

# Génesis del yacimiento de magnesita de Rubián (Lugo): nueva interpretación basada en datos petrológicos y geoquímicos

M. Pozo<sup>1</sup>, J.P. Calvo<sup>2</sup>, M. Bustillo<sup>2</sup>, S. Kiliás<sup>3</sup> y M.G. Stamatakis<sup>3</sup>

1 Departamento de Q.A., Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma, Cantoblanco, Madrid, España. manuel.pozo@uam.es

2 Departamento de Petrología y Geoquímica, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España. bustillo@geo.ucm.es, jpcalvo@geo.ucm.es

3 Department of Geology, National University of Athens, Panemistimiopolis, Ano Ilissia, 15784 Atenas, Grecia. kilias@geol.uoa.gr, stamatakis@geol.uoa.gr

## ABSTRACT

The Rubian sparry magnesite (Galicia, NW Spain) is hosted in Lower Cambrian carbonate rocks (Caliza de Cándana Fm.) included in a strongly deformed and faulted thick succession of siliciclastic and carbonate rocks. The magnesite shows massive and banded fabrics.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  values range from 13,32‰ to 17,22‰ whilst  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  values range from -2,32‰ to 2,37‰. Radiogenic strontium isotopes from magnesite exceed 0.711435, considerably higher than those commonly reported for Cambrian marine carbonates. Similarly, REE patterns do not show any sort of anomaly indicative of marine environment. Fluid inclusions can be interpreted as a result of  $\text{NaCl-CaCl}_2(\pm\text{MgCl}_2)$  mineralising brines, probably by mixing of two  $\text{CaCl}_2$ -rich fluids of contrasted salinity, and allow to conclude that magnesite formed at a minimum temperature of  $170\pm 15^\circ\text{C}$ . Accordingly, a hydrothermal/metasomatic replacement of pre-existing dolostone is proposed as a more reliable process to explain the origin of the sparry magnesite of Rubian, which is in contrast with previous interpretations that supported a syn-diagenetic model for the formation of the deposit.

**Key words:** mineral deposits, magnesite, Geochemistry, Paleozoic, Galicia.

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento de magnesita de Rubián se localiza al sur de la localidad de Sarria (provincia de Lugo). Está formado por magnesita de tipo espático y se explota desde hace varias décadas, con unas reservas estimadas en unos 2 Mt (Bustillo y López Jimeno, 1997).

La primera interpretación sobre la génesis del yacimiento de Rubián corresponde a Guillou (1970), quien propuso que la magnesita se formó como resultado de la transformación diagenética de precursores carbonáticos ricos en Mg depositados en un ambiente de *lagoon* hipersalino. Esta interpretación, basada en buena parte en el contexto paleogeográfico deducido para las rocas carbonáticas de edad Cámbrico inferior (Fm. Caliza de Cándana), fue posteriormente recogida por Doval *et al.* (1977).

En este trabajo se presenta una nueva interpretación de la génesis del yacimiento basada en el análisis petrográfico y mineralógico de la magnesita (microscopio de polarización, SEM, BSE, DRX) y en datos geoquímicos (isótopos estables de C y O,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , tierras raras e inclusiones fluidas) de este mineral y de los carbonatos asociados. Los resultados obtenidos permiten proponer un origen de la magnesita por reemplazamiento metasomático/hidrotermal de dolomías previas. Esta conclusión incide en la controversia sobre la génesis de los depósitos de magnesita espática (Pohl, 1989; Kralik *et al.*, 1989).

## CONTEXTO GEOLÓGICO

El yacimiento de magnesita de Rubián se localiza en la provincia de Lugo, al sur de la localidad de Sarria (Fig. 1), dentro de la Zona Occidental Astur-Leonesa (Lotze, 1945). La sucesión donde se ubica el yacimiento, formada por materiales de edad Proterozoico superior - Paleozoico (Cámbrico a Devónico), con un espesor de hasta 11000 m, aparece intensamente deformada y fracturada, dentro de la estructura denominada Manto de Mondoñedo (Martínez Catalán *et al.*, 2003).

La magnesita de Rubián está encajada en materiales carbonáticos correspondientes a la Fm. Caliza de Cándana, de edad Cámbrico inferior y aparece en dos niveles: a) inferior, formado exclusivamente por bancos de magnesita, con proporción variable de dolomita, de unos 17 m de espesor ("Capa Principal"; Bustillo y López Jimeno, 1997); y b) superior ("Capas de Pondais" o "Capa Satélite"), de unos 20 m, con niveles de magnesita alternantes con pizarras y esquistos.

La magnesita de la "Capa Principal" pasa lateralmente, hacia el este, a dolomías (canteras de Buxán), y de ahí a mármoles calcíticos (canteras de Mao) (Fig. 1). El espesor de los materiales carbonáticos en Buxán y Mao es de 21 y 25 m, respectivamente. Tanto las dolomías como los mármoles calcíticos presentan rasgos netamente metamórficos (pliegues aplastados, estructuras de *boudin*, contactos serrados entre cristales, fábricas de tectonitas).

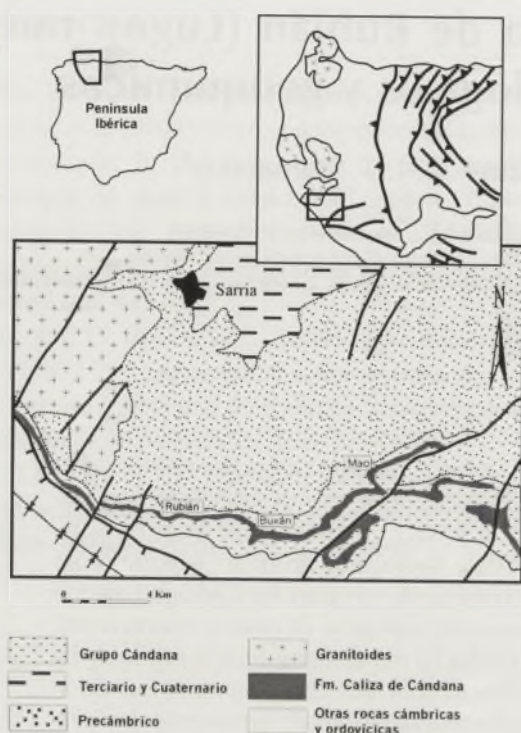


FIGURA 1. Mapa esquemático del área estudiada, con localización del yacimiento de magnesita de Rubián y de las canteras de Buxán y Mao.

## PETROLOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LA MAGNESITA

### Petrografía

El análisis efectuado en unas 40 muestras de magnesita indica que este mineral supera en la mayoría de los casos el 95% del total de la muestra. Texturalmente, se reconocen dos tipos de magnesita: 1) Magnesita "masiva", con cristales de tamaño superior a 1,5 mm, bordes no planares y frecuentes texturas poiquilóticas y micrográficas. Los cristales son comúnmente equigranulares (Fig. 2a), aunque también se observan lenticulas. Los cristales de magnesita presentan abundantes inclusiones fluidas y hasta un 10% de impurezas (moscovita, cuarzo, apatito). Mediante BSE, se reconocen relictos de dolomita, de tamaño inferior a 50  $\mu\text{m}$ , irregularmente distribuidos en los cristales de magnesita. 2) Magnesita "bandeada", definido este bandeo por la alternancia (Fig. 2b) de cristales equigranulares o lenticulares de tamaños  $>2$  mm y  $<100$   $\mu\text{m}$ , con superficies estilolíticas y material carbonáceo. Como impurezas, se observa moscovita, cuarzo, apatito y opacos. En las bandas con cristales gruesos se reconocen pinolitos, agregados radiales, cristales antipolares y texturas poiquilóticas.

### Isótopos estables y radiogénicos

Los valores de  $d^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  y  $d^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  de la magnesita y carbonatos asociados aparecen representados en dos campos netamente diferenciados (Fig. 3). Las calizas marmó-

reas y las dolomías de las secciones de Mao y Buxán presentan valores similares, siendo la composición isotópica del oxígeno más positiva que la de las muestras de magnesita y dolomita procedentes del yacimiento de Rubián.

La magnesita presenta valores de  $d^{18}\text{O}$  comprendidos entre 13,32‰ y 17,22‰ (media  $15,04 \pm 0,96$ ‰) mientras que los valores de  $d^{13}\text{C}$  varían entre -2,32‰ y 2,37‰ (media  $0,64 \pm 1,02$ ‰). Estos valores se encuentran en el intervalo propio de las magnesitas de tipo espático (Kralik *et al.*, 1989).

Los valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las muestras de magnesita, dolomía y caliza marmórea se indican en la tabla 1. La relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en las muestras de magnesita es superior a la de las dolomías y mármoles calcíticos con las que se correlacionan lateralmente.

### Tierras raras

Los resultados del análisis de tierras raras en muestras de mármol calcítico, dolomías y magnesita han sido normalizados respecto a condrita. Las muestras de magnesita contienen cantidades detectables de LREE. Los contenidos en REE de la magnesita son semejantes, aunque empobrecidos en LREE, a los de las dolomías de Buxán; sin embargo, su contenido en HREE es comparable. El espectro de REE determinado en las magnesitas es plano y no presenta ninguna anomalía indicativa de ambientes marinos ni de equilibrio con feldespato previo a la formación de la magnesita. En lo que se refiere a la concentración y al espectro de REE, las magnesitas son distintas de los mármoles calcíticos.

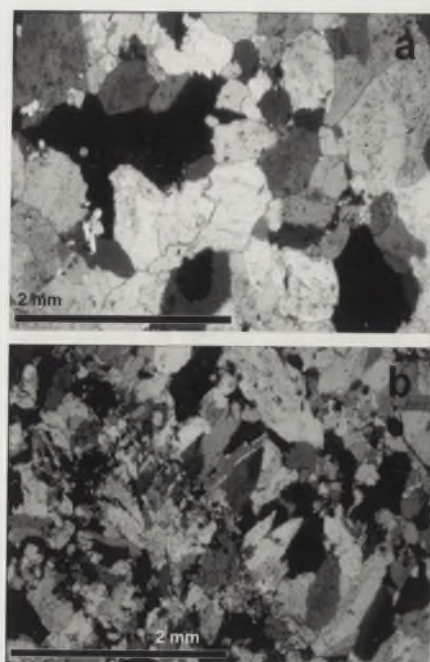


FIGURA 2. Microfotografías de magnesita. a) Magnesita masiva mostrando textura xenotópica no planar y evidencias de recristalización; b) Magnesita bandeada en la que se observa la alternancia de cristales xenotópicos con cristales más grandes, lenticulares dispuestos perpendicularmente a juntas estilolíticas.

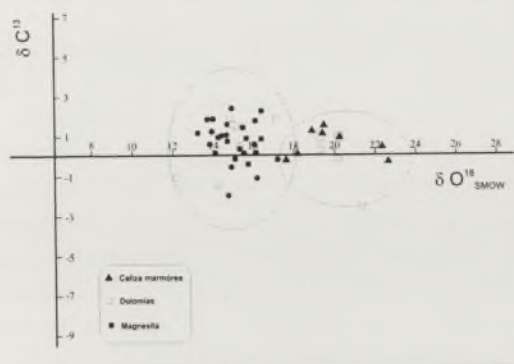


FIGURA 3. Representación en un diagrama  $\delta^{18}O_{SMOW} - \delta^{13}C_{PDB}$  de las composiciones isotópicas de la magnesita de Rubián y de las calizas mármoleas y dolomías que aparecen en niveles estratigráficos lateralmente correlativos. Las dolomías representadas en el mismo campo que la magnesita corresponden a muestras asociadas con este mineral en el yacimiento de Rubián.

### Inclusiones fluidas

La presencia de inclusiones fluidas, con tamaños entre 10 y 50  $\mu$ m, es notable en los cristales de magnesita, siendo minoritaria y de tamaño  $< 5 \mu$ m en las dolomías y mármoles calcíticos. Tanto la magnesita masiva como la bandeada contienen dos tipos de inclusiones fluidas: 1) inclusiones acuosas con doble fase vapor-líquido (L-V), las más comunes, y 2) inclusiones con tres o más fases líquido-vapor-sólido(s) (L-V $\pm$ S), mucho menos frecuentes. Las inclusiones ricas en líquido ( $< 30\%$  de vapor) constituyen el 99% de la población de inclusiones fluidas.

Las inclusiones fluidas en la magnesita proporcionan medidas microtermométricas muy variables a baja temperatura (Kilián *et al.*, 2003). La fusión inicial ( $T_{fm}$ ) es entre  $-42$  y  $-65$  °C. La siguiente fusión tiene lugar entre  $-30$  y  $-46,6$  °C, correspondiendo a hidrohálita. La última fase sólida en fundir, siempre después de la hidrohálita, es el hielo. La temperatura final de fusión de hielo ( $T_{m,icc}$ ) se sitúa en el rango  $-1,9$  a  $-42,9$  °C.

La fusión eutéctica a  $-52 \pm 5$  °C indica que las inclusiones fluidas son soluciones acuosas ricas en  $CaCl_2$ . Las salinidades totales varían entre 3,9 y 29,5 (wt.% de  $NaCl+CaCl_2$ ) (Fig. 4a). El valor de  $X_{CaCl_2}$  (wt.%) calculado para inclusiones fluidas de doble fase sigue dos itinerarios diferentes, uno con valores de  $X_{CaCl_2}$  más altos (27,4 a  $\sim 15$  wt.%) y otro con valores de  $X_{CaCl_2}$  más bajos (3 a  $\sim 15$  wt.%), lo que indica que la magnesita debió formarse a partir de fluidos de composición variable y, muy probablemente, mediante mezcla de dos o más fluidos.

En lo que se refiere a las temperaturas de homogeneización, el análisis de las inclusiones fluidas indica temperaturas entre 92 y 235 °C, aunque la mayor parte de los datos obtenidos se sitúan en un rango entre 135 y 175 °C. Los resultados de temperaturas frente a los de salinidad total

presentan una tendencia netamente vertical (Fig. 4b). Esta tendencia se interpreta como el resultado de la mezcla de dos fluidos con  $CaCl_2$ , de similar temperatura pero con salinidades muy contrastadas.

### INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS Y PROPUESTA DE MODELO GENÉTICO

Las estructuras y texturas observadas en la magnesita, dolomías y mármoles calcíticos muestran una clara impronta metamórfica, corroborada también por las pizarras y micasquitos intercalados, lo que en conjunto impide una interpretación paleoambiental de los carbonatos, a pesar de que su distribución espacial podría sugerir una zonación paleogeográfica (Guillou, 1970).

Las composiciones isotópicas (C y O) de las dolomías de Buxán y de los mármoles calcíticos de Mao son muy semejantes (Fig. 3), pero netamente diferenciadas, especialmente respecto al oxígeno, de las de la magnesita y dolomita asociada a ella en el yacimiento de Rubián. La similitud de valores isotópicos apunta a que estas dos fases minerales precipitaron a partir de fluidos de la misma temperatura y composición isotópica. La superposición de valores de  $\delta^{13}C$  sugiere que el carbono de la magnesita y dolomita de Rubián se deriva de las rocas carbonatadas en que aparece encajado el yacimiento.

Las relaciones  $^{87}Sr/^{86}Sr$  determinadas en las dolomías de Buxán y en los mármoles calcíticos de Mao son similares

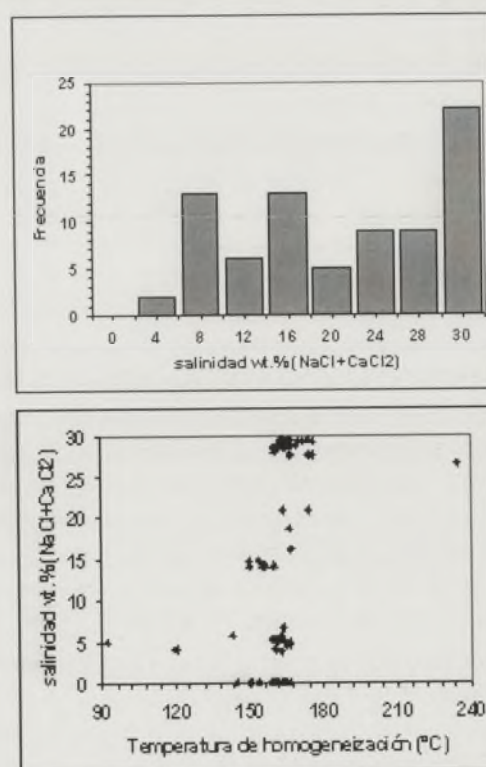


FIGURA 4. a) Histograma con los valores de salinidad total (wt.%  $NaCl+CaCl_2$ ) calculados a partir de inclusiones fluidas con dos fases; b) Diagrama binario salinidad versus temperatura de homogeneización para inclusiones fluidas con dos fases.

TABLA 1. Relaciones  $Sr^{87}/Sr^{86}$  determinadas en muestras de magnesita, dolomías y mármoles calcíticos.

Muestra	Mineralogía	$^{87}Sr/^{86}Sr$
MAO-4	Caliza marmórea	0,709019
MAO-12	Caliza marmórea	0,710075
MAO-14	Caliza marmórea	0,709546
BUX-6	Dolomía	0,710365
BUX-8	Dolomía	0,709481
BUX-13	Dolomía	0,709117
BUX-14	Dolomía	0,708921
BUX-17	Dolomía	0,709076
SP-4-1	Magnesita	0,715214
SP-4-4	Magnesita	0,711435
SP-4-6	Magnesita	0,714622
SP-4-7	Magnesita	0,715591
SP-4-10	Magnetita	0,715590

entre sí (Tabla 1) y más radiogénicas que las documentadas para el agua de mar en el Cámbrico (Montañez *et al.*, 2000). La magnesita de Rubián presenta relaciones  $^{87}Sr/^{86}Sr$  superiores, indicando que los sistemas geoquímicos en que se formaron unos y otros carbonatos fueron netamente diferentes. Por su parte, la semejanza entre los espectros y concentraciones de REE de la magnesita de Rubián y de las dolomías de Buxán, junto con la presencia de abundantes relictos de dolomita en los cristales de magnesita, sugiere que este mineral pudo formarse por reemplazamiento metasomático de dolomías (Lugli *et al.*, 2002).

Los resultados del análisis de inclusiones fluidas en la magnesita llevan a concluir que este mineral se formó a temperaturas de al menos  $170 \pm 15^\circ C$ , a partir de salmueras mineralizantes de composición  $NaCl-CaCl_2(\pm MgCl_2)$  (Kilias *et al.*, 2003). Las salinidades deducidas se interpretan como el resultado de la mezcla de fluidos ricos en  $CaCl_2$ , con salinidades muy contrastadas, unos altamente salinos (25-30 wt.%  $NaCl+CaCl_2$ ) y otros con valores de salinidad mucho menores (<10 wt.%  $NaCl+CaCl_2$ ).

## CONCLUSIONES

La combinación de observaciones petrográficas y de los datos obtenidos a partir del análisis geoquímico de las magnesitas del yacimiento de Rubián y de las rocas carbonáticas encajantes aporta una base suficiente para proponer una nueva interpretación de la génesis de este yacimiento. Los resultados obtenidos son indicativos del efecto de fluidos de variada temperatura y salinidad que interactuaron con dolomías pre-existentes. La formación de la magnesita tuvo lugar como resultado del reemplazamiento de carbonatos de edad Cámbrico inferior (Fm Caliza de Cándana) por fluidos hidrotermales/metasomáticos, procedentes esencialmente de la evolución de fluidos cuencales calientes. La localización temporal de los procesos que condujeron a la acumulación de la magnesita es una cuestión por el momento abierta. Esta propuesta es claramente distinta de las interpretaciones previas, en las que se sugiere un origen sedimentario/diagenético para el yacimiento.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a D. Pedro Rodríguez (Magnesitas de Rubián S.A.) por su asesoramiento y facilidades dadas durante el desarrollo de la investigación. A.M. Regueiro y M. Lombardero (IGME) por su colaboración en el trabajo de campo, y a los Drs. J.R. Martínez Catalán, R. Arenas y G. Gutiérrez Alonso por sus valiosas indicaciones sobre la geología de la región. El trabajo ha sido financiado por el Proyecto BTE2001-1443 (MCYT). El análisis de isótopos de estroncio se realizó en el Centro de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la UCM.

## REFERENCIAS

- Bustillo, M. y López Jimeno, C. (1997): *Manual de Evaluación y Diseño de Explotaciones Mineras*. Entorno Gráfico, Madrid, 705 p.
- Doval, M., Brell, J.M. y Galán, E. (1977): El yacimiento de magnesita de Incio (Lugo, España). *Boletín Geológico Minero*, 88: 50-64.
- Guillou, J.J. (1970): Les magnesites cambriennes de Pacios (Province de Lugo-Espagne). Leur environnement paléogéographique. *Bulletin du Bureau des Recherches Géologiques et Minières (2ème Sér.)*, Sect. IV, 3: 5-20.
- Kilias, S.P., Stamatakis, M.G., Calvo, J.P., Pozo, M. y Bustillo, M. (2003): Genetic considerations for the L. Cambrian(?) Rubian magnesite deposit, Galicia, Spain. En: *Mineral Exploration and Sustainable Development* (D. Eliopoulos, Ed.), Millpress, Rotterdam, 895-898.
- Kralik, M., Aharon, P., Schroll, E. y Zachmann, D. (1989): Carbon and oxygen isotope systematics of magnesites: a review. En: *Magnesite. Geology, Mineralogy, Geochemistry, Formation of Mg-carbonates* (P. Möller, Ed.). Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart. Monographs Series on Mineral Deposits 28, 197-223.
- Lotze, F. (1945): Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. *Geotektonische Forschungen*, 6: 78-92.
- Lugli, S., Morteani, G. y Blamart, D. (2002): Petrographic, REE, fluid inclusion and stable isotope study of magnesite from the Upper Triassic Burano Evaporites (Secchia Valley, northern Apennines): contributions from sedimentary, hydrothermal and metasomatic sources. *Mineralium Deposita*, 37: 480-494.
- Martínez Catalán, J.R., Arenas, R. y Díez Balda, M. (2003): Large extensional structures developed during emplacement of a crystalline thrust sheet: the Mondoñedo nappe (NW Spain). *Journal of Structural Geology*, 25: 1815-1839.
- Montañez, I.P., Osleger, D.A., Banner, J.L., Mack, L.E. y Musgrove, M. (2000): Evolution of the Sr and C isotope composition of Cambrian oceans. *GSA Today*, 10: 1-7.
- Pohl, W. (1989): Comparative geology of magnesite deposits and occurrences. En: *Magnesite. Geology, Mineralogy, Geochemistry, Formation of Mg-carbonates* (P. Möller, Ed.). Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart. Monographs Series on Mineral Deposits 28, 1-14.