

MINERALOGIA Y PARAGENESIS MINERAL DE LA MINA PROVIDENCIA (CARMENES, LEON)

C. J. FERNANDEZ, D. MOREIRAS Y A. PANIAGUA

TRABAJOS DE GEOLOGIA Fernández, C. J., Moreiras, D. y Paniagua, A. (1985).—Mineralogía y paragénesis mineral de la mina Providencia (Cármenes, León). *Trabajos de Geología*, Univ. de Oviedo, 15, 239-247. ISSN 0474-9588.



La mina Providencia es un yacimiento de Cu, Ni, Co y Fe con una mineralogía inusual. Su característica principal es la presencia de una serie de disulfuros tipo piritita dentro del sistema $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2$. Este yacimiento es la localidad-tipo de la villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe) S_2 . La villamaninita coexiste con una serie de disulfuros tipo piritita desconocidos hasta el momento. Entre ellos destaca el CuS_2 . Se ha establecido una paragénesis mineral inédita de este yacimiento. Las asociaciones minerales presentes nos han permitido establecer las condiciones de formación de la mineralización. Se trata de un yacimiento hidrotermal de baja temperatura, basado en un modelo metalogenético de removilización sintectónica, con un control litológico en la Caliza de Montaña y un control estructural relacionado con el emplazamiento del manto de Bodón.

The Providencia mine is a ore deposit of Cu, Ni, Co and Fe with a unusual mineralogy. It is characterized by the presence of a pyrite-type disulfide series in the $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2$ system. The ore deposit is the villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe) S_2 type-locality. Villamaninita coexists with a pyrite-type disulfides at present time unknowns. The CuS_2 is evident. A new paragenese is found in the ore deposit. The mineral assemblages allow to appoint the genetic conditions. The mineralization is a low temperature hydrothermal ore, which is explained by a model of syntectonic removilization, where the Caliza de Montaña formation is the lithological control and the structural control is related with the Bodón-Thrust sheet location.

Carlos José Fernández Fernández, Dámaso Moreiras y Andrés Paniagua. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Universidad de Oviedo, España. Manuscrito recibido el 10 de enero de 1985.

INTRODUCCIÓN

La zona de Villamanín (León) es particularmente rica en mineralizaciones de cobre, cobalto y níquel. De entre todas las explotaciones existentes en el área, la mina Providencia muestra unas características peculiares, que la convierten en objeto de interés científico a distintos niveles. La interferencia de dos tipos de metalotectos, uno estructural relacionado con la tectónica de los cabalgamientos de la zona, y otro litológico, definido por el control que ejercen las rocas carbonatadas de la Caliza de Montaña, ha dado lugar a una mineralización de sulfuros de cobre, cobalto, níquel y hierro, constituida mayoritariamente por fases complejas tipo piritita. Estas fases se caracterizan por la presencia del cobre en concentraciones inusualmente elevadas para un compuesto tipo piritita, lo que

permitió definir en su día una nueva especie mineral, conocida como villamaninita (Schoeller y Powell 1920).

ESQUEMA GEOLÓGICO REGIONAL

Desde el punto de vista de la geología regional, el área minera de Villamanín se encuentra situada en la Zona Cantábrica, dentro de la Región de Pliegues y Mantos, en la denominada Unidad de la Sobia-Bodón (Marcos 1968). Esta unidad constituye la escala más septentrional de los cabalgamientos apalachenses situados al Sur de la Cuenca Carbonífera Central.

Al margen del cabalgamiento, el patrón tectónico característico de esta zona viene definido por la intersección de dos sistemas de pliegues, de trazados respectivos E-W y NNE-SSW. El desarrollo de estos dos sistemas de pliegues

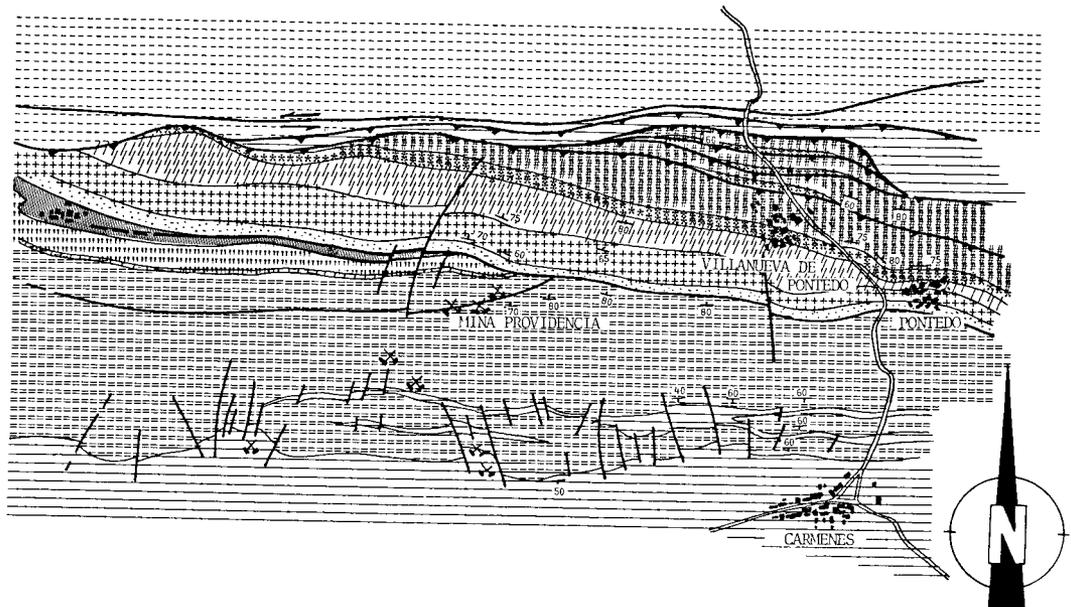
viene separado cronológicamente por el emplazamiento de la falla de León, posterior al sistema de pliegues de trazado E-W y anterior al otro sistema. Este accidente tectónico de gran magnitud mantiene un trazado paralelo al frente del cabalgamiento hasta las inmediaciones de Tuiza. El conjunto de la evolución tectónica abarca desde el Westfaliense Superior hasta el Estefaniense B-C. En la Fig. 1 se muestra el esquema geológico de la zona.

El conjunto de la mineralización constituye el relleno de una zona de fractura dentro de la

Caliza de Montaña, en las inmediaciones de una falla perpendicular a la estratificación, y en relación también con una falla lítrica directa. El cuerpo mineral responde a la morfología de una falla antitética respecto a la anteriormente mencionada.

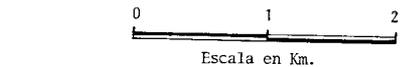
ANÁLISIS MINERALÓGICO Y PARAGÉNESIS MINERAL DEL YACIMIENTO

El cuerpo mineral está constituido por una brecha de falla. La mineralización rellena los



CARBONIFERO	NAMURIENSE-WESTFALIENSE.	NAMURIENSE-WESTFALIENSE ^a (C.C.C.)	----	Pizarras, areniscas, calizas, conglomer. y carbón
		Fm. SAN EMILIANO	----	Pizarras, areniscas y carbón
	WESTFALIENSE	Fm. CALIZA DE MONTAÑA.	----	Calizas
	WISENSE.	Fm. ALBA	----	Calizas rojas nodulosas
DEVONICO	FAMENIENSE	Fm. ERMITA	----	Cuarcitas, areniscas y microconglomerados
	EMSIENSE	Fm. LA VID	----	Calizas, dolomías, pizarras y margas
	SIEBENIENSE			
	GEDINIENSE		----	
LUDLOW	Fm. SAN PEDRO	----	Areniscas ferroginosas, pizarras, cuarcitas	
SILURICO	WENLOCK		----	
	LLANDOVERY	Fm. FORMIGOSO	----	Pizarras negras
ORDOVICICO	ARENIC TREHAUDE ?	Fm. BARRIOS	+++++	Cuarcitas blancas
	SUPERIOR	Fm. OVILLE	////	Areniscas y pizarras
CAMBRICO	MEDIO	Fm. LANCARA	*****	Calizas, dolomías y calizas nodulos. rojas
	INFERIOR	Fm. HERRERIA	*****	Areniscas feldesp., microconglom., dolomías

* CULMENA CARBONIFERA CENTRAL.



Escala en Km.

- CONTACTO NORMAL
- CABALGAMIENTO
- FALLA
- ⊗ LABOR MINERA INACTIVA
- DIRECCION Y BUZAMIENTO
- CARRETERA



Fig. 1.—Esquema geológico de la zona (según datos de Alvarez-Marrón 1984; Evers 1968; Marcos 1968; Paniagua 1984 y Pulgar com. pers.).

espacios abiertos que quedan entre los elementos brechiformes de caliza micrítica. La masa mineral está constituida en su mayor parte por carbonatos y sulfuros mostrando un bandeo simétrico con su parte central más enriquecida en sulfuros, mientras los bordes están constituidos por calcita y dolomita exclusivamente. La relación entre sulfuros y carbonatos es aproximadamente 1 : 2 (Tabla I).

Para la determinación de las características mineralógicas y texturales del yacimiento, se realizó un estudio sobre un amplio rango de muestras. Se utilizaron técnicas de microscopía óptica de polarización por reflexión, microscopía electrónica de barrido y microanálisis cualitativo y cuantitativo, así como difracción de rayos X (método de polvo cristalino). Los resultados muestran la presencia de treinta y seis fases minerales distintas en el yacimiento. De ellas, veintinueve son sulfuros, y, entre estos, se caracterizaron catorce fases disulfuro, incluyendo algunas desconocidas en la naturaleza hasta el momento, y otras extraordinariamente raras, lo que convierte este yacimiento en un caso único hasta el momento.

Los disulfuros tipo pirita presentes en el yacimiento son en su mayor parte fases intermedias en el sistema cuádruple $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2$, resultando cuantitativamente poco relevantes las fases que se aproximan en su composición a los extremos de la serie (pirita, catterita, vaesita y CuS_2). Aceptamos en este trabajo la clasificación propuesta por Ypma *et al.* (1968), en el sentido de considerar como villamaninita aquellas fases que posean entre un 25 y un 75 % de cobre frente al total de cationes, y como bravoita las que posean menos de un 25 % de cobre frente al total de cationes. Hacemos la salvedad de la fukuchilita Cu_3FeS_8 , y de todas aquellas fases que se mantienen dentro del sistema $\text{CuS}_2\text{-FeS}_2$.

A continuación describimos detalladamente las características mineralógicas de dichas fases disulfuro.

Villamaninita (Cu, Ni, Co, Fe) S_2 .—Color gris, de tonos variables en función de la composición. En general, tonos más oscuros a medida que aumenta el contenido en cobre y en níquel, variando los matices de rosados a violáceos. Reflectividad moderada a media disminuyendo con el incremento en cobre y níquel. Esta disminución es paralela al incremento del parámetro de red de las fases estudiadas, lo cual concuerda con las de otros autores para compuestos tipo pirita (Burns y Vaughan 1970; Shimazaki y Clark 1970; Klemm 1962; Bouchar 1968; Clark y Kullerud 1963, entre otros). En general, el mineral es isótropo, apareciendo a veces débilmente anisótropo debido a efectos de origen mecánico. La morfología predominante corresponde a botroides, haces de cristales fibroso-radiados, agregados reniformes, y a cristales idiomórficos de hábito cúbico, cuboctaédrico y octaédrico (Fig. 2). Tanto los botroides como los cristales aparecen normalmente zonados (Fig. 3) y suelen evidenciar los efectos de una cataclisis, con fracturas siguiendo planos de exfoliación según las caras del cubo. Todas estas fases presentan indicios de metaestabilidad. Existe un tercer tipo de villamaninita que aparece como primer producto de reemplazamiento de las formas anteriores. En las muestras estudiadas se han medido composiciones desde el 25 al 75 % en moles de CuS_2 inclusive, mostrando tendencia a un predominio adicional de $\text{NiS}_2 + \text{CoS}_2$, o de FeS_2 según los casos (Paniagua 1984). Se caracterizan las fases Cu_2NiS_6 y Cu_3NiS_8 , desconocidas hasta el momento tanto en la naturaleza como en procesos de síntesis artificial, y se reconocen las fases CuNi_2S_6 y CuNiS_4 sintetizadas por Moh y Kullerud en 1964. En general la villamaninita es reempla-

TABLA I.—Resultados globales de los análisis modales realizados sobre las muestras de la Mina Providencia. Se especifica la variación de los componentes mayoritarios.

	% máximo	% mínimo	% medio
1.—Villamaninita	40,4 %	9,9 %	24,86 %
2.—Disulfuros	41,6 %	10,1 %	26,26 %
3.—Carbonatos	86,30 %	54,80 %	68,84 %
4.—Bravoita	—	—	1,40 %
5.—Calcopirita	—	—	2,72 %
6.—Linneita	—	—	1,08 %
7.—Pentlandita	—	—	0,41 %
8.—Otros	—	—	0,69 %

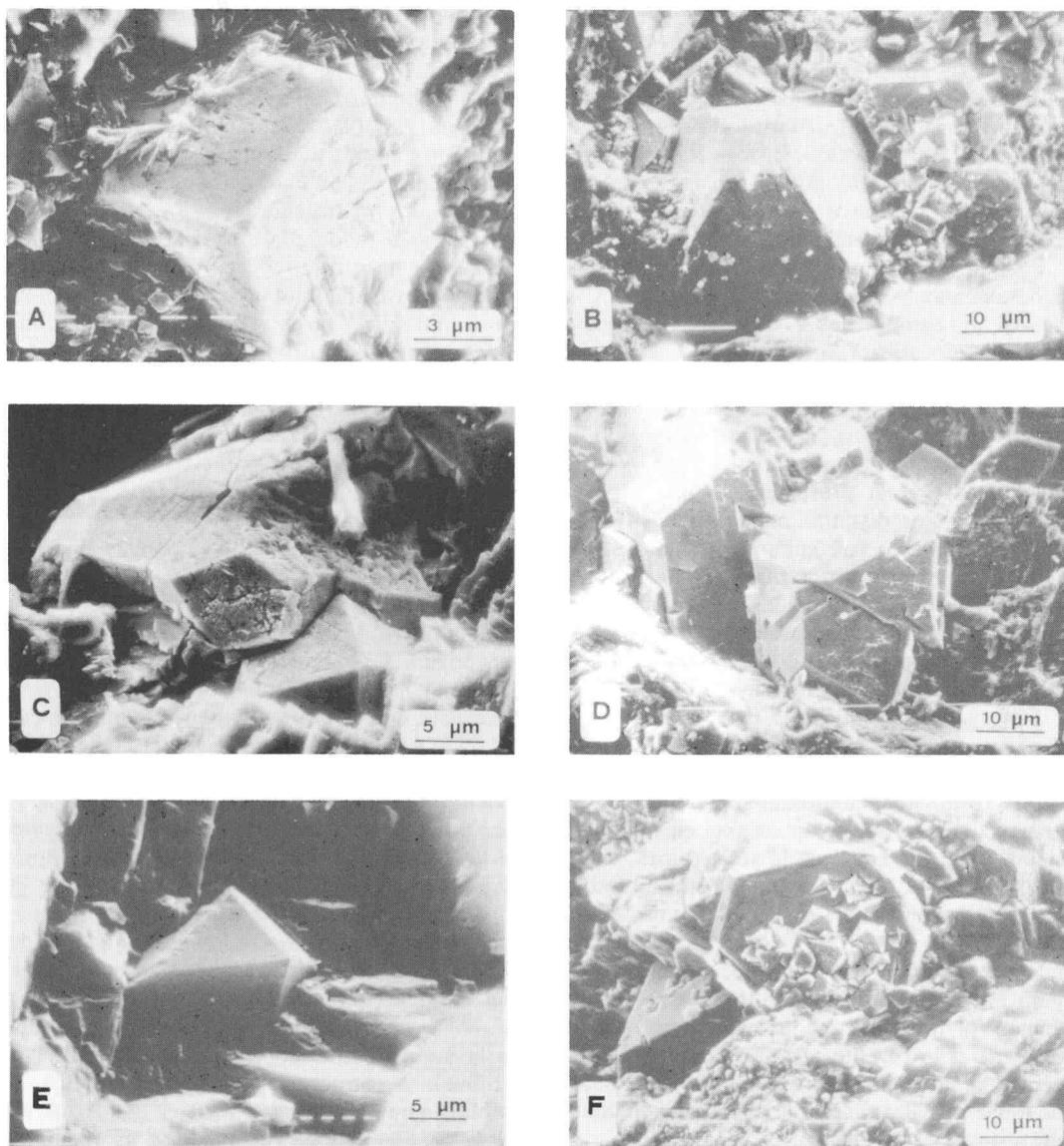


Fig. 2.—Imágenes S. E. M. de cristales idiomórficos de villamaninita: A) Cristal cúbico de villamaninita con crecimiento de sulfatos y carbonatos en superficie. B) Cristal cuboctaédrico de villamaninita. C) Cristal cuboctaédrico junto a otro octaédrico de villamaninita. Se aprecian pozos de corrosión según los planos de exfoliación (100). D) Cristales octaédricos con desarrollo desigual de sus caras. E) Cristal octaédrico. F) Cristal cuboctaédrico de villamaninita, sobre el que se desarrollan cristales de bravoita cuprífera.

zada tanto directa como secuencialmente por todos los demás sulfuros. A nivel cuantitativo constituye aproximadamente el 25 % de la mineralización.

Bravoita (Ni, Fe, Co) S_2 .—Color variable, desde blanco amarillento o blanco crema a gris rosado claro. La reflectividad también es varia-

ble, pero siempre mayor que la de la villamaninita e inferior a la de la pirita. En algunas muestras se observa anisotropía débil, pero netamente superior a la de la villamaninita. Por su composición y sus características texturales se definen tres tipos de bravoita. El primer tipo aparece asociado a la villamaninita, formando

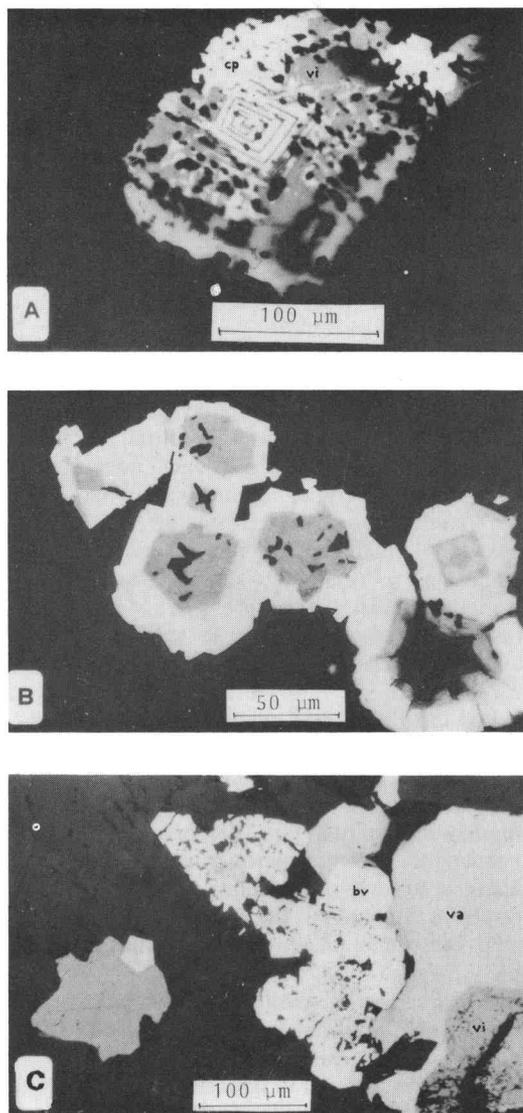


Fig. 3.—Imágenes obtenidas en microscopía de polarización por reflexión: A) Reemplazamiento zonal de villamaninita por calcopirita, que origina una estructura en laberinto (cp: calcopirita; vi: villamaninita). B) Cristales idiomórficos y zonados de villamaninita y bravoita cuprífera. C) Agregado de cristales idiomórficos de bravoita s. s., con cristales alotriomórficos de villamaninita y vaesita zonadas (bv: bravoita; vi: villamaninita; va: vaesita).

con ésta un zonado rítmico alternante en el que la villamaninita predomina hacia el núcleo de los granos y la bravoita hacia los bordes. Los microanálisis realizados sobre estas fases muestran una concentración en moles de CuS_2 de hasta un 23 % (Paniagua 1984).

El segundo tipo forma parte de un pseudomorfo de mineralogía completa que se desarrolla en el interior de los granos de villamaninita más inestables frente al avance del reemplazamiento. Su contenido en moles de CuS_2 es inferior al 3 %. El tercer tipo constituye agregados idiomórficos y zonados independientes de la villamaninita y claramente posteriores a ésta (Fig. 3). Su composición varía desde una bravoita s.s. hasta cattieritas níquelíferas, vaesitas cobaltíferas, y piritas cobaltíferas.

Fukuchilita Cu_3FeS_8 .—Color pardo grisáceo a pardo rosado. Reflectividad algo mayor que la de la villamaninita más oscura. Isótropa. Aparece como producto de reemplazamiento o rellenando grietas en la villamaninita. La mina Providencia es el segundo yacimiento en el que aparece este mineral, que fue descubierto como especie mineral en su yacimiento tipo Kuroko (Kajiwara 1969). Los microanálisis muestran la presencia de hasta un 4 % de moles de NiS_2 y hasta un 1 % de moles de CoS_2 en estas muestras. En las muestras estudiadas aparecen además una serie de fases disulfuro que despliegan su rango composicional dentro del sistema FeS_2 - CuS_2 , desde una composición aproximada CuFe_2S_6 hasta composiciones próximas a la fukuchilita. Las características ópticas son similares a las de la villamaninita aunque la reflectividad en general es ligeramente superior. Estas fases son similares a las sintetizadas por Shimazaki y Clark en 1970. Se caracterizan fases próximas a las composiciones CuFe_2S_6 , CuFeS_4 y Cu_2FeS_6 , con pequeños porcentajes de NiS_2 y CoS_2 . Estas fases aparecen formando parte de cristales idiomórficos o botroidales, mostrando en la mayoría de los casos un zonado composicional con predominio de las fases más ricas en cobre hacia el núcleo.

Carmenesita CuS_2 .—Color pardo oscuro con matiz grisáceo o violáceo, que destaca más cuando el mineral está separado de la villamaninita. Reflectividad muy baja, inferior a la de la bornita y la digenita. Isótropo a débilmente anisótropo. Se presenta a modo de agregados alotriomórficos inequigranulares, de tamaño generalmente inferior a $20 \mu\text{m}$, dentro de la villamaninita, rellenando grietas o reemplazándolas, acompañado de una asociación característica de sulfuros de cobre. Estos sulfuros aparecen como producto de descomposición de la carmenesita, mostrando ésta ser muy metaestable. Los microanálisis muestran que la proporción

de moles de CuS_2 varía entre un 77 % y un 96 % (Paniagua 1984). Cuando el porcentaje en moles de CuS_2 se mantiene próximo a la estequiometría, los porcentajes de FeS_2 y $\text{NiS}_2 + \text{CoS}_2$ en esta fase mineral son similares entre sí, pero a medida que disminuye el porcentaje en moles de CuS_2 , predominan los porcentajes de uno u otro, observándose así dos poblaciones distintas. El CoS_2 varía en proporción directa al incremento del NiS_2 , e inversa al incremento de FeS_2 . Esta relación se mantiene en las series de la villamaninita y la fukuchilita.

Vaesita NiS_2 .—El mineral presenta color gris levemente más claro que el de las fases villamaninita a las que se asocia (Fig. 3) y reflectividad media. Levemente anisótropo. Aparece asociada a la cattierita en forma de un zonado rítmico muy sutil, o en masa, rodeado a la villamaninita. También se asocia a la bravoita. Los microanálisis muestran un porcentaje en moles de NiS_2 en torno al 70 %, lo que permite clasificarla como una vaesita cobaltífera.

Cattierita CoS_2 .—Color blanco grisáceo o blanco rosado. Reflectividad alta, pero netamente inferior a la de la pirita. Isótropo o levemente anisótropo. Aparece en forma de pequeños cristales desarrollados sobre los bordes de los granos de villamaninita. También aparece asociado a bravoita y vaesita, en alternancia rítmica zonal. A veces aparece rellenando grietas y como producto de reemplazamiento de la villamaninita. Los microanálisis muestran que se trata de una cattierita níquelífera.

Pirita FeS_2 .—Color amarillo muy claro, a veces con tonos pardos. Reflectividad elevada, a veces algo inferior a la de la pirita estequiométrica, pero siempre netamente superior a la de la calcopirita. Isótropo a débilmente anisótropo. El mineral aparece constituyendo agregados de cristales idiomórficos dispersos en la matriz de carbonatos o superpuestos a los cristales de villamaninita y bravoita. También aparecen en forma de botroides o agregados fibroso-radiados. El CoS_2 , el NiS_2 y CuS_2 pueden sustituir al FeS_2 hasta en un 30 % en peso molecular.

Estos disulfuros tipo pirita aparecen asociados a un elevado número de sulfuros de cobre, cobalto, níquel y hierro. En el presente trabajo se han llegado a identificar las siguientes fases: marcasita, penroseíta, cobaltita, gersdorffita, calcopirita, tennantita, cubanita, pirrotina, smythita, linneíta, covellina, idaíta, pentlandita, godlewskita, bornita, anilita, calcosina, djurleíta

y digenita. Dadas las características ópticas de todas estas fases, que en muchos casos son similares entre sí, se ha hecho imprescindible el empleo de las técnicas de difracción de rayos X y microanálisis electrónico para su reconocimiento. Es interesante reseñar el hecho de la presencia de un seleniuro, la penroseíta. Esto nos obliga a dudar de los porcentajes de selenio dado por otros autores en sustitución del azufre en la villamaninita, obtenido mediante técnicas analíticas menos selectivas.

Las estructuras primarias observadas en el yacimiento son estructuras características de relleno de espacios abiertos y precipitación coloidal. Se desarrollan únicamente en relación con los disulfuros complejos tipo pirita, es decir, villamaninita y bravoita. La tónica general es el desarrollo de cristales idiomórficos y agregados de cristales fibroso-radiados, con zonado composicional. Estas texturas se relacionan con la nucleación y crecimiento de cristales en condiciones someras, a bajas presiones y temperaturas. Sobre estas texturas se superponen una textura cataclástica generalizada a todo el yacimiento.

Los disulfuros más simples, pirita, cattierita, vaesita y carmenesita, muestran estructuras tanto de precipitación primaria como de reemplazamiento. En este segundo caso se asocian fundamentalmente con calcopirita, linneíta, pentlandita, sulfoarseniuros y seleniuros. Estas fases, a su vez, son reemplazadas por sulfuros de cobre y de hierro. Por último, el conjunto es, a su vez, reemplazado por marcasita, carbonatos y óxidos.

Esto nos permite caracterizar una paragénesis mineral en dos estadios y cuatro episodios fundamentales. El primer estadio, hipogénico, engloba a tres episodios deposicionales: Un episodio deposicional primario, caracterizado por la presencia de disulfuros complejos. Un episodio de reemplazamiento, caracterizado por la evolución del yacimiento hacia la formación de disulfuros simples y otros sulfuros aún más pobres en azufre. También es característica la presencia de arsénico y seleniuro. El tercer episodio corresponde a un segundo reemplazamiento en el que se estabilizan nuevos sulfuros de cobre y de hierro. El estadio supergénico engloba un solo episodio, que viene caracterizado por la presencia de la marcasita y de óxidos y carbonatos de cobre como fases más importantes. Las relaciones paragenéticas del yacimiento se observan en la Tabla II.

TABLA II.—Paragénesis de la Mina Providencia.

	ESTADIO HIPOGENICO			E. SUPERGENICO
	Episodio deposicional primario	Primer episodio de reemplazamiento	Segundo episodio de reemplazamiento	Episodio de alteración supergénica
Villamaninita	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX		
Bravoíta	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXX	
Fukuchilita		XXXXXXXXXXXXX		
Vaesita	X X X	XXXXXXXXXXXXX		
Cattierita	X X X	XXXXXXXXXXXXX		
Pirita	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX		
Carmenesita		XXXXXXXXXXXXX		
Cu ₂ Fe S ₆	XXXXXXXXXXXXX			
Cu Fe S ₄	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXX		
Cu Fe ₂ S ₆	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXX		
Marcasita				XXXXXXXXXX
Penroseíta		XXXXXXX		
Cobaltita	X X X	XXXXXXXXXXXXX		
Gersdorffita	X X X	XXXXXXXXXXXXX		
Calcopirita	XXXXX	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX	
Tennantita		X X X X X X X		
Cubanita		X X X X X X X		
Pirrotina		XXXXXXXXXXXXX		
Smythita		X X X X X X X		
Tioespinelas		XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXX	
Covellina			XXXXXXXXXXXXX	
Idaíta			XXXXXXXXXXXXX	
Pentlandita		XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXX	
Godlewskita		XXXXXXXXXXXXX		
Bornita			XXXXXXXXXXXXX	
Anilita			XXXXXXXXXXXXX	
Calcosina			XXXXXXXXXXXXX	
Djurleita			XXXXXXXXXXXXX	
Digenita			XXXXXXXXXXXXX	
Calcita-Dolomita	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX	X X X X X
Azurita				XXXXXXXXXX
Malaquita				XXXXXXXXXX
Cuprita				XXXXXXXXXX
Tenorita				XXXXXXXXXX
Goethita				XXXXXXXXXX
Cuarzo		XXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXX	

GEOQUÍMICA, CRISTALOQUÍMICA Y
TERMODINÁMICA DEL YACIMIENTO

Al estudiar las características de este yacimiento, lo primero que destaca es la existencia de un entorno geoquímico inusual, caracterizado por la presencia de Cu, Ni, Co, Fe, S, As y Se fundamentalmente. La ubicación del yacimiento en la formación Caliza de Montaña, que constituye un nivel litológico potencialmente favorable para la concentración de elementos

metálicos y fluidos de alta salinidad necesarios para la mineralización (Fernández 1982; Fernández *in litt.*), justifica en principio la conjunción de estos elementos para dar lugar a una mineralización de características únicas, en un modelo metalogenético de removilización sin-tectónica. La presencia de disulfuros complejos del grupo de la pirita en el episodio deposicional primario, muy metaestables, indica unas condiciones de equilibrio particularmente favorables,

en un ambiente alcalino, con un pH en torno a 9. La bravoita es un geotermómetro para yacimientos de sulfuros de baja temperatura, que indica un umbral de temperaturas por debajo de los 135°C. Las estructuras de relleno de espacios abiertos implican baja presión de confinamiento. Se da también una elevada presión de fluidos (SO₂ + CO₂ en medio acuoso) que caracteriza a las reacciones sulfuro-carbonato (Kullerud 1965). Durante el primer episodio de reemplazamiento se desestabilizan la bravoita y la villamaninita, lo que implica una elevación de la temperatura. La presencia de cubanita y fukuchilita sitúa el umbral de temperaturas en torno a los 200°C, lo que parece indicar que los fluidos reemplazantes provienen de la base del manto. La evolución de los disulfuros complejos hacia disulfuros tipo pirita más simples está directamente relacionada con la elevación de la temperatura, junto con una disminución en la fugacidad del azufre o con ligeras oscilaciones de pH. En estas condiciones, la formación de carmenesita podría estar relacionada con acumulaciones locales de tensiones en zonas de

cataclasis, lo que lo caracterizaría como un mineral «stress». Esto está en consonancia con las condiciones de alta presión requeridas en su síntesis artificial (Munson 1966; Bither *et al.* 1968; Taylor y Kullerud 1972). La presencia generalizada de calcopirita durante este episodio indica unos fluidos particularmente enriquecidos en hierro y cobre, de acuerdo con Ramdohr (1937). En el segundo episodio de reemplazamiento se aprecia la aparición de sulfuros de hierro y cobre, tales como bornita, calcosina, covellina, digenita, idaíta, djurleíta y anilita. Estos sulfuros caracterizan unas condiciones de temperatura cada vez más bajas. La formación de marcasita marca el inicio de la alteración supergénica. Esto se corresponde con una acidización del medio. La estructura de la pirita resulta particularmente estable en unas condiciones de pH neutro o alcalino. No obstante, en un medio ácido el grupo disulfuro tiende a modificar su relación angular con los cationes Fe²⁺, lo que fuerza la estabilización de la estructura de la marcasita. Todo ello va acompañado por la aparición de óxidos y car-

TABLA III.—Composición química, parámetro de red, distancias interplanares, índices de Miller e intensidades relativas del CuS₂.

COMPOSICION QUIMICA.—Cu _{0.96} Ni _{0.016} Co _{0.006} Fe _{0.018} S ₂							
PARAMETRO a (Å) = 5.80 g							
N.º	d _{hkl}	I/I ₀	hkl	N.º	d _{hkl}	I/I ₀	hkl
1	3.35	60	111	24	1.062	50	521
2	2.905	100	200	25	1.0295	20	440
3	2.59	50	210	26	1.0105	60	522, 441
4	2.36	70	211	27	0.9960	15	530, 433
5	2.045	20	220	28	0.9820	30	531
6	1.937	40	300, 221	29	0.9680	50	600, 442
7	1.823	60	310	30	0.9545	30	610
8	1.737	50	311	31	0.94	30	611, 532
9	1.674	80	222	32	0.9155	40	620
10	1.616	30	320	33	0.9050	30	621, 540, 443
11	1.563	30	321	34	0.894	40	541
12	1.448	30	400	35	0.884	50	533
13	1.415	30	410, 322	36	0.875	30	622
14	1.367	30	411, 330	37	0.866	30	630, 542
15	1.328	30	331	38	0.855	20	631
16	1.303	30	420	39	0.837	30	444
17	1.273	30	421	40	0.8294	30	700, 632
18	1.236	30	332	41	0.822	30	710, 550, 543
19	1.183	30	422	42	0.8129	20	711, 551
20	1.166	50	500, 430	43	0.8059	30	640
21	1.142	30	510, 431	44	0.7982	30	720, 641
22	1.121	30	511, 333	45	0.791	50	721, 633, 552
23	1.079	50	520, 432				

bonatos de cobre, hierro, cobalto y níquel, como consecuencia de la modificación del potencial redox.

CONSIDERACIONES FINALES

En conjunto, se puede decir que la progresiva acomodación estructural de una falla lítrica directa en las proximidades del frente del Manto de Bodón ha permitido la formación de un yacimiento hidrotermal de baja temperatura, sometido al control litológico de la Caliza de Montaña. Este yacimiento se generó mediante la

removilización sintectónica de elementos de la primera serie de transición, en presencia de una elevada fugacidad de azufre. Esto se produjo en unas condiciones de equilibrio extremas, dando lugar a la formación de una serie de disulfuros tipo pirita en el sistema $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2\text{-CuS}_2$. Estas fases son muy metaestables. De entre todas ellas destaca un cierto número de fases de composición próxima al CuS_2 estequiométrico, lo que sienta las bases para caracterizar una nueva especie mineral (Tabla III). Para esta especie proponemos el nombre de Carmenesita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Prof. J. A. Pulgar por su asesoramiento con respecto

a la interpretación de las estructuras geológicas de la zona.

BIBLIOGRAFIA

- Alvarez-Marrón, J. (1984).—*Estructura de la unidad de Correcilla en el sector situado al este del río Luna (Zona Cantábrica, León)*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Oviedo, 58 pp.
- Bither, T. A., Bouchar, T. J., Cloud, W. H., Donoue, P. C. y Siemons, W. J. (1968).—Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties. *Inorg. Chem.*, 7, 2.208-2.220.
- Bouchar, R. J. (1968).—The preparation of pyrite solid solutions of the type $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$, $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$ and $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{S}_2$. *Mart. Res. Bull.*, 3, 563-570.
- Burns, R. G. y Vaughan, D. J. (1970).—Interpretation of the reflectivity behavior of ore minerals. *Am. Mineral.*, 55, 1.576-1.586.
- Clark, L. A. y Kullerud, F. (1963).—The sulfur-rich portion of the Fe-Ni-S system. *Econ. Geol.*, 58, 853-885.
- Fernández, C. J. (1982).—*Mineralogía y metalogenia de los indicios y yacimientos de barita en el zócalo Precámbrico-Paleozoico de Asturias*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 647 pp.
- (in litt.).—Las mineralizaciones (Cu)-Pb-Zn-Ba-(Hg) en rocas predominantemente calcáreas del Carbonífero, sector norte de la Región Picos de Europa, Asturias. Características metalogenéticas en relación al tipo plomo-cinc-caliza. *X Congreso Internacional de Geología del Carbonífero*, septiembre 1983, Madrid.
- Kajiwara, Y. (1969).—Fukuchilite, Cu_3FeS_8 , a new mineral from the Hanawa Mine, Akita prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*, 5-6, 399-416.
- Klemm, D. D. (1962).—Untersuchungen über die mischkristallbildung in dreieckdiagramm $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ und ihre beziehungen zum aufbau der natürlichen «Bravoite». *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 6-91.
- Kullerud, G. (1965).—Sulfide-carbonate reactions. *Carnegie Inst. Wash.*, Year Book 64, 188-192.
- Marcos, A. (1968).—La tectónica de la Unidad de la Sobria-Bodón. *Trabajos de Geología*, 2, 59-87, Oviedo.
- Moh, G. H. y Kullerud, G. (1964).—The Cu-Ni-S system. *Carnegie Inst. Wash.*, Year Book 62, 189-192.
- Munson, R. A. (1966).—The synthesis of copper disulfide. *Inorganic Chem.*, 5, 1.296-1.297.
- Paniagua, A. (1984).—*Estudio de los disulfuros complejos del grupo de la pirita en una de sus localidades tipo (mina Providencia, Cármenes, León)*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Oviedo, 156 pp.
- Ramdohr, P. (1937).—Erzmikroskopische Untersuchungen an einigen seltenen oder bisher wenig beachteten Erzmineralien. Teil 1-3, *Cbl. Min. A*, 193-211, 298-303.
- Schoeller, W. R. y Powell, A. R. (1920).—Villamaninite, a new mineral. *Miner. Mag.*, 19, 14-18.
- Shizimaki, H. y Clark, L. A. (1970).—Synthetic $\text{FeS}_2\text{-CuS}_2$ solid solution and fukuchilite-like mineral. *Can. Mineral.*, 10, 648-664.
- Taylor, L. A. y Kullerud, G. (1972).—Phase equilibria associated with the stability of copper disulfide. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 10, 458-464.
- Ypma, P. J. M., Evers, H. J. y Woensdregt, G. F. (1968).—Mineralogy and geology of the Providencia Mine (Leon-Spain), type-locality of Villamaninite. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 174-192.

