

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DEL GRANITO SANO Y ALTERADO DEL MACIZO DE «EL BERROCAL» (SIERRA DE GREDOS, PROVINCIA DE TOLEDO)

L. PÉREZ DEL VILLAR*, B. DE LA CRUZ CANTERO*

RESUMEN.— En relación con la investigación que se realiza sobre la migración del U en un medio granítico fisurado, se ha caracterizado, desde el punto de vista mineralógico y geoquímico, el granito del macizo de El Berrocal. El estudio se ha realizado sobre muestras, sanas y alteradas, procedentes de la mina de U del mismo nombre.

Por su composición mineralógica, el granito sano se clasifica como de feldespato alcalino con moscovita predominante y está caracterizado por los minerales accesorios siguientes: ilmenita (anatasa), monacita, circón, apatito, uraninita, piritita y fluorita. Los tres primeros se encuentran incluidos preferentemente en la biotita; el apatito presenta una posición paragenética similar a la de los minerales leucocráticos de la roca; la uraninita y la piritita, estrechamente relacionadas entre sí, son ubicuos en cuanto al mineral patrón se refiere; y la fluorita es intersticial.

Desde el punto de vista geoquímico, el granito sano es rico en SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , F, Li, Rb, Zn y U; y pobre en CaO, Ba y Sr. El valor de la relación K/Rb es bajo y alto el de la relación U/Th.

En definitiva, el granito sano pertenece a la serie de los granitos de feldespato alcalino, con una tendencia evolutiva interna desde un polo potásico a otro más sódico, es peraluminico, hipocálcico, altamente evolucionado, fértil en U, y enriquecido en elementos incompatibles del grupo del Sn. Estas características permiten clasificarlo como granito del tipo «S».

El granito alterado procede del anterior por un proceso de tectonización y alteración hidrotermal que originó un aumento del contenido en cuarzo y sericita y una disminución en el de plagioclasa, FdK y biotita. Además, se neoforaron carbonatos y clorita rica en Mg.

Desde el punto de vista químico, dichas transformaciones se manifiestan por el aumento del contenido en Fe_2O_3 , MgO, K_2O , H_2O^+ , CO_{2T} , Ba, Sr, Cu, Zn, Y, Ce, La, Th y U; y la disminución en FeO y Na_2O . El contenido en SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , V y Zr permanecen invariantes. La pérdida de CaO, Rb y Li está relacionada con los procesos supergénicos posteriores de alteración.

* Departamento de Tecnología Geológica del C.I.E.M.A.T. (Madrid).

En el granito sano, se estima que entre el 50 y 60% del U total de la roca está en forma de uraninita, mientras que en el alterado lo está, casi en su totalidad, en forma de autunita.

ABSTRACT.— In relation to the project on migration of U in a fissured granitic environment, carried out by C.I.E.M.A.T., the granite of «El Berrocal» massif has been characterized from a mineralogical and geochemical point of view. This work is based on the study of fresh and altered samples from the U mine of El Berrocal.

Based on the mineralogical composition, the fresh granite is classified as alkaline-feldspar granite with muscovite as dominating mica, and is characterized by the following accessory mineral association: ilmenite (anatase), monazite, zircon, apatite, uraninite, pyrite and fluorite. The first three minerals are enclosed preferentially in biotite; apatite occurs in a paragenetic position similar to that of the leucocratic minerals of the rock; uraninite and pyrite, closely related between them are ubiquitous concerning their host minerals; and fluorite is interstitial.

From a geochemical point of view, the unaltered granite is rich in SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , Li, F, Rb, Zn and U; and poor in CaO, Ba and Sr. The value of the relation K/Rb is low, while U/Th is high.

The unaltered granite belongs to the series of alkali-feldspar granites, with an internal evolutive trend from a potassic to a more sodic pole. It is peraluminous, hypocalcic, highly evolved, U «fertile» and enriched in incompatible elements of the Sn group. These characteristics are proper of the S-type granite.

The altered granite comes from the former due to a tectonization process and a hydrothermal alteration, which originate an increase of quartz and sericite and a decrease of plagioclase, K-feldspar and biotite. Carbonates and Mg-rich chlorite were neoformed.

From a chemical point of view, these transformations are accounted for by an increase of Fe_2O_3 , MgO, K_2O , H_2O^+ , CO_{2T} , Ba, Sr, Cu, Zn, Y, Ce, La, Th and U contents, and a decrease of FeO and Na_2O . The content of SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , V and Zr are kept invariable. The loss of CaO, Rb and Li is related to the later weathering processes.

In the unaltered granite, around 50-60% of the total U of the rock occurs as uraninite, while in the altered one it appears as autunita, fundamentally.

1. INTRODUCCIÓN

En relación con el proyecto que, sobre la migración del U en un medio granítico fisurado, se lleva a cabo en el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (C.I.E.M.A.T.), en colaboración con la Empresa Nacional de Residuos Radioactivos (E.N.R.E.S.A.) y la Comunidad Económica Europea (C.E.E.), se ha caracterizado, desde el punto de vista mineralógico y geoquímico, el granito porfiroide del macizo de El Berrocal, haciendo especial énfasis en la distribución mineralógica del U y Th.

El estudio se ha realizado a partir de muestras, sanas y alteradas, procedentes de la mina de U de El Berrocal, la cual fue estudiada, desde el punto de vista metalogénico, por ARRIBAS (1965).

Por lo que se refiere a los antecedentes, además de la descripción que ARRIBAS (1965) hizo de los granitos de El Berrocal, como roca encajante de la mineralización de U, los datos más recientes se deben a A.D.A.R.O. (1981). Esta empresa, en colaboración con la J.E.N., inició el proyecto denominado «Río Alberche», en cuyo informe preliminar se describen, desde el punto de vista petrográfico, las facies graníticas constitutivas del macizo de El Berrocal y se aportan los mapas de distribución del U y Th en el macizo.

2. SITUACIÓN

El macizo granítico de El Berrocal está situado entre los ángulos SO y SE de las hojas n^{os} 580 (Méntrida) y 579 (Sotillo de la Adrada) respectivamente, del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000.

En relación con el Macizo Central, el de El Berrocal se localiza en el borde SO de aquél, y en las proximidades del contacto entre el Macizo Central y la depresión terciaria del río Tajo.

Desde el punto de vista geológico se encuadra en la zona Galaico-Castellana del macizo Hespérico (LOZTE, 1945), o en la parte central de la zona Centro-Ibérica de JULIVERT et al. (1974) (Fig. 1A).

La mina de U de El Berrocal, de donde proceden las muestras estudiadas, se sitúa en el borde occidental del macizo del mismo nombre, a la altura del contacto entre éste y el dique granofídico, y con idéntica dirección que este último (Fig. 1A). En la Fig. 1B están señalados los puntos desmuestreados en la galería de entrada a la mina.

3. CARACTERES GEOLÓGICOS

En el informe emitido por ADARO (1981), el macizo de El Berrocal se definió como un «stock» granítico de dos micas, circunscrito, e intruido con posterioridad a las granodioritas y/o adamellitas biotíticas sincinemáticas que lo rodean; por lo que se consideró como sincinemático tardío a postcinemático.

Por otra parte, en el citado informe se considera que dicho «stock» hizo intrusión con posterioridad al gran dique granofídico que, con dirección N 110-120

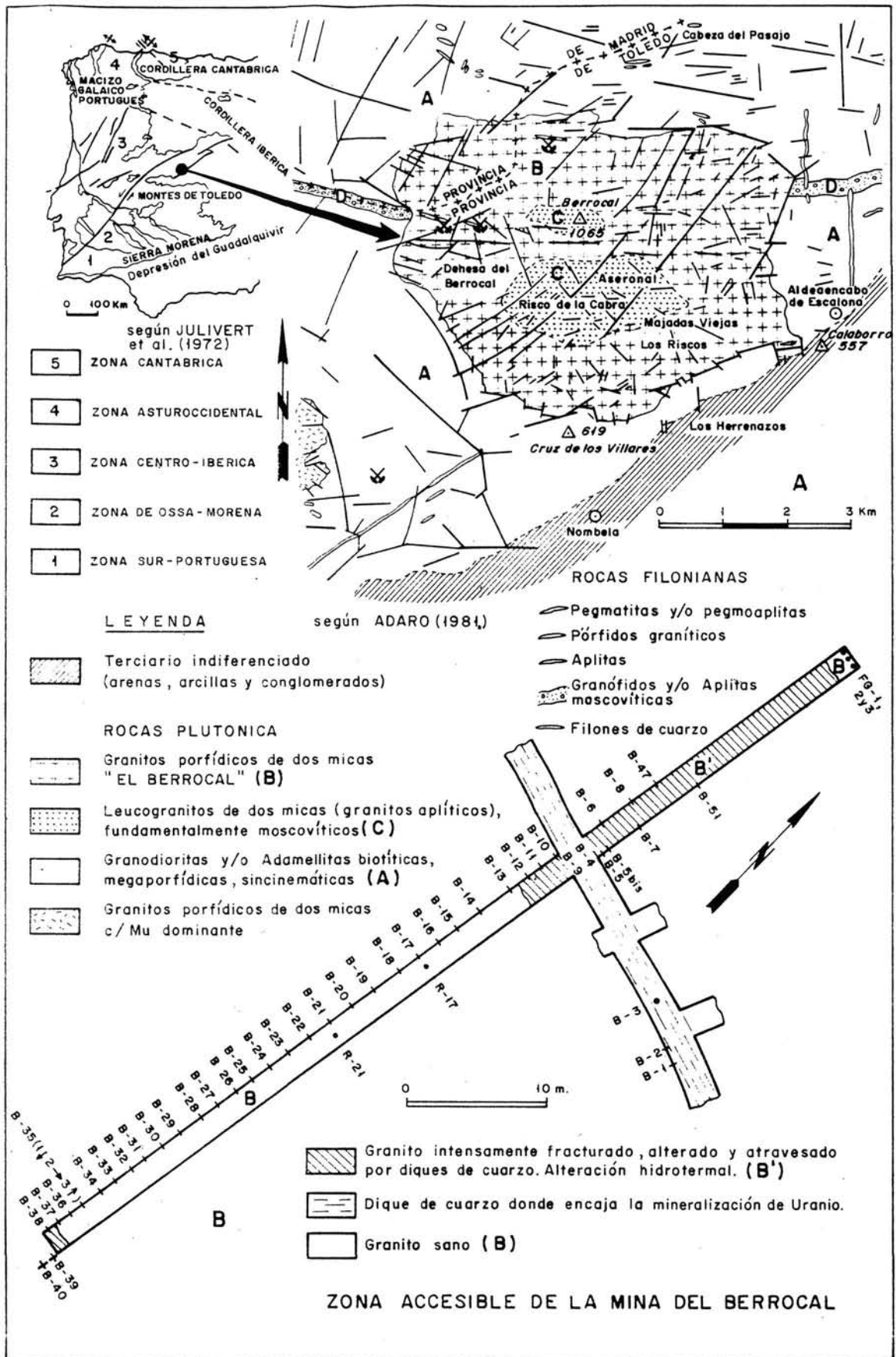


Figura 1. Situación del macizo de El Berrocal y de las muestras estudiadas.

E, atraviesa toda la zona, y que fue interpretado como una manifestación ígnea relacionada con la intrusión del macizo de El Berrocal, pero anterior a ésta.

Al igual que en otros macizos graníticos de dos micas, en el de El Berrocal aparecen diferenciaciones de cúpula que, constituidas por verdaderos leucogranitos, están localizadas en las zonas más altas del macizo.

Desde el punto de vista tectónico, el macizo de El Berrocal está intensamente fracturado y diaclasado según dos direcciones principales, N 20-40 E y N 110 E, conjugadas entre sí, y que son el resultado de la dinámica tardihercínica de cizallamiento frágil que afectó al Macizo Hespérico.

Además, hay que resaltar la existencia de otro sistema conjugado de fracturas subhorizontales, relacionado probablemente con el mismo dispositivo dinámico señalado anteriormente.

4. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y PETROGRÁFICA DEL GRANITO SANO Y ALTERADO

4.1. Composición mineralógica y clasificación

La identificación de los minerales constitutivos del granito sano y alterado se ha realizado por microscopía en luz transmitida y reflejada (M.L.T. y M.L.R.), y difracción de rayos X (D.R.X.), y el diagnóstico definitivo de los minerales accesorios, por microscopía electrónica de barrido (S.E.M.).

La composición mineralógica de las distintas muestras se ha obtenido mediante el análisis semicuantitativo de los difractogramas de polvo desorientado, obtenidos sobre portamuestra plano-giratorio, aplicando la ecuación general siguiente:

$$(A/PR)_1 + (A/PR)_2 + (A/PR)_3 + \dots (A/PR)_n = 100$$

donde:

A = Área de la reflexión elegida para cada fase mineral.

PR = Poder reflectante de cada mineral, para la reflexión elegida.

1, 2, 3, ..., n = Fases minerales identificadas y cuantificadas en la muestra.

Los minerales cuantificados, las reflexiones utilizadas para cada uno de ellos y los poderes reflectantes aplicados se recogen en la Tabla I.

TABLA I. Reflexiones y poderes reflectantes utilizados.

Mineral	2 θ	d ₀ Å	P.R.	Autor
Cuarzo (Q)	26,6	3,34	1,5	BARAHONA (1974)
Feldespato K (FdK)	27,5	3,24	1	SCHULTZ (1964)
Plagioclasa (Alb)	28	3,18	1	SCHULTZ (1964)
Clorita (Cl)	12,50	7,07	1	BARAHONA (1974)
Micas	19,9	4,45	0,1	SCHULTZ (1964)

Además, dada la composición mineralógica de las muestras, ha sido necesario introducir los criterios complementarios siguientes:

— A la intensidad de la reflexión a 3,34 Å del cuarzo se le ha restado la intensidad de la reflexión a 10 Å de las micas, ya que las intensidades de las reflexiones a 10 y 3,33 Å de las micas son aproximadamente iguales (BRADLEY y GRIM, 1961).

— En los granitos sanos y alterados, donde la biotita es escasa y está casi totalmente cloritizada, el grupo de las micas está representado casi exclusivamente por moscovita y sericita. Por ello, la cuantificación obtenida en la reflexión a 4,45 Å se ha considerado como representativa de estos dos últimos minerales solamente.

De acuerdo con todo ello, la composición mineralógica semicuantitativa media, recogida en la Tabla II, permite clasificar al granito sano como granito de feldespato alcalino, según la terminología de STRECKEISEN (1974). Además, la sericitización que caracteriza al granito alterado se originó, fundamentalmente, a expensas de la plagioclasa y, en menor proporción, del FdK, dejando a su vez cuarzo libre.

TABLA II. Composición mineralógica semicuantitativa de los granitos estudiados.

Granito	Número de muestras	Q		Fdk		Plag. (Alb.)		Mus + Seric.		Biotita	Cl	
		\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ		\bar{x}	σ
B Sano	15	43	5	17	1	29	4	9	2	Cloritizada	2	0,3
B' Alterado	9	47	5,5	14,5	3	16	7	21	7	Cloritizada y Sericitizada	1,5	0,2

4.2. Características de los minerales accesorios

En el granito sano (B) se ha identificado una asociación de minerales accesorios integrada por ilmenita (anatasa), monacita, circón, apatito, uraninita, pirta

y fluorita. De ellos, sólo se describen aquí los que son radiactivos, y aquellos a los que están estrechamente asociados.

4.2.1. *La uraninita*

Se localiza incluida en todos los minerales esenciales de la roca y en espacios intergranulares. Cuando está incluida en la biotita, el halo pleocroico que rodea a la uraninita es compuesto, de manera que, en la zona más próxima a ella, el mineral patrón está intensamente alterado, mientras que, en la más distante, se observa el típico halo de color negro. En el caso de que el mineral patrón sea la moscovita, el halo se manifiesta por una zona con birrefringencia mayor, y si es el FdK o la plagioclasa, la zona del halo presenta tonalidades rojizas y aparece alterada a sericita.

Los cristales de uraninita son generalmente idiomorfos a subidiomorfos según la forma compuesta (001) y (111). El tamaño varía entre 50 y 130 μm , siendo el valor medio de 100 $\mu\text{m} \pm 30$, para siete medidas realizadas. El número de cristales de uraninita por lámina delgada puede llegar a ser tres.

Ocasionalmente, la uraninita incluye pequeños cristales xenomorfos de rutilo o anatasa y de cuarzo idiomorfo y, con mayor frecuencia, aparece rodeada por pirita (Figs. 2 y 3). Esta última asociación mineralógica ha sido descrita también por BALL et al. (1982) y BASHAM et al. (1982a y b).

Cuando los cristales no presentan formas definidas se debe a la oxidación parcial de los mismos. En estos casos, se observan formas residuales rodeadas por halos rojizos constituidos, probablemente, por una mezcla de minerales de UO_2^{++} (gummitas) y oxi-hidróxidos de Fe. Este proceso de oxidación puede llegar a ser total o casi total (Fig. 4).

En los granitos alterados, la frecuencia con que aparecen los cristales de uraninita es menor y está en función del grado de alteración de la roca.

Desde el punto de vista químico, la composición semicuantitativa de la uraninita, de la pirita que la rodea y del rutilo y cuarzo que incluye se recoge en la Tabla III.

TABLA III. Composición química semicuantitativa de la uraninita, pirita, rutilo y cuarzo.

Uraninita (5A)		Pirita (1A)			Rutilo (1A)		Cuarzo 1° (1A)	
Elemento	% Peso	Elemento	% Peso	% Átomos	Elemento	% Peso	Elemento	% Peso
	\bar{x} σ							
Ce*	0,12 0,26	S	53,26	66,49	Ca	0,59	Si	93,52
Pb	4,79 3,05	Fe	46,74	33,52	Fe	9,96	Fe	6,48
Fe*	0,13 0,31	Átomos	S/Fe =	1,984	Ti	89,45		
U	94,77 3,30							

(5A) = N° de análisis puntuales

(*) Detectados solamente en un cristal

Por otra parte, ante el carácter puntual y semicuantitativo de los datos analíticos obtenidos para la uraninita, el cálculo aproximado de la edad absoluta de este mineral, por el método químico debido a CAMERON-SCHIMAN (1978), es poco fiable. No obstante, atendiendo a las relaciones texturales observadas entre dicho mineral y los restantes de la roca, se puede considerar que la uraninita es ortomagmática y que su cristalización se produjo a lo largo de todo el proceso de cristalización del granito, llegando incluso hasta la fase deutérica. Este hecho, además de explicar la ubicuidad de la uraninita, en cuanto al mineral patrón se refiere, está de acuerdo con lo observado por RANCHIN (1971), PAGEL (1981, 1982a y c), BALL et al. (1982), BASHAM et al. (1982a y b), FRIEDRICH (1984) y FRIEDRICH y CUNEY (1987) en otros macizos graníticos del hercínico europeo, también fértiles en U.

En cuanto a la composición química de la *pirita*, la relación encontrada entre el % de átomos de S y Fe es la típica de dicho sulfuro.

La asociación observada entre la uraninita, considerada aquí como ortomagmática, y la pirita, mineral dominante en ambientes hidrotermales, recuerda la asociación pirita-pechblenda tan característica en los yacimientos meso e hidrotermales de U, así como a los de origen sedimentario, diagenético y epigenético. Este hecho, que podría argumentarse en contra de un origen ortomagmático de la uraninita, se explica considerando lo siguiente: si bien la pirita es un constituyente raro de la fase de cristalización ortomagmática en sentido estricto, dicho mineral puede aparecer entre los de cristalización precoz de la citada fase, e incluso puede segregarse en forma de importantes masas, como ocurre en el complejo ígneo de Bushveld (RAMDOHR, 1967).

En este sentido, ISHIHARA et al. (1983 y 1988), al estudiar la distribución geoquímica y mineralógica del S en los granitoides de las series de la magnetita y la ilmenita, observaron lo siguiente:

— El contenido medio en S de los granitoides de la primera serie es generalmente inferior al de los de la segunda.

— En los granitoides de la serie de la ilmenita el contenido medio en S es variable.

— En ambas series, el contenido en S disminuye al aumentar el % de Ab + Or + Q normativos.

— Los sulfuros ortomagmáticos en los granitoides de la serie de la magnetita son generalmente la pirita y la calcopirita y, ocasionalmente, la pirrotina y la molibdenita. En los de la serie de la ilmenita, el sulfuro predominante es la pirrotina y, más raramente, la calcopirita y la arsenopirita.

ISHIHARA et al. (1988) explican la primera diferencia considerando que, durante el proceso de cristalización de los granitoides de la serie de la magnetita, el S puede ser extraído de la fase silicificada y concentrado en la fase vapor, ya que en este tipo de magmas, las especies oxidadas del S predominan sobre las reducidas. Por el contrario, en los granitoides de la serie de la ilmenita, la mayor parte del S está reducido, permanece en el fundido silicatado y forma sulfuros diseminados.

Por otra parte, la variación del contenido en S en los granitoides de la serie de la ilmenita está relacionado, según los mismos autores, con la composición de las rocas sedimentarias de las que aquéllos proceden.

En consecuencia, se puede decir que, en las condiciones de cristalización del granito de El Berrocal, y de manera semejante que en el medio hidrotermal y sedimentario, los campos de estabilidad de la pirita y de la uraninita son también muy próximos. Además, la presencia de ilmenita, pirita y uraninita implica que la cristalización del granito se produjo en condiciones de fO_2 baja.

Por lo que se refiere a las inclusiones detectadas en la uraninita (Fig. 2B), el análisis químico puntual de ellas pone de manifiesto la naturaleza de ambas. Además, en este caso, se puede asegurar que la formación del cristal de uraninita fue posterior a la del rutilo y cuarzo 1º, y anterior a la biotita que la incluye.

4.2.2. *El apatito*

Se localiza incluido en todos los minerales esenciales de la roca y más frecuentemente en la plagioclasa.

Los cristales son de idiomorfos a xenomorfos con tamaño medio de 1mm, medido en secciones (0001). Estos cristales, observados por microscopía electrónica, presentan superficies rugosas que no parecen ser debidas al pulimento de la muestra, sino más bien a procesos de disolución parcial de los mismos.

La composición química media y semicuantitativa del apatito se recoge en la Tabla IV. El U y Th no se han detectado por estar, probablemente, en concentraciones por debajo del límite de detectabilidad de la técnica analítica empleada. No obstante, las autorradiografías ponen de manifiesto una actividad α moderada asociada a los cristales del apatito.

4.2.3. *La monacita*

Generalmente aparece incluida en la biotita, y determina en ella intensos halos pleocroicos. Los cristales son idiomorfos a xenomorfos y con un tamaño que oscila entre 30 y 70 μm , siendo el tamaño medio de 50 μm , aproximadamente. La composición química semicuantitativa de este mineral se recoge en la Tabla IV.

4.2.4. *El circón*

Al igual que la monacita, el circón se encuentra incluido preferencialmente en los cristales de biotita. Se distingue de la monacita por el desarrollo menor de los halos pleocroicos que lo rodean. Suele ser idiomorfo, prismático y con un tamaño de grano semejante al de la monacita. Se puede decir que su abundancia relativa en la roca es semejante también al de aquélla.

En los análisis puntuales realizados (Tabla IV) no se han detectado elementos radiactivos, por lo que se puede pensar que están en concentraciones por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada.

TABLA IV. Composición química media del apatito, monacita y circón.

Apatito (4A)			Monacita (5A)			Circón (6A)		
% Óxidos	\bar{x}	σ	% Óxidos	\bar{x}	σ	% Óxidos	\bar{x}	σ
P ₂ O ₅	44,35	0,23	P ₂ O ₅	48,29	1,89	SiO ₂	39,86	0,77
CaO	52,21	0,39	CaO	2,49	0,98	ZrO ₂	60,14	0,77
MnO	1,53	0,64	La ₂ O ₃	6,24	1,13			
FeO	1,78	0,40	Ce ₂ O ₃	21,51	1,80			
			Nd ₂ O ₃	15,82	1,84			
			ThO ₂	5,67	1,39			

4.2.5. *El rutilo y la anatasa*

Estos minerales, en su mayor parte, proceden de la alteración de la biotita y de la ilmenita respectivamente. Suelen adsorber elementos radiactivos, proba-

blemente U, dada la actividad α detectada, mediante autorradiografías, alrededor de dichos minerales.

4.3. Características texturales y petrográficas

Estos caracteres, resumidos en la Tabla V e ilustrados en las Figs. 5 y 6, merecen los siguientes comentarios:

— En el granito sano (B), el orden de cristalización de los minerales identificados es el siguiente: ilmenita, circón, monacita, cuarzo 1, biotita, albita 1, FdK, sericitización-moscovitización incipientes de ambos feldespatos, fundamentalmente de la plagioclasa y de la biotita, moscovita 2, cuarzo 2, fluorita y albitización tardía (albita 2). La cristalización del apatito, al igual que la de la uraninita, se produce a lo largo de todo el proceso de cristalización magmática, de acuerdo con la ubicuidad de ambos minerales. No obstante, el apatito se encuentra incluido, fundamentalmente en la plagioclasa.

El hecho de que el apatito no sea un mineral de cristalización precoz (Fig. 6D y 6E) es un fenómeno frecuente en granitos semejantes a los que aquí se estudian, y se explica considerando que en magmas ricos en F, y por lo tanto altamente depolimerizados, la solubilidad del P_2O_5 es mayor, concentrándose éste en las fases últimas de la cristalización del granito y segregándose en forma de apatito, siempre que la actividad del Ca lo permita (RYERSON y HESS, 1980 y MANNING et al., 1980).

— La biotita se encuentra siempre en estado avanzado de cloritización, incluso cuando está incluida en el resto de los minerales ortomagmáticos más tardíos del granito (Figs. 5B, C y D). Este hecho sugiere que la cloritización de la biotita pudo desarrollarse con anterioridad a la cristalización de los minerales leucocráticos de la roca, ya que, de lo contrario, la biotita incluida en la plagioclasa, el FdK y el cuarzo estaría protegida de dicho proceso de alteración. Este fenómeno fue descrito e interpretado anteriormente por ADARO (1981).

En relación con este fenómeno de cloritización se neoformó FdK, el cual se dispone según los planos de exfoliación de la biotita, se liberó Ti, en forma de rutilo acicular, y las inclusiones de ilmenita se alteraron a anatasa.

— La sericitización-moscovitización incipientes de la plagioclasa, del FdK y probablemente la moscovitización de la biotita, parece ser un fenómeno anterior a la cristalización, en grandes placas y sin inclusiones, de la moscovita 2 y del cuarzo 2, según se desprende de las relaciones texturales entre dichos minerales (Figs. 5F y 6A y B).

— El último proceso de alteración que afectó al granito sano es el de albitización, el cual se observa generalmente bordeando a los cristales de FdK y plagioclasa (Fig. 6F).

— El granito alterado (B') se diferencia del anterior por el grado de tectonización, la sericitización intensa de los feldespatos, especialmente de la plagioclasa, y la neoformación de clorita y carbonatos secundarios. La clorita es de micro a criptocristalina, forma agregados palmeados y, por su color y baja birrefringencia, parece ser rica en Mg. Los carbonatos se han observado solamente en muestras alteradas procedentes de sondeos, por lo que su ausencia total o casi total en las muestras de la galería de la mina puede deberse a la disolución de aquéllos por la acción de las aguas percolantes, a través de fracturas. La oxidación de los sulfuros existentes en el relleno de las fracturas, piritita fundamentalmente, proporcionó al agua la acidez suficiente para disolver dichos minerales y precipitar yeso. Este último mineral, en forma de acículas de hasta 1 cm de longitud, es abundante en las fracturas adyacentes y paralelas a la fractura principal, donde está encajada la mineralización de U.

— Los procesos de sericitización intensa, cloritización y carbonatación están, por lo tanto, claramente relacionados con la tectónica de fracturación tardía y/o posthercínica y con los procesos hidrotermales asociados a ella.

5. CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA

La composición química de las muestras estudiadas se ha determinado combinando las técnicas de espectroscopía de I.C.P. (Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{T}}$, MgO, MnO, TiO_2 , CaO, P_2O_5 , Ag, As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mo, Ni, Sr, V, W Y y Zn), F.R.X. (SiO_2 , Zr, Rb, Th y U) y de emisión en llama (Na, K, Li). El C y S se han determinado mediante el analizador elemental Leko CS-244, el FeO por valoración con MnO_4K , en atmósfera inerte, y el F mediante electrodo de ión selectivo.

5.1. Elementos mayores

En la tabla VI se recoge la composición química media del granito sano (B) y alterado (B').

De acuerdo con estos datos, el granito sano se caracteriza por ser anormalmente rico en SiO_2 , Al_2O_3 y P_2O_5 , así como por estar empobrecido en CaO y elementos ferromagnesianos, por lo que se puede clasificar como granito de dos micas perteneciente a la serie alcalina de NOKKOLDS (1954), o como granito de dos micas y feldespato alcalino, en la terminología recomendada por la I.U.G.S. (1972) y recogida por STRECKEISEN (1974).

Los índices medios de SHAND y TAUSSON (1977), así como la relación Na/K (Tabla VII) permite clasificar al granito sano como peraluminico, ultrametamórfico y del tipo «S» en la terminología de CHAPPEL y WHITE (1974).

TABLA VI. Composición química media de B y B' (elementos mayores).

Granitos Nº de muestras Óxidos %	B (Sano) 15		B' (Alterado) 9	
	\bar{x}	σ	\bar{x}	σ
SiO ₂	75,25	0,19	75,23	0,59
Al ₂ O ₃	13,56	0,17	13,64	0,30
Fe ₂ O ₃	0,41	0,05	0,51	0,11
FeO	0,75	0,1	0,52	0,17
MgO	0,16	0,04	0,39	0,17
MnO	0,03	—	0,03	—
TiO ₂	0,09	0,02	0,08	0,01
CaO	0,47	0,04	0,39	0,03
K ₂ O	4,36	0,18	4,79	0,53
Na ₂ O	3,21	0,23	1,87	0,81
P ₂ O ₅	0,29	0,03	0,28	0,03
H ₂ O ⁻	0,26	0,01	0,51	0,15
H ₂ O ⁺	0,86	0,10	1,30	0,36
CO _{2T}	0,12	0,02	0,26	0,31
SO _{2T}	0,02	—	0,02	—
Total	99,82		99,80	

* El F se ha determinado solamente en 4 muestras del granito sano.
($\bar{X} = 0,22\%$, $\sigma = 0,01$).

TABLA VII. Índices medios de SHAND (1950) y TAUSSON (1977).

Al/Na + K + ½ Ca	Na ₂ O/K ₂ O + Na ₂ O	Na ₂ O/K ₂ O	Na/K
1,13	0,42	0,73	0,657

De acuerdo con la terminología utilizada por los autores franceses dedicados al estudio del U en granitos, los de El Berrocal se encuadran en el grupo de granitos peraluminicos e hipocálcicos.

Además, por el contenido medio en SiO₂, K₂O y Na₂O se clasifican como granitos silico-potásicos con tendencia sódica, la cual se pone de manifiesto en los diagramas de LA ROCHE (1964).

Por otra parte, al comparar la composición química del granito sano (B) con la del alterado (B') se observa que este último procede del primero por un aumento del contenido en K_2O , Fe_2O_3 , MgO , H_2O^+ y CO_2 , así como por una disminución importante de Na_2O y poco significativa en CaO . Estas variaciones reflejan, por un lado, el proceso de sericitización de las plagioclasas (aumento en K_2O y H_2O^+ , y disminución en Na_2 y CaO), y por otro, el de cloritización secundaria (aumento de MgO y H_2O^+). El proceso de carbonatación sólo se insinúa por el aumento de la concentración en CO_2 . La variación tan pequeña que se observa entre el contenido en CaO del granito sano y alterado se puede explicar teniendo en cuenta que, en el segundo, se superponen los siguientes fenómenos:

- 1º Sericitización de las plagioclasas, con pérdida de CaO .
- 2º Carbonatación hidrotermal, con ganancia de CaO y CO_2 .
- 3º Disolución supergénica de los carbonatos, con pérdida de CO_2 y CaO .

La disminución del contenido en FeO y el aumento en Fe_2O_3 son indicativos de procesos de lixiviación y oxidación parcial del Fe^{++} , los cuales estarían relacionados, por un lado, con los fenómenos de alteración hidrotermal invocados anteriormente, y por otro, con los procesos de alteración debidos a la percolación de las aguas meteóricas.

Por último, el valor de la σ de todos los óxidos correspondientes al granito alterado son mayores que en el sano, lo que se debe al diferente grado de alteración de las muestras analizadas, que está a su vez relacionado con la distancia entre el punto desmuestreado y la zona de fractura.

5.1.1. Norma de Rittmann

Al objeto de confirmar la composición mineralógica media obtenida por D.R.X., se ha calculado la norma de RITTMANN (1973) de granito sano y alterado. Esta norma se ha preferido a la C.P.I.W. porque permite el cálculo de las micas, las cuales son componentes importantes en los granitos estudiados.

Los datos obtenidos para los dos tipos de granito se recogen en la Tabla VIII.

TABLA VIII. Norma de RITTMANN

Granito	B (sano)	B' (Alterado)
Minerales	\bar{x} % (15M)	\bar{x} % (9M)
Circón	0,008	0,008
Apatito	0,55	0,54
Ilmenita	-0,03	-0,06
Magnetita	0,18	0,14
Ortosa	16,82	14,24
Albita	26,07	13,68
Anortita	0,42	0,09
Cuarzo	39,70	46,24
Biotita	2,85	3,45
Moscovita	12,27	19,84
Total	98,84	98,20

Los resultados de la tabla anterior merecen los siguientes comentarios:

a) Tanto en el granito sano como en el alterado, el valor negativo de la ilmenita es indicativo de que este mineral no existe por estar totalmente alterado a anatasa. Esto es consecuencia de la cloritización de la biotita, mineral que la incluye. Además, como se dijo anteriormente, la cloritización de la biotita conlleva la liberación del Ti de dicho filosilicato, en forma de rutilo.

b) La magnetita es un mineral teórico ya que en los granitos peraluminicos e hipocálcicos dicho mineral no suele existir (ISHIHARA, 1977). Por lo tanto, el % de magnetita debe interpretarse como el contenido en oxi-hidróxidos de Fe procedentes de la cloritización y moscovitización de la biotita, así como de la alteración de la ilmenita.

c) El % de anortita debe considerarse en solución sólida con la albita.

d) El % de biotita representa la suma de biotita y clorita, ya que el segundo procede del primero; la composición química de ambos es similar y el cálculo de la clorita no está contemplado en la norma de Rittmann.

e) El % de moscovita representa la suma de la moscovita propiamente dicha y la sericita procedente de la alteración de la plagioclasa y del FdK.

Al comparar la norma de ambos tipos de granito se observa que, en el alterado, el contenido en magnetita, ortosa, albita y anortita disminuye, mientras que aumenta el del cuarzo, biotita y moscovita. Estas variaciones son debidas a los procesos de alteración que afectaron al granito, y se explican al considerar que la sericitización conlleva, por un lado, la desestabilización de la plagioclasa y el FdK, y por otro, un aumento del cuarzo libre; mientras que la cloritización se manifiesta por el aumento de biotita normativa.

Los procesos de oxidación y lixiviación del Fe se ponen de manifiesto por la disminución en el % de magnetita.

Por otra parte, al comparar la composición mineralógica normativa con la obtenida por D.R.X. (Tabla II) se observa una coincidencia grande en lo que a los % de los minerales mayoritarios se refiere, ya que los accesorios no se pueden cuantificar por dicho método físico. En consecuencia, se puede decir que la D.R.X. es un método útil, rápido y suficientemente exacto para determinar el modo de este tipo de granitos.

5.1.2. *Parámetros de La Roche*

Al objeto de dilucidar la serie magmática a la que pertenece el granito inalterado de El Berrocal, así como su tendencia evolutiva, se han determinado y representado (Fig. 7) los parámetros Q, B y F de LA ROCHE (1964).

De acuerdo con el diagrama Q-F, dicho granito se sitúa en el dominio de las peraciditas o granitos muy evolucionados, con un % de cuarzo libre variable entre el 37 y 42%, y sin que se pueda determinar la naturaleza de la serie granítica de la que proceden. El problema se acentúa al considerar que, en el Macizo Hespérico, las dos series graníticas admitidas por CAPDEVILA et al. (1973), CORRETGE et al. (1977) y UGIDOS y BEA (1976 y 1979) —la palingénica de tendencia alcalina y la híbrida de tendencia calcoalcalina— presentan una convergencia geoquímica muy marcada hacia los términos más evolucionados, de manera que los leucogranitos de la serie calcoalcalina tienen un quimismo muy semejante al de los leucogranitos de la serie con tendencia alcalina.

Por lo que se refiere a la zona del Sistema Central, de donde proceden los granitos de El Berrocal, APARICIO et al. (1975) identificaron tipos graníticos parecidos a los que aquí se estudian, y los interpretaron como los términos más evolucionados de la serie calcoalcalina, la cual es la única serie que, en la citada zona, admiten dichos autores.

Por otra parte, en el diagrama B-F, los puntos representados se agrupan de manera que definen una tendencia evolutiva interna desde un polo potásico a otro más sódico, característica que es común a todos los granitos peraluminicos e hipocálcicos, independientemente de la serie granítica de diferenciación de la que procedan. Además, la tendencia sódica observada se acentúa en los granitos aplíticos que coronan el macizo de El Berrocal, que son granitos de feldespato alcalino muy ricos en albita y que se han representado también en los diagramas de la Fig. 7.

En definitiva, se puede decir que, de acuerdo con los diagramas DE LA ROCHE (1964), el granito sano del macizo de El Berrocal está altamente evolucionado,

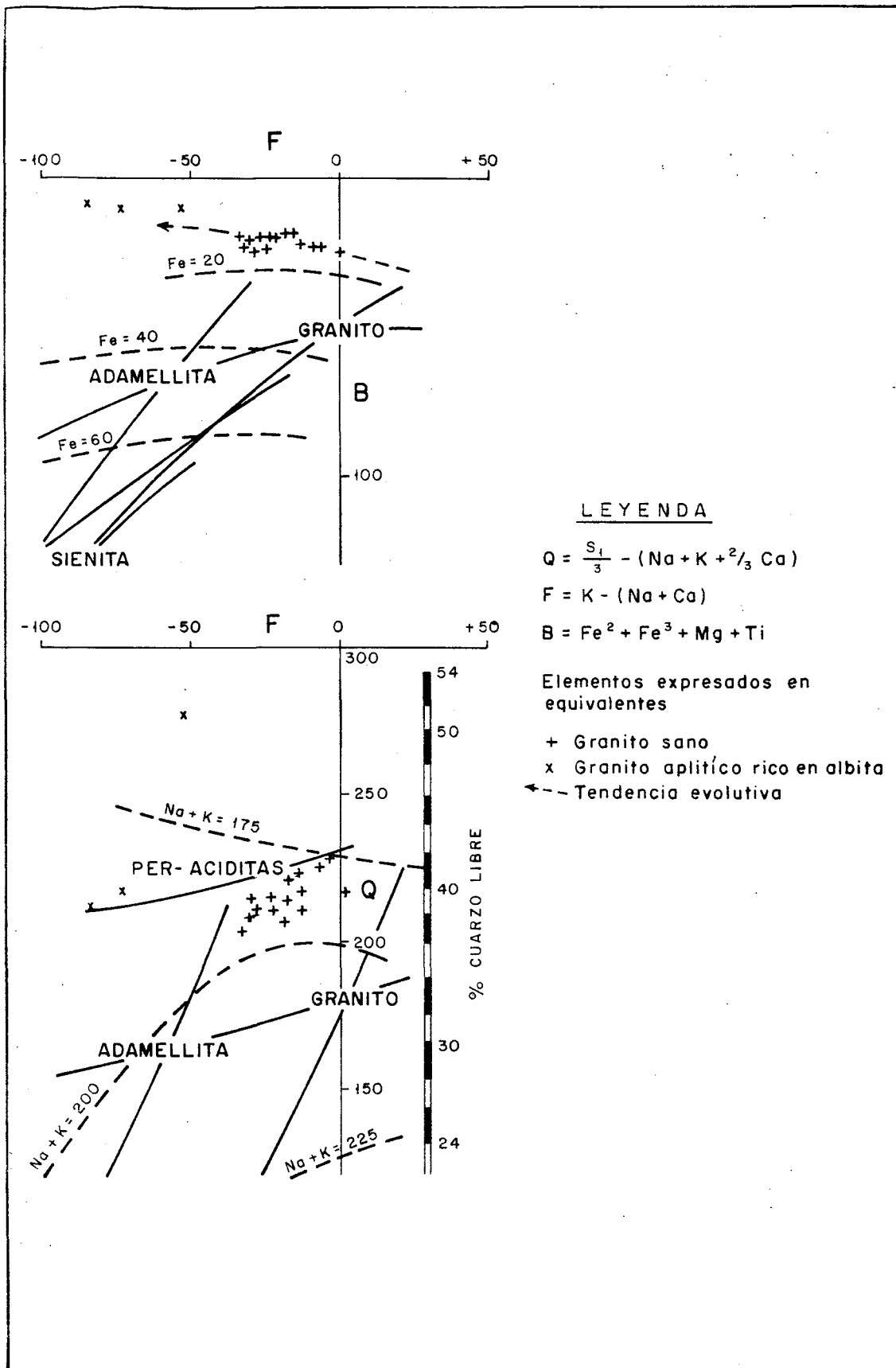


Figura 7. Diagrama B-F y Q-F DE LA ROCHE (1964), aplicados al granito de El Berrocal.

presenta una tendencia evolutiva interna desde un polo más potásico a otro más sódico y puede haberse derivado, por diferenciación, de un magma peraluminico calcoalcalino o de otro con tendencia sódica.

5.2. Elementos traza

De los elementos traza analizados, sólo se han tenido en cuenta aquéllos con valor significativo (Tabla IX). Los restantes se encuentran en concentraciones por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada.

TABLA IX. Contenidos medios en elementos traza.

Elementos	B (Sano) (15M)		B' Alterado (9M)	
	\bar{x} (ppm)	σ	\bar{x} (ppm)	σ
Ba	28,8	9,92	47	13,5
Sr	5,55	1	8,23	1,92
Rb	488,9	92,49	468,5	34,06
Li	219,33	30,46	133	37,7
Cu	5	—	50,2	74,7
Zn	88,5	8,64	121	77
V	5,52	0,41	5,74	0,45
Y	6,63	0,89	7,32	1,25
Zr	63,27	2,89	63,5	3,01
Ce	22,47	6,14	26,88	1,53
La	5,9	0,96	7,41	1,32
Th	7,79	1,33	8,71	0,93
U	16,66	2,96	19,02	6,86

Para la interpretación de estos resultados, los elementos se han agrupado por su afinidad o antagonismo geoquímico durante la cristalización magmática del granito o durante los procesos de alteración que lo afectan.

5.2.1. Grupo del Ba, Sr, Rb y Li

De acuerdo con EL BOUSEILY y EL SOKKARY (1975), el contenido en los tres primeros elementos corrobora el carácter fuertemente diferenciado del granito sano de El Berrocal, y el alto contenido en Li lo confirma. Esto encuentra explicación en el hecho de que el Ba y el Sr, elementos que se diferencian en las primeras etapas de la diferenciación magmática, se concentran preferencialmente en los minerales potásicos, ortosa y biotita, mientras que el Sr, en las plagioclasas cálcicas principalmente.

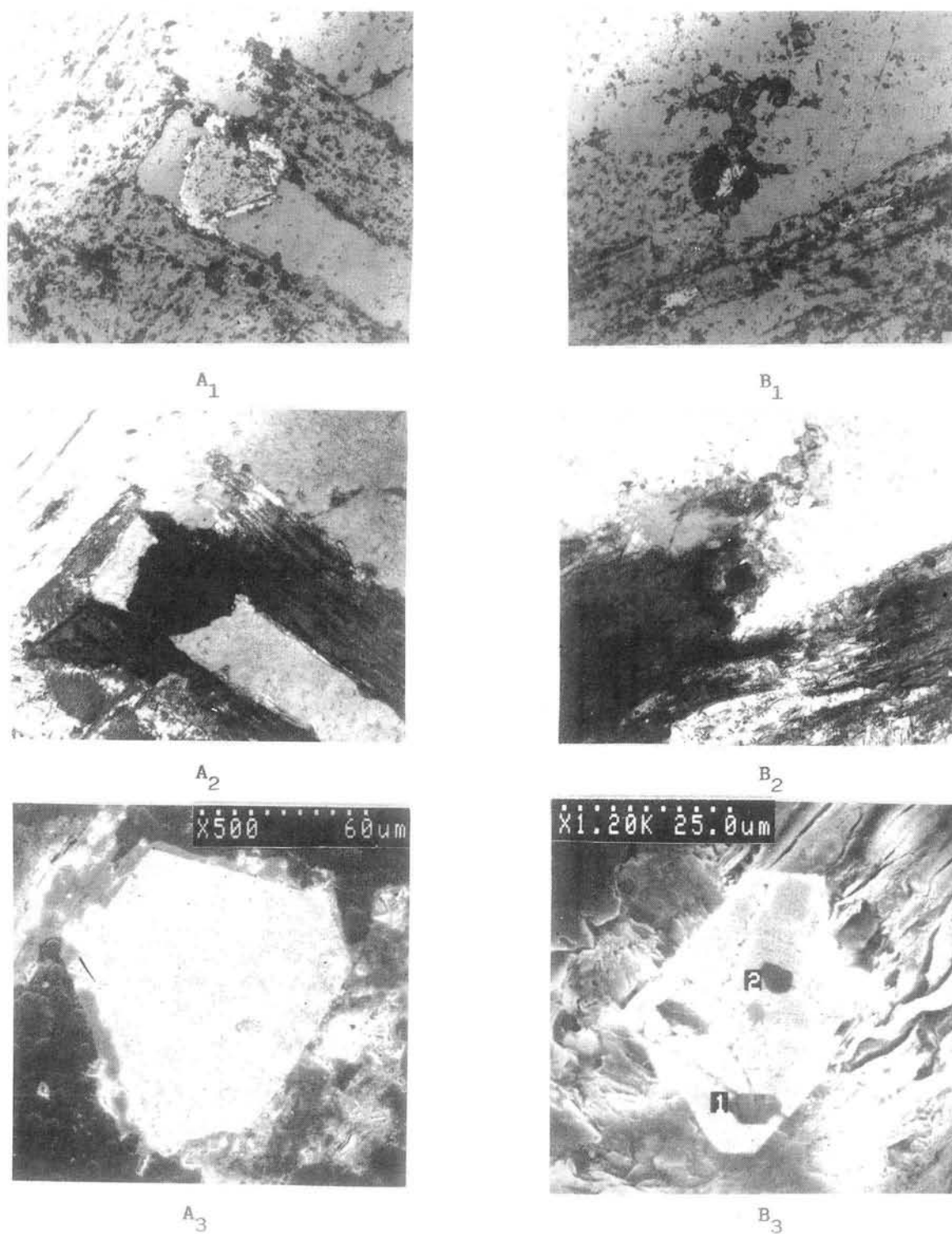


Figura 2. A: Cristal idiomorfo de uraninita (001-111), rodeado por pirita (blanco en A_1) e incluido en biotita incipientemente cloritizada y corroída por cuarzo 2° de cristalización posterior. Obsérvese, en A_2 , la isotropía de la uraninita y pirita. Sección Pulida L.N. (A_1) y N.C. (A_2). En A_3 , imagen electrónica (electrones secundarios) del mismo cristal. B: Cristal idiomorfo de uraninita (001-111) incluido en biotita parcialmente cloritizada y corroída por cuarzo 2°. Obsérvese, en B_2 , el doble halo, de alteración y pleocroico, que rodea al cristal de uraninita. Sección pulida. L.N. (B_1) y N.C. (B_2). En B_3 , imagen electrónica (electrones secundarios) donde se observan las inclusiones de rutilo (2) y cuarzo 1° (1) y el halo de alteración.

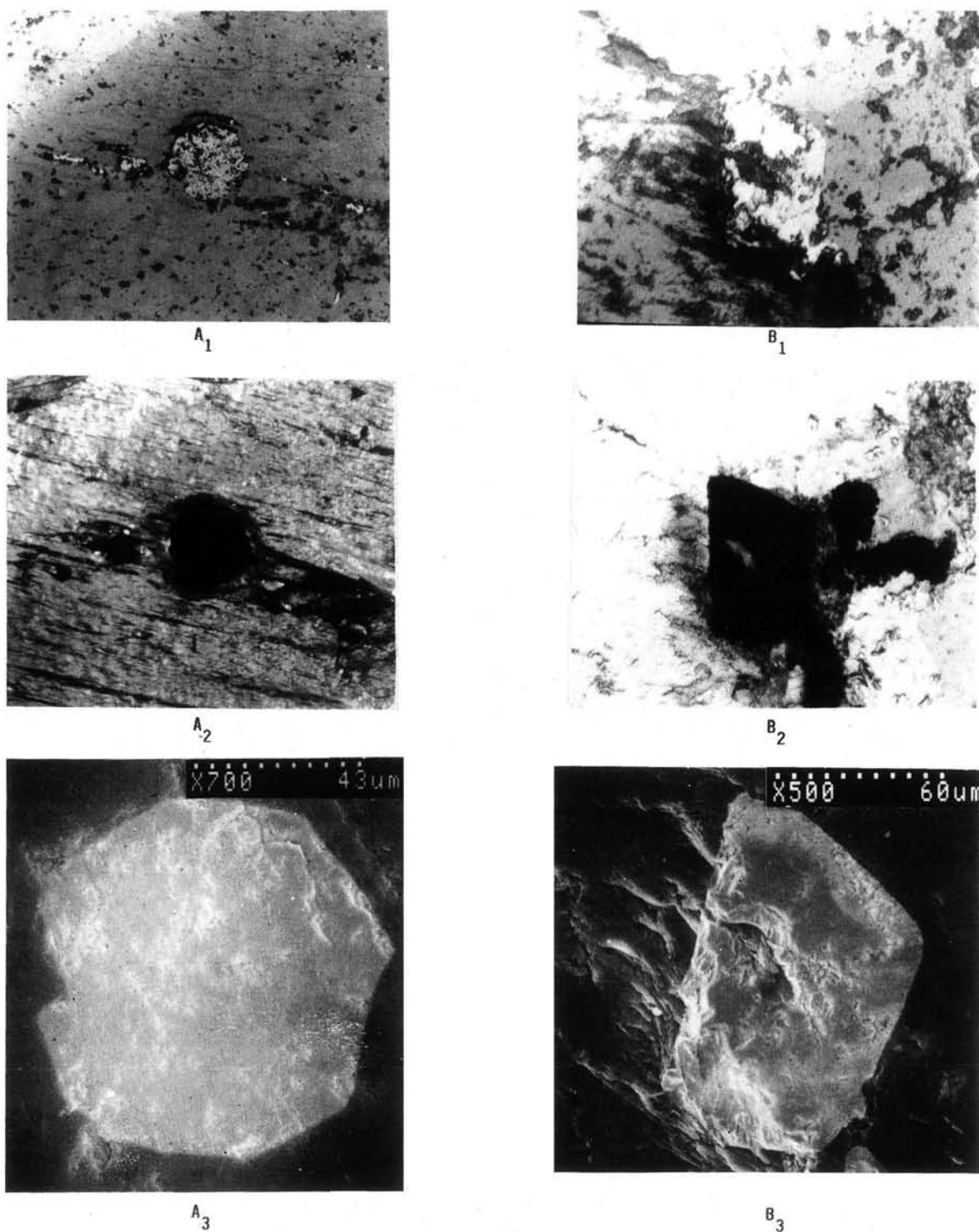
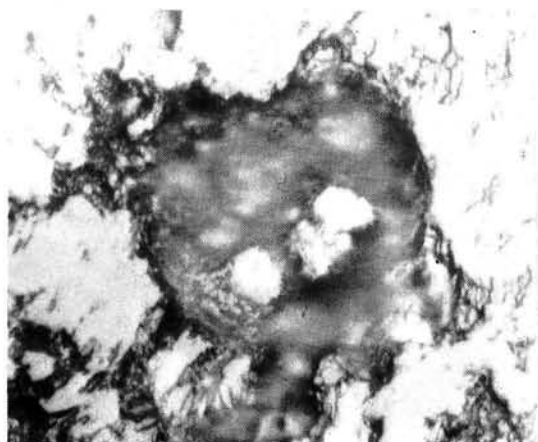
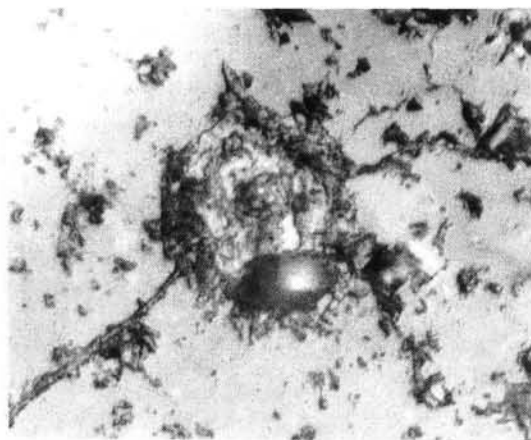


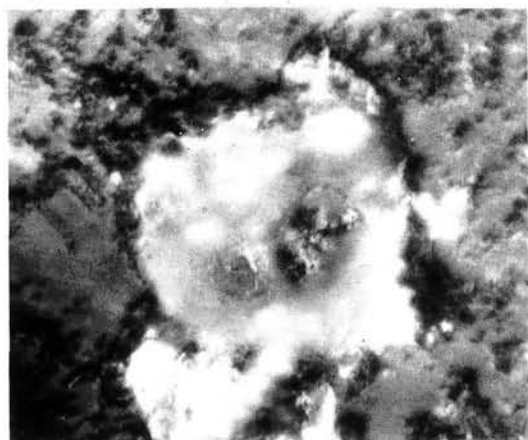
Figura 3. A: Cristal idiomorfo de uraninita (001-111) incluido en moscovita. Obsérvese, en A₂, la isotropía del cristal y el halo más birrefringente que origina en la moscovita. Sección pulida L.N (A₁) y N.C. (A₂). A₃ imagen electrónica (electrones secundarios) del mismo cristal. B: Cristal subidiomorfo de uraninita en posición intersticial entre FdK y cuarzo 2°. En B₂ obsérvese el halo más rojizo que induce en el FdK. Sección pulida, L.N (A₁) y N.C. (A₂). B₃ imagen electrónica del mismo cristal (electrones secundarios) donde se observa la zona más alterada del FdK frente a la sin alterar del cuarzo.



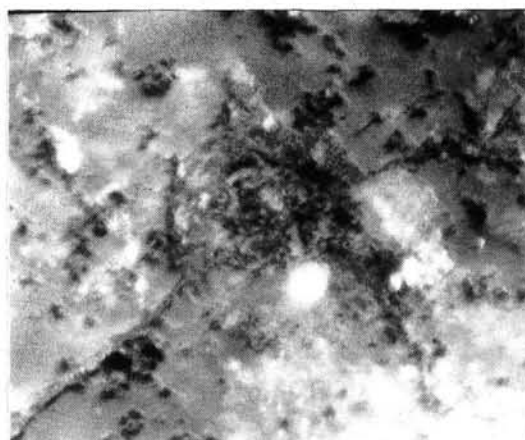
A₁



B₁



A₂



B₂

Figura 4. A: Cristal de uraninita intensamente alterado a gummitas, e incluido en FdK. Sección pulida. L.N. $\times 200$ aproximadamente. Obsérvese en A₁, los restos (en blanco) de uraninita sin alterar. A₂ idem entre nícoles cruzados. B: Cristal de uraninita totalmente alterado a gummitas. Sección pulida. L.N. $\times 200$ aproximadamente. B₂ idem entre nícoles cruzados.

TABLA V. Características texturales y petrográficas del granito sano (B) y alterado (B').

Granito	Rasgos texturales	Biotita	Plagioclasas	FdK	Moscovita	Cuarzo	Minerales accesorios	Alteraciones
B	Holocristalina Grano grueso-medio Heterogranular Hipidiomórfica A veces, porfídica	— Marrón rojiza — Placas xenomorfas y subidiomorfas — Incluye mayoría accesorios y Q ₁ — Generalmente cloritizada — Frecuentemente moscovitizada tamaño medio = 1,5 mm	— Albita ₁ — Subidiomorfa — Maclas polisintéticas finas — Sin zonación — Sericitización muy débil — Incluyen a la biotita cloritizada — Tamaño medio 1,5 mm	— Ortosa y Microclina — Subidiomorfa-Idiomorfa — Megacristales hasta 2 cm — Pertitizada (Venas, mancha) — Incluye biotita cloritizada Q ₁ y plagioclasas	— Dos tipos 1) Procedente de biotita, abundantes inclusiones. Seudomorfiza a la biotita (Moscovita ₁) 2) Placas de hasta 2,5 mm — Sin inclusiones — Incluye biotita, ortosa y plagioclasa (Moscovita ₂)	— Dos tipos Q ₁) Gotas incluidas en FdK y Biot. Q ₂) Placas alotriomorfas. Ligeramente deformado. — Incluye y corroe a biotita, plagioclasa, ortosa y moscovita. Tamaño medio = 2 mm.	Ilmenita (Rutilo y/o Anatasa) — Monacita muy radiactiva, subidiomorfa. — Circón: Idiomorfo — Apatito muy abundante, ubicuo y idiomorfo — Uraninita, ubicua 3 cris/preparación — Idiormofa a Subidiomorfa — Pirita escasa y asociada a la uraninita	Anteriores a Q ₂ : Cloritización. Moscovitización y Sericitización (Moscovita ₁) Posteriores a Q ₂ : Albitización intersticial deutérica (Ab ₂)
B'	Idem Tectonización y alteración variables	Totalmente alterada a clorita e incluso sericitita	Idem — Muy sericitizada	Idem — Muy Sericitizado	Idem	Idem — Mas deformado — Q ₃ microcristalino, pseudomorfiza a plagioclasa	Idem Excepto uraninita (box-work)	Idem Fuerte sericitización: cloritización, carbonatación y silicificación relacionadas con tectónica e hidrotermalismo tardíos.

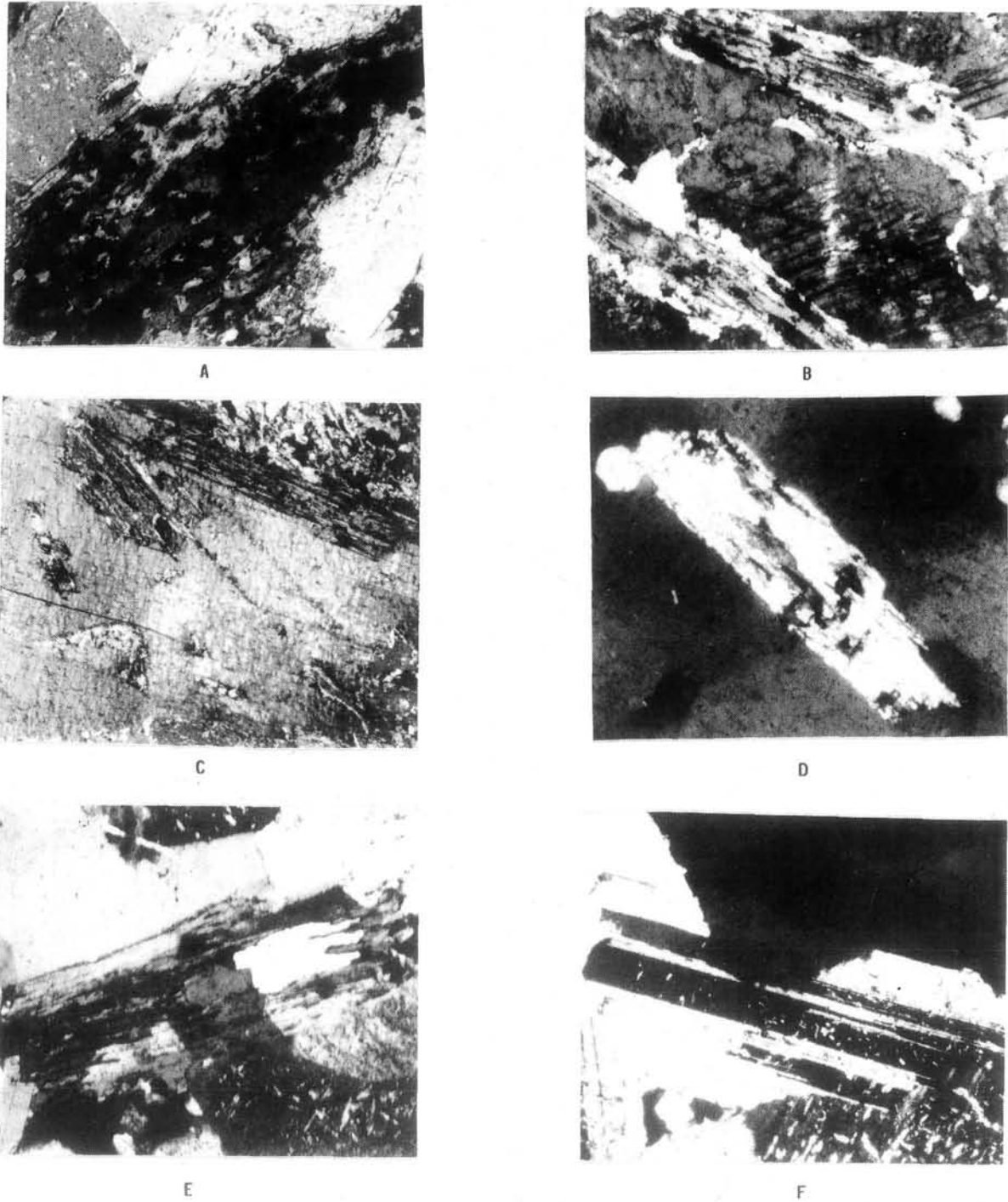


Figura 5. A: Biotita incipientemente cloritizada y cargada de inclusiones de minerales radiactivos, los cuales determinan intensos halos pleocroicos. Sección transparente. N.C. $\times 65$. B: Biotita cloritizada incluida en FdK pertitizado. Sección transparente. N.C. $\times 65$. C: Biotita cloritizada y moscovitizada incluida en una placa de moscovita. 2. Obsérvese la diferente orientación de ambos filosilicatos. Sección transparente. N.C. $\times 65$. D: Biotita cloritizada englobada por cuarzo 2. Sección transparente N.C. $\times 65$. E: Biotita cloritizada corroída por cuarzo 2. Sección transparente N.C. $\times 65$. F: Cristal subidiomorfo de albita, incipientemente sericitizado y corroído por cuarzo 2. Sección transparente. N.C. $\times 65$.

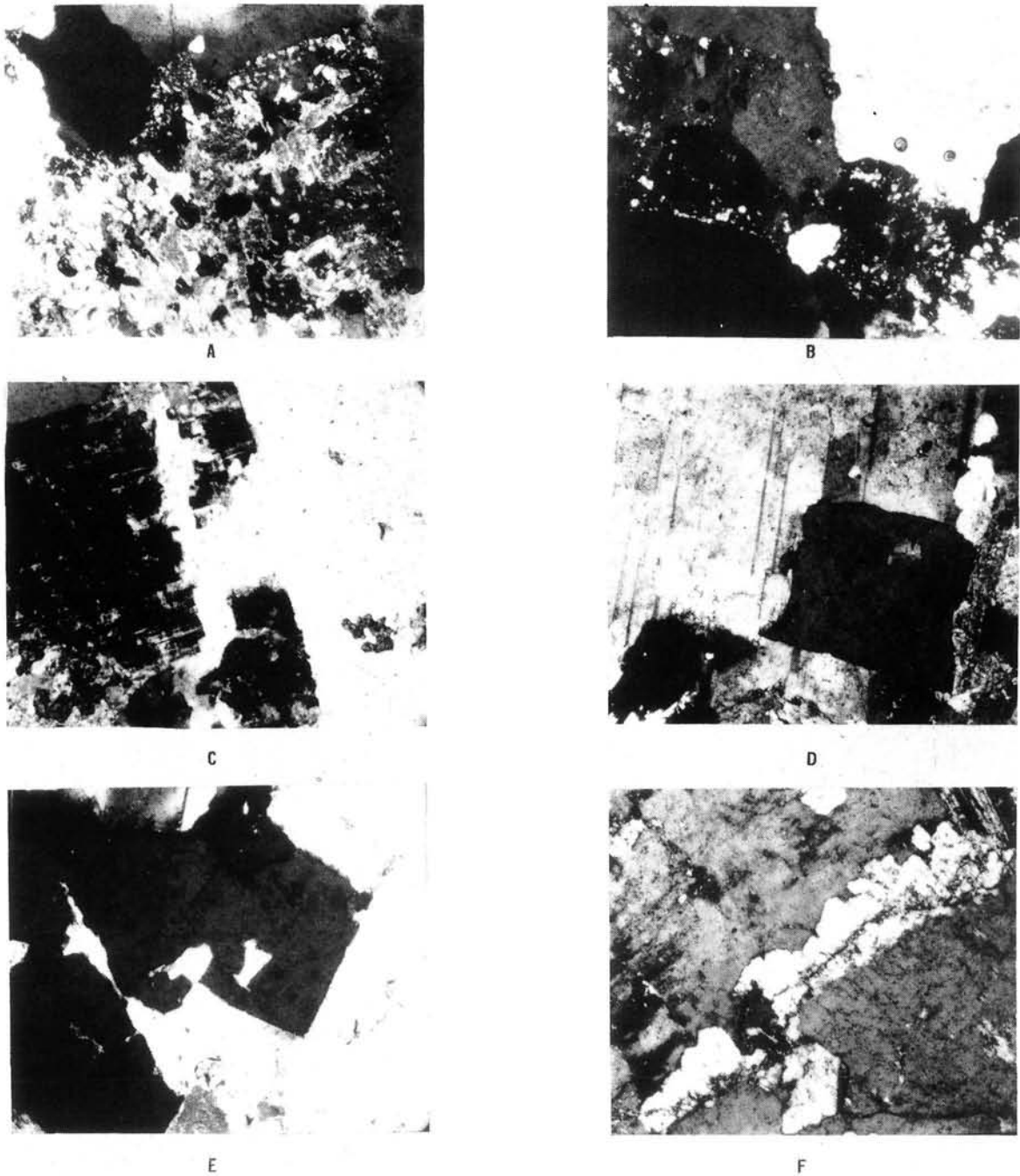


Figura 6. A: Cristal idiomorfo de plagioclasa sericitizado-moscovitizado y sustituido por cuarzo 2. Sección transparente N.C. $\times 65$. B: Idem al anterior, totalmente sustituido por varias placas de cuarzo 2. Del cristal de plagioclasa sólo se conserva el contorno. N.C. $\times 65$. C: Cristal subidiomorfo de FdK corroído por cuarzo 2. Sección transparente N.C. $\times 65$. D: Cristal subidiomorfo de apatito incluido en otro de albita. Sección transparente N.C. $\times 65$. E: Idem al anterior, incluido en una placa de cuarzo 2. Sección transparente N.C. $\times 65$. F: Albita 2 (Albitización) siguiendo la superficie de sutura entre dos cristales de FdK. Sección transparente N.C. $\times 65$.

En el granito de El Berrocal, la biotita es muy escasa y las plagioclasas cálcicas no existen, por lo que el único mineral que puede albergar cantidades importantes de Ba es el FdK. En este sentido, teniendo en cuenta que la concentración de Ba en el FdK de granitos semejantes a los de El Berrocal oscila entre 130 y 150 ppm (FRIEDRICH, 1984), la concentración de Ba observada en el granito sano es coherente con el % de FdK existente en él.

Por el contrario, el Rb, de segregación tardía y albergado en los minerales potásicos, preferencialmente biotita y moscovita y, en menor proporción, en el FdK, estaría concentrado principalmente en la moscovita, ya que la biotita es muy escasa. Como se apuntó anteriormente, la moscovita es uno de los minerales ortomagmáticos más tardíos en el granito de El Berrocal.

Al igual que el Rb, el Li se segrega durante las fases más tardías de la cristalización magmática y suele sustituir al Al octaédrico en la estructura de la moscovita. No obstante, no se descarta la posibilidad de que, en el granito de El Berrocal, existen trazas de fosfatos complejos de Li, del grupo de la litiofilita. La existencia de estos fosfatos ha sido invocada por CORRETGE et al. (1985), FRIEDRICH y CUNNEY (1987) y PÉREZ DEL VILLAR (1988), en otros granitos anómalos en Al_2O_3 , P_2O_5 y Li_2O del macizo hercínico.

El contenido tan elevado en Rb hace que la relación $\text{K/Rb} = 74$ sea baja en comparación con la que caracteriza a los granitos calcoalcalinos, en los que suele ser del orden de 200 y constante en toda la serie de diferenciación magmática. Por ello, la relación aquí observada evoca a la que normalmente se define en las pegmatitas (SHAW, 1968).

Por lo que se refiere al granito alterado, en relación con el sano, se observa, por un lado, un aumento en Ba y, en menor proporción, Sr; y por otro, una disminución en Rb, y fundamentalmente, Li.

El aumento en Ba y Sr estaría relacionado con el propio proceso de alteración hidrotermal que originó la facies alterada (B'). Así, al sericitizarse la plagioclasa, el FdK y la biotita, el Ba y Sr liberados de estos minerales serían extraídos y transportados por las soluciones hidrotermales, hasta ser redepositados por alguna de las condiciones siguientes: adsorción por los minerales de alteración —sericita y/o oxi-hidróxidos de Fe—, caída de la P_{CO_2} y precipitación de carbonatos con trazas de Ba y Sr, y/o presencia de $\text{SO}_4^{=}$ en el medio que dieran lugar a la formación de barita. En relación con esta última posibilidad, cabe señalar la existencia de barita en la mineralización de U de El Berrocal (ARRIBAS, 1965), así como la presencia de trazas de pirita en el granito sano. La oxidación de este sulfuro pudo proporcionar la suficiente concentración de $\text{SO}_4^{=}$ al medio como para fijar el Ba y el Sr removilizados.

La disminución de Rb y Li parece estar relacionada con los procesos supergénicos de alteración, ya que, en muestras hidrotermalmente alteradas y proce-

dentes de sondeos, en las que los efectos supergénicos son poco importantes, ocurre lo contrario. Es decir, se observa un aumento del contenido en ambos elementos. El Rb, procedente de la alteración de la biotita, el FdK y la moscovita, y el Li, procedente de la moscovita y los posibles fosfatos de Li, pudieron concentrarse, en un primer estadio, en la sericita neoformada. Posteriormente, por la acción de las aguas meteóricas acidificadas, dichos elementos pudieron ser lixiviados.

5.2.2. Grupo del Cu y Zn

Mientras que el primero de ellos aparece en el granito sano en una concentración inferior al límite de detección de la técnica analítica empleada, en el alterado, el valor medio es al menos 10 veces mayor, siendo σ mayor que dicho valor medio. Ello implica, de una parte, que todo el Cu del granito alterado es aportado durante los procesos de alteración, y de otra, que la cantidad aportada está relacionada directamente con el grado de alteración de la roca. Esto último se confirma al comprobar que las muestras más ricas en Cu son las más alteradas y próximas a las zonas de fractura. El carácter alóctono del Cu está de acuerdo con el hecho de que la mineralización epigenética de U, encajada en el filón falla de la mina El Berrocal, está acompañada por cantidades importantes de calcopirita (ARRIBAS, 1965).

Contrariamente al Cu, el Zn aparece en una concentración importante en el granito sano, sin que en éste se haya identificado mineral alguno que, en principio, albergue Zn en cantidades importantes. Así, de los minerales mayoritarios del granito, la biotita es el único que puede albergar cantidades significativas de Zn, sustituyendo al Mg o Fe octaédricos. No obstante, en el caso que nos ocupa, dicho mineral es lo suficientemente escaso como para justificar, por sí solo, la alta concentración en Zn observada en la roca total.

Por otra parte, de acuerdo con WEDEPOHL (1978), la moscovita puede alcanzar contenidos en Zn hasta de 200 ppm, y en los granitos peraluminicos muy evolucionados es frecuente la presencia de espinelas de Zn, del tipo gahnita-kreitonita (PROPACH y GILLESSEN, 1984 y PÉREZ DEL VILLAR, 1988).

En consecuencia, y a falta de más datos, se puede pensar que la mayor parte del Zn de los granitos de El Berrocal pudiera encontrarse en forma de espinela de Zn y, en menor proporción, en la biotita residual y la moscovita.

En los granitos alterados se observa un aumento en el contenido medio en Zn y un valor alto de la desviación típica, por lo que, al igual que en el caso del Cu, dicho aumento estaría relacionado con los procesos hidrotermales que afectaron al granito. En este sentido, la esfalerita está también presente en la mineralización de U de El Berrocal.

5.2.3. *El V*

Este elemento se encuentra, tanto en el granito sano como en el alterado, en concentraciones poco importantes y prácticamente iguales. Se trata de un elemento de segregación precoz que suele estar albergado en la biotita y minerales de Ti.

5.2.4. *Grupo del Y, Zr, Ce, La, Th y U*

El Y es un elemento que, junto al La y T.R.L., se segrega del magma durante los estadios más precoces de la cristalización.

En granitos peraluminicos e hipocálcicos, el Y suele presentarse bien en forma de xenotima, sustituyendo al Ca en el apatito, o al Ce y La en la monacita.

En el caso que nos ocupa, la xenotima no ha sido identificada entre los minerales accesorios del granito, lo que no es de extrañar si se considera que, de existir dicho mineral, estaría como máximo en una cantidad aproximada del 13 ppm del total de la roca, suponiendo que todo el Y estuviese en forma de dicho fosfato.

Por otra parte, el Y no se ha detectado en los análisis realizados sobre el apatito y la monacita, por lo que se puede deducir que dicho elemento no existe en estos minerales, o que la concentración en ellos está por debajo del límite de detección de la técnica analítica empleada.

El Zr se encuentra en su totalidad en forma de circón, el cual, de acuerdo con los análisis, no incorpora cantidades detectables de Th y U.

Por lo que se refiere al Ce, La y Th, y de acuerdo con la composición química media de los cristales de monacita analizados, se puede decir que estos elementos fueron segregados, casi en su totalidad, en forma de dicho fosfato, que es de cristalización temprana. Así, al considerar que todo el Ce de la roca está en forma de monacita —dado que el Ce de la uraninita es casi despreciable—, y que el contenido medio en Ce_2O_3 de dicho fosfato es 21,51 ppm, el contenido en monacita de la roca sería 122 ppm, aproximadamente. Esta cantidad de monacita consumiría 7,60 ppm de La_2O_3 , valor muy aproximado al contenido medio del granito sano ($\bar{X} = 6,92$, $\sigma = 1,25$), y 6,90 ppm de ThO_2 . El ThO_2 restante, 2 ppm, estaría sustituyendo al U en la uraninita, en el circón, apatito e incluso en forma de thorita. Este último mineral suele encontrarse en granitos como los que aquí se estudian.

Con relación a la distribución mineralógica del U hay que decir lo siguiente:

La imposibilidad de determinar directamente la proporción de U existente en forma de uraninita, a partir de los datos obtenidos por microscopía, así como la falta de técnicas adecuadas para cuantificar el U de la monacita, apatito y cir-

cón, han conducido a distribuir el U total de la roca en función de los datos bibliográficos disponibles.

Así, de acuerdo con PAGEL (1981 y 1982a) y BASHAM et al. (1982), la cantidad de U necesaria para saturar los minerales accesorios (monacita, apatito y circon) y esenciales del granito no excede, por lo general, de 4 ppm. Aplicando este dato a los granitos de El Berrocal, se deduce que, en principio 12,66 ppm de U podrían estar en forma de uraninita.

Por otra parte, son numerosos los autores (LARSEN et al. 1956; RANCHIN, 1971 y PÉREZ DEL VILLAR, 1988) que han demostrado la existencia, en granitos afectados por procesos precoces de alteración, de U tapizando las superficies intergranulares y adsorbido por óxidos de Fe y particularmente Ti, procedentes de la cloritización de la biotita. Este uranio, calificado por los autores citados como fácilmente lixiviable o lábil, puede llegar a representar entre el 20 y el 25% del U total de la roca.

En consecuencia, aplicando este dato al granito de El Berrocal, se puede estimar que entre 3 y 4 ppm del U total sería también fácilmente lixiviable. Por lo tanto, se puede considerar, hasta la obtención de datos más precisos, que entre 8 y 9 ppm de U —el 50% del total— se encontraría en forma de uraninita.

En el granito alterado, la concentración de todos los elementos de este grupo, a excepción del Zr, es ligeramente superior a la del granito sano, por lo que se puede pensar que aquel fue enriquecido ligeramente en Y, La, Ce, Th y U, durante los procesos de alteración hidrotermal descritos anteriormente.

En principio, las diferencias observadas son pequeñas como para especular con ellas pero, a modo de hipótesis, se puede argumentar lo siguiente:

La presencia de carbonatos en el granito alterado puede explicar el ligero enriquecimiento de U observado en él. Así, los fenómenos de tectonización y alteración del granito facilitaron, por un lado, la liberación de los cristales de uraninita, y por otro, su oxidación. El aporte de $\text{CO}_3^{=}$ y/o CO_3H^- al medio pudo facilitar la formación de complejos carbonatados de UO_2^{++} , los cuales, en el rango de temperaturas de un proceso epitermal de alteración (150°C-200°C), son más estables que los complejos fosfatados, susceptibles de formarse también si se consideran solamente las condiciones químicas del medio, rico en $\text{PO}_4^{=}$.

En consecuencia, el U fue transportado probablemente en forma de complejos carbonatados de UO_2^{++} , los cuales, por pérdida de P y T o por aumento de la actividad de Ca^{++} , se desestabilizaron para dar lugar, por un lado, a carbonatos, y por otro, a minerales de U^{4+} o UO_2^{++} , en función de la $f\text{O}_2$, pS y la presencia de aniones precipitantes del UO_2^{++} .

Aunque la situación de las muestras estudiadas no permite precisar la forma en que se redepositó el U en ellos, por estar afectados por los procesos supergéni-

cos posteriores de alteración, se puede argumentar que aquél se redepositó en forma de pechblenda, al igual que en la mina de El Berrocal, la cual se encuentra en las proximidades de los granitos estudiados.

Los procesos supergénicos posteriores oxidarían la pechblenda, y la presencia de cantidades importantes de Ca^{++} , Cu^{++} y $\text{PO}_4^=$ daría lugar a la precipitación de autunita y, en menor proporción, torbernita. El primero de ellos se encuentra, en gran cantidad, impregnando el granito alterado situado al norte del filón mineralizado, entre las muestras B-51 y Fg-1, 2 y 3 (Fig. 1).

Por otra parte, la presencia de $\text{CO}_3^=$ puede explicar también el ligero enriquecimiento en Y, La y Ce observado en el granito alterado. Estos elementos, al igual que el U, pueden ser transportados, en forma de complejos carbonatados, bajo condiciones hidrotermales de baja temperatura (KOSTERIN, 1959).

Por último, el enriquecimiento en Th que se observa también en el granito alterado resulta más difícil de explicar dada la escasez de datos sobre la movilidad de dicho elemento. No obstante, CATHELINÉAU (1987) sugiere que el Th, procedente en su mayor parte de la desestabilización parcial de la monacita y, en menor proporción, de la uraninita, puede ser transportado, como complejos fosfatos del tipo $[(\text{PO}_4\text{H})_3 \text{Th}]^{2-}$ o $[(\text{PO}_4\text{H})_2 \text{Th}]^0$, en soluciones hidrotermales de alta temperatura (350-450° C), ricas en álcalis, con actividad alta en halógenos (F^- y Cl^-) y $\text{PO}_4\text{H}^=$ y pH comprendido entre 5 y 8.

La precipitación del Th se produciría, de acuerdo con el citado autor, por cambios posteriores en la actividad de la SiO_2 y del $\text{PO}_4\text{H}^=$, relacionados con la reprecipitación del apatito y cuarzo. Este fenómeno se desencadenaría al final del proceso de alteración, por una disminución de la relación agua/roca y un descenso de la temperatura.

En el caso que nos ocupa, se puede decir que se cumplen todas las condiciones expuestas anteriormente a excepción del rango de temperaturas, aquí más bajo.

6. CONCLUSIONES

a) Por su composición mineralógica, el granito sano de El Berrocal se clasifica como granito de feldespato alcalino, con moscovita dominante y caracterizado por una asociación de minerales accesorios constituida por ilmenita (alterada a anatasa), monacita, circón, uraninita, pirita, apatito y fluorita.

b) El orden de cristalización de los minerales identificados es el siguiente: ilmenita, circón, monacita, cuarzo 1, biotita, albita 1, FdK, sericitización-moscovitización incipientes de los feldespatos y la biotita, moscovita 2, cuarzo 2, fluorita y albita 2. La cristalización de la uraninita y del apatito se produjo a

lo largo de todo el proceso de cristalización ortomagmática. Además, la presencia de ilmenita, uraninita y pirita es indicativa de que la cristalización del granito se produjo a baja P_{O_2} .

c) Desde el punto de vista geoquímico, el granito sano de El Berrocal es rico en SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , P_2O_5 , Li, Rb, F, Zn y U, y pobre en CaO, Ba y Sr. Además, el valor de la relación K/Rb es bajo y propio de las pegmatitas, mientras que el de la relación U/Th es alto y característico de granitos enriquecidos en U. Estas características permiten clasificarlo como un granito fuertemente evolucionado, peraluminico, hipocálcico, fértil en U, enriquecido en elementos incompatibles del grupo del Sn, y con una tendencia evolutiva interna desde un polo potásico a otro más sódico. Es decir, presenta características de los granitos tipo «S».

d) En el granito sano, se estima que el U total se distribuye de la manera siguiente:

- Entre el 50 y 60% en forma de uraninita pobre en ThO_2 .
- Entre el 20 y 25% en los minerales esenciales de la roca y en el apatito, monacita y circón, fundamentalmente.
- Entre el 20 y 25% adsorbido por minerales y mineraloides superficialmente activos (sericita y oxi-hidróxidos de Fe y de Ti), y en espacios intergranulares.

A estas tres formas de distribuirse el U se las ha denominado clásicamente como U lixiviable, fijo y fácilmente lixiviable, respectivamente.

e) El granito alterado procede del anterior por un proceso de alteración hidrotermal relacionado con la tectónica de fracturación tardi y/o posthercínica. Dicho proceso de alteración originó el aumento del contenido en cuarzo y sericita y una disminución del resto de los componentes mayoritarios. Otros minerales secundarios detectados son los carbonatos y la clorita rica en Mg. Probablemente, parte de los minerales accesorios del granito sano fueron desestabilizados parcialmente también durante el proceso de alteración hidrotermal.

f) Desde el punto de vista químico, dichas transformaciones mineralógicas se manifiestan por el aumento del contenido en Fe_2O_3 , MgO, K_2O , H_2O^+ , CO_{2T} , Ba, Sr, Cu, Zn, Y, Ce, La, Th y U y una disminución del contenido en FeO y Na_2O . El contenido en SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 V y Zr permanece prácticamente constante.

g) La presencia de minerales carbonatados en el granito alterado puede explicar el ligero enriquecimiento en Y, Ce, La y U observado en aquél. Estos elementos pueden ser transportados, en condiciones epitermales, como complejos carbonatados. El Th fue transportado, probablemente, en forma de complejos fosfatados. El U procedería fundamentalmente de la uraninita, mientras que el Ce, La y Th y, probablemente el Y, de la monacita.

h) La reprecipitación del U en el granito alterado se produjo, al igual que en la mina de El Berrocal, en forma de pechblenda, mineral que puede albergar la mayor parte del Y, La y Ce removilizados. El Th precipitó probablemente en forma de silicato.

i) Posteriormente y hasta la actualidad, sobre el granito sano y el alterado se impuso el proceso de alteración supergénica, el cual se manifiesta, en el primero, circunscrito a las salbandas de las fracturas, y en el segundo, de forma extensiva. En este segundo caso es donde se observa más claramente el proceso de transformación de los minerales primarios de U a minerales de UO_2^{++} , fundamentalmente autunita. Este mineral es indicativo de las características físico-químicas de las aguas percolantes y es la fase uranífera dominante en el granito alterado.

j) La disminución del contenido en CaO, Rb y Li observada en el granito alterado parece estar relacionada, principalmente, con los procesos supergénicos de alteración, ya que, en muestras semejantes y más profundas, dichos elementos aumentan: el Ca en forma de carbonatos y el Rb y Li asociados probablemente a la sericita.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está encuadrado en el proyecto «Migración del U en un medio granítico fisurado», en el que colaboran C.I.E.M.A.T., E.N.R.E.S.A. y la C.E.E.

Los autores agradecen a los miembros del Departamento de Química Analítica del C.I.E.M.A.T. el interés que han demostrado en la realización de los análisis químicos. Igualmente, expresamos nuestro agradecimiento a la División de Metalurgia del mismo organismo por la colaboración prestada en el estudio realizado por microscopía electrónica de barrido. Así mismo, nuestro agradecimiento al personal de la Unidad de Técnicas Geológicas por la preparación de las muestras, delineación y mecanografía del texto.

7. REFERENCIAS

- ADARO, S.A. (1981). *Proyecto "Río Alberche". Investigación de U en los materiales graníticos de un sector del Sistema Central*. Informe Previo 281/6. 2 Tomos. 131 pp. y 252 pp.
- APARICIO, A., BARRERA, J.L., CARBALLO, J.M., PEINADO, M., y TINAO, J.M. (1975). Los materiales graníticos hercínicos del Sistema Central Español. *Mem. I.G.M.E.* 88, 145 pp.
- ARRIBAS, A. (1965). Mineralogía y Metalogía de los yacimientos españoles de uranio. «El Berrocal», Escalona (Toledo). *Not. Com. Inst. Geol. Min. España* 77: 67-92.

- BALL, T.K., BASHAM, I.R., y MICHIE, U. McL. (1982). Uraniferous vein occurrences of South-West England, paragenesis and genesis. *In* «Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic. *Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting*. Lisbon, pp. 113-158.
- BARAHONA, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- BASHAM, I.R., VAIRINHO, M.N.V., y BOWLES, J.F.W. (1982a). Uranium-bearing accessory minerals in the Sao Pedro do Sul granite, Portugal. *In* Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic. *Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting*. Lisbon, pp. 279-297.
- BASHAM, I.R., BOWLES, J.F.W., ATKIN, D., y BLAND, D.J. (1982b). Mineralogy of uranium distribution in samples of unaltered and sericitized granite from Urgeiriça, Portugal, in relation to mineralization processes. (A preliminary study). *In* Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic. *Proc. Tech. Comm. I.A.E.A. Meeting*. Lisbon, pp. 229-309.
- BRADLEY, W.F., y GRIM, R.E. (1961). *Mica clay minerals*. *In* The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Ed. BROWN, G. Mineralogical Society London. pp. 208-241.
- CAPDEVILA, R., CORRETGE, L.G., y FLOOR, P. (1973). Les granitoides varisques de la Meseta Ibérique. *Bull. Soc. Geol. France* (7em. serie) 15(3-4); 209-228.
- CHATELINEAU, M. (1987). U-Th-REE mobility during albitization and quartz dissolution in granitoids: evidence from south-east French Massif Central. *Bull. Minéral*, 110; 249-259.
- CAMERON-SCHIMAN, M. (1978). *Electrons microprobe study of uranium minerals and its application to some canadian deposits*. Ph.D. Thesis, EDMONTON, 343 pp.
- CORRETGE, L.G., UGIDOS, J.M., y MARTÍNEZ, F.J. (1977). Les séries granitiques varisques du secteur Centre-Occidental Espagnol. En «La Chaîne Varisque d'Europe Moyenne et Occidentale. *Coll. Internac. C.N.R.S.*, Rennes, 243; 453-461.
- CORRETGE, L.G., BEA, F., y SUÁREZ, O. (1985). Las características geoquímicas del batolito de Cabeza de Araya (Cáceres, España). Implicaciones Petrogenéticas. *Trab. Geol.* 15; 219-238.
- CUNNEY, M., y FRIEDRICH, M. (1987). Physicochemical and crystalchemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids: implications of uranium metallogenesis. *Bull. Minéral*. 110; 235-247.
- CHAPPEL, B.W., y WHITE, A.J.R. (1974). Two contrasting granites types. *Pacific. Geol.*, 8; 173-174.
- EL BOUSEILY, A.M., y EL SOKKARY, A.A. (1975). The relation between Rb, Ba and Sr in granitic rocks. *Chem. Geol.*; 16, 207-219.
- FRIEDRICH, M. (1984). *Le complexe granitique hyperalumineux de Saint Sylvestre. Nord-Ouest du Massif Central Français. Géol. et Géoch. de l'uranium*. Mem. n.º 5, 361, pp. édité par le CREGU.

- ISHIHARA, S. (1977). The magnetite series and the ilmenite series granitic rocks. *Min. Geol.* 27; 293-305.
- ISHIHARA, S., KANISANA, S., y TERASHIMA, S. (1983). Sulfur and sulfides in the Cretaceous magnetite-series granitoids of the Kitakami Mountains, Japan. *Assoc. Miner. Petrol. Econ. Geol.* 78; 1-10.
- ISHIHARA, S., SASAKI, A., y TERASHIMA, S. (1988). *Sulfur in granitoids and its role for mineralization*. In: Proceedings VII IAGOD Symposium. Edited by Ebbe Zachrisson. Stuttgart. 573-581.
- JULIVERT, M., FONTBOTE, J.M., RIBERO, D., y CONDE, L. (1974). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E: 1:1.000.000. *Serv. Publ. del I.G.M.E.*
- KOSTERIN, A.W. (1959). The possible modes of transport of the Rare Earth by hydrothermal solutions. *Geochemistry*, 4; 381-387.
- LA ROCHE (1964). Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition minéralogique cuantitative de roches cristallines. *Sci. de la Terre*, (IX) 3; 293-337.
- LARSEN, E.S., PHAIR, G., GOTTFRIED, D., SMITH, W.S. (1956). Peaceful Uses of Atomic Energy, *Proc. Int. Conf. Genova*. 6 UN, New York, pp. 240.
- LOTZE, F. (1945). Zur gliederung der varisziden der Iberischen Messeta. *Geotekt. Fosch*, 6: 78-92.
- MANNING, D.A.C., HAMILTON, D.L., HENDERSON, C.M.B., y DEMPFEY, M.J. (1980). The probable occurrence of interstitial Al in hydrous, F-bearing and F-free aluminosilicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.* 75; 257-262.
- NOCKOLS, S.R. (1954). Average chemical compositions of some igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.* 64; 1.007-1.032.
- PAGEL, M. (1981). *Facteurs de distribution et de concentration de l'uranium et du thorium dans quelques granites de la chaîne hercynienne d'Europe*. Thèse I.N.L.P. Nancy, 566 pp.
- PAGEL, M. (1982a). Successions paragénetiques et teneurs en uranium des minéraux accessoires dans les roches granitiques: guides pour la recherche des granites favorable a la présence de gisements d'uranium. *C.R. Symposium «Méthodes de prospection de l'uranium» A.E.N./A.I.E.A. Paris*, 445-456.
- PAGEL, M. (1982c). Granites et gisements d'uranium du Portugal: Typologie, altérations et mineralizations. In *Vein-Type and Similar Uranium Deposits in Rocks Younger than Proterozoic. Procc. Tech. Comm. Meeting Lisbon*, pp. 323-346.
- PÉREZ DEL VILLAR, L. (1988). *El uranio en el batolito de Cabeza de Araya y en el C.E.G. del borde septentrional (Prov. de Cáceres)*. *Prospección, Geoquímica, Mineralogía y Metalogenía*. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 470 pp.
- PROPACH, G., y GILLESSEN, B. (1984). Petrology of garnet-spinel and sillimanite-bearing granites from the Bavarian Forest, West Germany *Tschermarks Min. Petr. Mitt.* 33; 67-75.

- RAMDORH, P. (1967). *The ore minerals and their intergrowths. International series of Monographs on Earth Sciences*. Pergamon Press, Oxford, 1.174 pp.
- RANCHIN, G. (1971). La géochimie de l'uranium et la différenciation granitique dans la province uranifère du Nord Limousin. *Sci. Terre, mem.* 19, 394 pp. Nancy.
- RITTMANN, A. (1973). *Stable mineral assemblages of igneous rocks. Minerals, Rocks and Inorganic Materials*. Monograph Series of Theoretical and Experimental Studies n° 7. Springer-Verlag. Berlin, 263 pp.
- RYERSON, F.J. y HESS, P.C. (1980). The role of P_2O_5 in silicate melts. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 44; 611-624.
- SCHULTZ, L.C. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S.G.S. Prof. Paper, 591c; C1-C-31*.
- SHAND, S.J. (1950). *Eruptive rocks*. Wiley. New York. 4th edition.
- SHAW, D.M. (1968). A review of K-Rb fractionation trend by covariance analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32(6); 573-601.
- STRECKEISEN, A. (1974). Classification and nomenclature of plutonic rocks. Recommendations of the I.U.G.S. subcommission on the systematics of igneous rocks. *Geol. Rundschau*, 63; 773-785.
- TAUSSON, L.V. (1977). *Geochemical Types and potential Ore-bearing capacity of Granitoids* (in Russian) Nauka, Moscow.
- UGIDOS, J.M., y BEA, F. (1976). Análisis comparativo de los granitos del área de Béjar-Plasencia con otros granitos «younger» centro peninsulares: precisiones sobre la serie mixta. *Stvd. Geol.* 45-59.
- UGIDOS, J.M., y BEA, F. (1979). Ensayo sobre la génesis de las rocas graníticas del macizo hespérico. *Stvd. Geol.* 14: 35-77.
- WEDEPOHL, K.H. (1978). *Handbook of Geochemistry*. Zinc (30). II-3. Springer-Verlag Berlin 30-A-1 y 30-0-2.

Recibido el 25-Septiembre-1989

Aceptado el 12-Febrero-1990