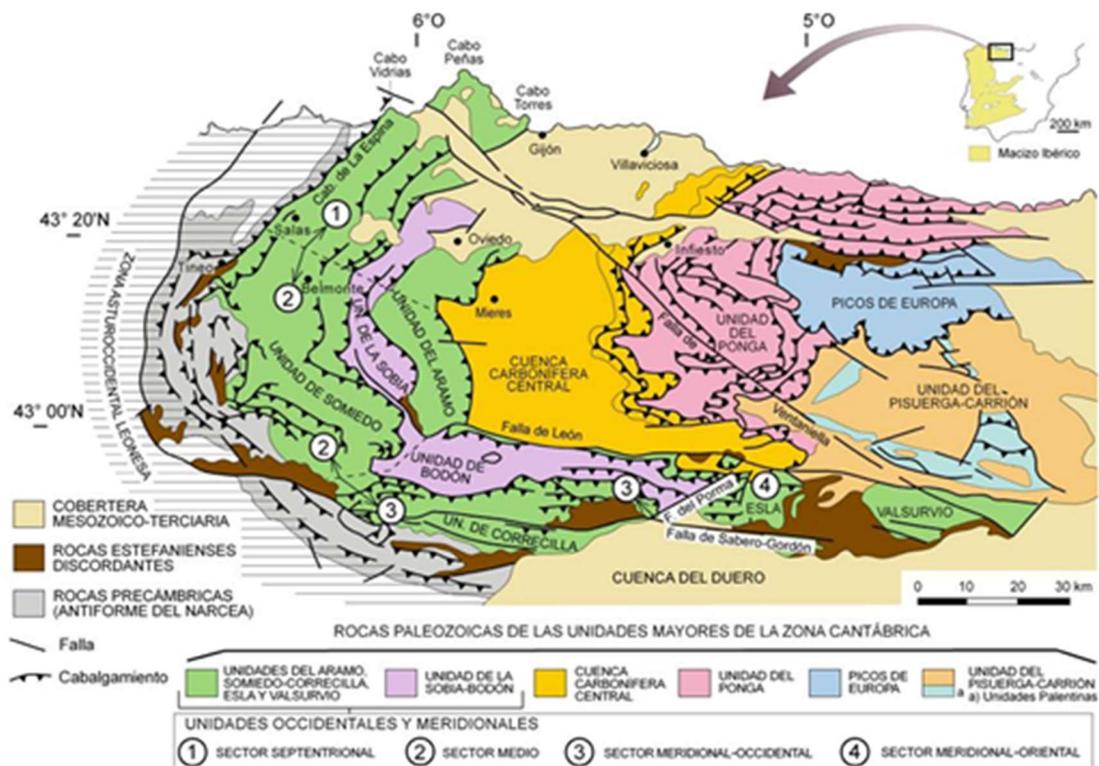


Figura 11. División en unidades de la Zona Cantábrica (Bastida, 2004)



2.2 LITOESTRATIGRAFÍA

La mina de Ballongo se sitúa geológicamente en la Región de Pliegues y Mantos, en concreto en la sub-unidad más occidental de la misma (sub-unidad de Somiedo-Correcilla). Este área se caracteriza por un gran desarrollo del Paleozoico, en particular del Devónico y del Carbonífero. En la siguiente figura se puede observar la columna estratigráfica completa (Cámbrico-Devónico del esta sub-unidad). A continuación, se describen brevemente las series estratigráficas por unidades.



ASPECTOS METALOGÉNICOS DE LAS MINERALIZACIONES DE Fe DE BALLONGO (GRADO)

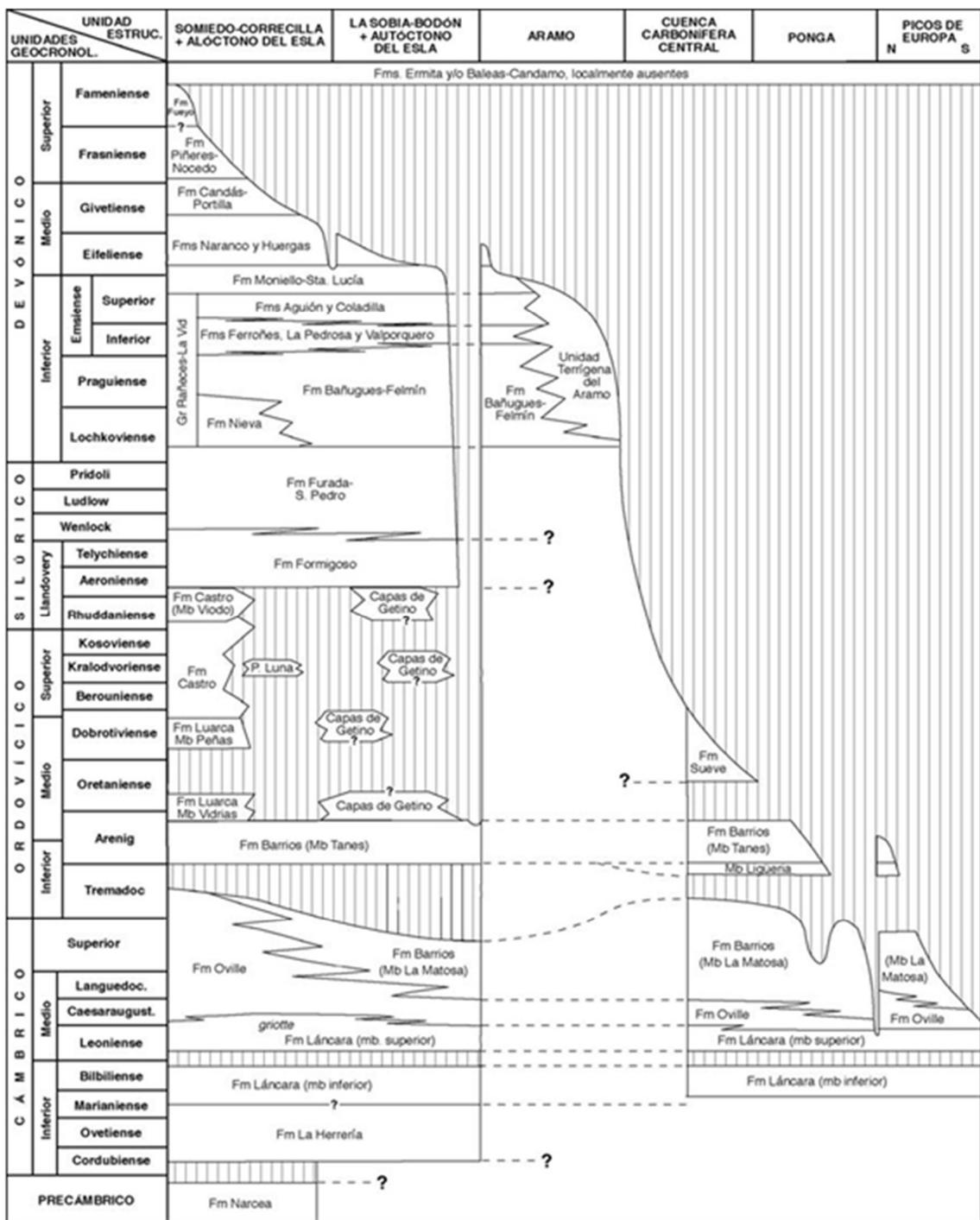


Figura 12. Columnas tipo del Paleozoico pre-Carbonífero en las diferentes unidades de la ZC (Bastida, 2004).



CONJUNTO DEL PALEOZOICO INFERIOR

El Paleozoico Inferior presenta una amplia distribución a lo largo de la mayor parte de la ZC aflorando en estrechas bandas paralelas al Arco Astúrico, generalmente en la base de mantos de cabalgamiento. Esta sucesión está formada en su gran mayoría por rocas siliciclásticas, especialmente areniscas, limolitas y pizarras, con intercalaciones comparativamente menores de carbonatos y de rocas volcánicas. Cuenta con un espesor aproximado de unos 4500 m, dividido en varias unidades que se detallan a continuación.

Formación la Herrería

La formación la Herrería está formada por areniscas más o menos feldespáticas con intercalaciones de microconglomerados, pizarras y dolomías pertenecientes al Cámbrico Inferior. Muchas de las areniscas del tramo basal son litarenitas con contenidos abundantes de granos de rocas volcánicas y edad Precámbrico terminal. Su espesor es variable, aumentando desde los 900 m. en el sector de Los Barrios de Luna hasta los 1500 m. en el Valle del Narcea (Aramburu et al., 2006).

En lo referente a la sedimentación de esta unidad, se estima que tuvo lugar en condiciones fluviales y marinas someras de forma alternativa, posiblemente en relación con un complejo deltaico similar al que tuvo lugar posteriormente en el Cámbrico Superior y Ordovícico Inferior.

Formación Láncara

La formación Láncara, situada por encima de la Fm. Herrería, con una potencia entre los 150-225 m. está formada por dos miembros, separados por una disconformidad mediante un contacto neto. El miembro inferior es de tipo dolomítico, con algunas calizas mudstone con rellenos fenestrales en su parte alta y es de edad Cámbrico Inferior. El miembro superior, por su parte, está formado por calizas bioclásticas grainstone a wackestones, del Cámbrico Medio, pudiendo encontrarse trilobites en la parte más alta de este miembro. Su depósito tuvo lugar sobre una rampa homoclinal abierta con ambientes de llanura mareal para el miembro inferior y sublitoral somero para el superior (Zamarreño, 1972).

Formación Oville

La formación Oville cuenta con una potencia variable (80-800 m) y está formada por alternancias de pizarras, limolitas y areniscas, con frecuencia glauconíticas, pudiendo encontrarse abundantes trilobites que han servido para datar su base en el Cámbrico Medio.



La sedimentación de estos materiales tuvo lugar en un ambiente marino somero de profundidad progresivamente decreciente; por ello su parte alta se originaría en una llanura deltaica, en zonas de transición marina-continental (Aramburu, 1989).

Formación Barrios

La formación Barrios, tiene potencia media de 500 m, aunque varía entre los 80 m y los 1020 m. Está formada por una sucesión de cuarzoarenitas blancas muy endurecidas (“cuarcitas”) con intercalaciones pizarrosas y conglomeráticas equiparable en facies a la Cuarcita Armoricana de otras regiones ibéricas. La dureza de la roca da lugar, generalmente, a un relieve muy abrupto, originando la formación de sierras, picos y cabos en la zona central y oriental de Asturias.

El conjunto de las formaciones Oville y Barrios fue depositado en un delta de llanura trenzada, existen cambios laterales de facies desde la formación Barrios a la formación Oville.

Formación Formigoso

La formación Formigoso, de potencias entre los 70-200 m, se depositó durante el Silúrico y está formada por pizarras (negras y grises) con finas intercalaciones de limolitas bioturbadas y areniscas, siendo éstas más abundantes hacia la parte superior. También son abundantes las capas gradadas de lutitas.

En esta formación pueden encontrarse de forma abundante graptolites, aunque son más abundantes cerca de su base. Además de este tipo de fósiles también se han encontrados otros como palinomorfos y de forma más escasa trilobites, bivalvos y braquiópodos.

Dentro de esta formación pueden distinguirse dos miembros (Comte, 1959):

- Miembro inferior o Bernesga, formado únicamente por pizarras negras y grises, las cuales contienen abundantes fósiles de graptolites.
- Miembro superior o Villasimpliz, formado por pizarras negras generalmente más compactas con intercalaciones de limonitas y areniscas de grano fino, siendo más abundantes hacia la parte superior.

Formación Furada-San Pedro

La formación Furada-San Pedro, está formada por areniscas rojas ferruginosas e “*ironstones*” en su base, encontrándose el techo de la misma ya en el Devónico Inferior y con potencias entre los 5-250 m, aumentando desde la Cuenca Carbonífera Central hacia el Antiforme del Narcea.



Dentro de esta formación se distinguen tres miembros (Suárez de Centi, 1988):

- Inferior: bancos de arenisca roja, ferruginosa, con estratificación cruzada y ooides.
- Medio: areniscas, pizarras gris-verdosas y limolitas bioturbadas.
- Superior: areniscas cuarcíticas blancas con niveles pizarrosos.

Los sedimentos de las formaciones Formigoso y Furada-San Pedro fueron acumulados en un mar de poca profundidad sometido a la acción de frecuentes tempestades, desde áreas relativamente más profundas, representadas por la base de la Formación Formigoso, a otras litorales a sublitorales muy someras (Formación Furada-San Pedro).

Grupo Rañeces

El grupo Rañeces está formado por una sucesión devónica existente entre las Areniscas de Furada (tránsito gradual) y las Calizas de Moniello con una potencia máxima de 800 m. Este grupo está dividido en cuatro miembros que de muro a techo son (Vera de la Puente, 1986):

- Calizas de Arnao: Sucesión de unos 200 m de espesor, formado por intercalaciones de calizas, margas y lutitas, de coloración rojiza predominante. En la parte inferior se encuentran aproximadamente 90 m de bancos potentes de calizas rojizas o grises fosilíferas y bioclásticas. En la zona media predominan margas y las lutitas alternando con dolomías y calizas margosas dolomitizadas. En la parte superior predominan otra vez los bancos potentes de caliza bioclástica, grises o rojizos.
- Calizas y Pizarras de Ferroñes: formado por una sucesión constituida por calizas compactas grises y rosas en bancos con alternancia de pizarras oscuras.
- Dolomías de Bañugues: sucesión de 150-200 m de espesor formada por dolomías con laminaciones, mallas de algas, birdeseyes y grietas de desecación.
- Calizas de Nieva: formada por una sucesión de 100-150 m de espesor constituida por calizas bioclásticas negras predominantemente, parcialmente dolomitizadas y pizarras y lutitas ocurran en bancos poco potentes.

Desde el punto de vista cronoestratigráfico su base se sitúa siempre en el Gediense mientras que su techo, dada la una gran variabilidad de litofacies puede variar según el punto donde nos encontremos desde el Emsiense hasta el Couviniense.



Formación Moniello

Esta formación, de edad Emsiense-Cuviense, se encuentra de forma concordante con el Grupo Rañeces y cuenta con una potencia de unos 250 m. pudiendo llegar a alcanzar los 300 m. en puntos concretos. El tránsito entre el Grupo Rañeces y la Formación Moniello es gradual, ya que ambas formaciones se depositaron en zonas someras.

Litológicamente se pueden diferenciar tres tramos (Manjón, 1973); el primero, de un espesor aproximado de 50 m, esencialmente calcáreo, está formado por calizas micríticas grises con "bird's eyes", así como niveles de calizas con laminaciones debidas a algas. El tramo intermedio por su parte tiene un espesor aproximado de 90 m y contiene intercalaciones de margas y pizarras entre las capas de calizas y presencia de braquiópodos. El tramo superior, formado por calizas micríticas grises o amarillentas con "bird's eyes" tiene una potencia de unos 110-150 m. Estas calizas son más masivas que en el tramo inferior y cuentan con una gran abundancia de braquiópodos, briozoos, y crinoideos.

Formación Naranco

Está formada por una serie detrítica aflorante en una delgada franja y discontinua a lo largo del arco devónico asturiano, situada en la parte superior de la Formación Moniello con un cambio bastante brusco entre ambas formaciones. Esta formación cuenta con una potencia de 300-500 m de areniscas, ocasionalmente ferruginosas, y con intercalaciones de pizarras pardas o verdosas y calizas bioclásticas o dolomías en la parte superior.

Dentro del conjunto se pueden diferenciar diferentes facies las cuales son (García-Ramos, 1977): Facies A: Areniscas de grano medio a fino compactas con oolitos arcillosos. Facies B: Dolomías grainstone a menudo arenosas y muy bioclásticas. Facies C: Areniscas cuarzosas de grano medio y aspecto a menudo listado en bandas alternas rojizas y gris claras. Facies D: Alternancia de areniscas compactas cuarzosas con pizarras oscuras. Facies E: Alternancia de limolitas arcillosas micáceas con pizarras grises oscuras. Facies F: Pizarras y pizarras limosas grises oscuras con algunas capas delgadas de caliza wackestone o packestone. Facies G: Alternancia de limolitas micáceas de tonos gris medio y de pizarras grises oscuras. Facies H: litología variada. Facies K: Areniscas feldespáticas. Facies M: Areniscas verdosas bastante feldespáticas.



Formación caliza de Candás

Se trata de un nivel potente, predominantemente arrecifal de edad Frasnense-Fameniense. Predominan las calizas grisáceas masivas, alternándose con margas y calizas bien estratificadas. Tiene abundancia de corales, estando asociados briozoos, crinoideos y braquiópodos. Esta formación puede dividirse en cuatro miembros (García-Alcalde et al., 1979):

- A: De unos 50 m de espesor, presenta un contacto gradual con la formación Naranco. Está compuesto por pizarras y calizas oscuras y arcillosas con gran cantidad de fauna y capas delgadas de calizas rosáceas intercaladas con calizas marmóreas.
- B: Tiene una potencia de unos 45 m, en los que hay niveles de calizas bien estratificados con intercalaciones de pizarras.
- C: Formado por niveles delgados de calizas encriníticas, cuenta con una potencia de 60 m. En la parte media se puede distinguir una zona ligeramente margosa, así como calizas encriníticas y estratificación cruzada.
- D: tiene una potencia de 34 m y está formado por calizas argilíticas con margas y lutitas con contenido en crinoideos y briozoos y estructura nodulosa, pasando a continuación a un tramo más masivo en el que se incrementa el contenido en unidades coralinas.

Formación arenisca de Candás (o Piñeres)

Esta arenisca se caracteriza tanto por ser la última formación del Devónico como por estar formada por una sucesión de areniscas y cuarcitas blancas de aspecto masivo y generalmente muy puras, presentando una gran escasez de restos fósiles.

Se trata de un intervalo siliciclástico constituido por dos unidades areniscosas separadas por un paquete de lutitas grises a oscuras. Mientras que la unidad lutítica marina profunda solamente se puede observar en los afloramientos más cercanos al Antiforme del Narcea, en la costa, presenta este modelo de distribución de litologías.

Tras las series devónicas, el carbonífero de la sub-unidad de Somiedo es eminentemente calcáreo y su distribución litoestratigráfica se presenta en la figura siguiente:



Debido a la relación de simultaneidad entre la actividad tectónica y la sedimentación, las sucesiones carboníferas son más complejas que la sucesión pre-orogénica, produciendo una variabilidad (tanto vertical como horizontal) de facies muy grande. Las sucesiones carboníferas de la ZC se disponen normalmente disconformemente sobre las rocas del Devónico Superior.

Estos depósitos se organizan secuencialmente de somerización de gran escala, variando su espesor desde centenares a miles de metros. Se distinguen tres conjuntos: uno inferior de edad Tournaisiense-Namuriense que representa la transición entre las sucesiones pre- y sinorogénica, representado por las Fms Baleas (Candamo) y Alba; uno intermedio de edad Namuriense-Westfaliense D superior, formado por sucesiones sinorogénicas depositadas en la cuenca de antepaís y por último el superior, de edad Westfaliense D superior-Estefaniense, que incluye, en la Unidad de Somiedo, las sucesiones tardías y postorogénicas depositadas en cuencas intramontañas de poca entidad y distantes de la zona de estudio de este trabajo, por lo que no se le prestará mayor atención.

Formación Baleas (o Candamo)

Esta formación se sitúa bien sobre las Areniscas de Candás o bien sobre la Caliza de Candás mediante una superficie erosiva y cuenta con una potencia entre los 7-8 m. Está formada por calizas esqueléticas claras (grainstone a wackestone), arenosas.

Formación Alba (o caliza Griotte)

La formación Alba (también conocida como “caliza Griotte”) es reconocible por sus estratos delgados de caliza rojiza, debido a la oxidación del hierro contenido en los barros carbonatados a partir de los cuales se formó la roca.

La sedimentación calcárea del Carbonífero comienza por este característico nivel, omnipresente en Asturias. Esta formación está constituida por 15-25 m de calizas nodulosas, generalmente de color rojo, aunque en el Sur del macizo de los Picos de Europa se encuentra de color blanco. En la parte basal, y a veces hacia la mitad, presenta radiolaritas rojas y verdes, que pueden alcanzar un gran desarrollo local. Las calizas rojas nodulosas han sido datadas como Viseense por Maas (1974) en el S de los Picos de Europa. Truyols (1983) describe la presencia de conodontos del Tournaisiense superior en la base y del Viseense Superior en el techo.



Formación Barcaliente

La Formación Barcaliente es una sucesión de calizas oscuras bien estratificadas, que apenas contienen restos fósiles. Esta formación, está constituida por calizas de tonos oscuros, fétidas y laminadas con espesores variables, que pueden oscilar hasta alcanzar los 400 m. El tránsito con la formación inferior es gradual, los niveles basales corresponden a calizas micríticas negras, fétidas, azoicas y tableadas, sigue un tramo de calizas micríticas gris oscuras, bandeadas y con abundante sílex. Hacia el techo presenta un nivel formado por una brecha singenética. El contenido paleontológico de dicha formación es muy pobre, la edad de la misma se estableció por tanto a partir de los datos suministrados por la formación subyacente, atribuyéndole una edad Namuriense Inferior, mientras que en el techo Wagner et al (1971) señalan la presencia de Goniatites y microflora de edad Namuriense A Superior.

La existencia de un tramo laminado de una forma generalizada en toda la Cordillera Cantábrica, unido a la presencia de brechas de colapso parecen indicar que las condiciones de depósito corresponden a un medio reductor relativamente profundo.

Formación Valdeteja

Situada sobre la formación Barcaliente, se trata de una unidad calcárea lateralmente discontinua que puede alcanzar los 1000 m de espesor. Está formada por una sucesión de calizas masivas y claras, brechificadas localmente y con un contenido fósil más bien escaso. Junto con la formación anterior se ha denominado de forma coloquial como “Caliza de Montaña” de edad Bashkiriense. Presenta dos áreas de afloramientos principales: la Región de Pliegues y Mantos y la Región de Picos de Europa y parte NE de la Unidad del Ponga.

Su formación, en su conjunto, tuvo lugar en cuencas profundas, formando plataformas carbonatadas de techo plano y márgenes inclinados y elevados respecto a la cuenca circundante. De otro modo, en la Región de pliegues y Mantos, estas plataformas se habrían nucleado en altos fondos probablemente debido a cabalgamientos ciegos, apilándose verticalmente en una zona con una alta subsidencia relativa.

SEDIMENTOS TERCIARIOS DISCORDANTES

Los materiales terciarios aparecen discordantes y disconformes sobre el Paleozoico teniendo unos límites irregulares y pudiendo encontrarse algunas fallas. Dichos materiales pueden agruparse en tres series (Martínez, 1957): la serie de Llantales, las capas de Guileiro y las arcillas de Sestiello.



De muro a techo, la serie de Llantales, de potencias entre los 70-80 m, está formada por una brecha de falla poligénica formada por elementos del Terciario y de caliza devónica. Posteriormente, aparece una alternancia irregular de conglomerados arenas, margas, margas arenosas, lechos de pudingas y en la parte superior arcillas. Los diferentes tipos de margas y las pudingas tienen tonos rojizos mientras que las arcillas son amarillento-rojizas de tonos claros.

Las capas de Guileiro (según el mismo autor), con una potencia entre los 250-300 m están formada por arenas que pueden ser de tonos blancos o rojizos, arenas arcillosas de tonos rojizos, margas arcillosas de tonos rojos y ocasionalmente blancos y conglomerados de forma alterna e irregular. Por otra parte, se pueden distinguir a varias alturas lechos y capas irregulares de calizas lacustres blanquecinas.

Las arcillas de Sestiello cuentan con potencias aproximadas de unos 15-40 m y están formadas por areniscas, conglomerados y arcillas listadas de tonos rojizos y rojizas. En este tipo de materiales se han encontrado restos fósiles como *Rhinoceros Libralces*, lo que hace pensar que pudo haber una laguna estratigráfica de cierta importancia entre la sedimentación de los conglomerados de Guileiro y el depósito de las primeras capas de arcillas de esta formación.

En la siguiente figura se muestra su disposición estratigráfica, según un corte geológico aproximado E-W:

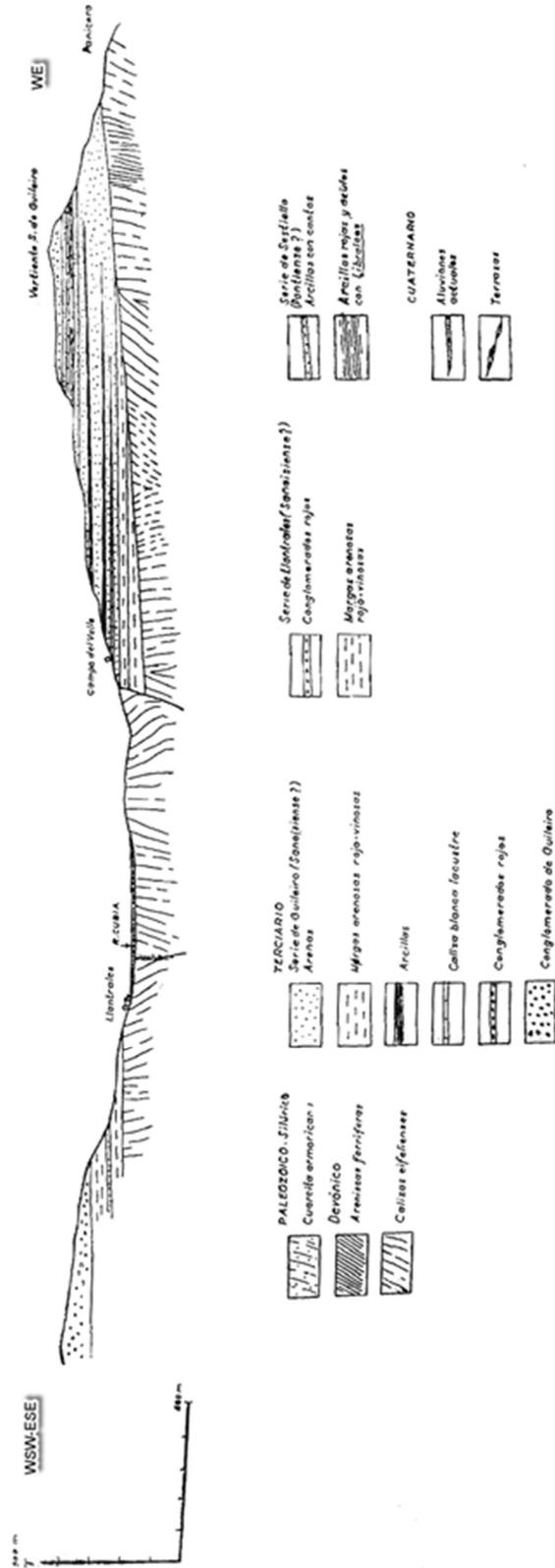


Figura 14. Corte geológico mostrando la disposición de las series terciarias del entorno de Grado (Martínez, 1957).



2.3 CONFIGURACIÓN ESTRUCTURAL

La sub-unidad de Somiedo, dentro de la región de pliegues y mantos, se caracteriza por la presencia de dos tipos principales de estructuras, que son las que le dan el nombre: cabalgamientos y pliegues.

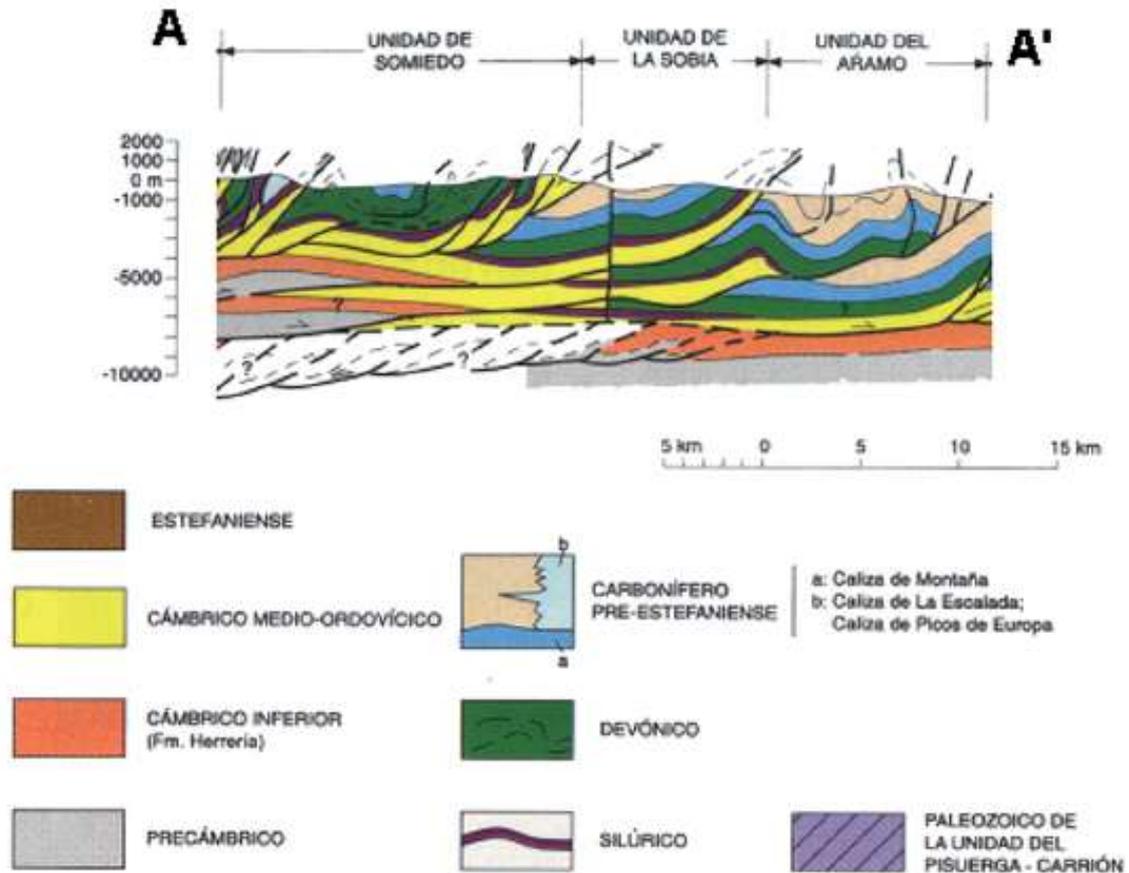


Figura 15. Corte geológico E-W de las unidades de la Región de Pliegues y Mantos (Aramburu y Bastida, 1995, modificado).

Como se puede observar, en superficie existe una representación, si bien sesgada por fallas, más o menos completa del Cámbrico Medio al carbonífero, con una excelente representación del Devónico, que aparece a ambos lados de la gran estructura principal, que no es otra que el sinclinal de Somiedo.



Las observaciones sobre los mantos de esta unidad encajan con un modelo de deformación caracterizado por un despegue general del zócalo paleozoico al nivel de la formación Láncara, que se deslizaría sobre el substrato, rompiéndose en una serie de escamas o cabalgamientos subsidiarios. El ascenso de la superficie de despegue no se realiza de un modo continuo, sino que sigue una trayectoria en escalera, coincidiendo con zonas de capas competentes e incompetentes. El trazado, aproximadamente paralelo, se puede ver en la figura siguiente.

Los materiales que ocupan esta sub-unidad están todos afectados por la orogenia hercínica, aunque los materiales precámbricos situados más al W se encuentran ligeramente modificados (pliegues asimétricos sin esquistosidad ni metamorfismo) por episodios anteriores. Tras el periodo hercínico se producen fracturas que pueden considerarse como tardías o post-hercínicas. Las más antiguas controlan, en parte, la sedimentación del Estefaniense (claramente discordante y son sin- y post-sedimentarias con el depósito de éste). Aunque no existen materiales posteriores al Estefaniense, en áreas próximas, depósitos terciarios se ven afectados por una tectónica de fractura, claramente alpina. Alguna de estas fracturas podría ser rejuego de las anteriores.

Con respecto a los pliegues, se distinguen dos sistemas: (i) Pliegues relacionados con las escamas asociadas al Manto; (ii) Pliegues longitudinales (los más frecuentes, se disponen longitudinales a los frentes de los mantos, plegando la superficie de cabalgamiento); (iii) Pliegues transversales o radiales (pliegues muy abiertos con planos axiales subverticales y ejes en posición variable).

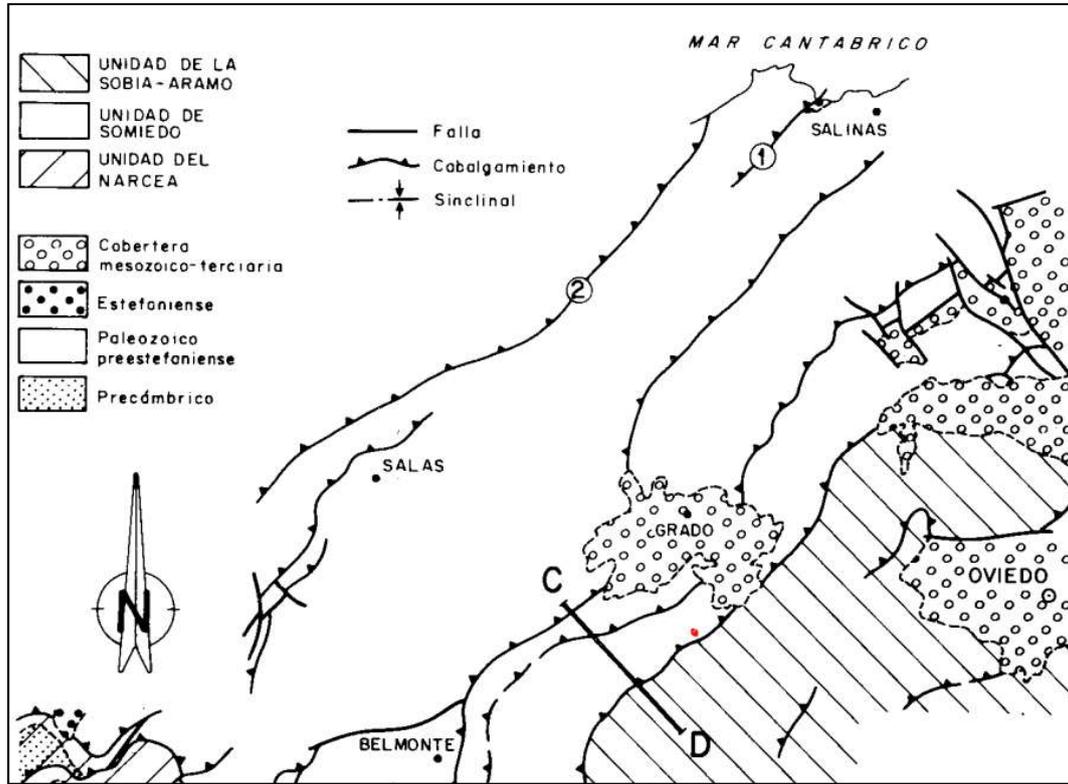


Figura 16. Trazado de los principales mantos de cabalgamiento del límite occidental de la ZC (según Bastida y Castro, 1988). Encuadre horizontal aproximado: 40 km. Bayo en rojo.

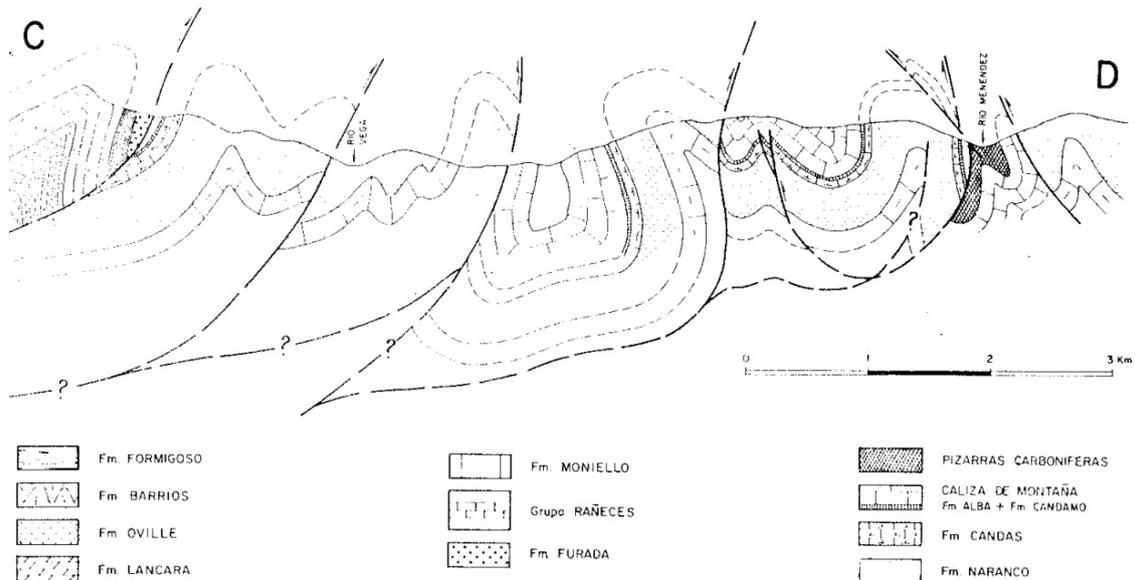
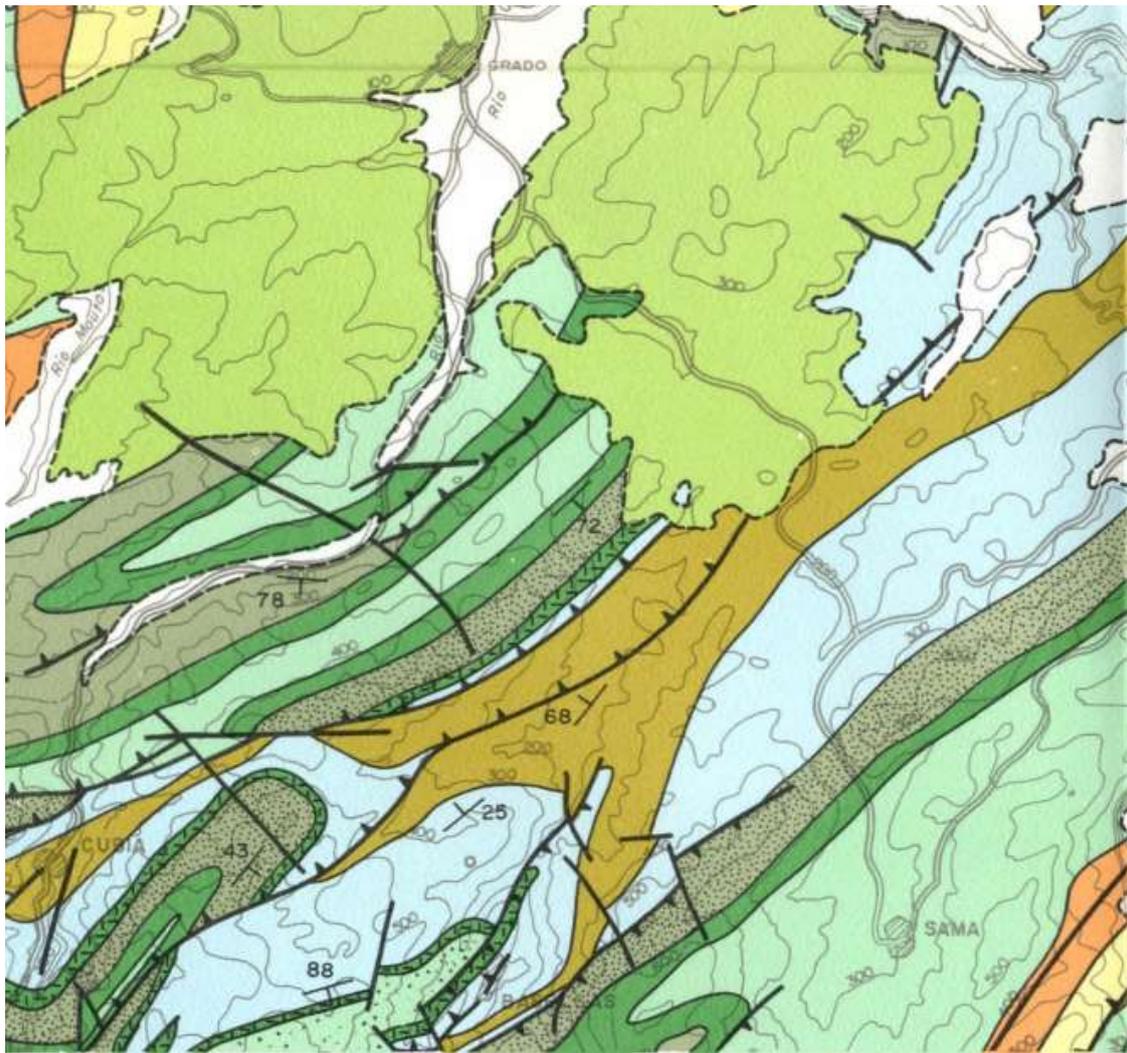


Figura 17. Corte geológico C-D señalado en la figura anterior (según Bastida y Castro, 1988).



ASPECTOS METALOGÉNICOS DE LAS MINERALIZACIONES DE Fe DE BALLONGO (GRADO)



CARBONIF.	SUPERIOR		Pizarras, areniscas, conglomerados y capas de carbón
	MEDIO		Fm. San EMILIANO
	INFERIOR		CALIZA DE MONTAÑA y niveles de poco Fm. CANDAMO (Baleas)
DEVONICO	SUPERIOR		ARENISCAS DE CANDAS (Areniscas del devonico superior)
	MEDIO		CALIZA DE CANDAS (Fm. Portilla)
			Fm. NARANCO (Fm. Hurgas)
	INFERIOR		Fm. MONIELLO (Fm. Sta. Lucia)
			GRUPO RAÑECES (Grupo La Vid)
SILURICO			Fm. FURADA (Fm. S. Pedro) Fm. FORMIGOSO
ORDOVICICO			CUARCITA DE BARRIOS Fm. OVILLE
CAMBRICO			Fm. LANCARA
			Fm. HERRERIA
PRECAMBRICO			Pizarras del NARCEA

Figura 18. Cartografía geológica de la zona de estudio (según Bastida y Castro, 1988).



3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA

3.1 MUESTREO Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se tomaron muestras representativas de la mineralización ferrífera y de la roca de caja en una visita de campo. Se ha podido diferenciar una mineralización con una fuerte silicificación y otra sin apenas cuarzo, además de depósitos superficiales, en ocasiones de tamaño respetable, de carbonato de calcio que muestran un color blanco intenso que se superpone al rojo de base.

Con los diferentes tipos de muestras minerales se elaboraron 4 secciones pulidas de roca para su estudio mediante microscopía óptica de polarización en modo reflexión y con la muestra de la roca encajante sin mineralizar se realizó una lámina delgada para su estudio mediante la misma técnica, pero en modo transmisión.

Para el empleo de las técnicas de rayos X, las muestras se llevaron al laboratorio, donde se dejaron secar al aire por espacio de una semana, para eliminar la humedad. Una vez secas se molieron en un molino de aros y se tamizaron, mediante dos tamices de luz de malla de 2 mm y 125 μm respectivamente. Las fracciones finas se almacenaron en bolsas pequeñas, para proceder a su análisis mediante fluorescencia y difracción de rayos X (ver capítulo siguiente).

Las dos técnicas más utilizadas para la identificación y análisis de minerales son la difracción de rayos x (DRX) y la microscopía óptica de polarización (MOP). Las únicas limitaciones que tienen estas técnicas son la imposibilidad de identificar constituyentes amorfos mediante difracción de rayos X y el pequeño tamaño de grano o cristal de algunos minerales que quedan por debajo de la capacidad de resolución del microscopio óptico (que se puede establecer, de forma genérica, en 1-2 micras). En estos casos el empleo de otras técnicas, globales o puntuales, que permiten conocer la composición y contenido de elementos químicos en el mineral, son fundamentales. En este trabajo, como apoyo a la MOP y a la DRX, también se han empleado la fluorescencia de rayos X (FRX) y el microanálisis por sonda electrónica (Electron Probe Micro Analysis, EPMA).

A continuación, se describen sucintamente cada una de ellas.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN

El examen microscópico de rocas y minerales (cristales) se realiza con el microscopio óptico de polarización. Este instrumento, además de la óptica microscópica, tiene un cristal polaroide (denominado “polarizador”) debajo de la platina que transmite luz polarizada N-S, y otro polaroide, denominado “analizador”, montado en el tubo situado encima de la platina, que transmite sólo la luz que vibra E-O.



El examen microscópico de rocas y minerales (cristales) se realiza mediante el microscopio petrográfico.

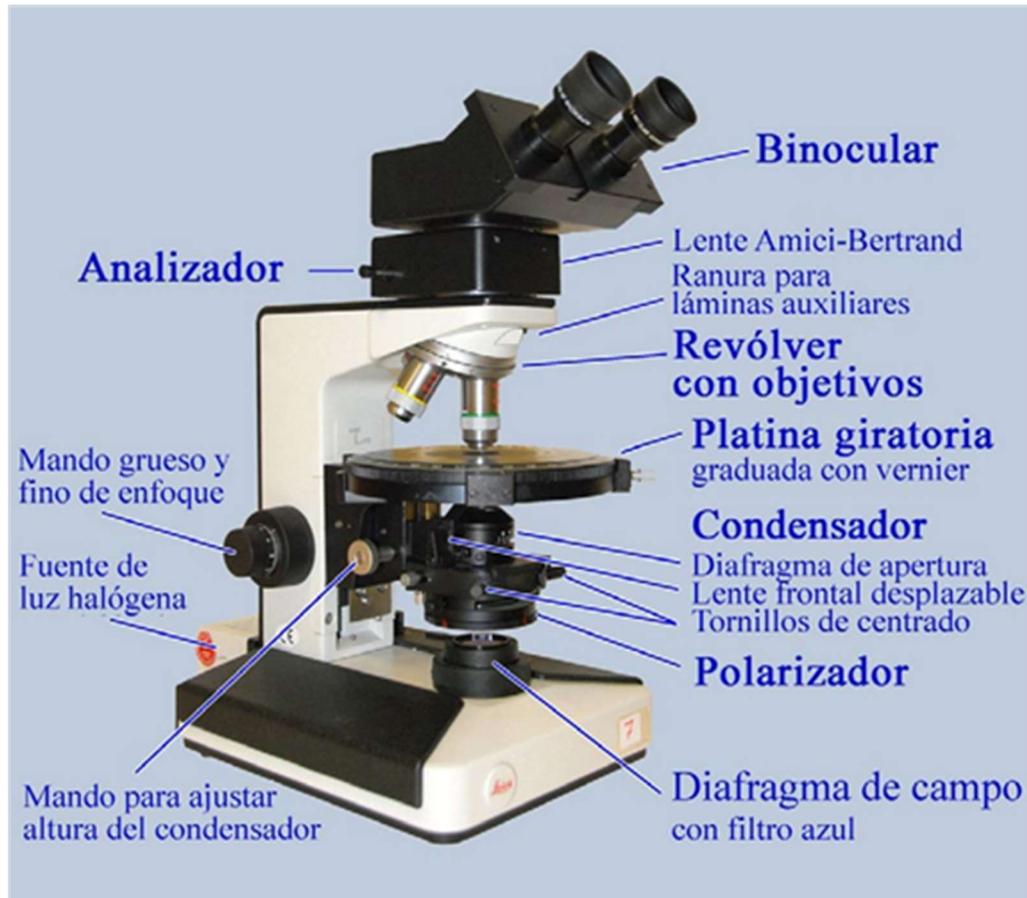


Figura 19. Elementos del microscopio óptico de polarización (Raith et al., 2012).

Los componentes del microscopio óptico de polarización son:

- **Ocular**: el ocular contiene una lente, normalmente de 10X (10 aumentos), a través de la cual se observa la lámina delgada (o sección pulida) del cristal. los oculares modernos consisten en dispositivos multilente, uno superior o "eye lens" y otro inferior o "field lens", los cuales sirven tanto para corregir las aberraciones ópticas del ocular mismo como para eliminar las aberraciones residuales de la imagen intermedia. Asimismo, poseen una cruz enfocable que debe orientarse en las direcciones de referencia N-S y E-W.

- **Lente de Bertrand**: lente localizada en el tubo del microscopio, justo debajo del ocular. La lente trae el campo de visión de la figura de interferencia al plano del ocular.



• **Analizador:** una placa de film polarizante o un prisma de Nicol que pueda ser insertado o extraído de la trayectoria de la luz. Está situado debajo de la lente de Amici-Bertrand y posicionado entre el objetivo y el ocular. La dirección de vibración está a 90° del polarizador inferior. En el caso de que el polarizador y el analizador están situados a 90° , se dice que se observa la sección cristalina con polarizadores o nícoles cruzados.

• **Hendidura accesoria:** permite la inserción de placas accesorias entre el ocular y los objetivos; se orienta de tal manera que los accesorios se insertan a 45° de las direcciones de vibración preferentes del polarizador y analizador.

• **Objetivos:** primer sistema de aumento del microscopio. Los microscopios habituales tienen 3 ó 4 (o más) objetivos de diferentes aumentos sobre un revólver rotatorio que permite cambiar los aumentos de observación, siendo los más habituales 2,5X ó 5X, 10X, 20X y 40X ó 50X. las propiedades más importantes de un objetivo son sus aumentos y su apertura numérica, así como el grado de corrección de las aberraciones.

• **Platina:** plataforma rotatoria donde se pone la sección delgada. La platina gira 360° y está calibrada para medidas de ángulos.

• **Lentes condensadoras:** localizadas en el conjunto de debajo de la platina, estas lentes convierten los rayos paralelos de luz en un cono convergente de rayos de luz. Los microscopios están comúnmente equipados con dos lentes, una moderadamente convergente y otra que converge fuertemente la luz. Esta última se usa en conjunción con la lente de Bertrand para la determinación de la figura de interferencia.

• **Diafragma:** iris localizado justo debajo de las lentes condensadoras que restringe la cantidad de luz que entra al condensador.

• **Polarizador:** es un filtro formado por un film de polivinilo que hace que se reduzcan los rayos de luz vibrando aleatoriamente (luz no polarizada de la fuente) a ondas que vibran en una única dirección (polarización plana). Normalmente está a 90° del plano del analizador. Cuando únicamente está insertado el polarizador, observamos la sección cristalina bajo luz polarizada plana.

• **Fuente de luz:** normalmente una bombilla halógena de baja-media potencia (6 V, 20 W), situada en la base del microscopio pudiendo variar la intensidad mediante un dispositivo. Un filtro azul está situado normalmente en el camino de la luz con el propósito de lograr un balance de colores similar al de la luz solar, aunque se emplee una luz artificial.



• Ajuste de foco: grueso y fino, para separar y bajar la platina y el conjunto subplatina; eso cambia la distancia entre el objetivo y la platina. Para grandes aumentos (40-50X) hay muy poco recorrido entre el objetivo y la lámina delgada. Hay que ser cuidadoso con el foco para no romper la lámina delgada.

Para describir un mineral correctamente, es su estudio microscópico, hay que observar:

- Su forma y aspecto: Deben distinguirse entre:
 - Cristales idiomorfos o automorfos: tienen límites rectilíneos que corresponden a caras del cristal.
 - Cristales alotrimorfos o xenomorfos: carecen de límites rectilíneos netos.
 - Cristales subidiomorfos o subautomorfos: tienen algunos límites rectilíneos y otros curvos no asimilables a una cara cristalina recta bien definida.

Además, si unos cristales grandes destacan en una matriz de cristales mucho más pequeños se denominarán fenocristales (caso de algunas rocas magmáticas) o porfidoblastos (para rocas metamórficas).

• Color y pleocroísmo: Cuando hablamos de minerales transparentes a la luz (los minerales opacos se observarán negros en transmisión), la mayor parte de los minerales, aunque coloreados en muestra de mano, son incoloros al microscopio. Sin embargo, algunos minerales presentan colores característicos (por ejemplo, el color pardo de la biotita). El pleocroísmo es el fenómeno de variación de color en función de la orientación del cristal respecto a la incidencia de la luz. Es un criterio de reconocimiento muy útil para algunos minerales (por ejemplo, biotita y turmalina).

• Exfoliación: Algunos minerales se fragmentan, o exfolian, según unos planos determinados definidos por su estructura. Entre estos planos de exfoliación existen enlaces atómicos más débiles que en el resto de la estructura. Así, los criterios de determinación de minerales son tanto la presencia (por ejemplo, moscovita y biotita), o ausencia de éstos (por ejemplo, cuarzo), como los ángulos formados entre los diferentes planos de exfoliación, si éstos existieran (por ejemplo, de 87° en piroxenos y de 124° en anfíboles).

• Relieve: el método más usual para la determinación del relieve es la Línea de Becke, que es una banda o anillo visible en un borde de grano/cristal en luz plano-polarizada. Una Línea de Becke es el resultado de dos hechos, ambos relacionados con la refracción a través de los bordes de grano:



- El hecho de que los cristales en secciones delgadas tiendan a ser más espesos por el centro y más finos hacia los bordes, hace que actúen como lentes (si el índice de refracción es mayor que el montaje medio los rayos convergen hacia el centro del grano; si el índice de refracción es inferior, los rayos divergen hacia el borde del grano).
- La presencia o ausencia de reflexión interna de la luz dentro del cristal debido a la presencia de bordes de grano verticales.

Estos dos efectos concentran la luz en una fina banda dentro del cristal con un alto índice de refracción.

- Birrefringencia – color de interferencia: Al observar cristales uniáxicos, sólo veremos extinción cuando la luz incide paralelamente al eje óptico del cristal. En los cristales biáxicos existen dos direcciones en las cuales la luz se propaga sin birrefringencia, dos ejes ópticos, donde veremos extinción. En las demás direcciones, la luz viaja como dos rayos con vibraciones mutuamente perpendiculares que difieren al cambiar la dirección cristalográfica.

- Ángulo de extinción: El ángulo de extinción de un cristal es el ángulo formado entre la posición de extinción y una dirección bien definida de dicho cristal: tiene un valor inferior a 45 °.

- Maclas: se generan cuando entre dos o más cristales de una misma especie mineral se produce un intercrecimiento de acuerdo con una relación de simetría determinada controlada por la estructura cristalina cuyas orientaciones cristalográficas están relacionadas con un elemento simple, por ejemplo, con una rotación de 180° en torno a uno de los ejes cristalográficos, o con una reflexión en un plano del cristal. Cuando la macla se repite varias veces los cristales presentan una macla polisintética o múltiple; en este caso, las láminas o cristales alternos muestran la misma orientación. Si el mineral es anisótropo las maclas estarán mejor definidas mediante el empleo de polarizadores cruzados para su observación mediante lámina delgada.

- Zonación (o zonalidad): la zonación es el término empleado para describir los cambios composicionales que se producen entre el núcleo y la periferia de un cristal. Puede apreciarse por:

- un cambio en el color de interferencia.
- una variación del ángulo de extinción.
- cambio del color de absorción entre las partes internas y externas del cristal.



La zonación indica, normalmente, un cambio en la composición del cristal que corresponde al hecho de que el fluido a partir del que se desarrolla el cristal también cambia de composición. Muchos minerales no tienen una composición química fija, sino que pertenecen a una serie de solución sólida y cuando el cristal crece, su capa externa no tiene igual composición que la más interna sobre la que se ha desarrollado. Esto conduce a un cambio en sus propiedades ópticas que pueden ser detectadas con facilidad.

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La estructura atómica de los sólidos cristalinos generalmente se determina a través de diferentes técnicas de rayos X.

En todos los casos, la longitud de onda de la radiación debe estar comprendida entre los 0,1 y 10 Å debido a que la radiación que puede proporcionar una información mínima debe ser igual a la longitud de onda de la radiación, así como la distancia media entre átomos adyacentes debe ser del orden de 10^{-10}m (1 Å).

Por otra parte, las condiciones geométricas necesarias para que se produzca la difracción en un cristal se calculan mediante la ley de Bragg. Para ello se considera un haz monocromático de rayos X de radiación coherente incidente en un cristal, estableciendo así que los átomos que constituyen los centros de dispersión se pueden representar mediante conjuntos de planos paralelos que actúan como espejos y reflejan los rayos X.

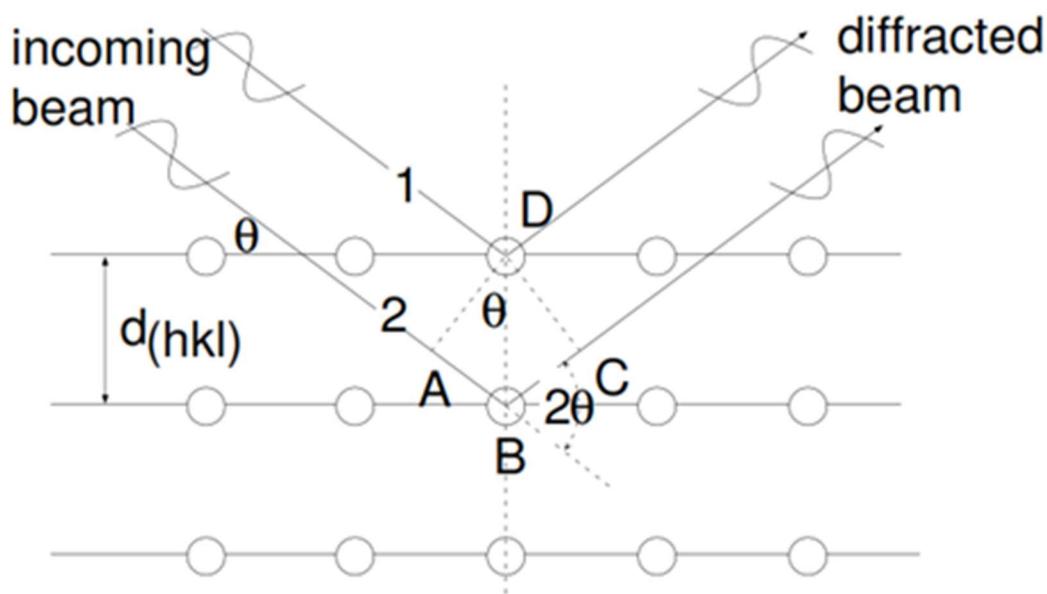


Figura 20. Ley de Bragg, asumiendo que los planos de los átomos se comportan como planos reflejados (Azaroff et Al., 2009).



En el caso del sistema cúbico, el espaciado entre esos planos, $d_{(hkl)}$, está relacionado con la constancia de la red mediante la siguiente fórmula

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$d_{(hkl)}$: distancia interplanar

a: arista de la celdilla elemental

h, k, l: índices de Miller

Así, de acuerdo con la figura anterior, se puede establecer que para los rayos 1 y 2, la distancia $\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente.

Teniendo en cuenta que

$$\overline{AB} = \overline{BC}$$

$$\text{sen } \theta = \frac{\overline{AB}}{d_{(hk)}}$$

Operando, quedaría:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta$$

Observando la figura y suponiendo que tenemos un haz colimado de rayos X impactando en un conjunto de planos con un ángulo 2θ , se puede comprobar que para un rayo con un bajo ángulo de incidencia, el detector registrará solamente la radiación de fondo, mientras que a medida que se aproxima el ángulo de incidencia hasta conseguir que se cumpla la relación $\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta$ el detector registrará una radiación de alta intensidad, por lo que tendremos un pico de difracción. De lo anterior se puede concluir que a medida que el ángulo de difracción θ aumenta, disminuye la distancia entre planos $d_{(hkl)}$, por lo que la intensidad de los picos de difracción dependerá de las relaciones de fase entre la radiación dispersada por todos los átomos de la celda unidad, por lo que muy a menudo ocurre que la intensidad de un pico en particular, cuya presencia es predicha por la ley de Bragg es cero; esto se debe a que la ley de Bragg no se centra en las posiciones de los átomos sino en el tamaño y forma de la celda unidad. Esta técnica se emplea entre otras aplicaciones, con el fin de determinar la constante de red, empleando para ello la ley de Bragg.



Para obtener un valor en particular de $d_{(hkl)}$ se puede variar λ (longitud de onda del haz de rayos X) o θ (la orientación relativa de los planos cristalinos respecto a los rayos X incidentes), manteniendo constante la otra variable. En el caso de variar θ (que es lo habitual) es necesario conocer la longitud de onda de los rayos X monocromáticos a emplear, definido mediante el uso de un cristal como filtro o un monocromatógrafo. Estas condiciones iniciales son la base de un difractómetro. Para ello se coloca un poco de polvo de la muestra en el plato rotatorio y se expone a un haz de rayos monocromáticos. Dicha muestra rota en condiciones de difracción y se determinan los ángulos de difracción.

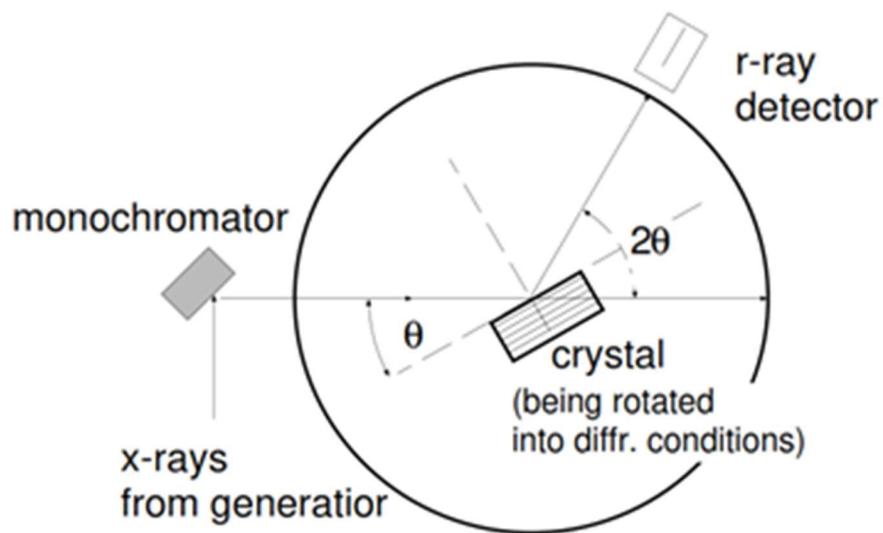


Figura 21. Configuración del difractómetro de rayos X (Azaroff et Al., 2009).



3.4 ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Se trata de una modalidad de análisis elemental de sólidos ampliamente utilizada en minería, metalurgia, medioambiente y arqueometría y cuya principal virtud reside en ser una técnica rápida y no destructiva basada en el efecto fotoeléctrico.

Este tipo de técnicas se basa en los fenómenos que se producen cuando incide sobre la materia la radiación X. Se puede comprobar que solamente una parte de la intensidad de dicha radiación atraviesa la materia sin que se lleguen a producir cambios en su energía o longitud de onda, atenuándose el resto de radiación parcialmente debido a la absorción fotoeléctrica y la dispersión. La FRX permite realizar de forma cómoda, mediante un analizador portátil como el utilizado en este trabajo, una evaluación semi-cuantitativa de aquellos elementos químicos de la tabla periódica que estén presentes en la muestra y cuya masa atómica sea superior a la del Mg (24,305 uma). A continuación, se presenta sintéticamente una descripción del fundamento de la técnica, a partir de las indicaciones detalladas en el manual del equipo utilizado.

El núcleo de un átomo está formado por protones (partículas con carga positiva) y neutrones (partículas neutras); en torno al núcleo giran, en diferentes órbitas, los electrones (partículas con carga negativa). En función de su proximidad al núcleo, las órbitas en las que se disponen los electrones reciben las siguientes denominaciones: K, L, M, ...

Los electrones de las capas más internas (K y L) presentan un enlace más fuerte con el núcleo, por lo que sus niveles energéticos son menores que los correspondientes a las órbitas más externas. Los rayos X (y también los rayos gamma) pueden tener energía suficiente para sacar un electrón de su órbita. Para el análisis de muestras mediante FRX se hace uso de una radiación de excitación (denominada "primaria") que produce sobre los átomos de la muestra el efecto que se acaba de citar, y que en el caso que nos ocupa se genera en el interior del instrumento de medida mediante un tubo de rayos X. Así, cuando un electrón, por efecto de la radiación de excitación, sale de su órbita, el lugar vacante pasa a ocuparlo otro electrón de una órbita superior (y, por lo tanto, de mayor energía), y este proceso tiene lugar de forma escalonada. Si, pongamos por caso, un electrón de la órbita K se excita y sale de la misma (se emite), uno de los electrones de la órbita L ocupará su lugar, creando a su vez una vacante en la órbita L; este lugar lo pasará a ocupar un electrón de la órbita M, y así sucesivamente. Este proceso se muestra gráficamente en la figura siguiente.



La clave de la técnica es que estas transiciones entre órbitas de diferentes energías van acompañadas de emisión de la energía sobrante (un electrón de la capa L –más energética- que pasa a la capa K –menos energética- debe “liberar” la energía que le sobra) en forma de rayos X característicos (radiación secundaria o de fluorescencia). Cada elemento de la tabla periódica presenta un espectro de rayos X único que, como si de una huella dactilar se tratase, permite identificarlo.

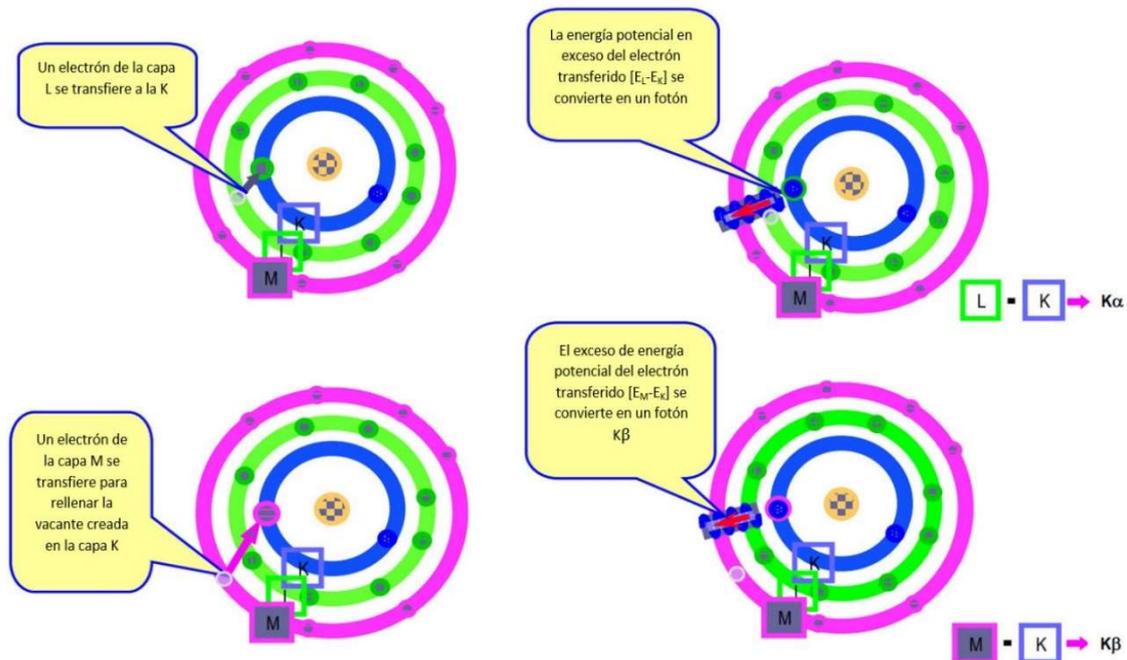


Figura 22. Fundamento de la identificación elemental mediante FRX (<https://investigacion.us.es>).

Las energías de rayos X se miden con un detector de alta resolución que determina la energía de la señal entrante (identificando entonces al elemento) y simultáneamente cuenta el número de señales (fotones) que por unidad de tiempo se producen con esa energía concreta, lo que permite establecer la concentración del elemento en la muestra. Todo lo anterior se muestra de forma esquemática en la siguiente figura:

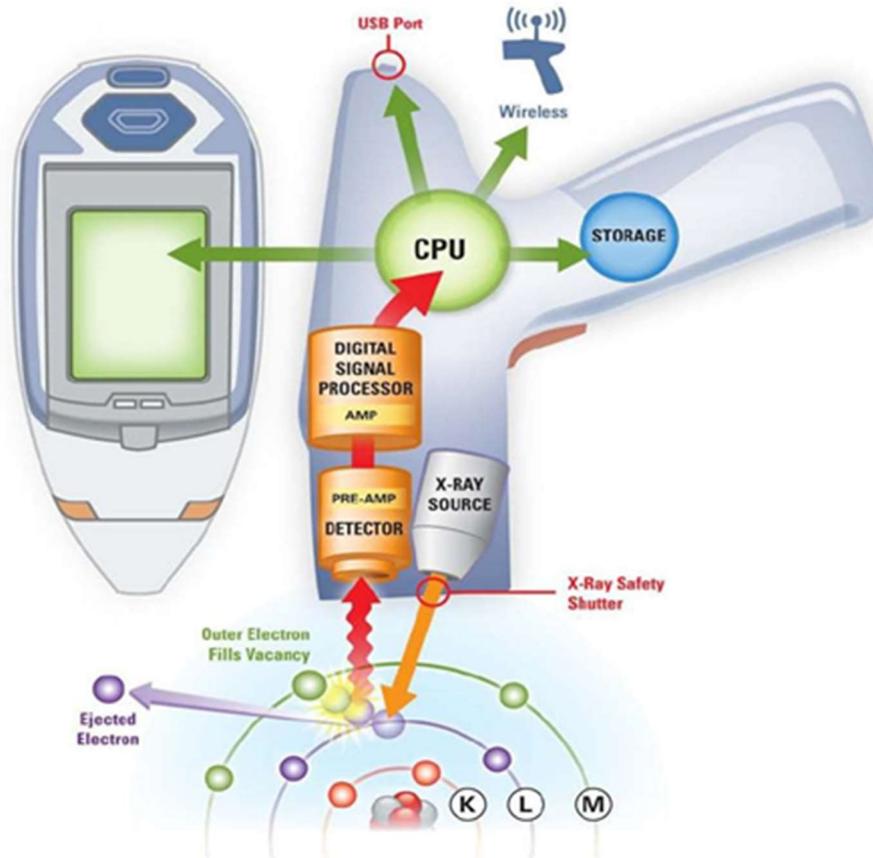


Figura 23. Esquema de funcionamiento de la FRX, sobre un croquis del equipo empleado (Niton, 2015).



3.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM; *Scanning Electron Microscope*) es una herramienta muy útil en el estudio de muestras geológicas, dado que permite obtener imágenes de alta resolución de muestras preparadas en probeta pulida, así como analizar su composición elemental.

El análisis químico en un microscopio electrónico de barrido se basa en la medición de la distribución de la energía, así como la intensidad de la señal de rayos X generada por un haz de electrones. A continuación, se describen las diferentes partes que forman un SEM:

- **Cañón y lentes electrónicas:** la columna electrónica está formada por un cañón de electrones y dos o más lentes operando en vacío. La función del cañón de electrones es proporcionar una corriente alta y estable en un haz electrónico pequeño -empleando para ello, normalmente, fuentes de tipo termoiónico de wolframio- consiguiendo así acelerar los electrones con una energía de 1 a 40 keV y en algunos casos incluso de sólo 200 V. Por otra parte, se emplean dos pares de bobinas de deflexión electromagnéticas (bobinas de barrido) para controlar el movimiento del haz pudiendo conseguirse un aumento en la ampliación de la imagen, excitando las bobinas de barrido con una energía menor, consiguiendo así que el haz sea deflectado a una distancia más pequeña sobre la muestra.

- **Detectores de electrones:** Consiste en un centellador, una guía de luz (fibra óptica) y un tubo fotomultiplicador. Todo ello está eléctricamente aislado del resto del microscopio y protegido mediante una malla de alambre a unos 300V. Las dos señales que se emplean para producir imágenes son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

- **Sistema de deflexión y control de amplificación:** la función del sistema de deflexión es ir moviendo el haz de electrones sobre la muestra siguiendo un patrón de forma que se realiza un barrido de toda la muestra. Posteriormente la luz viaja a través de una guía hasta el tubo fotomultiplicador que la convierte en una señal eléctrica amplificada.

En la figura siguiente se puede ver la configuración de estos equipos:

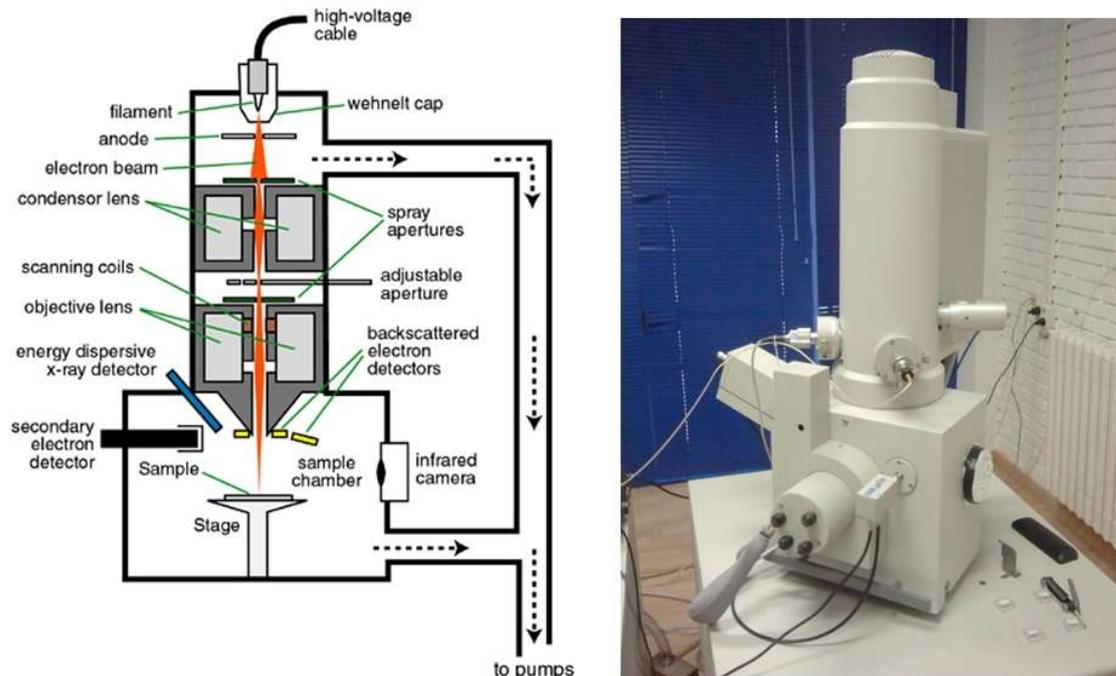


Figura 24. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (<https://dayinlab.com/>).

Un aspecto relevante de estos sistemas es que suelen incorporar un espectrómetro de dispersión de energías para realizar microanálisis. Para ello se emplea un detector de rayos X de estado sólido de Si dopado con Li. Para ello se aplica Li a la superficie de un cristal de Si, lo que provoca la difusión del litio en el cristal, formando una pequeña unión tipo p-n de unos pocos micrómetros de espesor. Hay que tener en cuenta que para trabajar con este tipo de detectores el cristal debe estar enfriado a una temperatura próxima a la del nitrógeno líquido. En este tipo de detectores los fotones de rayos X de la muestra pasan a través de la ventana, la cual aísla al detector del ambiente de la cámara de muestra; posteriormente llegan al cristal de Si que está enfriado y sometido a un potencial, por lo que la absorción de cada fotón de rayos X individual provoca que sea expulsado un fotoelectrón, el cual cede la mayoría de su energía a la formación de pares electrón-hueco. El electrón expulsado es atraído por el campo aplicado y genera a la salida un pulso de carga el cual es convertido en un pulso de potencial en el preamplificador. Este pulso se amplifica y se mide pasando finalmente al ordenador del analizador de rayos X.



3.6 MICROSONDA ELECTRÓNICA (EPMA)

El análisis mediante microsonda electrónica (*Electron Probe Micro Analysis, EPMA*) es un análisis de superficie que, en el caso que nos ocupa, se efectúa sobre superficies pulidas, existiendo dos aspectos clave; 1) área y espesor de la muestra a analizar, que debe ser superior al que penetra el haz para evitar la influencia de otras sustancias inmediatas y 2) calidad de preparación de la superficie pulida. Las técnicas de análisis de superficie (como la microsonda) están englobadas dentro de los métodos microanalíticos.

El microanálisis por sonda electrónica es esencialmente un método instrumental no destructivo de análisis cualitativo y cuantitativo para elementos químicos, basado en la medición de las intensidades y longitudes de onda del espectro característico de rayos X excitado en la muestra mediante un haz de electrones que posee un diámetro del orden de una micra; esto permite la determinación "in situ" de la composición sobre una escala microscópica, sobre la superficie de un mineral.

Básicamente, la técnica consiste en una aceleración, por medio de una diferencia de potencial que varía entre 15 y 30 kV, de un fino haz de electrones que excita el espectro de rayos X característico de los elementos químicos que componen la muestra en una región de 1 μm^3 de volumen, aproximadamente. La radiación X es dispersada, detectada, analizada y cuantificada en uno o más espectrómetros dispersores de longitud de onda. Esta técnica permite obtener un análisis de todos los elementos de la tabla periódica comprendidos entre el boro y el uranio.

Una vez realizadas ciertas correcciones ligadas a la interacción electrones-materia, los datos de intensidad de rayos X son comparados con los datos de intensidad obtenidos en patrones de composición conocida en orden a cuantificar el análisis.

Según el modelo atómico de Bohr, el átomo consiste en un núcleo en el que se encuentra concentrada prácticamente toda la masa, y un determinado número de electrones (dado por el número atómico Z) que giran alrededor de él en órbitas circulares que representan niveles de energía estacionarios, es decir, cuya energía es constante e independiente del tiempo. Si una partícula dotada de suficiente energía (por ejemplo, un electrón acelerado), choca con un electrón de un determinado nivel de energía, producirá una vacante o hueco, dando lugar a una reorganización del átomo en forma de transiciones de electrones procedentes del resto de los niveles energéticos. Cuando un electrón pase de un estado estacionario E_1 a otro estado estacionario E_2 se emitirá una radiación cuya frecuencia viene dada por la relación:

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (h: \text{cte de Planck})$$



La longitud de onda asociada a esta radiación y su intensidad serán las magnitudes a analizar y medir posteriormente.

Instrumentación base de una microsonda electrónica:

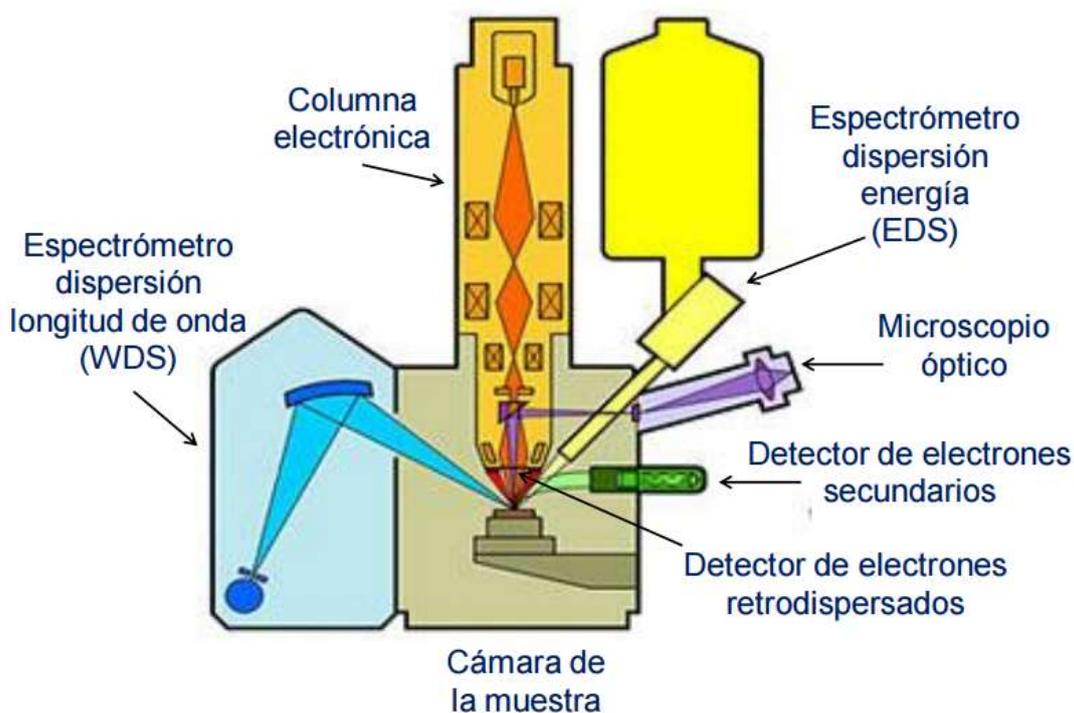


Figura 25. Componentes de una microsonda electrónica (<https://ssyf.ua.es/>).

1. Cañón electrónico.

La fuente de electrones en el cañón es un filamento de wolframio a través del cual circula una corriente de 2 a 3 amperios, dando lugar a una emisión termoiónica de electrones. Bajo estas condiciones, el filamento es mantenido a un potencial negativo (entre 15 y 30 kV) con respecto a un ánodo, con lo que los electrones emitidos serán rápidamente acelerados al potencial de funcionamiento del cañón.

2. Columna electrónica.

El diseño de la columna electrónica tiene como objetivos principales la focalización y control del haz de electrones emitidos por el cañón. Esto se consigue por una serie de lentes electromagnéticas dispuestas a lo largo de la columna. El control de la intensidad de corriente del haz se consigue mediante el campo magnético creado en las piezas polares de las lentes condensadoras en conjunción con un diafragma limitador o apertura. Por último, las lentes



objetivo o lentes finales, focalizan el haz o sonda de electrones sobre la superficie de la muestra, determinando el diámetro de la sección transversal de la sonda, pudiendo variar entre 1 y 250 micras.

3. Portamuestras y microscopio óptico.

Con el objeto de visualizar la muestra, se adapta al equipo un microscopio óptico. Por otra parte, el portamuestras va dotado de movimiento en las direcciones X, Y, Z (que forman un triedro trirrectángulo) mediante el accionamiento de un grupo de motores de corriente continua controlados desde el exterior.

4. Espectrómetros dispersores de longitud de onda y detectores de rayos X.

Un espectrómetro de rayos X dispersor de longitudes de onda está compuesto de un cristal monocromador curvado, un detector proporcional de flujo gaseoso y una cadena de análisis monocanal. La radiación X emitida por la muestra es analizada por el cristal monocromador.

5. Sistema de vacío.

Con el objeto de evitar una fuerte absorción y dispersión del haz de electrones, así como una atenuación de los rayos X de baja energía, la columna electrónica, la cámara de la muestra y los espectrómetros deben ser mantenidos bajo condiciones de un alto vacío.

6. Control computerizado.

La mayoría de los equipos modernos de microanálisis poseen un sistema que efectúa un control totalmente computerizado que coordina el movimiento de portamuestras y espectrómetros, registra los datos de intensidad de rayos X y calcula las correcciones oportunas mediante el apoyo informático adecuado.



Figura 26. Microsonda electrónica modelo CAMEBAX SX-100 (Universidad de Oviedo).

El equipo utilizado, perteneciente a la Unidad de Servicios Científico-Técnicos comunes de la Universidad de Oviedo (ver figura anterior), está dotado está dotada con cinco espectrómetros WDS (espectrómetro 1: cristales PET, TAP, PC1 Y PC3; espectrómetro 2: cristales LLIF, LPET; espectrómetro 3: cristales LLIF, LPET; espectrómetro 4: cristales LTAP, LPC2; espectrómetro 5: cristales LLIF, LPET), un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y detectores SE, BSE, ABS y catodoluminiscencia.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE POLARIZACIÓN (MOP)

La MOP se utilizó tanto en modo transmisión (dos muestras, para conocer las características de la roca de caja) como en modo reflexión (cuatro muestras, para estudiar las particularidades de la mineralización metálica) con ayuda de un microscopio petrográfico marca Leica modelo DMLP (ver figura siguiente) en el laboratorio de Metalogenia e Investigación de Yacimientos de la Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de la Universidad de Oviedo. Este equipo cuenta con un revólver de cinco objetivos de 5X, 10X, 20X, 50X y 100X, éste último de inmersión en aceite.



Figura 27. Microscopio petrográfico utilizado.

En las imágenes que acompañan a las fichas siguientes se indica el tipo de luz con el que la imagen ha sido tomada (LPA: luz polarizada y analizada; LPNA: luz polarizada y no analizada), sirviendo el encuadre horizontal de escala según los siguientes valores: 5X: 2,6 mm; 10X: 1,3 mm; 20X: 650 μm ; 50X: 260 μm . A continuación, se presentan los resultados obtenidos: en primer lugar, se presenta la descripción de las láminas delgadas (microscopía de transmisión), pasando después a las probetas pulidas estudiadas en modo reflexión.



DESCRIPCIÓN PETROGRÁFICA de SECCIONES PULIDAS

DATOS DE REFERENCIA:

Nº referencia: Ballongo 1
Tipo de muestra (número, tamaño, forma...): Sección pulida
Acabado superficial (fractura, sierra...): Pulida con alúmina a 0,3 micras
Color (muestra sana, alterada...): Gris metálico y rojizo
Nombre petrográfico (clase de roca): Caliza cristalina
Situación geográfica (local, general...): Ballongo (Grado)
Situación geológica (formación, edad...): ¿Carbonífero Namuriense?

COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA MINERALIZACIÓN	
Componente	Descripción
Hematites	<p>El óxido férrico es con mucha diferencia el componente mayoritario (probablemente exclusivo) de la mineralización metálica. Se presenta tanto en forma diseminada como masiva en el seno de la roca encajante carbonatada en agrupaciones que van desde las 20-30 micras hasta más de 1 mm. En ocasiones se ve englobado por cuarzo cristalino de tamaño de grano grueso que parece acompañarle en el pulso mineralizador tal y como se aprecia en la figura 1 (10X LPNA).</p> <p>Resultan bastante frecuentes las microtexturas coliformes que parecen indicar una génesis ligada a la circulación lenta de aguas superficiales y a la precipitación mineral. Estos agregados coliformes presentan en general espesores menores a 10 micras y en ocasiones sus núcleos están huecos como se aprecia en la figura 2 (50X LPNA). Aunque menos frecuente también aparecen hábitos aciculares que en el caso de este mineral serían indicadoras de precipitación mineral por circulación descendente de agua. Estas agujas de hematites presentan diámetros máximos entre 80 y 150 micras. Ver figura 3 (20X LPNA). Finalmente, y en relación al relleno de huecos de mayor tamaño existen depósitos de hematites masivo que aparece en combinación con otra fase transparente portadora de hierro (es posible que se trate de siderita). Ver figura 4 (20X LPNA).</p>



COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA GANGA	
Componente	Descripción
Calcita	La roca encajante es una calcita cristalina de tamaño de granos grueso y muy grueso en la que aparece diseminada la mineralización de hematites. Tal y como se describe en las láminas delgadas el tamaño de cristal es irregular y bastante variable. Ver figura 5 (10X LPNA)
Cuarzo	El cuarzo es muy frecuente en esta muestra y tal como se señaló anteriormente aparece en íntima asociación con el hematites. Sus bordes están en general bastante corroídos pero aun así se adivinan trazaos originales rectos que nos hacen pensar en un origen hidrotermal. Suele aparecer en ocasiones fracturado y en tamaños muy gruesos. Ver figura 6 (5X LPNA).

CONSIDERACIONES METALOGÉNICAS
<p>Esta muestra es representativa de una mineralización epigenética con potencial interés por su contenido en Fe (como metal) o en óxido férrico (como mineral industrial).</p> <p>En la sección bidimensional la proporción de hematites rondará el 50% lo que es sinónimo de un 35% de Fe metal. Las microtexturas de precipitación coloforme nos indican una temperatura de formación muy baja en la que el óxido de hierro viene acompañado de un cuarzo hidrotermal tardío que sella los cristales de hematites. Es posible que haya una moderada formación de siderita.</p>



RESUMEN DE RESULTADOS:

Tipo de mineralización:		Hidrotermal (preferiblemente de baja temperatura)
Composición mineralógica	- mena:	Hematites
	- minerales acompañantes a la mena:	¿Siderita? y cuarzo
	-ganga(s):	Calcita y cuarzo
	- minerales supergénicos/alteración:	Hematites
Textura:		Cristalina de grano grueso, coloforme para el hematites.
Minerales sin identificar:		La identificación de la siderita no es concluyente
Comentarios:		Este tipo de menas actualmente tendría un interés modesto en siderurgia pero, en cambio, en función de los resultados del análisis elemental sí podrían tener interés en la industria de los minerales industriales (pigmentos).



FIGURAS (esquemas, dibujos, fotografías, etc.)



Figura 1. (10X LPNA)

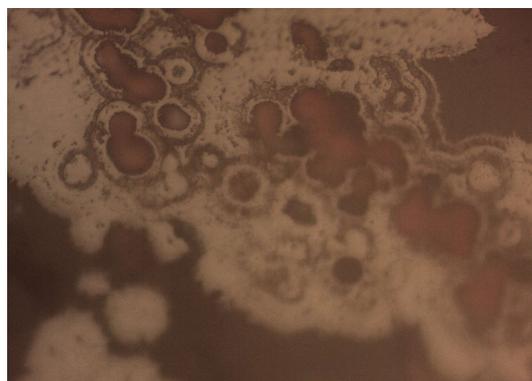


Figura 2. (50X LPNA)

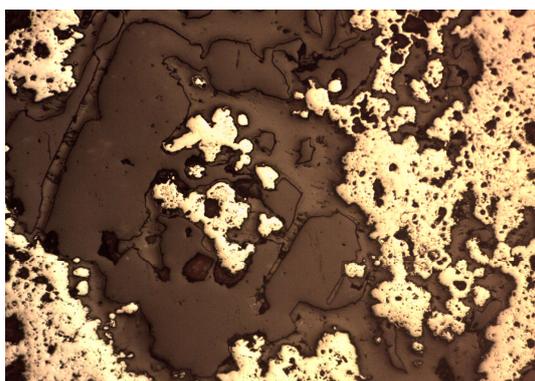


Figura 3. (20X LPNA)

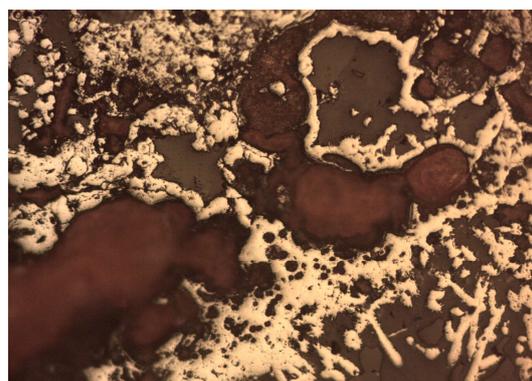


Figura 4. (20X LPNA)

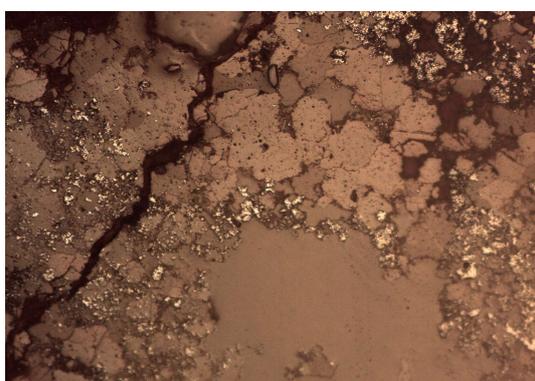


Figura 5. (10X LPNA)

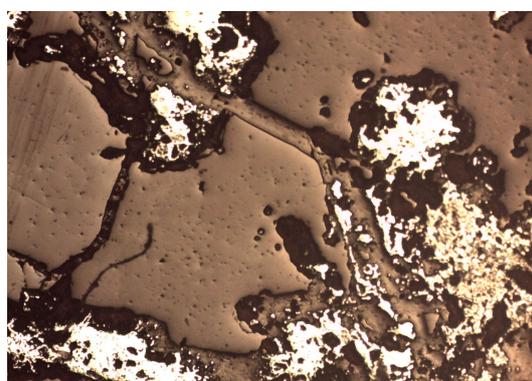


Figura 6. (5X LPNA)



DATOS DE REFERENCIA:

Nº referencia: Ballongo - 2
Tipo de muestra (número, tamaño, forma...): Probeta pulida
Acabado superficial (fractura, sierra...): Pulido con alúmina de 0,3 micras
Color (muestra sana, alterada...): Rojizo pulverulento + gris metálico
Nombre petrográfico (clase de roca): Caliza
Situación geográfica (local, general...): Ballongo (Grado)
Situación geológica (formación, edad...): Carbonífero Namuriense

COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA MINERALIZACIÓN	
Componente	Descripción
Hematites	<p>El hematites es el componente opaco exclusivo de la mineralización metálica. En todos los casos es epigenético (tardío en relación a la roca de caja), aunque puede presentarse bajo diversas formas, que, de mayor a menor importancia son:</p> <p>Hematites esponjosos, coloforme, formado en condiciones no saturadas, que rellena porosidad original de la roca de caja. Este relleno puede ser total (fig. 1, 10x, LPNA) o, más comúnmente, parcial (fig. 2, 10x, LPNA) En ambos casos se trata de hematites muy poroso, superficialmente oqueroso, pudiendo observarse, con grandes aumentos las finas láminas concéntricas que sucesivamente se han ido depositando (fig. 3, 20x, LPNA).</p> <p>Existen algunos cristales más o menos euhedrales, en los que la textura coloforme no resulta detectable (o, al menos, evidente), pero mantienen el aspecto esponjoso y aparecen igualmente relleno de porosidad, por lo que creemos que el origen debe ser común con respecto al hematites del grupo A) (fig. 4, 20x, LPNA).</p> <p>Cristales de hábito acicular, de hasta 200 micras de eje mayor, que aparecen tanto disperso en el encajante (carbonato) como en forma de prolongación de núcleos constituidos por hematites tipo A). todo ello se muestra en la figura 5 (10x, LPNA).</p>



COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA GANGA	
Componente	Descripción
Calcita/Dolomita	Aunque sobre una sección pulida no se pueden extraer conclusiones fiables, la muestra efervesce al HCl diluido luego, al menos de forma mayoritaria, el encajante es calcita cristalina granulada.
Cuarzo	Resulta muy común la presencia de grandes cristales de cuarzo, de superficie limpia, muy corroído en ocasiones (con grandes golfos). Este cuarzo, que también rellena -parcial o totalmente- porosidad, parece rodear y respetar al hematites (fig. 6, 20x, LPNA)

CONSIDERACIONES METALOGÉNICAS
<p>Muestra procedente de una mineralización con potencial interés económico por el hierro, o, en su caso, por el hematites como mineral industrial.</p> <p>Las texturas coloidales, coloforme de la mena sugieren una génesis superficial (medio exógeno, zona no saturada) ligada a circulación superficial de agua en un medio poroso.</p> <p>El origen del Fe, dudoso en cualquier caso, se discute en el capítulo correspondiente de este trabajo.</p> <p>El encajante se encuentra recristalizado y silicificado con notable intensidad.</p>
<p>Otros datos: El encajante conserva cierta porosidad abierta</p>



RESUMEN DE RESULTADOS:

Tipo de mineralización:		Exógena
Composición mineralógica	- mena:	Hematites
	- minerales acompañantes a la mena:	Cuarzo
	-ganga(s):	Calcita + ¿Dolomita? + Cuarzo
	- minerales supergénicos/alteración:	No observados
Textura:		Coloidal- Coloforme (la roca es cristalina)
Minerales sin identificar:		Posible presencia de ankerita y/o siderita
Comentarios:		Muestra ligeramente bandeada



FIGURAS (esquemas, dibujos, fotografías, etc.)

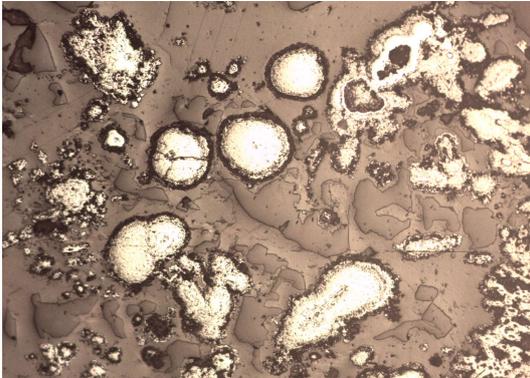


Figura 1. (10X LPNA)

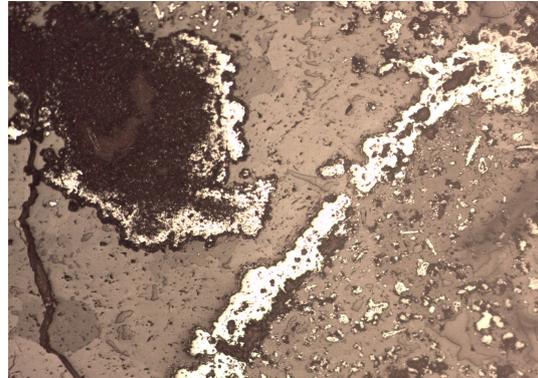


Figura 2. (10X LPNA)

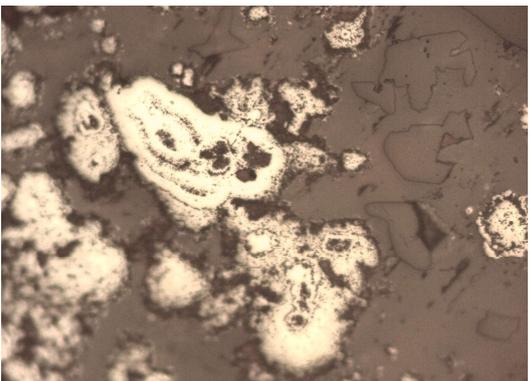


Figura 3. (20X LPNA)

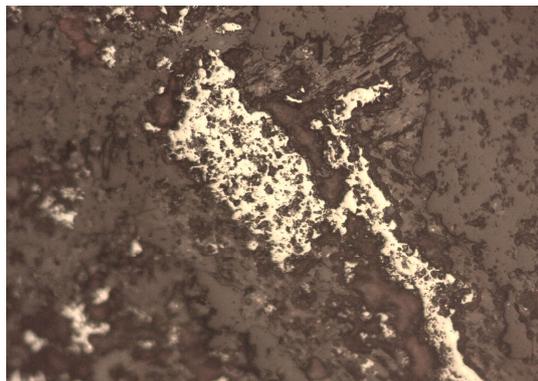


Figura 4. (20X LPNA)

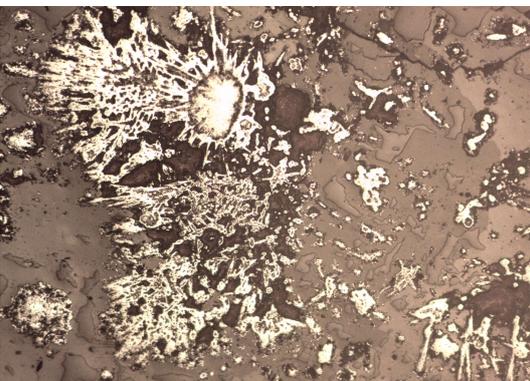


Figura 5. (10X LPNA)

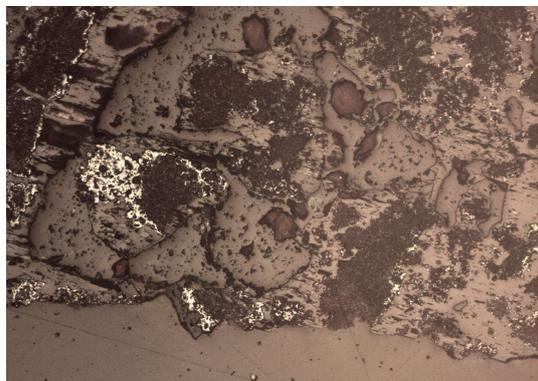


Figura 6. (20X LPNA)



DATOS DE REFERENCIA:

Nº referencia:	Ballongo 3
Tipo de muestra (número, tamaño, forma...):	Probeta pulida
Acabado superficial (fractura, sierra...):	Pulido con alúmina a 0,3 micras
Color (muestra sana, alterada...):	Diferentes tonos rojizos + Ocre + Gris metálico
Nombre petrográfico (clase de roca):	Caliza (Cristalina)
Situación geográfica (local, general...):	Ballongo (Grado)
Situación geológica (formación, edad...):	Carbonífero Namuriense

COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA MINERALIZACIÓN	
Componente	Descripción
Hematites	<p>Es el componente principal de la mineralización metálica y aparece casi exclusivamente con la textura coloidal-coloforme (ver fig. 1, 20x, LPNA) a la que se he hecho referencia en muestras anteriores, pero con tamaños notablemente más pequeños. Aun así, sigue siendo posible observar, con mucha magnificación, las finas capas envolventes. La variedad acicular, aunque observada (fig. 2, 50x, LPNA) es mucho más pequeña (< 30 micras en su dimensión mayor) y escasa que en las muestras anteriores.</p> <p>Existen multitud de huecos (ver cualquiera de las imágenes, especialmente la 3) rellenos con un material blando de reflexiones internas rojizas, que en lupa binocular se observa como una pasta fina, seca, rojiza que, por tanto, habrá que contener algún compuesto de Fe³⁺.</p> <p>Un aspecto singular de esta muestra es la presencia, abundante, de microcristales (1-10 micras) de hematites dispersos en la calcita del encajante (fig. 4, 50x, LPNA) que no serían liberables por molienda</p>



COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA GANGA	
Componente	Descripción
Calcita	Es el constituyente mayoritario de la muestra en relación a la ganga. Presenta una coloración amarillenta, no observada anteriormente. Con el objetivo habitual (10x) no parece presentar ninguna singularidad (fig. 5, 10x, LPNA), excepto tonos anaranjados con LPA
Cuarzo	El cuarzo, que parece ser tardío, al igual que la hematites, es también más escaso que en las muestras anteriores. Sus tamaños habituales se sitúan en 200-300 micras y presenta una superficie limpia, con bordes corroídos o suavizados (fig. 3, 20x, LPNA)

CONSIDERACIONES METALOGÉNICAS
<p>Esta muestra es sensiblemente diferente a las dos anteriores. En primer lugar, su ley en Fe (y, por consiguiente, su contenido en hematites) es significativamente menor.</p> <p>La matriz es un carbonato cristalino, pero de tonalidad amarillenta. El hematites aparece disperso en la matriz rocosa, pero también rellenando fracturas, en la práctica totalidad de los casos de forma parcial e incompleta. El mecanismo de formación sería, por tanto, similar al comentado en las muestras 1 y 2, correspondiendo ésta probablemente a una zona más profunda (no saturada) a la que la solución mineralizante llegó en menor medida.</p>
<p>Otros datos: Convendría hacer un ensayo de DRX con la ganga, por si pudiese corresponder a ankerita u otro carbonato.</p>



RESUMEN DE RESULTADOS:

Tipo de mineralización:		Exógena, de precipitación química
Composición mineralógica	- mena:	Hematites
	- minerales acompañantes a la mena:	Cuarzo y quizá otros óxidos de Fe
	-ganga(s):	Calcita (¿ankerita?) + Cuarzo (escaso)
	- minerales supergénicos/alteración:	No observados (quizá el relleno de fracturas)
Textura:		Coloforme (la mineralización)
Minerales sin identificar:		El mostrado en la figura 6 (10x, LPNA)
Comentarios:		El compuesto de la figura 6 es posible que sea de Neoformación durante la preparación de la muestra



FIGURAS (esquemas, dibujos, fotografías, etc.)

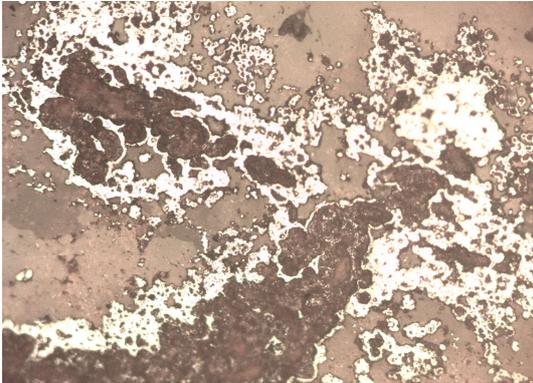


Figura 1. (20X, LPNA)



Figura 2. (50X LPNA)

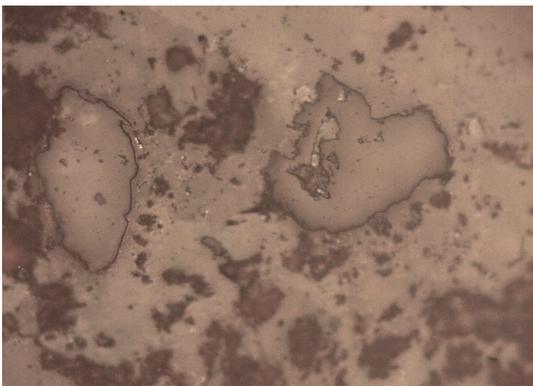


Figura 3. (20X LPNA)

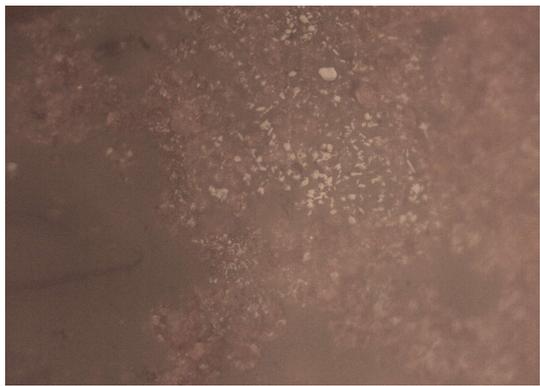


Figura 4. (50X LPNA)

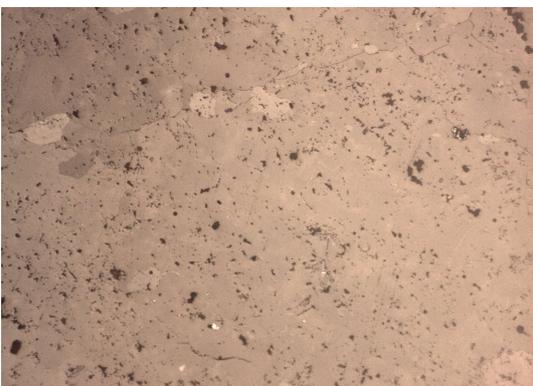


Figura 5. (10X LPNA)



Figura 6. (10X LPNA)



DATOS DE REFERENCIA:

Nº referencia: Ballongo 4
Tipo de muestra (número, tamaño, forma...): Sección pulida
Acabado superficial (fractura, sierra...): Pulido con alúmina a 0,3 micras
Color (muestra sana, alterada...): Rojizo y anaranjado
Nombre petrográfico (clase de roca): Caliza (muy silicificada)
Situación geográfica (local, general...): Ballongo (Grado)
Situación geológica (formación, edad...): Carbonífero Namuriense

COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA MINERALIZACIÓN	
Componente	Descripción
Hematites	<p>En este caso, y a pesar del tono marcado en variedades rojizas, se trata de una roca modestamente mineralizada. El constituyente fundamental sería la hematites, más escaso que en muestras anteriores, y en agregados que no exceden las 10 micras de diámetro máximo. Su aparición queda, además, restringida a las zonas con cuarzo cristalino de tamaño grueso (fig. 1, 50x, LPNA). Su origen se puede situar en un mecanismo de precipitación química combinado con un relleno de espacios vacíos: es frecuente observar -aunque con dificultad- las capas de diferentes generaciones. Con frecuencia, también es posible observar los huecos rellenos de forma parcial, con núcleos vacíos (fig. 2-5, 50x, LPNA). Ocasionalmente, la hematites aparece acompañado de otro compuesto ferrífero, transparente, de llamativas reflexiones internas anaranjadas, también bandeado (fig. 3, 50x, LPNA).</p>



COMPONENTES Y ELEMENTOS DE LA GANGA	
Componente	Descripción
Calcita	La roca encajante es un carbonato cristalino de grano grueso que en muestra de mano presenta una tonalidad anaranjada. Curiosamente, tal y como se aprecia en la fig. 6 (10x, LPNA), en su parte derecha, nunca presenta mineralización metálica.
Cuarzo	Es muy frecuente en muestra, presentando bordes rectos, hábito euهدral y mineralización metálica hematítica (fig. 6, 10x, LPNA) Es claramente posterior al carbonato encajante, al que a menudo engloba

CONSIDERACIONES METALOGÉNICAS
<p>En esta muestra se observa una mineralización metálica, principalmente de hematites, en un encajante carbonatado. El origen de la hematites, que se combina con otro mineral transparente de Fe -poco abundante- en un proceso de relleno de huecos es exógeno y oxidante.</p>
<p>Previamente a la mineralización exógena ferrífera, existe formación de cuando euهدral de grano grueso (que es, de hecho, la fracción mineralizada) que presenta indicios de sulfuros euهدrales dispersos (no identificados), de carácter epigenético, pero endógeno (fig. 4-5, 50x, LPNA).</p>
<p>Otros datos: existen también sulfuros metálicos de muy pequeño tamaño (2-8 micras) que no permiten una correcta identificación. Son aparentemente cúbicos (siempre euهدrales, figs. 4 y 5, 50x, LPNA). Es probable que coexistan varias fases. Su dureza no parece corresponderse con la de la pirita; es posible que se trate de calcopirita y/o galena.</p>



RESUMEN DE RESULTADOS:

Tipo de mineralización:		Exógena de precipitación química (hematites) Endógena (¿hidrotermal?) (Sulfuros)
Composición mineralógica	- mena:	Hematites
	- minerales acompañantes a la mena:	Un transparente, rojizo, no identificado. Sulfuros
	-ganga(s):	Calcita y cuarzo
	- minerales supergénicos/alteración:	No observados
Textura:		Relleno de huecos, encajante cristalino
Minerales sin identificar:		El transparente que se asocia al hematites (¿carbonato?) Los sulfuros
Comentarios:		Muestra con una compleja historia evolutiva, que combina un proceso hidrotermal al que se superpone el depósito del hematites)



FIGURAS (esquemas, dibujos, fotografías, etc.)

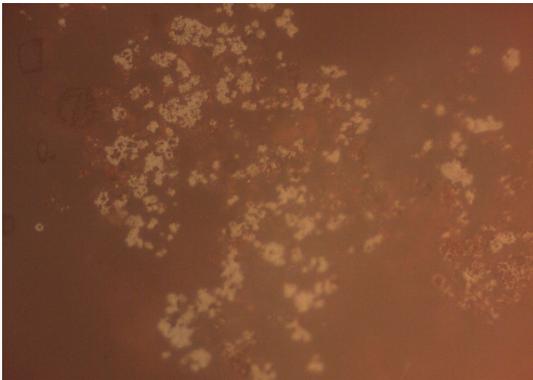


Figura 1. (50X LPNA)

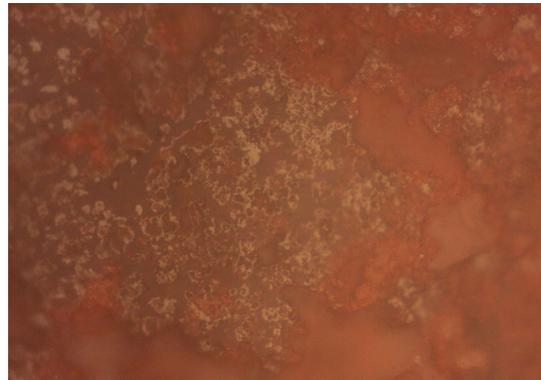


Figura 2. (50X LPNA)

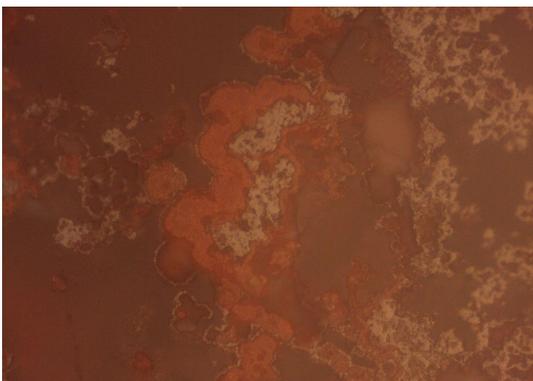


Figura 3. (50X LPNA)

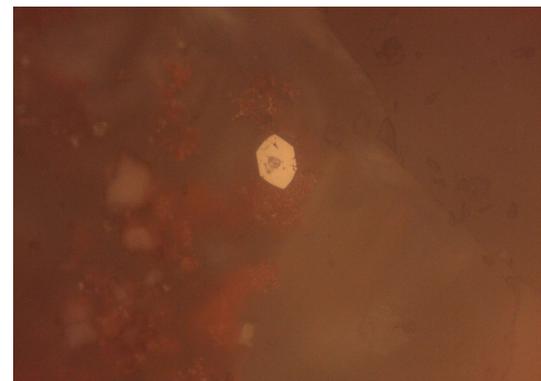


Figura 4. (50X LPNA)



Figura 5. (50X LPNA)

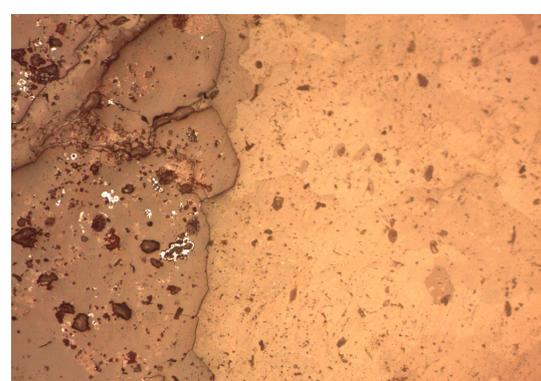


Figura 6. (10X LPNA)



DESCRIPCIÓN PETROGRÁFICA

DATOS DE REFERENCIA	
Referencia/Denominación:	Ballongo 1
Color (muestra sana, alterada...):	Rojizo anaranjado
Nombre petrográfico (clase de roca):	Caliza cristalina
Situación geográfica:	Ballongo (Grado)
Situación geológica:	Carbonífero Namuriense
Objetivo del estudio:	

COMPOSICIÓN (Estimación visual por comparación o contaje)		
Componentes petrográficos		%
Granos o cristales	Calcita (grandes cristales)	20
	Opacos	10
	Cuarzo	4
Fase de unión	Calcita (micrita)	64
Otros		
Vacíos	Fracturación abierta	2



TEXTURA MICROSCÓPICA	
Tipo de textura:	Cristalina
Tamaño/Forma:	El tamaño varía de micrita (< 4 micras) a varios cientos. Forma subhedral (la más común)
Fase de unión / Bordes:	Micrita (tonos marronáceos probablemente resultado de la difusión de Fe ₃ de los opacos). Bordes relativamente difusos incluso en los cristales de mayor tamaño.
Espacios vacíos:	Porosidad por fracturación abierta (escasa)
Orientación:	No presenta
Estructuras:	Borradas
Discontinuidades:	Fracturación transgranular moderada
Cuarzo/Carb./M.O.:	Observado/ Carbonato predominante/ Materia orgánica improbable
Otras características:	La recristalización de la roca resulta evidente en multitud de campos en los que se observan puntos triples en los cristales de calcita. Figura 1 (20X LPNA)



DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES Y ELEMENTOS	
Componente	Descripción petrográfica
Calcita	La calcita es el componente petrográfico fundamental de la muestra. Presenta tamaños de grano bastante dispares debido a un proceso de recristalización selectiva en el que se combinan microcristales de calcita en tamaño micrita con cristales más grandes subhedrales que pueden llegar a las 300 micras de diámetro mayor. Una imagen representativa de la textura de la roca se puede ver en la figura 2 (5X LPNA) y en la figura 3 (5X LPA)
Opacos	El segundo componente en importancia cualitativa son cristales de minerales opacos que aparecen dispersos en la roca encajante y que presentan tamaños y morfologías variados. Aunque los hábitos predominantes pueden ser subhedrales, una buena parte de los componentes opacos presenten golfos de corrosión lo que indica una cierta meteorización de los mismos. Los tamaños más frecuentes se sitúan entre 40 y 200 micras. Estos aspectos se muestran en la figura 4 (10X LPNA).
Cuarzo	El cuarzo es relativamente escaso apareciendo de forma dispersa en la roca encajante en forma de cristales anhedrales y subhedrales con un intenso grado de meteorización. Suelen ser inequigranulares y frecuentemente acompañan a los opacos tal y como se puede ver en la figura 5 (10X LPNA) y en la figura 6 (10X LPN).

RESUMEN DE RESULTADOS		
Clasificación petrográfica:		Calcita cristalina
Composición	- mineral:	Calcita, cuarzo, opacos
	- petrográfica:	Calcita cristalina
Textura	- tipo de textura:	Cristalina de grano variable
	- tamaño de grano:	Menor de 4 micras hasta 1 mm
Otras características distintivas:		Roca recristalizada con mineralización sobreimpuesta



FIGURAS (esquemas, dibujos, fotografías, etc.)

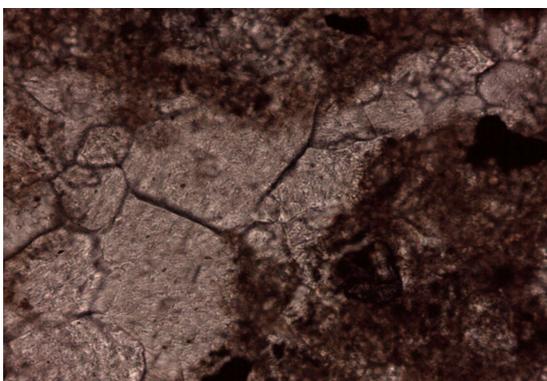


Figura 1. (20X LPNA)

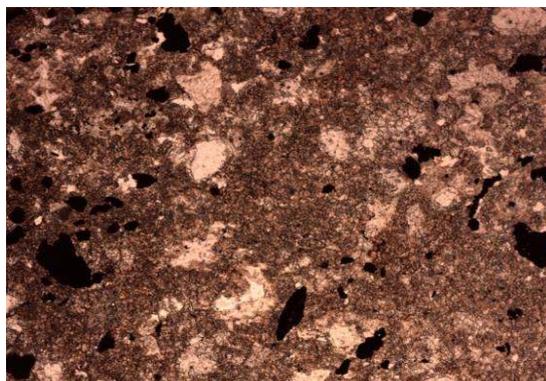


Figura 2. (5X LPNA)

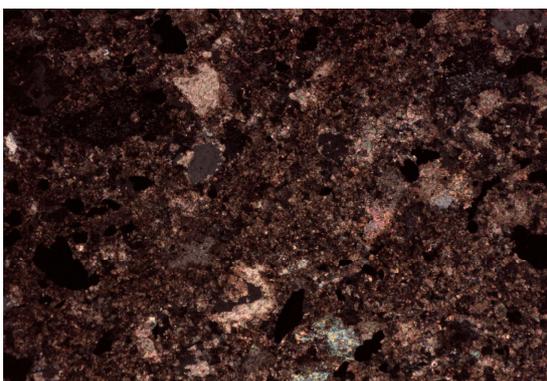


Figura 3. (5X LPNA)

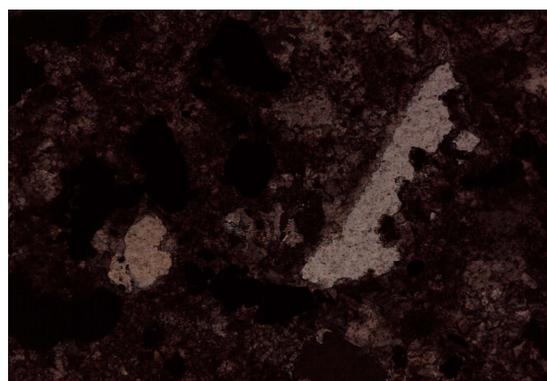


Figura 4. (10X LPNA)

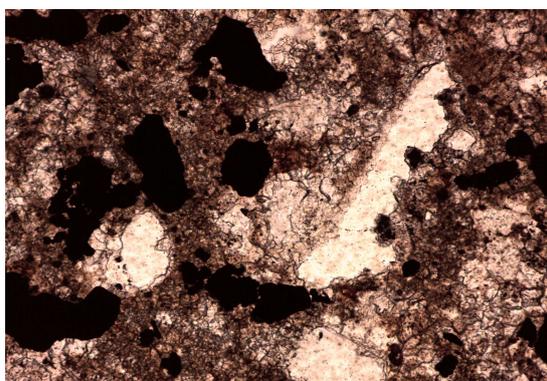


Figura 5. (10X LPNA)

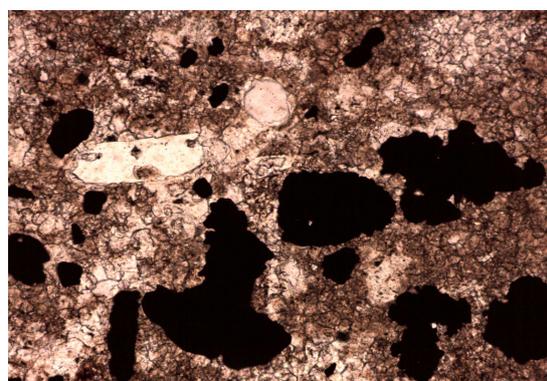


Figura 6. (10X LPN)



DATOS DE REFERENCIA	
Referencia/Denominación:	Ballongo-roca de caja
Color (muestra sana, alterada...):	Grisáceo, más claro en corte fresco
Nombre petrográfico (clase de roca):	Caliza(¿Dolomía?)
Situación geográfica:	Ballongo (Grado)
Situación geológica:	Carbonífero Namuriense
Objetivo del estudio:	Clasificación petrográfica

COMPOSICIÓN (Estimación visual por comparación o contaje)		
Componentes petrográficos		%
Granos o cristales	Calcita	35
	Dolomita	60
Fase de unión	¿Matriz?	1,5
Otros	Opacos	0,5
Vacíos	Porosidad intersticial	2
	Microfracturas abiertas	1



TEXTURA MICROSCÓPICA	
Tipo de textura:	Cristalina de grano grueso
Tamaño/Forma:	40 micras-1 mm (dolomita); 200 micras-2mm (calcita)
Fase de unión / Bordes:	Bordes sanos y rectos (dolomita)
Espacios vacíos:	Porosidad intercristal y por fracturación abierta (fig 3, 5x, LPNA)
Orientación:	No presenta
Estructuras:	No observadas (borradas en la recristalización)
Discontinuidades:	Microfracturación abierta (fig 4, 5x, LPNA) y cerrada
Cuarzo/Carb./M.O.:	No observado/Predominante/ Poco probable
Otras características:	Textura uniforme, pese a la dolomitización



DESCRIPCIÓN DE COMPONENTES Y ELEMENTOS	
Componente	Descripción petrográfica
Calcita + Dolomita	En muestra de mano, la roca encajante efervesce muy tenuemente cuando se realiza la prueba del HCl. En lámina delgada, su textura (fig. 1, 5x, LPNA) es cristalina, en mosaico, con cristales de buena tamaño y diámetro variable, por encima siempre de 40 micras. Aunque no es posible diferenciación calcita y dolomita en una lámina delgada sin que ésta esté teñida (como es el caso), podríamos apuntar que la dolomita es predominante, apareciendo en cristales, en términos generales más pequeños que la calcita, euhedrales y subhedrales (las formas rómbicas con frecuentes) y más limpios. La calcita, por su parte, presenta tamaños mayores (diámetro > 200 micras), bordes moderadamente alterados y aspecto superficial más oscuro por la presencia probable de inclusiones minerales de pequeño tamaño en superficie.
Matriz arcillosa	En zonas donde abunda la dolomita de grano más pequeño, los cristales aparecen recubiertos en sus bordes por trazos marronáceos de limitado espesor que podrían ser componentes arcillosos a modo de fase de unión o un efecto óptico debido a migración selectiva de algún catión (¿Fe?). este efecto se muestra en la fig. 2 (10x, LPNA).
Opacos	Como se ha indicado, sobre las superficies de los cristales de carbonato, aparecen dispersas pequeñas partículas (< 10 micras) de compuestos opacos (por tanto, no identificables)

RESUMEN DE RESULTADOS		
Clasificación petrográfica:		Dolomía calcárea
Composición	- mineral:	Dolomita
	- petrográfica:	Calcita, Opacos
Textura	- tipo de textura:	Cristalina
	- tamaño de grano:	40 micras-1 mm (carbonatos)
Otras características distintivas:		Roca intensamente recrystalizada



FIGURAS (esquemas, dibujos, fotografías, etc.)

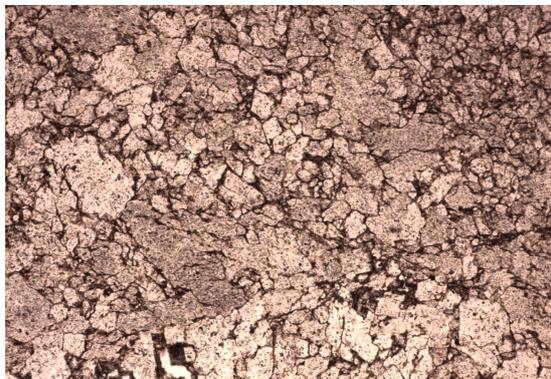


Figura 1. (5X LPNA)

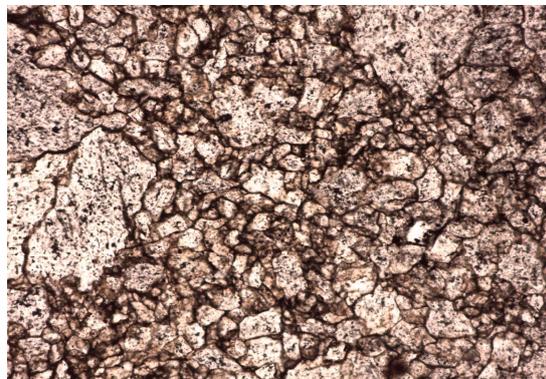


Figura 2. (10X LPNA)

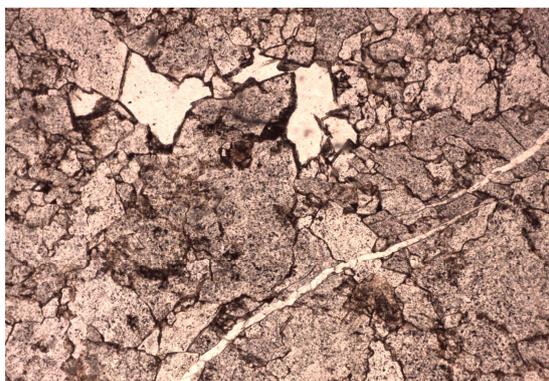


Figura 3. (5X LPNA)

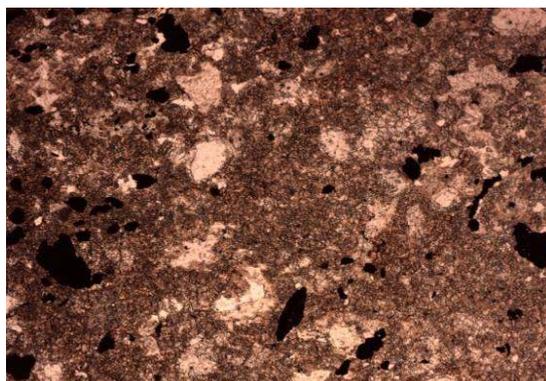


Figura 4. (5X LPNA)



4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Tal y como se comenta en la introducción de este trabajo, los óxidos de Fe son un grupo de minerales comunes que, en pequeños tamaños no resultan sencillos de diferenciar entre sí. Por ello, se analizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) una de las muestras de la mineralización metálica, tras haber sido atacada con ácido clorhídrico diluido, con objeto de eliminar el carbonato encajante. Además, una muestra de la roca de caja, sin mineralizar, fue ensayada mediante esta técnica para dilucidar la existencia (o no) de dolomitización y, en su caso, en qué medida. El software del equipo empleado permite realizar un análisis semicuantitativo. Las condiciones de medida fueron (difractor de polvo PANalytical X'Pert Pro, de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo) de 40 mA y 45 kV, con ánodo de Cu.

Se obtuvieron los siguientes resultados (lista de picos):



Pos. [$^{\circ}2\theta$.]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}2\theta$.]	d-spacing [\AA]	Rel. Int. [%]
20.8525	47.65	0.0984	4.26004	11.05
24.1461	103.85	0.1181	3.68590	24.08
26.6281	275.67	0.0787	3.34771	63.91
33.1489	431.33	0.1771	2.70256	100.00
35.6241	350.75	0.1181	2.52026	81.32
36.4927	21.42	0.1181	2.46225	4.97
39.4744	21.98	0.1574	2.28286	5.10
40.2471	12.18	0.2362	2.24080	2.82
40.8448	115.95	0.0787	2.20938	26.88
42.4452	11.56	0.2362	2.12970	2.68
43.5041	9.42	0.2362	2.08029	2.18
45.7889	13.45	0.2362	1.98167	3.12
49.4373	205.74	0.1181	1.84363	47.70
50.1301	49.31	0.2362	1.81976	11.43
54.0543	284.62	0.0787	1.69656	65.99
57.5969	51.90	0.1574	1.60035	12.03
59.9306	33.30	0.2755	1.54349	7.72
62.4193	201.95	0.0984	1.48780	46.82
63.9697	217.04	0.0960	1.45423	50.32
64.1863	102.19	0.1440	1.45345	23.69
67.7221	25.37	0.2880	1.38249	5.88
68.2250	27.50	0.3840	1.37352	6.38
69.6489	17.33	0.3840	1.34888	4.02
71.9277	64.30	0.1440	1.31165	14.91
73.4483	11.01	0.2880	1.28821	2.55
75.4358	46.98	0.1440	1.25912	10.89
77.8033	11.17	0.5760	1.22662	2.59

Tabla 3. Lista de picos obtenida para la muestra de la mineralización metálica.

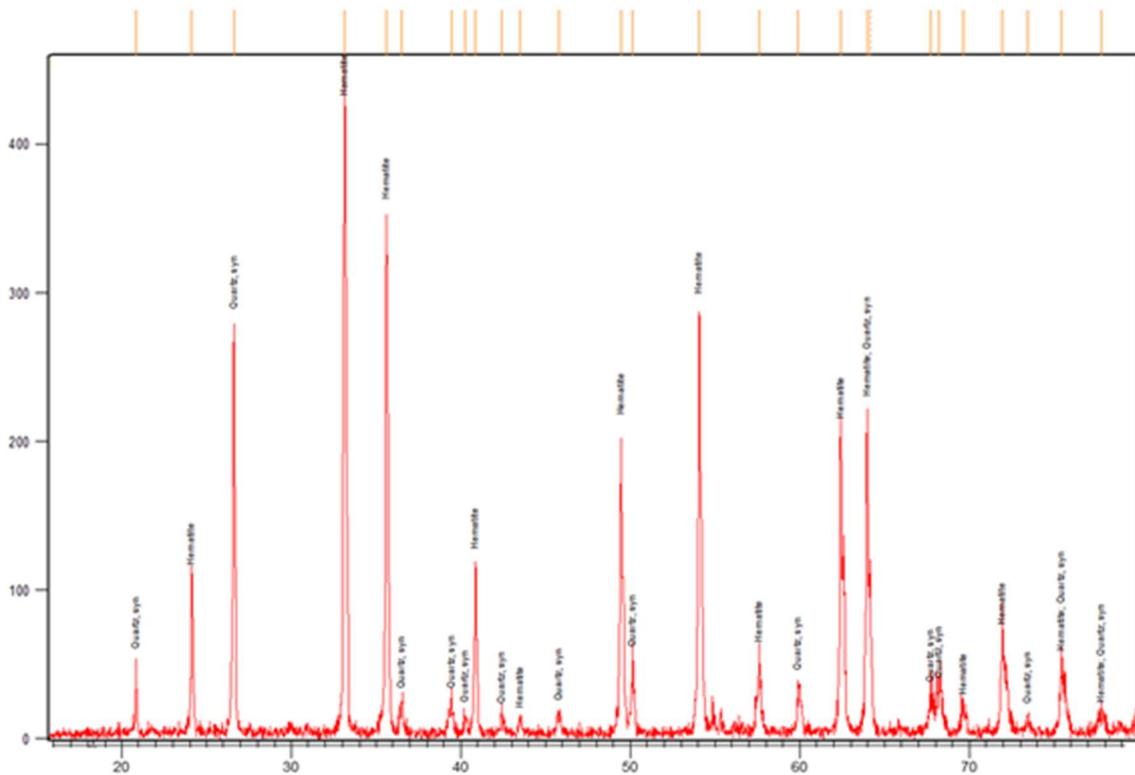


Figura 28. Difractograma de la muestra de la mineralización metálica.

Como se comentó anteriormente, la muestra estudiada se introdujo en HCl para disolver totalmente la calcita y que no enmascare el resto de minerales, especialmente los óxidos de Fe. A partir del estudio de difracción de rayos X se han obtenido 27 picos. Los valores que tengan una intensidad relativa (última columna de la tabla anterior) menor del 10% se podrán considerar como ruido y los valores superiores al 10% nos permitirán identificar los minerales presentes en la muestra.

Se parte del análisis del pico de intensidad máxima ($I_r=100\%$), cuya distancia interplanar es, según la ley de Bragg, de 2,70256 Å; comparando con una tabla referencia (<http://www.handbookofmineralogy.org/>) se determina que corresponde al hematites (Fe_2O_3). A este compuesto se le asigna el color púrpura y, como se puede observar, tiene varios picos secundarios que también se pueden identificar.

De los valores restantes, se estudia el de mayor intensidad relativa (en este caso 63,11 %), al cual le corresponde una distancia interplanar de 3,34771 Å. Se compara con la tabla de referencia y se determina que dicho mineral es el cuarzo (SiO_2). A partir de los picos de difracción teóricos de este mineral se le asignan distintos puntos secundarios. El conjunto de todo ellos en la lista de picos se les representa con el color verde.



Posteriormente, se realizó el cálculo de las proporciones relativas de cada mineral en la muestra. Para ello se realizó en primer lugar la suma de la altura de los picos (segunda fila) de cada mineral obteniéndose el siguiente resultado:

- Hematites: 2203,35 cts.
- Cuarzo: 561,57 cts.

Posteriormente se recalculó respecto del total, obteniéndose la siguiente proporción aproximada de cada mineral en la muestra:

- Hematites: 79,69 %
- Cuarzo: 20,31%

Para la muestra de la roca de caja se obtuvo la siguiente lista de picos:

Pos. [$^{\circ}$ 2Th.]	Height [cts]	FWHM [$^{\circ}$ 2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
23.0510	33.62	0.2362	3.85847	6.20
29.4389	542.48	0.2362	3.03416	100.00
36.0072	71.03	0.1574	2.49432	13.09
39.5600	84.01	0.3149	2.27812	15.49
43.2095	119.46	0.1968	2.09379	22.02
47.5567	111.89	0.3936	1.91205	20.63
48.5407	112.15	0.3936	1.87556	20.67
57.4372	46.58	0.3149	1.60442	8.59
60.7727	46.98	0.3149	1.52411	8.66
64.7499	31.91	0.4723	1.43977	5.88
72.9815	12.84	0.9446	1.29636	2.37
77.1939	13.39	0.5760	1.23477	2.47

Tabla 4. Lista de picos obtenida para la muestra de la roca encajante.

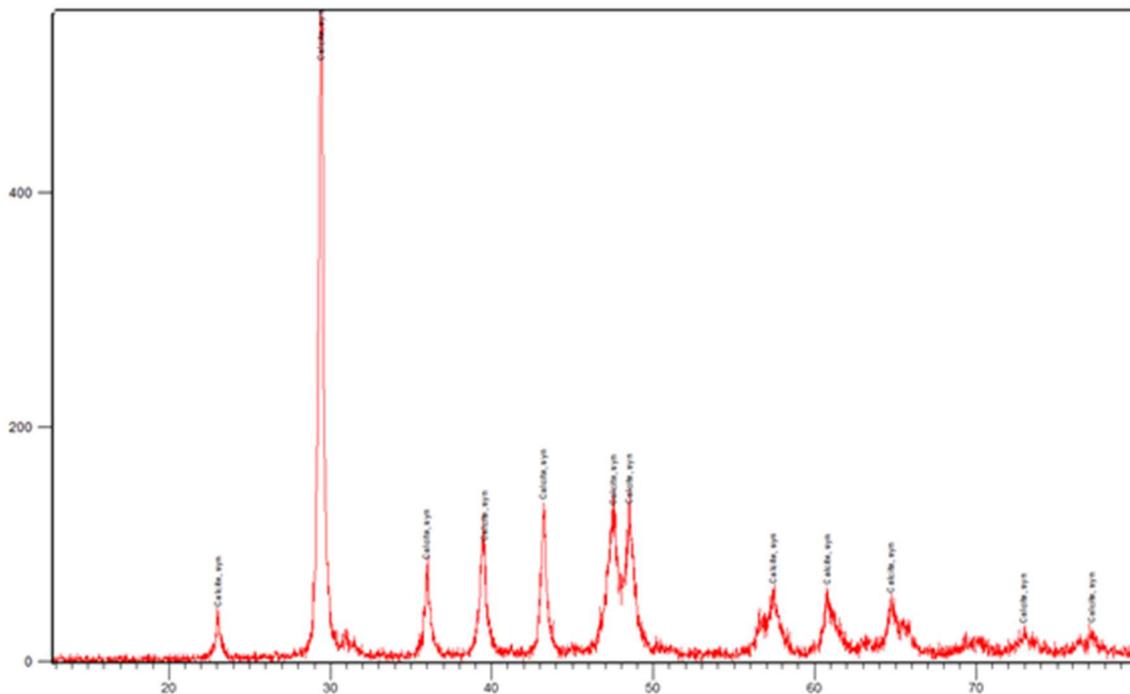


Tabla 5. Difractograma de la muestra de la roca encajante.

El objetivo de realizar este análisis a esta muestra era conocer si se encontraba dolomitizada, como se comentó con anterioridad. En este caso, a partir del estudio de DRX se han obtenido 12 picos.

Partiendo del análisis del pico de intensidad máxima, su cuya distancia interplanar asociada es de 3.03416 Å; comparando con la tabla de referencia (misma fuente que la citada en el caso anterior) se determina que la muestra únicamente contiene calcita (señalados en amarillo, CaCO_3). Como se puede observar, tiene varios picos secundarios que también se pueden identificar. Por lo tanto, la muestra no se encuentra dolomitizada.

4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Para los análisis por FRX se prepararon cuatro muestras, tres de ellas procedentes de la zona mineralizada y la otra perteneciente a la roca de caja sin mineralización. A continuación, se detallan las muestras:

- Muestra 1: Mineralización masiva con encajante calcáreo (MMEC)
- Muestra 2: Mineralización masiva con encajante silicificado (MMES)
- Muestra 3: Mineralización dispersa (MD)
- Muestra 4: Roca de caja no mineralizada (RCNM)



Figura 29. Aspecto de las muestras medidas mediante FRX. Nótese que la ley va en función de la tonalidad rojiza, más marcada para las más ricas.

El análisis se realizó empleando un equipo Niton modelo XL3t. Los resultados se muestran a continuación por columnas. Todos los datos están expresados en mg/kg. “<LOD” indica que el valor del elemento se encuentra por debajo del límite de detección del equipo, que se podrá leer, en estos casos, en la columna del error. El tiempo de medida es, en todos los casos, de 90 s (recomendado por el fabricante).



Muestra	MMEC	MMES	MD	RCNM
Mo	16,86	22,57	6,97	< LOD
Mo Error	4,72	3,8	3,85	3,06
Zr	< LOD	8,78	665,65	< LOD
Zr Error	6,81	3,48	10,88	2,93
Sr	12,92	35,23	44,08	20,76
Sr Error	3,43	3,37	3,2	1,73
U	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
U Error	18,61	9,21	7,69	4,57
Rb	< LOD	< LOD	< LOD	3,03
Rb Error	11,11	4,13	3,36	1,27
Th	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Th Error	26,3	9,45	8,38	3,39
Pb	< LOD	< LOD	182,11	< LOD
Pb Error	45,42	15,32	14,05	6,06
Se	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Se Error	7,13	5,02	4,29	2,46
As	301,24	280,53	222,75	< LOD
As Error	21,14	11,91	13,31	4,47
Hg	< LOD	55,47	20,95	< LOD
Hg Error	17,25	10,71	8	5,96
Au	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Au Error	18,64	15,63	12,56	7,31
Zn	< LOD	85,16	218,21	53,51
Zn Error	19,82	13,4	16,17	6,7
W	< LOD	< LOD	58,5	< LOD
W Error	74,03	57,58	32,95	27,04
Cu	45,06	44,22	60,85	24,42
Cu Error	24,61	18,95	16,59	9,31
Ni	< LOD	< LOD	< LOD	56,18
Ni Error	124,53	78,69	60,03	24,16
Co	2016,59	< LOD	436,22	< LOD
Co Error	587,23	398,95	138,04	29,6

Tabla 6. Resultados del análisis elemental mediante FRX.



Muestra	MMEC	MMES	MD	RCNM
Fe	742996,44	231116,31	76008,75	2579,22
Fe Error	2062,26	940,27	477,51	66,33
Mn	< LOD	< LOD	340,13	262,87
Mn Error	302,59	146,63	66,98	33,2
Cr	< LOD	< LOD	29,34	< LOD
Cr Error	53,55	32,48	14,73	15,63
V	< LOD	< LOD	< LOD	23,84
V Error	76,79	45,4	33,58	12,72
Ti	< LOD	< LOD	147,1	< LOD
Ti Error	173	132,37	73,98	65,76
Sc	< LOD	595,95	643,82	922,5
Sc Error	83,68	206,15	189,62	131,98
Ca	9600,76	314062,5	396715,69	288448,44
Ca Error	333,53	1372,93	1268,17	872,17
K	400,92	< LOD	1880,06	< LOD
K Error	225,11	493,36	312,32	298,73
S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
S Error	816,99	1040,99	944,19	634,22
Ba	212,11	< LOD	< LOD	< LOD
Ba Error	56,75	75,29	62,99	45,45
Cs	43,52	< LOD	< LOD	< LOD
Cs Error	14,83	19,81	17,03	12,22
Te	51,78	< LOD	< LOD	< LOD
Te Error	32,51	43,08	36,6	26,4
Sb	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Sb Error	37,57	33,83	28,84	20,71
Sn	73,12	< LOD	< LOD	< LOD
Sn Error	28,65	37,16	31,07	22,5
Cd	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Cd Error	19,23	17,23	15,07	10,85
Ag	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Ag Error	106,02	46,3	21,9	15,75
Pd	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Pd Error	17,84	15,21	13,57	9,8

Tabla 7. Resultados del análisis elemental mediante FRX (continuación).



En todos los análisis se obtienen valores elevados del contenido en Fe, a excepción de la muestra correspondiente a la roca de caja sin mineralizar (0,26%). La mineralización dispersa, como parece lógico, cuenta con leyes (7,6% en Fe) muy por debajo de la mineralización masiva, y, en este caso, cuando el encajante no está silicificado se obtiene valores sensiblemente mayores de la ley. No se deben tomar estos valores-los de Fe en las muestras de mineralización masiva- como absolutos, dado que son tan elevados que el detector se satura y la cuantificación no es válida. Resulta llamativo que, teniendo en cuenta el modelo genético del depósito, no existan valores elevados de Mn, que suele asociarse al Fe en el medio exógeno y en esta mineralización no aparece ni a nivel de elemento traza. La ausencia de Mn es favorable para la calidad de la mena, en su empleo más viable (elaboración de pigmentos o para la fabricación de cemento). El origen exógeno también viene apoyado por la inexistencia de S en ninguna de las cuatro muestras. El As cuenta con valores modestos, pero significativos en las muestras mineralizadas, por lo que parece que pequeñas cantidades de este metaloide tiene un origen común con el Fe.

En relación al resto de elementos, el Ca presenta valores elevados en la mineralización dispersa y en la roca de caja, aspecto que no debe sorprender, habida cuenta de que se trata de una caliza.

En dos de las muestras aparece el Co en valores de elemento menor. Esto mismo ha sucedido en casos anteriores, al analizar muestras ricas en Fe. Observando con detalle algunos de los diagramas de energía de estas muestras (como, por ejemplo, el que se muestra en la figura siguiente) se puede ver que la línea $K\beta$ del Fe (7,058 keV) y la línea $K\alpha$ del Co (6,93 keV) se encuentran muy próximas, por lo que lo más probable es la ausencia de este metal en la mineralización, y se trate de una interferencia que el software del equipo no interpreta correctamente.

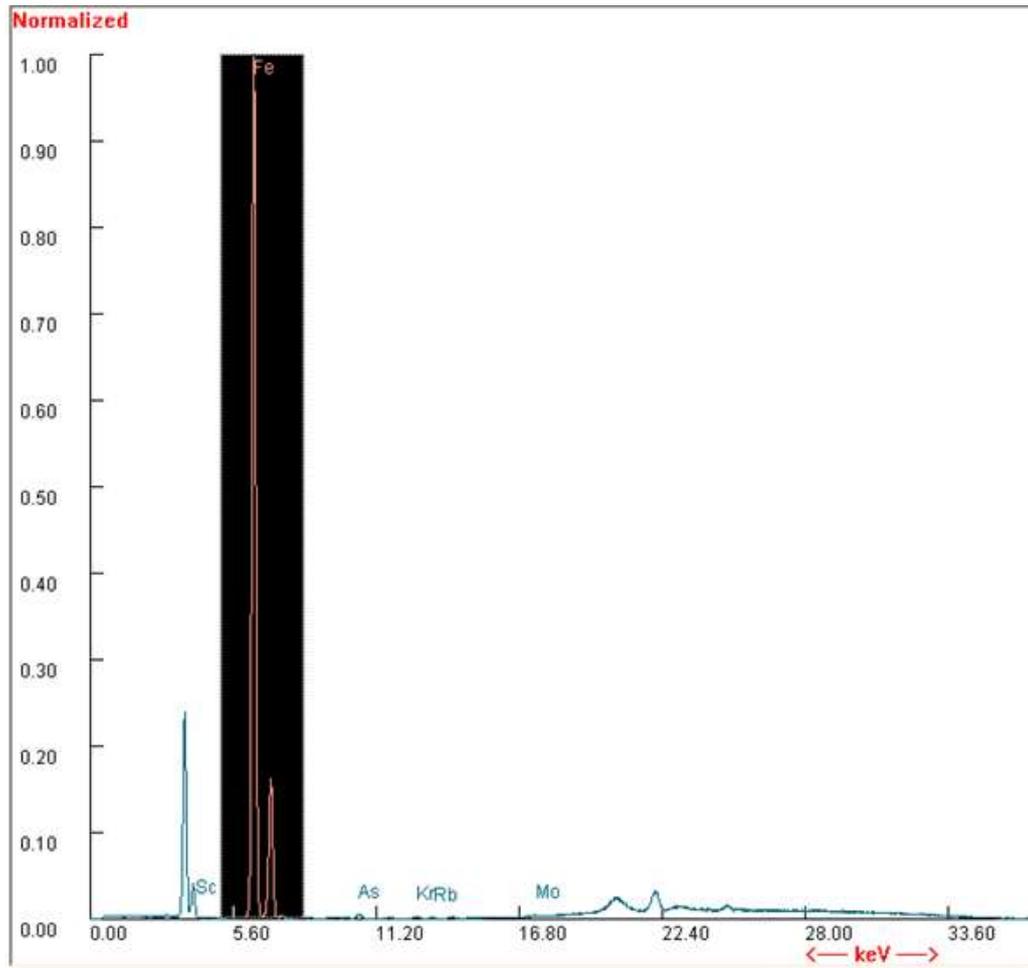


Figura 30. Espectro de energías de la muestra MMES. En oscuro se resalta el solape de canales entre el Fe y el Co.



Energy (eV)	Element	Line	Relative intensity				
6,152	68 Er	Ll	4	6,713.2	64 Gd	Lβ ₁	62
6,205.1	62 Sm	Lβ ₁	61	6,719.8	67 Ho	Lα ₁	100
6,238.0	65 Tb	Lα ₂	11	6,752.8	71 Lu	Ll	4
6,272.8	65 Tb	Lα ₁	100	6,843.2	63 Eu	Lβ _{2,15}	21
6,322.1	59 Pr	Lγ ₁	9	6,892	61 Pm	Lγ ₁	10
6,339	61 Pm	Lβ ₂	21	6,905.0	68 Er	Lα ₂	11
6,341.9	69 Tm	Ll	4	6,915.3	27 Co	Kα ₂	51
6,390.8	26 Fe	Kα ₂	50	6,930.3	27 Co	Kα ₁	100
6,403.8	26 Fe	Kα ₁	100	6,948.7	68 Er	Lα ₁	100
6,456.4	63 Eu	Lβ ₁	62	6,959.6	72 Hf	Ll	5
6,457.7	66 Dy	Lα ₂	11	6,978	65 Tb	Lβ ₁	61
6,490.4	25 Mn	Kβ _{1,3}	17	7,058.0	26 Fe	Kβ _{1,3}	17
6,495.2	66 Dy	Lα ₁	100	7,102.8	64 Gd	Lβ _{2,15}	21
6,545.5	70 Yb	Ll	4	7,133.1	69 Tm	Lα ₂	11
6,587.0	62 Sm	Lβ _{2,15}	21	7,173.1	73 Ta	Ll	5
6,602.1	60 Nd	Lγ ₁	10	7,178.0	62 Sm	Lγ ₁	10
6,679.5	67 Ho	Lα ₂	11	7,179.9	69 Tm	Lα ₁	100
				7,247.7	66 Dy	Lβ ₁	62
				7,366.7	65 Tb	Lβ _{2,15}	21

Tabla 8. Líneas de emisión de rayos X e intensidades relativas (http://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-3.pdf).

4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

En este trabajo, el SEM se utilizó únicamente de forma complementaria. Mediante MOP se ha determinado la existencia de diversos minerales de Cu, así como de eritrina (Co), pero no se ha observado la presencia de ningún mineral específico de Ni, ni tampoco de Ba (presumiblemente, barita). Estos últimos extremos se trataron de clarificar con la ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB JEOL-6610LV) con microanálisis EDX incorporado de los Servicios científico-técnicos de la Universidad de Oviedo. Este equipo cuenta con un cañón de electrones de filamento de wolframio, con posibilidad de trabajo de 0,5 a 30 kV y una resolución máxima de 3.0 nm (desde 5 hasta 50.000 aumentos). Puede trabajar en modos de alto vacío para máxima resolución y de bajo vacío para muestras con humedad o de superficie no conductora. Está dotado de detectores de electrones secundarios y de electrones retrodispersados (composición, topografía y sombreado).



El equipo de microanálisis integrado en el microscopio MEB JEOL-6610LV cuenta con un detector SDD modelo X_{\max} 50 con resolución de energías inferior a 125 eV a 5,9 keV y a 20.000 cps, y área activa de 50 mm². Cuenta además con ventana ultra fina que permite detección y análisis de ultraligeros (C, N, O,...). Un completo software de análisis de la señal del detector permite, entre otras posibilidades, seleccionar sobre la imagen microscópica puntos o áreas para análisis, rutinas para análisis cuantitativos, mapping, linescan, etc. El equipo se muestra en la siguiente figura:



Figura 31. SEM utilizado en este trabajo (www.uniovi.es).

Se han podido concretar los siguientes aspectos:

1. Tanto el mineral de textura coloforme como el mineral de morfologías aciculares únicamente contienen, en los rangos de elemento mayor y menor, Fe y O. No se observa en ningún caso presencia de compuestos de S ni contenidos reseñables en Mn. El As debe acompañar al hematites, pero en proporciones en el rango de elemento traza, que con esta técnica no resultan detectables.

2. Visto con mucho aumento (2000-3000X) se observa un bandeo alternante en capas micrométricas más y menos reflectantes en el mineral de textura coloforme. Composicionalmente, no existe diferencia ninguna: se trata en ambos casos de óxido férrico.

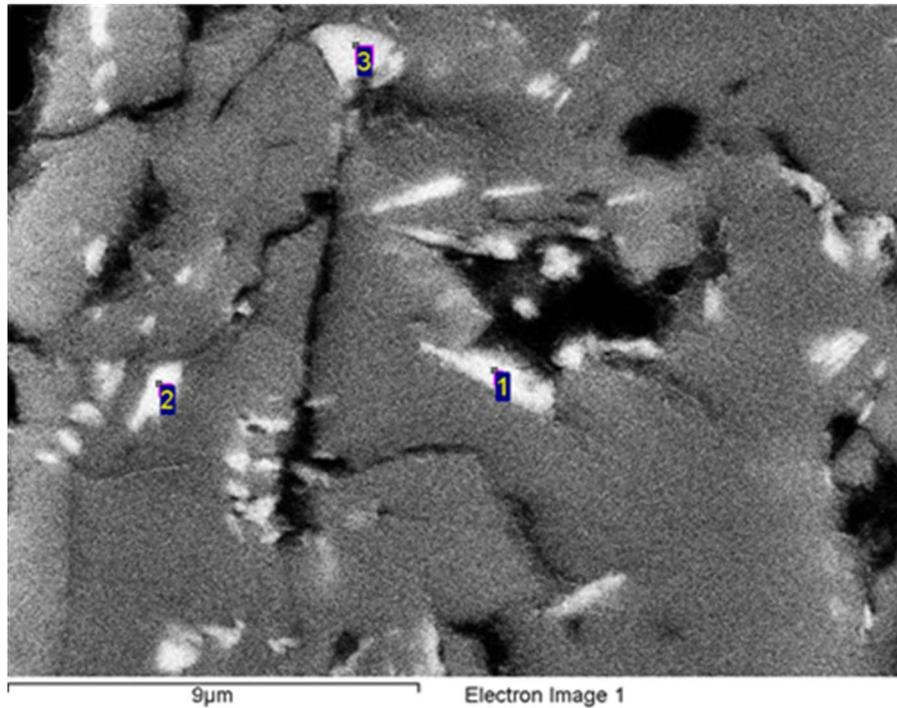


Figura 32. Aspecto del hematites de grano más fino, visto al SEM.

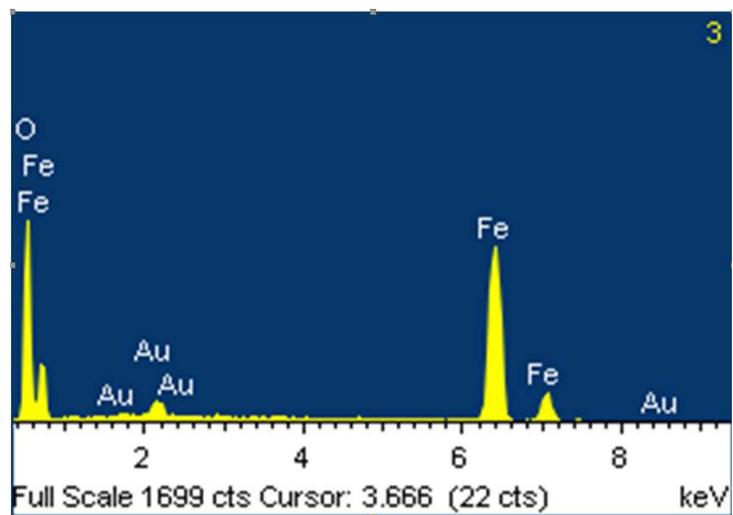


Figura 33. Diagrama de energía del microanálisis 3 realizado sobre el punto señalado en la figura anterior. Los dos primeros son idénticos a este.



4.5. MICROSONDA ELECTRÓNICA (EPMA).

Esta técnica se utilizó para realizar microanálisis sobre óxidos de Fe y conocer la distribución de elementos traza en los mismos. Se realizaron un total de 20 microanálisis válidos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:



Punto	S	Fe	Ti	Ca	Mn	Sb	Co	Zn	As	Pb	Cr	O
1/1.	0,0197	60,9372	0,0000	0,0597	0,7412	0,0271	0,0000	0,1918	0,7502	0,5846	0,0000	25,2713
2/1.	0,1087	57,3504	0,0100	0,1423	0,4301	0,0000	0,0000	0,2483	0,8743	0,4559	0,0109	23,8908
3/1.	0,0126	61,3244	0,0004	0,0464	0,6796	0,0000	0,0000	0,1295	0,6696	0,5185	0,0000	25,2983
4/1.	0,0108	61,0967	0,0000	0,0523	0,6688	0,0355	0,0000	0,1664	0,7454	0,5445	0,0051	25,2770
5/1.	0,0123	61,7825	0,0000	0,0456	0,5758	0,0000	0,0000	0,1976	0,6511	0,5274	0,0210	25,5021
6/1.	0,0181	62,5215	0,0000	0,0819	0,4301	0,0000	0,0000	0,0737	0,1680	0,1419	0,0000	25,5535
9/1.	0,0195	61,8572	0,0011	0,0507	0,5266	0,0038	0,0000	0,0738	0,1997	0,1498	0,0000	25,3410
14/1.	0,0076	61,8405	0,0000	0,0313	0,6867	0,0000	0,0000	0,0819	0,2741	0,3240	0,0051	25,3833
16/1.	0,0010	61,8602	0,0000	0,0348	0,6488	0,0335	0,0000	0,1165	0,2862	0,2653	0,0117	25,4058
21/1.	0,0194	61,5704	0,0000	0,0601	0,6239	0,0460	0,0000	0,1581	0,8729	0,5424	0,0109	25,5314
22/1.	0,0045	61,7330	0,0000	0,0840	0,7005	0,0295	0,0000	0,2521	1,2556	0,7477	0,0219	25,7501
23/1.	0,0119	62,4257	0,0000	0,0764	0,6382	0,0000	0,0000	0,2199	0,9346	0,5728	0,0179	25,9117
24/1.	0,0000	60,8934	0,0000	0,1019	0,5693	0,0012	0,0000	0,3683	1,7209	0,9988	0,0107	25,5897
25/1.	0,0108	61,8700	0,0000	0,0730	0,6958	0,0462	0,0000	0,1725	1,0326	0,6622	0,0184	25,7319
26/1.	0,1211	61,4393	0,0093	0,1991	0,6686	0,0000	0,0000	0,1755	0,6831	0,4929	0,0042	25,5649
27/1.	0,0738	60,7838	0,0008	0,1524	0,6634	0,0000	0,0000	0,1412	0,6373	0,4928	0,0182	25,1798
28/1.	0,0803	60,4064	0,0152	0,1706	0,6701	0,0000	0,0000	0,1311	0,5505	0,3557	0,0011	25,0434
29/1.	0,1227	61,8242	0,0131	0,1790	0,5676	0,0017	0,0000	0,0678	0,4549	0,1856	0	25,5633
30/1.	0,0166	60,2095	0,0000	0,0577	0,7185	0,0000	0,0000	0,2432	0,8307	0,603	0,0017	24,9781
32/1.	0,0097	60,9291	0,0000	0,0653	0,6126	0,0139	0,0000	0,2051	0,8412	0,6019	0	25,2594

Tabla 9. Resultados del microanálisis mediante EPMA.



MÍNIMO	0,0000	57,3504	0,0000	0,0313	0,4301	0,0000	0,0000	0,0678	0,1680	0,1419	0,0000	23,8908
MÁXIMO	0,1227	62,5215	0,0152	0,1991	0,7412	0,0462	0,0000	0,3683	1,7209	0,9988	0,0219	25,9117
MEDIA	0,0341	61,2328	0,0025	0,0882	0,6258	0,0119	0,0000	0,1707	0,7216	0,4884	0,0079	25,3513
DESV. EST.	0,0416	1,1009	0,0050	0,0515	0,0866	0,0172	0,0000	0,0748	0,3689	0,2091	0,0080	0,4158
CURTOSIS	0,4011	7,9935	1,7967	-0,2356	0,8319	-0,5250		1,0923	1,6957	0,7414	-1,2650	7,9026
	S	Fe	Ti	Ca	Mn	Sb	Co	Zn	As	Pb	Cr	O

Tabla 10. Análisis univariante de los resultados del microanálisis mediante EPMA.



Tal y como se desprende de los datos de la tabla-resumen anterior, el hematites de este depósito es claramente deficitario en Fe (61,23% de promedio) y cuenta con contenidos, a nivel de elemento traza, de Mn-Ca-As-Zn y Pb. La asociación del Fe con el Mn es común y el Ca presumimos que puede aparecer en los análisis por la proximidad de encajante calcáreo en algunos análisis. Por su parte, la terna Pb-As-Zn parecen estar presentes en el hematites (no han podido ser identificados con SEM por la baja resolución analítica de este equipo) en solución sólida.

Por otra parte, se pueden considerar, a todos los efectos, despreciables los valores medidos de Ti-Sb y Cr que en gran mayoría se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. El Co es inexistente.

Con los datos obtenidos se ha elaborado una matriz de correlación (eliminando el Co, ya que todos sus valores son nulos) que se presenta en la siguiente tabla:

	As	Ca	Cr	Fe	Mn	O	Pb	S	Sb	Ti	Zn
As	1										
Ca	0,08	1									
Cr	0,44	-0,06	1								
Fe	-0,25	0,00	0,08	1							
Mn	0,19	-0,17	0,09	0,21	1						
O	0,10	-0,20	0,23	0,93	0,32	1					
Pb	0,95	-0,08	0,44	-0,19	0,38	0,14	1				
S	-0,18	0,91	-0,19	-0,43	-0,24	-0,40	-0,32	1			
Sb	0,20	-0,37	0,26	0,19	0,36	0,25	0,23	-0,39	1		
Ti	-0,16	0,83	-0,29	-0,40	-0,21	-0,38	-0,34	0,88	-0,35	1	
Zn	0,91	0,02	0,40	-0,41	0,09	-0,10	0,90	-0,18	0,03	-0,18	1

Tabla 11. Matriz de correlación de los resultados del microanálisis mediante EPMA.

Existen, como resulta sencillo comprobar, tres agrupaciones con correlaciones elevadas entre sí (se señalan en rojo en la tabla anterior): por un parte, As-Pb-Zn; por otra, Ca-Ti-S y, finalmente Fe-O. La explicación de esta última resulta muy obvia, dado que se trata de microanálisis sobre hematites. La asociación As-Pb-Zn, tal y como se ha deducido en los párrafos anteriores, aparecen asociados al hematites en solución sólida y, aparentemente, de forma más o menos homogénea.

A la terna Ca-Ti-S no se le puede asignar un sentido bien definido. Los valores del Ti no son aceptables, al estar en su totalidad por debajo del límite de detección de la técnica para ese elemento en las condiciones de medida; pero ni siquiera a la pareja Ca-S es posible asignarle



una explicación coherente (como podría ser la presencia de yeso y/o anhidrita, no observado en las muestras estudiadas).

Finalmente se indica, a modo de ejemplo, el diagrama de energía de uno de los cristales de hematites analizados:

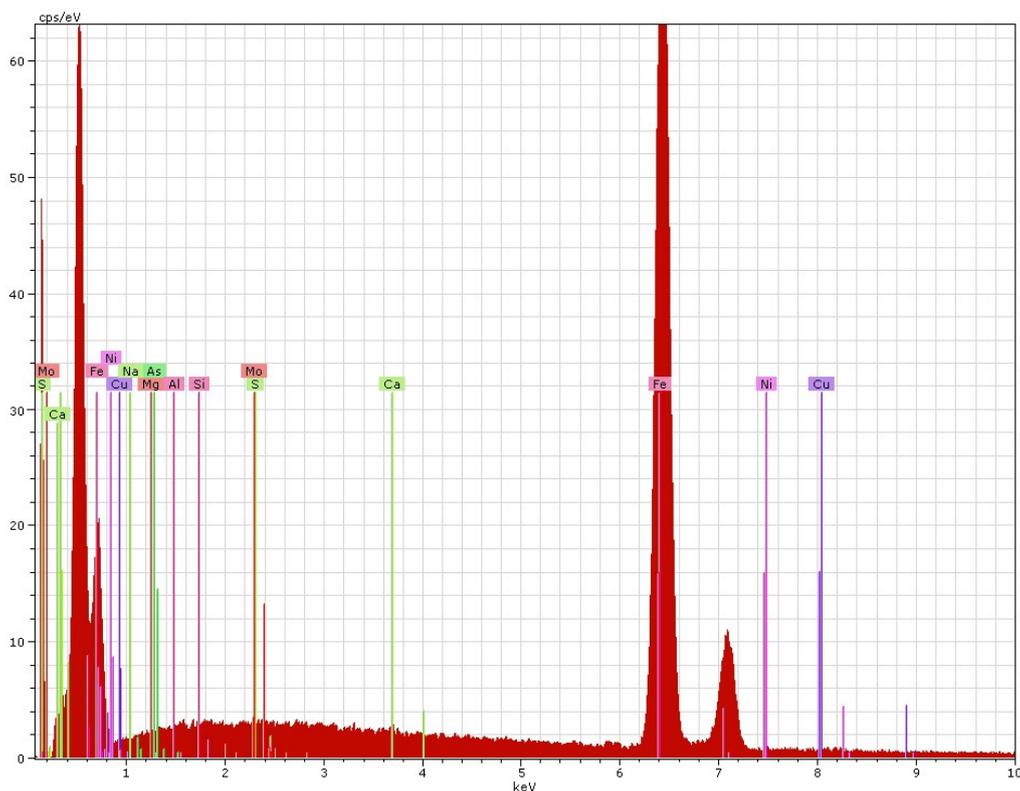


Figura 34. Diagrama de energía de uno de los cristales de hematites analizado. Comparar su forma con la del diagrama equivalente de la última figura de la sección 4.4.: únicamente aparecen los picos del Fe y del O.



4.6. MODELO GENÉTICO

Dada la simplicidad de la paragénesis mineral y de las texturas minerales observadas, no cabe establecer una secuencia paragenética para el depósito, que cuenta con una mineralización metálica constituida exclusivamente por hematites masivo, tanto masivo como disperso.

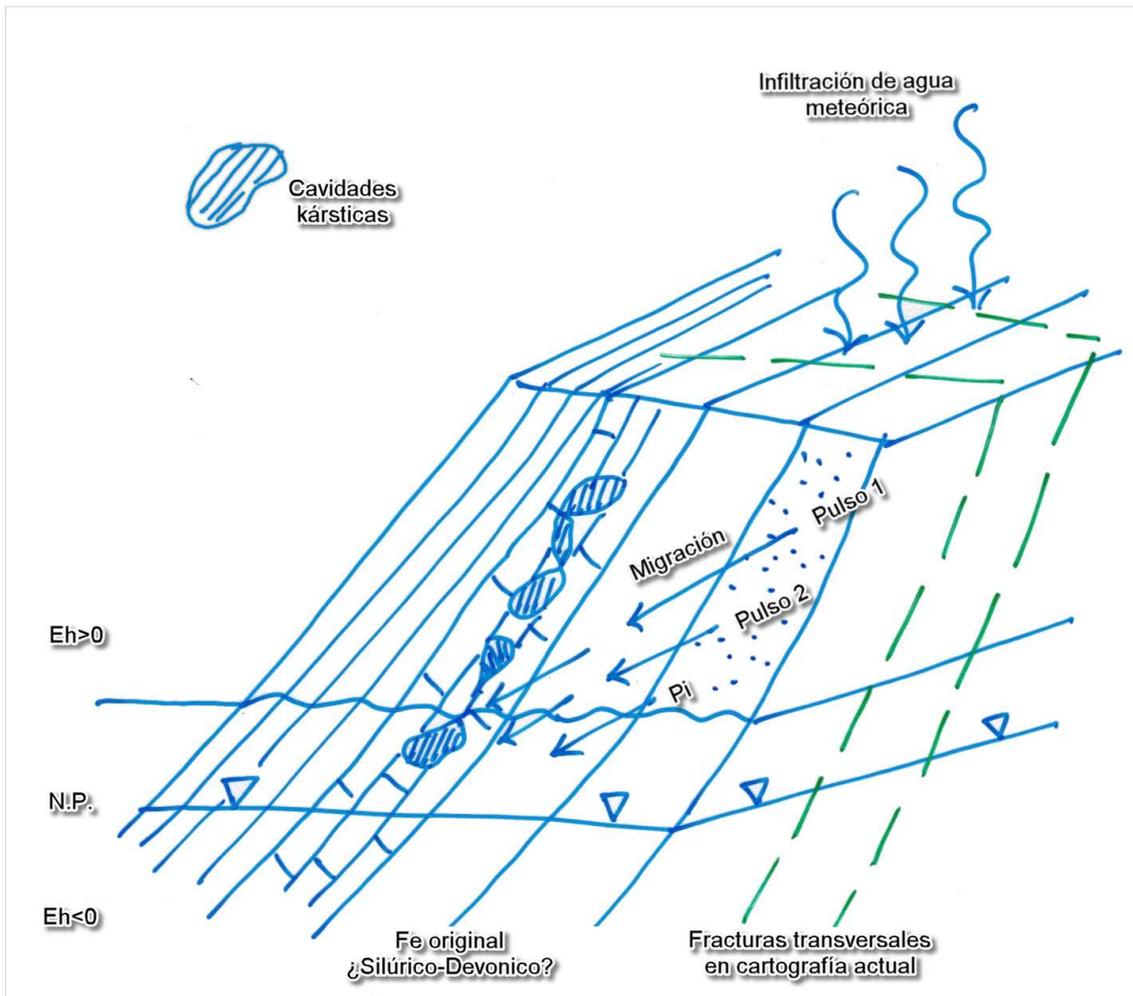


Figura 35. Diagrama conceptual



La metalogénesis más probable de la mineralización se representa de forma esquemática en la figura anterior. Una vez formada y deformada (y fracturada) la sucesión Paleozoica, el agua meteórica se infiltra por el área aflorante y circula preferentemente a través de fracturas y en sentido descendente. En su tránsito, encuentra rocas con ciertos contenidos en Fe (¿Areniscas de la Fm Furada? ¿Arenisca del Naranco? ¿Ambas?) desde las que lixivía el metal y lo transporta en solución, quizá en forma de coloide, a niveles más profundos. Al alcanzar una roca carbonatada, las soluciones toman un carácter más alcalino y el Fe precipita en forma de óxido férrico, tal y como lo encontramos en la actualidad, ocurriendo esto sobre todo en espacios abiertos, avanzando el proceso mineralizador desde las superficies –rugosas- de lo karst hasta el centro de los mismos. Es más que probable una cierta erosión desde el momento de la formación del depósito, que hoy encontramos en superficie y en su momento estaría a cierta profundidad, no muy elevada, dado que este supuesto asume condiciones oxidantes del medio (y, por lo tanto, no saturadas).

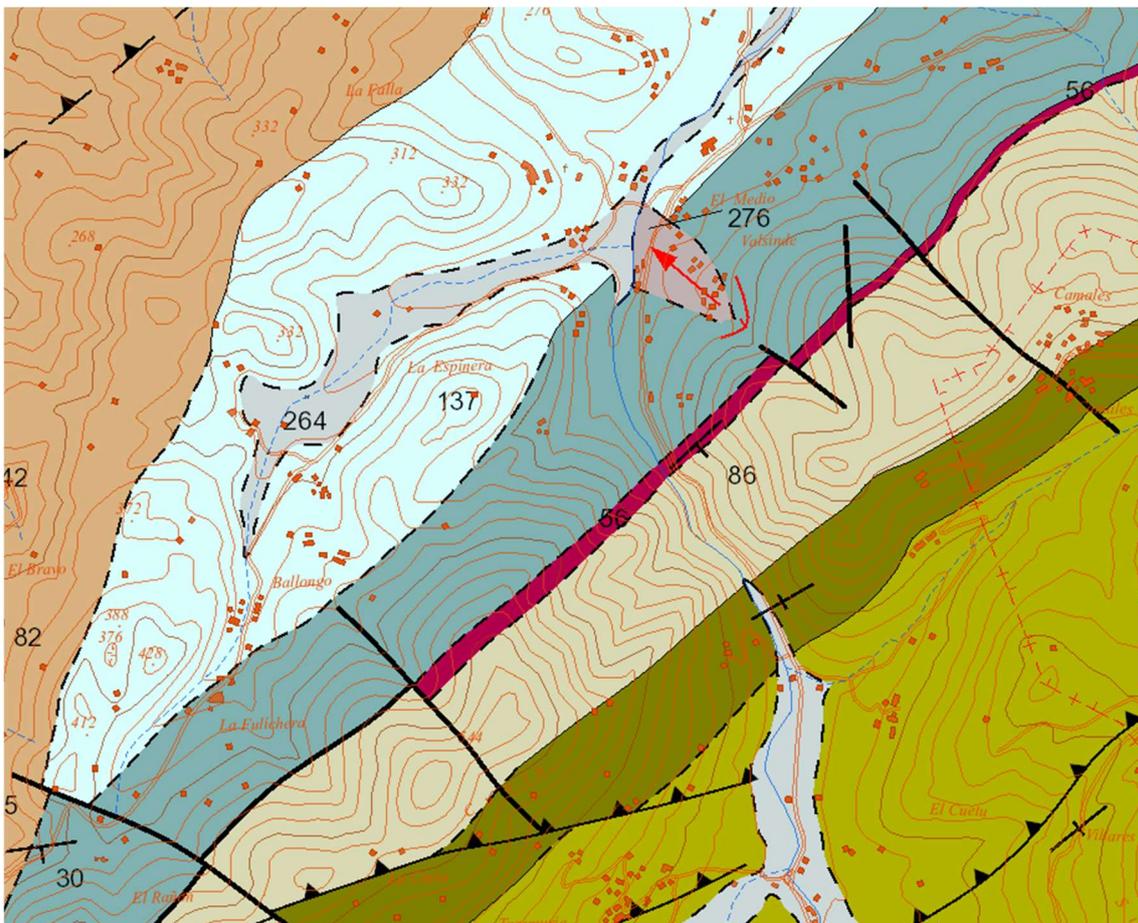


Figura 36. Cartografía geológica del área de estudio, según el mapa geológico nacional dinámico (www.igme.es). De SE a NW, series desde el Devónico Medio hasta el carbonífero Westfaliense.



5. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta todos los datos hasta este punto considerados, se pueden establecer, a modo de conclusiones generales del trabajo, las siguientes consideraciones:

1. En el NE de la localidad de Ballongo (Bayo, Grado), unos 200 m tras abandonar el núcleo del pueblo, existen en estado de abandono una serie de labores mineras sin escombreras de estériles que configuran los restos de la antigua mina de Fe conocida como "Julia". No hay evidencias de que se haya desarrollado in situ actividad metalúrgica alguna. Desde el punto de vista geológico, la mineralización metálica encaja en las calizas grises de la Fm Valdeteja, muy próxima al contacto con la serie detrítica suprayacente conocida como "Fm San Emiliano".

2. Mediante microscopía óptica de polarización en modo transmisión se ha podido comprobar que petrográficamente se trata de una caliza cristalina, con tamaño de grano muy variable (4 μm -1mm), ligeramente silicificada, con el cuarzo en moderado estado de meteorización.

3. Mediante microscopía óptica de polarización en modo reflexión se ha podido constatar que se trata de una mineralización metálica casi exclusivamente monomineral, en la que predomina con mucha diferencia el hematites frente a otros compuestos metálicos. Se trata de un hematites de tamaño de grano variable, si bien en general fino, que presenta dos texturas minerales predominantes: coliforme o acicular (caso en que llega a las 200 μm de eje mayor del cristal), en ambos casos rellenando total o parcialmente espacios abiertos preexistentes. Estos espacios abiertos suelen ser huecos de disolución y, en menor medida, fracturas. En el caso del hematites coliforme son frecuentes las láminas micrométricas superpuestas que indican la existencia de varios pulsos mineralizadores. También se ha observado la presencia, testimonial, de sulfuros (ζ hipogénicos?) de muy pequeño tamaño de grano y hábito euhedral. La presencia de cantidades pequeñas de siderita/ankerita ha sido propuesta, pero no se ha podido verificar tal extremo.

4. El empleo de la DRX ha permitido concluir que la roca de caja, en su aspecto más común, solamente está formada por calcita y no existe, por tanto, dolomitización. También se ha puesto de manifiesto, gracias a esta técnica, que el hematites es el único óxido de Fe presente en la mineralización, al menos en proporciones significativas.



5. El estudio de una muestra de la mineralización (su validez es, por tanto, limitada) mediante SEM ha permitido determinar que el hematites no contiene ninguna impureza en el rango de elemento menor. También ha permitido verificar que las capas de hematites en la variedad coloforme, que son alternativamente claras y oscuras si se observan con luz reflejada, son en ambos casos de hematites puro, respondiendo el aspecto únicamente a un efecto de la microtextura (masiva en las láminas claras y micro-acicular en las oscuras): se trata, por tanto, de un fenómeno de dispersión de la luz.

6. El empleo de la FRX ha posibilitado establecer que las zonas más ricas en Fe se corresponden con mineralizaciones masivas en encajante poco o nada silicificado y que la ley disminuye algo al aumentar el contenido en cuarzo. No existe Mn en cantidades significativas (chocante en este tipo de depósitos) y sí hay, por el contrario, As (en torno a 300 mg/kg) en el nivel de elemento traza, exclusivamente en muestras mineralizadas.

7. El microanálisis de elementos traza mediante EPMA ha permitido desechar la presencia de Co que aparecía en la FRX y confirmar que la mena únicamente cuenta con contenidos muy bajos en Mn-Pb-Zn y As, en muchos casos por debajo del límite de detección de la técnica. No contiene cantidades detectables de Cr, ni de Sb ni de Ti.

8. El modelo genético de este depósito encaja con una formación en condiciones superficiales, oxidantes, en la que el agua meteórica ha jugado un papel muy relevante, lixiviando el Fe de la roca original y transportándolo en solución (¿coloides?) a través de fracturas hasta su precipitación en un espacio abierto, probablemente un hueco de origen kárstico.

9. Se trata de una mena baja en Fe (hematites con un 61-62% en Fe metal) y con elevados contenidos de sílice y, por tanto, no apta para la industria siderúrgica. Contrariamente, sí puede resultar interesante su aprovechamiento como mineral industrial en la elaboración de pigmentos, aplicación en la que la ley en Fe no es el parámetro clave. Los costes de molienda serían, en su caso, elevados, habida cuenta de los tamaños medios en los que aparece el hematites.



6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Almagro Bello, Juan Francisco.** Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopía electrónica de barrido con dispersión de energías de rayos X. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 1999.
2. **Alonso, JL, Marcos, A, Suárez, A.** Paleogeographic inversion resulting from large out of sequence breaching thrusts: The León Fault (Cantabrian Zone, NW Iberia). A new picture of the external Variscan Thrust Belt in the Ibero-Armorican Arc. *Geologica acta*, 7(4), 2009. p.p. 451-473.
3. **Álvarez García, Rodrigo, Menéndez García, Rebeca, Ordóñez Alonso, Almudena, Pendás Fernández, Fernando, Loredó Pérez, Jorge, García Jesús, Avelino Andrés, Cienfuegos Suárez, Pablo.** Estudio preliminar sobre el potencial de almacenamiento geológico de CO₂ en pizarras de la Zona Cantábrica. Oviedo: Universidad de Oviedo, 2010. 351 p.p.
4. **Aramburu, C (Coord.), Arbizu, M, Bernárdez, E, Gozalo, R, Gutiérrez-Marco, JC, Liñán, E.** Paleontología y Estratigrafía del Paleozoico Inferior en Los Barrios de Luna. XXII Jornadas de la Sociedad Española de Paleontología, Excursión B. Leon: Secretariado de publicaciones de la Universidad de León, 2006. 75 p.p.
5. **Aramburu, C, Bastida, F. (Coords.)**. Geología de Asturias. Oviedo: TREA, S.L., 1995.
6. **Aramburu, C.** El Cambro-Ordovícico de la Zona Cantábrica (NO de España) (tesis doctoral inédita). Oviedo: Universidad de Oviedo, 1989.
7. **Aramburu, Carlos, Arbizu, Miguel, Bernárdez, Enrique, Gonzalo, Rodolfo, Gutiérrez-Marco Juan Carlos, Liñán, Eladio.** Paleontología y Estratigrafía del Paleozoico Inferior en Los Barrios de Luna. XXI Jornadas de la Sociedad Española de Paleontología. Leon: Universidad de León, 2006. 80 p.p.
8. **Armendáriz, M, Colás, J, Rosales, I, Aurell, M y Meléndez, G.** Análisis isotópico $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ del intervalo Calloviense-Oxfordiense en Tosos (Cordillera Ibérica): nuevos datos sobre la etapa de enfriamiento del final del Jurásico Medio. En: Comunicaciones del V Congreso del Jurásico de España, (JI Ruiz-Omeñaca, L Piñuela & JC García-Ramos, Eds.). Colunga: Museo del Jurásico de Asturias (MUJA), 2010. p.: 48.
9. **Asociación Española de Compañías de Exploración y Producción de Hidrocarburos (ACIEP).** Evaluación preliminar de los recursos prospectivos de hidrocarburos convencionales y no convencionales en España. Madrid: ACIEP, 2013. 16 p.p.
10. **Azaroff et Al.** Introduction to Solid State Chemistry. Lecture Notes No.5, DRX-MIT XRD Teoría. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2009. 19 p.p.
11. **Bastida, F (Coord.). Zona Cantábrica. En: Vera, JA (Coord.; Ed.).** Geología de España. Madrid: SGE-IGME, 2004. p.p. 25-49.



-
12. **Bastida, F, Castro, S.** Estructura del sector septentrional de la escama de Tameza (Zona Cantábrica, NW de España). Trabajos de geología. Oviedo: Universidad de Oviedo 1988, No. 17. p.p. 67-85.
13. **Bastida, F., Gutierrez, G.** Síntesis cartográfica de las unidades occidentales de la zona cantábrica (NO de España). Trabajos de Geología. Oviedo: Universidad de Oviedo, 1989. p.p. 117-125.
14. **Castaño J.G, Arroyave, C.** La funcionalidad de los óxidos de hierro. Revista Metalúrgica. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1998. p.p. 274-280.
15. **Colmenero, JR, Fernández, LP, Moreno, C, Bahamonde, JR, Barba, P, Heredia, N, González, F.** Carboniferous. En: (Gibbons, W y Moreno, MT, Eds.) The Geology of Spain. Londres: Geological Society, 2002. p.p. 93-116.
16. **Comte, P.** Recherches sur les terrains accions de la Cordillère Cantabrique. Madrid: IGME, 1959. 440 p.p.
17. **Costales, Roberto.** Recursos no convencionales de gas en pizarras del Paleozoico Inferior de la zona cantábrica. Oviedo: Universidad de Oviedo, 2015. 277 p.p.
18. **García-Alcalde, J, Arbizu, MA, García López, S, Méndez-Bedia, I.** Meeting of the International Subcommittee of the Devonian Stratigraphy. Guidebook of the field trip. 1979. p.p. 8-12
19. **García-Ramos, JC.** Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía de las series detríticas del Devónico Medio en la Cordillera Cantábrica (Asturias y León) (tesis doctoral inédita). Oviedo: Universidad de Oviedo, 1977.
20. **Gutierrez Claverol, M. y Luque Cabal, C.** Riquezas geológicas de Asturias. Oviedo: Geología Universidad de Oviedo, 2012. 416 p.p.
21. **Gutiérrez-Marco JC, Albani R, Aramburu C, Arbizu M, Babin C, García-Ramos JC, Méndez-Bedia I, Rábano I, Truyols J, Vannier J y Villas E.** Bioestratigrafía de la Formación Pizarras del Suevo (Ordovícico Medio) en el sector septentrional de la escama de Laviana-Suevo (zona Cantábrica, Norte de España). Revista Española de Paleontología, 1996, No.11. p.p. 48-74.
22. **Llopis Lladó, N., Martínez, Jose Antonio.** Estudio hidrogeológico del terciario de los alrededores de Grado (Oviedo). Oviedo: Universidad de Oviedo, 1959. 33 p.p.
23. **Luque, C y Martínez García, E.** Depósitos minerales en el carbonífero en la cordillera cantábrica. Carbonífero y Pérmico de España. Madrid: IGME, 1983. p.p. 163-188.
24. **M. Raith, Michael, Raase, Peter, Reinhardt, Jürgen.** Guía para la microscopía de minerales en lámina delgada. Alemania, 2012. 134 p.p.



-
25. **Maas, K.** The Geology of Liebana, Cantabrian Mountains, Spain: Deposition and deformation in a flysch área. Leyden: Leidse Geologische Mededelingen, 1974, Vol. 49. p.p. 379-465
26. **Manjón, M.** Sedimentología de la formación Santa Lucía, Cordillera Cantábrica, España (tesis doctoral inédita). Oviedo: Universidad de Oviedo, 1973.
27. **Martínez Álvarez, J.A. y Díaz González, S.** Estudio de las mineralizaciones de hierro en las inmediaciones del lago "La Cueva", en la región de los lagos de Saliencia (Somiedo-Oviedo). Boletín Geológico minero. Madrid: IGME, 1975, No.86. p.p. 498-504
28. **Martínez, J.A.** Nuevos datos sobre el terciario de Grado (Oviedo). Breviora Geológica Astúrica. Oviedo. TREA, S.L., No.1. p.p. 13-16.
29. **Niton.** Thermo Scientific Niton XL3t Handheld XRF Analyzer Rapid, accurate, on-site FBI for food processors. Disponible en <https://www.thermofisher.com.au/> (junio de 2017).
30. **Prada Orgaz, Fernando** Estudio, desarrollo y aplicación de los óxidos de hierro de la mina "Santa Rosa" para su uso industrial como pigmento. Universidad de Oviedo, 2015. 404 p.p.
31. **Suárez de Centi, C.** Estratigrafía, sedimentología y paleogeografía de la Formación Furada/San Pedro. Zona Cantábrica (NW España) (tesis doctoral inédita). Oviedo: Universidad de Oviedo, 1988.
32. **Truyols, J.** El Carbonífero del NO de España: Introducción. Carbonífero y Pérmico de España. Madrid: IGME, 1983. p.p. 25-30.
33. **Vera de la Puente, C.** Depósitos carbonatados generados por tormentas en las Calizas de Nieva (Devónico Inferior de la costa asturiana). Trabajos de Geología, Oviedo: Universidad de Oviedo, 1986, No. 16. p.p. 77-85.
34. **Wagner, RH.** The Westphalian D floras of the Olloniego and Esperanza formations in the Central Asturias Coalfield. Trabajos de Geología. Oviedo: Universidad de Oviedo, 1971, No. 4. p.p. 461-505.
35. **Zamarreño I.** Las litofacies carbonatadas del Cámbrico de la Zona Cantábrica (NW de España) y su distribución paleogeográfica. Trabajos de Geología, Oviedo: Universidad de Oviedo, 1972, No.5. p.p. 1-118.



SITIOS WEB

- <http://www.tecnalia.com/es/servicios-tecnologicos/eventos/jornada-tecnica-glos-oxidos-de-hierro-versatiles-y-eficientes-pigmentos-en-la-industria-de-las-pinturas.htm>
- https://www.ecured.cu/%C3%93xido_de_hierro
- <http://www.oxirein.com/productos/oxhierro.htm>
- http://www.igme.es/PanoramaMinero/Historico/1994_95/OX_HIERR.pdf
- http://sigeo.gobex.es/portalsigeo/c/document_library/get_file?uuid=d548145e-1070-4d1c-b187-310f1fcf6f5e&groupId=10137
- <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/73.pdf>
- <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion9.CEMENTOS.MateriasPRIMAS.ppt.pdf>
- <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/68339/Mu%C3%B1oz%20-%20Extracci%C3%B3n%20de%20metales%20por%20pirometalurgia%3A%20Procesamiento%20de%20hierro%2C%20acero%2C%20cobre%20y%20aluminio.pdf?sequence=1>
- <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion9.CEMENTOS.MateriasPrimas.pdf>
- <http://www.mtiblog.com/2012/10/mina-julia-ballongo-bayo-grado-asturias.html>
- www.shesa.es
- www.googleearth.com
- <http://pubs.usgs.gov/>
- <http://spesas.org/>
- www.misocam.org/
- www.uniovi.es
- www.igme.es
- www.shalegasespana.org