

ELEMENTOS ESCASOS Y MINERALIZACIONES METÁLICAS EN NEISES DE LA PROVINCIA DE PONTEVEDRA.

ANDRADE COUCE, M.L. (*); FERNANDEZ FERNANDEZ, C.J. (*); GUITIAN RIVERA, F. (**)

(*) Colegio Universitario de Vigo.

(**) Departamento de Edafología. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago.



RESUMEN

Se estudió el contenido total, y en minerales no silicatados, de Ni, Cu, Co, Zn, Pb y Ti en doce muestras representativas de los neises existentes en la provincia de Pontevedra.

Se estableció la mineralogía y composición de los compuestos metálicos demostrándose la existencia de minerales de Ti en todas las muestras, en la mayoría rutilo con pequeñas cantidades de Fe en solución sólida. En otras aparecen cristales de ilmenita con Mn y Mg en solución sólida en alguna de ellas. Se ha detectado la aparición de cristales de tormalina en la muestra de neis glandular. Se han establecido las fórmulas mineralógicas de todas las mineralizaciones metálicas localizadas.

SUMMARY

The total content of Ni, Cu, Co, Zn, Pb and Ti, and in non-silicated minerals, in twelve representative samples from gneises of those existing in Pontevedra province has been studied.

Mineralogy and composition of the metallic compounds have been established, proving the existence of Ti minerals in all the samples and the existence of rutile with lighth amounts of Fe in solid solution in most of the cases. Also, in other samples, the appearance of ilmenite crystals, eventually with Mn and Mg in solid solution, has been noticed. The appearance of tormaline crystals in the sample of glandular gneis has been detected. Mineralogical formulas of the found metallic mineralizations have been established.

1.- INTRODUCCION

El presente trabajo pretende contribuir a un mejor conocimiento de nuestro país al intentar completar, con un estudio de los elementos escasos y mineralizaciones metálicas en neises de la provincia de Pontevedra, los

trabajos realizados en otras provincias gallegas como La Coruña (Gutián, F. et al., 1976; Souza, M.P., 1971) y sobre otras rocas (Andrade Couce, M.L. et al. 1984) que, en algunos casos, han dado lugar a la localización de yacimientos que han sido objeto de explotación industrial.

El interés fundamental de este trabajo estriba en que los elementos traza forman parte del proceso natural roca-suelo-disoluciones acuosas-organismos, por lo que su estudio geoquímico puede ser de utilidad a la hora de resolver problemas de varios tipos: mineralógicos, cristalográficos, yacimientos minerales, formación de suelos, etc.

La distribución de los elementos menores en las redes cristalinas de la roca está directamente relacionada con el tamaño de radio iónico. Debe tenerse en cuenta que se incorporan a las rocas formando diferentes compuestos: unos procedentes del metamorfismo en forma de óxidos como los de Ti; otros de la hidrólisis de los aluminosilicatos; algunos se encuentran en occlusión en las redes de los silicatos como el Ni, Co, etc., y, por último, en forma de sulfuros, carbonatos y fosfatos, y muy pocas veces en estado nativo.

Se han tomado doce muestras que pretenden ser representativas de los neises existentes en la provincia de Pontevedra (Parga Pondal, I., 1965; Floor, P. 1966; Den Tex, T., 1980) y, en ellas, se han determinado los contenidos "mineralizable" y total de Ni, Co, Cu, Zn, Pb y Ti.

La determinación del contenido "mineralizable", que es la cantidad de cada elemento que forma parte de minerales no silicatados, se ha efectuado porque debido a su facilidad de mineralización puede ser solubilizada y meteorizada con relativa facilidad, pudiendo dar lugar a problemas de toxicidad para suelos o plantas.

Se intentó también establecer la mineralogía y composición de los compuestos metálicos contenidos en las rocas estudiadas, utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y un microanalizador de fluorescencia de rayos X (Woldseth, R., 1973).

2.- MATERIALES

Las rocas estudiadas proceden de los diferentes afloramientos de neises existentes en la provincia de Pontevedra, correspondientes al complejo de metasedimentos y neises denominados "Grupo neisico del complejo antiguo" (Parga Pondal, I., 1965) o "Fosa Blastomilonítica" (Den Tex, E., 1980).

Rocas polimetamórficas recientes. Ocupan una amplia zona situada entre granitos y terrazas cuaternarias, y que geográficamente corresponden a la Sierra del Galiñeiro y zonas adyacentes, existiendo también una pequeña región situada al comienzo de la ría de Pontevedra.

Rocas graníticas antehercinianas. (Parga Pondal, I., 1965). Se pueden dividir en dos grupos, los neises graníticos que ocupan una pequeña, pero bien delimitada, zona que corresponde geográficamente al S. y O. de Vigo y, en ella, existen diferentes tipos de neis: con riebeckita, paragneis, con magnetita, etc. También hay afloramientos pequeños en zonas de contacto con regiones de metamorfismo reciente.

Los neises glandulares son el segundo grupo y aparecen en afloramientos pequeños en diversos lugares de la provincia, sobre todo en una zona que circunda la ciudad de Pontevedra, enclavada en una amplia zona granítica.

En el área estudiada destacan los ortoneises leucocráticos, denominación que designa a un conjunto de rocas metamórficas, ígneas en su origen, de edad prehercínica que afloran dentro de la Fosa Blastomilonítica, diferenciándose tres formaciones: ortoneises de biotita (IGME, 1981) (Complejo de ortoneises del NE, Floor, P. 1966); ortoneises de riebeckita y ortoneises con anfíbol y biotita.

Además de en las zonas ya mencionadas, se han tomado muestras en pequeños afloramientos encontrados en otros lugares de la provincia y que corresponden al mismo tipo de roca.

Las muestras estudiadas y su localización figuran en la Tabla I.

3.- METODOS

Se tomaron muestras de roca fresca y, una vez pulverizada en un mortero de ágata para evitar contaminaciones, tamizada por una malla de 0,2 mm. y homogeneizada se le somete a dos tipos de ataque:

Determinación de elementos menores en minerales no silicatados.- Se funde la muestra con KHSO_4 ; se extrae con HCl , enrasando y efectuando el análisis por espectrofotometría de absorción atómica (Abbey, S, 1967; Angino, E.A. et al., 1971; Price, W.J., 1979; Seabra, M. et al., 1979).

Determinación del contenido total de Ni, Cu, Co, Zn, Pb y Ti.- Se efectúa una disolución completa de la muestra en un reactor a presión, previo tratamiento con HF y HNO_3 , saturando posteriormente con H_3BO_3 , enrasando y realizando el análisis por espectrofotometría de absorción atómica (Abbey, S., 1967; Angino, E.A. et al., 1971; Boust, D.; Saas, A., 1982; Seabra, M., 1971; Jeffery, P.G., 1971; Thompson, K.C. et al., 1978).

Análisis mineralógico.- Se ha realizado sobre muestras pulidas, con un microscopio de barrido ISI Super III A, dotado de un microanalizador de fluorescencia de rayos X (EDS) Kevex 7077 (Clif, G.; Lorimer, G.W., 1978-79; Hall, G.M.; Lloyd, G.E., 1981).

Los resultados cuantitativos han sido calculados mediante el ordenador, a partir de las intensidades netas de los picos de fluorescencia, utilizando un programa ZAF.

4.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los análisis químicos efectuados a las diferentes muestras indican (Tablas I y II) que el elemento, de entre los estudiados, que se encuentra en mayor proporción en estas rocas es el Ti, no solo en lo que se refiere al contenido total sino al que se encuentra en minerales no silicatados; esto se explica porque este elemento, como se verá más adelante, aparece en forma de rutilo o ilmenita en casi todas las muestras.

Las cantidades más elevadas de Cu, en forma "mineralizable", aparecen

TABLA I. Contenido de Ni, Cu, Co, Zn, Pb y Ti en minerales no silicatados.
(p.p.m.)

Muestra	Roca	Localización	Ni	Cu	Co	Zn	Pb	Ti
1	Paraneis	Fontefría	80	182	1	50	37	4990
2	Ortoneis	La Cañiza	80	182	1	52	35	4000
3	Neis Riebeckita	M. Galiñeiro	86	175	4	50	10	4050
4	Neis Glandular	Vincios	60	180	2	55	45	5525
5	Neis Granítico	Poyo	52	65	2	65	37	3520
6	Neis Granítico	Cesantes	61	55	2	62	25	4020
7	Neis Riebeckita	La Guía	55	150	1	70	32	4025
8	Neis Riebeckita	La Guía	85	135	2	65	57	3075
9	Neis Riebeckita	M. Galiñeiro	45	80	3	55	43	4150
10	N. Rieb. y mag.	M. Galiñeiro	70	60	4	85	25	5175
11	Neis Riebeckita	M. Galiñeiro	50	92	2	50	30	4075
12	Neis Riebeckita	M. Galiñeiro	80	68	4	70	42	3415

TABLA II. Contenido total de Ni, Cu, Co, Zn, Pb y Ti (p.p.m.).

Muestra	Ni	Cu	Co	Zn	Pb	Ti
1	103	200	5	70	55	5012
2	102	209	5	70	55	4063
3	110	193	12	70	30	4075
4	80	200	8	75	62	5540
5	70	85	10	83	55	3545
6	80	75	10	80	45	4050
7	78	165	4	80	40	4150
8	100	140	5	70	62	3145
9	69	92	8	65	55	4495
10	85	75	12	92	32	5430
11	68	100	5	60	41	4235
12	92	82	8	82	50	3545

en el neis glandular, este elemento que posee gran afinidad por el azufre, se encuentra generalmente formando parte de los primeros sulfuros separados en la diferenciación magmática, aparece pues frecuentemente en el fundido de sulfuros y, por otra parte, queda en los silicatos después de la separación de aquellos, permaneciendo en el magma residual durante el estadio principal de la cristalización.

Este neis glandular es también, de entre las muestras estudiadas, el que posee mayor concentración de Pb fácilmente mineralizable, lo cual no es sorprendente, ya que este elemento no solo aparece en forma de sulfuros en minerales independientes, sino que, a veces, está en forma de silicato incluido en los feldespatos potásicos (Rankama, K. et al., 1962).

Cabe destacar las cantidades muy bajas de Co en todas las muestras estudiadas, tanto en forma mineralizable como en lo que respecta al contenido total, lo cual permite suponer que este elemento se encontrará incluido en las redes de los silicatos en forma de solución sólida fundamentalmente.

Aunque los contenidos de Ni son algo más elevados, este metal se encontrará incorporado también a los silicatos, ya que los minerales de Ni están relacionados con los correspondientes de Mg, tanto en el aspecto estructural como en el químico, y se suelen presentar asociados a causa de la sustitución isomórfica $Mg \rightleftharpoons Ni$, ya que sus radios iónicos son 0,78 Å iguales entre sí (Rankama, K., et al., 1962).

Los contenidos de Zn en forma "mineralizable" no permiten afirmar a priori que este elemento pueda encontrarse en forma de minerales independientes de los silicatos, sino que probablemente aparecerán como soluciones sólidas inmerso en los mismos.

El estudio de los elementos escasos contenidos en todas las muestras (Tablas I y II) indica que los metales que formarán parte de minerales aislados, serán aquellos que presenten mayores porcentajes de extracción por fusión de la muestra con $KHSO_4$ y extracción con HCl 1:1 frente al contenido total.

Por tanto los minerales más abundantes serán los de Ti, elemento que

presenta porcentajes de solubilidad superiores al 95%.

Del estudio de los resultados obtenidos (Tablas I y II) en las determinaciones de todos estos elementos en forma de minerales no silicatados y de su contenido total, así como de la extracción para cada uno de ellos (Tabla III) y de los valores medios de ésta y sus desviaciones (Tabla IV), se desprende que, dado el porcentaje de extracción para el Ti, este metal estará fundamentalmente en forma de minerales no silicatados, principalmente óxidos, incluidos en la roca (media de extracción 97,55%, y desviación $\pm 2,17$).

A medida que desciende el porcentaje de extracción y aumentan las desviaciones, aparecerán cada vez menos, estos elementos, como minerales independientes, aunque sí estarán en las redes de los silicatos en forma de soluciones sólidas.

Puesto que se ha apreciado una posible relación entre contenidos bajos o elevados de diversos elementos en la totalidad de las muestras, se han efectuado cálculos de coeficientes de correlación entre las cantidades de los elementos analizados en las diferentes muestras.

Se ha establecido existencia de correlación significativa y positiva ($r = 0,75$) entre los contenidos de Ni y Cu para todas las muestras, esto es debido a que estos elementos aparecen, frecuentemente, asociados entre sí, en forma de sulfuros, en sustituciones isomórficas en las redes de silicatos o en soluciones sólidas dentro de las mismas.

También se ha constatado la existencia de correlación positiva entre los contenidos de Cu y Ti en todas las muestras ($r = 0,58$) y algo menor entre Co y Zn ($r = 0,45$).

Lo más destacable es la existencia de estrecha correlación negativa entre las cantidades de Ni y Zn ($r = -0,94$), esto se explica porque los compuestos de Ni sustituyen, en muchos casos, a los de Zn en los minerales que forman parte de estas rocas.

Para comprobar los supuestos efectuados acerca de las posibles mineralizaciones metálicas existentes en este tipo de roca, se han efectuado

TABLA III. Porcentajes de extracción frente al contenido total.

Muestra	Ni	Cu	Co	Zn	Pb	Ti
1	77,66	91,00	20,00	71,43	67,27	99,56
2	78,43	87,08	20,00	74,29	63,64	98,45
3	78,18	90,67	33,33	71,43	33,33	99,39
4	75,00	90,00	25,00	73,33	72,58	99,73
5	74,28	76,47	20,00	78,31	67,27	99,29
6	76,25	73,33	20,00	77,50	55,55	99,26
7	70,05	90,90	25,00	87,50	80,00	96,99
8	85,00	96,43	40,00	92,86	91,93	97,77
9	65,21	86,96	37,50	84,61	78,18	92,32
10	82,35	80,00	33,33	92,39	78,12	95,30
11	73,53	92,00	40,00	83,33	73,17	96,22
12	86,96	85,93	50,00	85,37	84,00	96,33

TABLA IV. Medias de extracción y desviaciones para cada elemento.

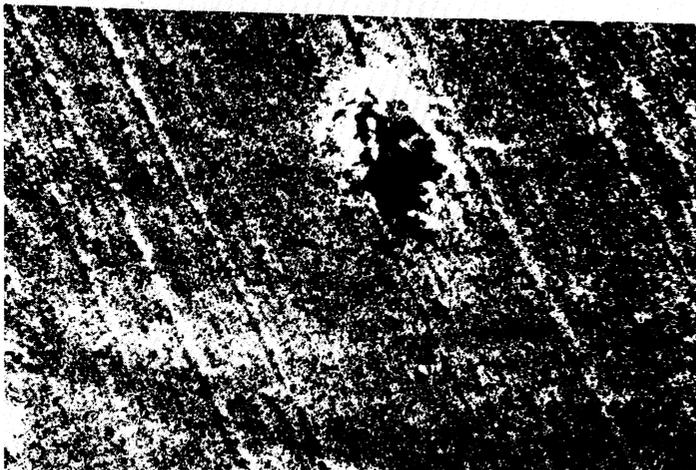
Elemento	\bar{x}	σ
Ni	76,90	$\pm 5,93$
Cu	86,73	$\pm 6,55$
Co	30,34	$\pm 9,71$
Zn	81,03	$\pm 7,39$
Pb	70,42	$\pm 14,53$
Ti	97,55	$\pm 2,17$

TABLA V. Análisis de minerales de Ti en las diferentes muestras.

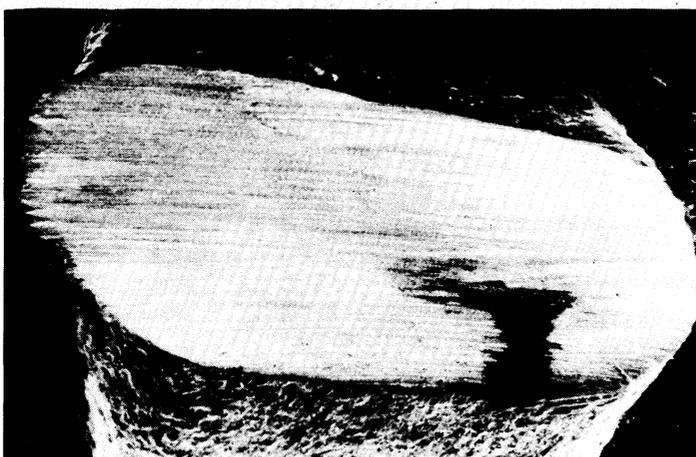
Muestra	SiO ₂	TiO ₂	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Mineral	Fórmula mineralógica
1(a)		99	2,20						Rutilo	Ti _{11,9} Fe _{0,293} O ₂₄
1(b)		99	0,53						Rutilo	Ti ₁₂ Fe _{0,0714} O ₂₄
1(c)		98,3	1,70						Rutilo	Ti _{11,9} Fe _{0,0229} O ₂₄
2(a)		99,7	0,25						Rutilo	Ti ₁₂ Fe _{0,0335} O ₂₄
2(b)		49,89	49,60	0,1		0,50			Ilmenita	Ti _{7,66} Fe _{8,50} Mn _{0,0714} Mg _{0,0153} O ₂₄
3(a)		100	Trazas						Rutilo	TiO ₂
3(b)		98,6	1,50						Rutilo	Ti _{11,9} Fe _{0,202} O ₂₄ (trazas de Vanadio)
3(c)		99,3	0,30			0,10			Rutilo	Ti _{11,98} Fe _{0,0403} Mg _{0,014} O ₂₄
4(a)	28,2	0,51	13,40	Traz		5,10		52,8	Tumalina	Si ₄ Al _{8,81} Ti _{0,0543} Fe _{1,59} Mn _{0,036} Mg _{1,08} O ₂₄
4(b)	28,3	0,86	14,00			2,00		52,8	Tumalina	Si ₄ Al _{8,95} Ti _{0,093} Fe _{1,690} Mg _{0,537} O ₂₄
5		99,50	0,20	Traz					Rutilo	Ti _{11,96} Fe _{0,026} O ₂₄
6		99,70	0,20						Rutilo	Ti _{11,97} Fe _{0,027} O ₂₄
7		50,40	46,50	0,6		1,3	1,1		Ilmenita	Ti _{7,74} Fe _{7,97} Mn _{0,42} Mg _{0,03} Ca _{0,02} O ₂₄
8		99,7	0,1		0,2				Rutilo	Ti _{11,98} Fe _{0,01} Cr _{0,02} O ₂₄
9		48,9	50,5			0,6			Ilmenita	Ti _{7,66} Fe _{8,65} Mg _{0,018} O ₂₄
10		49,0	49,5			0,8	0,2		Ilmenita	Ti _{7,52} Fe _{8,48} Mg _{0,02} Ca _{0,002} O ₂₄
11		99,6	0,4						Rutilo	Ti _{11,97} Fe _{0,053} O ₂₄
12		99,9	0,1						Rutilo	Ti _{11,99} Fe _{0,011} O ₂₄



**Imagen BSE
del TiO_2 en
neis 1500x
M-7**

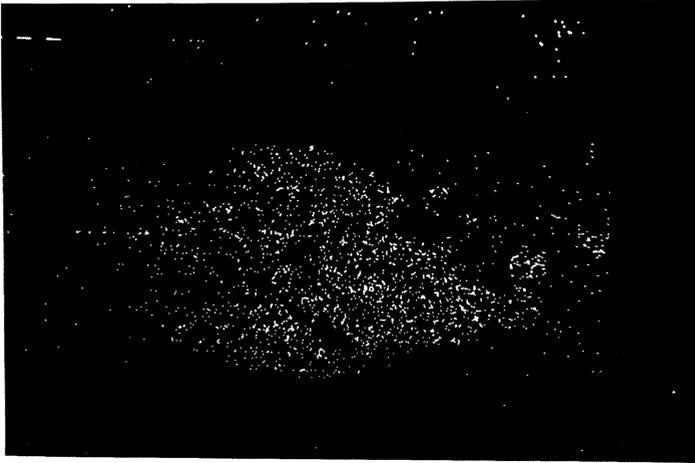


**Imagen BSE
del TiO_2 en
neis 1500x
M-1**

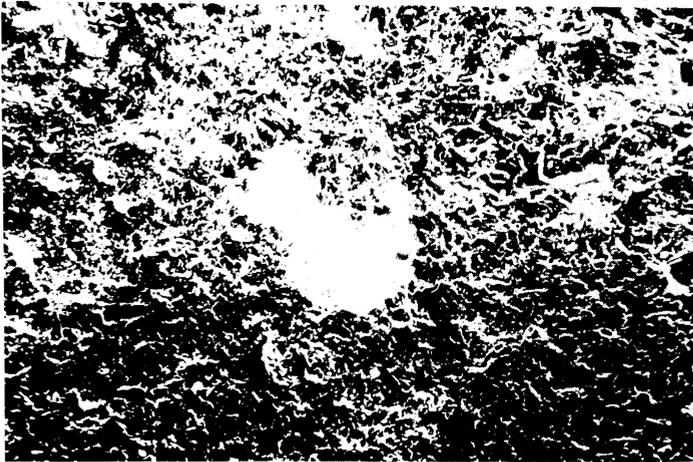


**Imagen SEM
de Ilmenita
en neis 500 x
M-2**

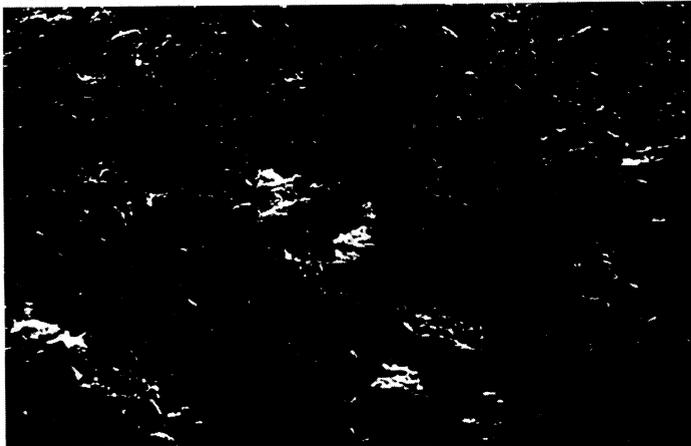
Lamina 1



**Distribución
de Ti en neis.
Mapa elemen-
tal.
M-3**



**Imagen SE
de TiO₂ en
neis 1000x
M-3**



**Imagen BSE
de TiO₂ en
neis 500x
M-3**

Lamina 2

análisis puntuales o de área de las inclusiones. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla V. (Lám. 1 y 2).

Se ha demostrado la existencia de rutilo en ocho de las doce muestras analizadas con fórmulas cercanas a TiO_2 en casi todos los casos. En la mayoría de ellas se ha detectado una pequeña cantidad de Fe en solución sólida (Deer, W.A., et al., 1967).

Debe señalarse una pequeña cantidad de Cr, probablemente en solución sólida, en la muestra nº 8 (neis de riebeckita, La Guña) y trazas de V en la nº 3.

Asimismo se ha comprobado la existencia de ilmenita en cuatro de las muestras estudiadas (2, 7, 9, 10) con composiciones próximas a la teórica, todas ellas con Mg en solución sólida y en algunas de ellas también con Mn (2, 7) o Ca (10).

Por último en la muestra 4, correspondiente al neis glandular, se ha encontrado únicamente un silicato que ha sido identificado como turmalina, con diversas sustituciones isomórficas y algún elemento en solución sólida. Esta identificación se ha efectuado después de haber realizado un difractograma de mineral negro (fig. 1). Destaca, en esta muestra, la ausencia de minerales de Ti como ilmenita y rutilo, a pesar de ser la roca, de entre las analizadas, que posee uno de los contenidos más elevados de este elemento.

Debe resaltarse la ausencia de cualquier otro tipo de mineralización, sobre todo sulfuros de los restantes metales, en todas las muestras.

Todos los resultados obtenidos concuerdan con los supuestos teóricos efectuados sobre los resultados de los análisis químicos, en los que se preveía únicamente la existencia de minerales independientes de Ti.

M-4

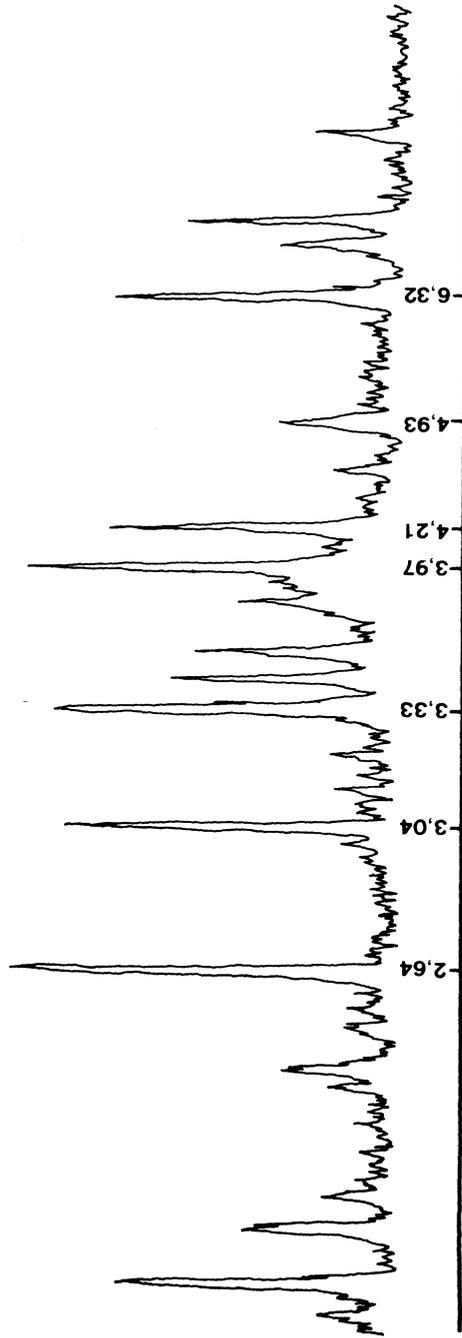


Fig. 1. Difractograma de mineral negro. Identificación de tumalina.

5.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- ABBEY, S. (1967). Analysis of rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy. Determination of Mg, Li, Zn and Fe, Geol. Surv. Can. Pap. 67, 35-37.
- 2.- ANDRADE COUCE, M.L.; RODRIGUEZ SEOANE, P.; GUITIAN RIVERA, F.; GUITIAN OJEA, F. (1983). Elementos menores en rocas y mineralizaciones metálicas en granitos de la provincia de Pontevedra. Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. (en prensa).
- 3.- ANGINO, E.A.; BILLING, G.K. (1971). Atomic Absorption Spectroscopy in Geology. Elsevier Publ. 347 pp. New York.
- 4.- BOUST, D.; SAAS, A. (1982). Methode d'etude par extractions successives de quelques éléments majeurs ou en traces dans l'estuaire de la Seine. Mem. Soc. Geol. France N.S. 144, 93-99.
- 5.- CLIF, G.; LORIMER, G.W. (1978-79). Quantitative Analytical Electron Microscopy. Silicates Industriels. 173-178.
- 6.- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1967). Rock forming minerals. Vol. 5. Non silicates. Longmans. London.
- 7.- FLOOR, P. (1966). Petrology of an aegirine-riebeckite gneiss-bearing part of the hesperian massif the Galíñeiro and surrounding areas, Vigo. Spain. Univ. Leiden.
- 8.- GUITIAN OJEA, F.; ANDRADE COUCE, M.L. (1976). Contenido, distribución y formas del Zn en suelos naturales y rocas del NW de España. I. An. Edaf. y Agrob. XXXV, 11-12, 1191-1204.
- 9.- HALL, G.M.; LLOYD, G.E. (1981). The sem examination of geological samples with a back scatterd electron detector. Ann. Min. 66, 362-368.
- 10.- I.G.M.E. (1981). Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000.
- 11.- JEFFERY, P.G. (1981). Chemical Methods of Rock Analysis. Pergamon Press. 379 pp. Oxford.
- 12.- PARGA PONDAL, I. (1965). Carte Geologique du Nord Ouest de la Peninsule Iberique (Hercinien et antehercinien) 1:50.000.
- 13.- PRICE, W.J. (1979). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. Heyden ed. 392 pp. London.
- 14.- RANKAMA, K.; SAHAMA, Th.G. (1962). Geoquímica. Aguilar 2ª ed. 862 pp. Madrid.
- 15.- SEABRA, M.; JESUS TABARES, M. (1979). Aplicação da absorçao atomica a analyse química de rochas e minerios. Serv. Geol. Portugal. LXIV, 215-234.

- 16.- SOUZA CASTELO, M.P. (1971). Determinación de elementos escasos en rocas de la provincia de La Coruña. Memoria Fundación Barrié de la Maza (no publicado). España.
- 17.- TEX, E. den. (1980). Un esquema del estado actual de la investigación geológica en Galicia. Cuadernos Lab. Xeol. Laxe., 1, 323-339.
- 18.- TOMPSON, K.C.; REYNOLDS, R.J. (1978). Atomic Absorption Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy. A practical approach. Charles Griffin 319 pp. London.
- 19.- WOLDSETH, R. (1973). X-Ray Energy Spectrometry. Kever Ed. Cal. USA.