



# GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO DE Mn DE CRIVILLEN (TERUEL)

---

GONZALO ARES ASENSIO

Director: IGNACIO SUBIAS PEREZ

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3. MUESTREO Y TÉCNICAS DE ESTUDIO .....</b>	<b>5</b>
<b>4. CONTEXTO GEOLÓGICO.....</b>	<b>5</b>
<b>5. GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO.....</b>	<b>10</b>
5.1. ANTECEDENTES MINEROS .....	10
5.2 MORFOLOGIA .....	10
5.3 MINERALOGÍA.....	12
5.4 SECUENCIA PARAGENÉTICA .....	17
<b>6. DISCUSIÓN.....</b>	<b>18</b>
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>21</b>
<b>8. REFERENCIAS .....</b>	<b>22</b>

**ABSTRACT**

The goals of this study are to know the geology and mineralogy of the manganese deposit at the Mases Crivillén (Iberian Range) and to propose a genetic model. To achieve these goals field work, X-Ray Diffraction, optical microscopy and field emission scanning electron microscopy have been carried out.

The deposit consists of pocket bodies (cavity fillings) of metric to decimetric scale, hosted by the Utrillas Formation sandstones. The internal structure of the orebodies is typically laminated. Ore mineral assemblage is made up of pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ), romanechita ( $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10}$ ) and a mineral belonging to the Hollandite Supergroup. The chemical composition of this latter mineral have been obtained by means of energy-dispersive X-ray spectroscopy what allow one to identify it as strontiomelane ( $(\text{Ba}, \text{K}, \text{Sr})(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_8\text{O}_{16}$ ). Petrographic studies evidence that the manganese minerals occur as intergranular cement replacing previous diagenetic calcite cement. On the other hand, we have investigated the relative arrangement of Mn minerals to propose a paragenetic sequence. It starts after dissolution processes affecting the host rocks by pyrolusite, which does appear before strontiomelane because strontiomelane crystals grow onto pyrolusite following its cleavages/fractures/cracks. There is no spatial relationship between pyrolusite and strontiomelane and romanechita. For this reason, we have assumed that romanechita represents the early stage of Mn deposition as occurs in the nearby Mn deposit at Camañas.

One of the specific characteristics of the study deposit is the occurrence of dissolution cavities affecting Utrillas sandstones. This karst-like morphology (pseudokarst) was produced by a process other than dissolution of carbonates, mainly the removal of particles of granular and poorly insoluble rocks by channelized ground water flow (piping).

The presence of Mn and associated elements (Ba, K, Sr) in the mineralizing fluids indicates their possible hydrothermal nature. If so, pseudokarst cavities could be the result of this hydrothermal event. This ore-forming fluid was reduced and acid since manganese is soluble and mobile element with a bivalent state ( $\text{Mn}^{2+}$ ) in such conditions. The pseudokarst system could provide enhanced fluid percolation and fluid/rock interaction promoted oxidation and increasing pH by cement dissolution that was responsible for oxide and oxyhydroxide deposition. Also, the increasing pH lead to the decoupling of Mn from Fe.

Taking into account that the primary Mn ores at the Mases de Crivillén are hosted by Utrillas sandstones and that Paleogene conglomerates fossilized orebodies, it is possible to propose that the mineralizing episode took place in a time span between the beginning of the Late Cretaceous and Miocene times. It is worthy to consider that many authors invoke hydrothermal activity related to the break-up of Pangea during the Mesozoic (185 to 86 Ma), not only in the Variscan belt of Iberia but in Western Europe as well, what it is in line with our time reconstruction.

**Key word:** Mases de Crivillén, Mn-deposits, pseudokarst, hydrothermal, oxide, oxyhydroxide

## 1. INTRODUCCIÓN

El manganeso es un metal, que se aisló por primera vez en 1774, de color blanco grisáceo muy parecido al hierro, diferenciándose de éste en que es duro y muy frágil. La densidad del Mn es  $7,2 \text{ g/cm}^3$ , su punto de fusión es  $1244^\circ\text{C}$ , siendo su Clarke en la corteza terrestre de 0,10%.

Desde la antigüedad se usan los óxidos de manganeso para eliminar las impurezas de color en los cristales debido a su poder oxidante. En la actualidad tiene un uso predominante en la industria siderúrgica ya que endurece el acero. Además, su capacidad para combinarse con azufre, fósforo y oxígeno a altas temperaturas hace que sea ampliamente utilizado como agente desulfurizante y deoxidante.

Se conocen más de 300 minerales de manganeso pero únicamente tienen importancia económica unos pocos, tales como: pirolusita, manganita, cryptomelana (antiguamente conocida como psilomelana y que se incluye en el supergrupo de las hollanditas), hausmannita y braunita. En la Tabla 1 se recogen los minerales mencionados junto a otras menas de Mn ya que son constituyentes de la mineralización estudiada.

Pirolusita	$\text{MnO}_2$
Manganosita	$\text{MnO}$
Hausmanita	$\text{Mn}_3\text{O}_4$
Manganita	$\text{Mn}(\text{OH})$
Hollandita	$(\text{Ba}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_8\text{O}_{16}$
Romanechita	$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10}$
Todorokita	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})_6 \cdot 3-4\text{H}_2\text{O}$

**Tabla 1:** Óxidos e hidróxidos de manganeso más comunes

Los minerales de manganeso se originan por procesos sedimentarios, hidrotermales, metamórficos y supergénicos, de ahí que la clasificación más utilizada de estos depósitos minerales esté basada en el ambiente de formación (Rodríguez-Díaz *et al.*, 2005). Los procesos genéticos que originan depósitos de Mn tienen lugar en diversos regímenes tectónicos y en diferentes ambientes geoquímicos. Como norma general, cabe apuntar que los depósitos hidrotermales representan menor volumen que los de tipo sedimentario.

Para entender la mineralogía del manganeso es necesario conocer sus características geoquímicas. El Mn se comporta de forma análoga al Fe, en su forma primaria está ligado a magmas básicos y de acidez media. Puede ser fraccionado y transportado por soluciones acuosas (hidrotermales). Por meteorización se logra la separación y posterior migración del elemento hasta su sedimentación química, ya que el Mn es fácilmente soluble en aguas que contengan  $\text{CO}_2$  (Roy, 1992). El comportamiento de las soluciones acuosas ricas en Mn, presentes en diversos ambientes geológicos fósiles y modernos, está condicionado por las condiciones redox. El Mn es transportado en solución bajo condiciones reductoras y ácidas (Borchert, 1980).

La precipitación de los óxidos e hidróxidos de Mn tiene lugar en formar escalonada, de modo que primero precipitan fases precursoras metaestables que gradualmente dan lugar a especies más estables (Klinkhammer y Bender, 1980; Roy, 1981; Grill, 1982; Dasgupta *et al.*, 1989). Asimismo, la actividad biológica juega un papel muy importante en la precipitación del Mn (Ehrlich, 1963; Perfilov y Gabe, 1965; Marshall, 1979; Cowen *et al.*, 1986).

La formación de los minerales de Mn en ambiente muy diferentes provoca la existencia de sustituciones catiónicas que provocan cambios en la longitud del enlace Mn-O y, por tanto, en el tamaño de la celdilla unidad. Estos cambios vienen acompañados por la sustitución de algunos átomos de oxígeno por grupos OH<sup>-</sup> para mantener la neutralidad de la carga. Como consecuencia, la mineralogía del manganeso es muy variada y compleja debido al gran número de óxidos e hidróxidos que se pueden formar en los que los octaedros MnO<sub>6</sub>, la celdilla unidad, pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices y/o aristas lo que origina una gran variedad de estructuras, principalmente en forma de cadenas, túneles y láminas.

## 2. OBJETIVOS

La asignatura Trabajos Fin de Grado de Geología (TFG) se rige por la normativa general de la Universidad de Zaragoza y de la Facultad de Ciencias, y por la normativa específica aprobada por la Comisión de Garantía de la Calidad del Grado de Geología.

El TFG consiste en un proyecto en el que se ponen de manifiesto, mediante la realización de un trabajo individual, los conocimientos, habilidades y actitudes adquiridos por el estudiante a lo largo de su formación.

En este caso se ha escogido un tema de Geología Económica, concretamente las mineralizaciones de manganeso del entorno de Crivillén. La elección de este trabajo se debe a la ausencia de estudios mineralógicos y metalogenéticos, aunque es cierto que en la bibliografía existen ciertas citas que hacen alusión a las antiguas explotaciones del entorno.

Los objetivos planteados en el desarrollo de este trabajo son los siguientes:

1. Definir las características morfológicas y estructurales del yacimiento, de las rocas en las que encaja, así como las relaciones espaciales entre éstas últimas y la mineralización.
2. Caracterizar mineralógicamente el yacimiento, estableciendo las asociaciones minerales y la secuencia paragenética.
3. Establecer un modelo genético que explique las características de este yacimiento en el contexto geológico en el que se encuentra.

La consecución de estos objetivos supone la adquisición de habilidades en el Trabajo de Campo, así como en la caracterización mineralógica y petrográfica. Este último aspecto supone la utilización de microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, así como de microscopía electrónica de barrido.

Asimismo, la elaboración de esta memoria implica el desarrollo de habilidades en relación con la búsqueda y consulta de bibliografía especializada, así como la extracción de información de la misma. La interpretación de los resultados obtenidos junto a los conocimientos adquiridos durante el Grado en Geología y la consulta de bibliografía nos permitirá plantear una interpretación muy aproximada del ambiente genético del yacimiento, teniendo delimitadas las zonas de alteración, las zonas mineralizadas, conociendo los metales de interés y se puede proceder a la clasificación del yacimiento.

### 3. MUESTREO Y TÉCNICAS DE ESTUDIO

La dificultad de acceso al yacimiento ha imposibilitado el muestreo en profundidad del mismo, por lo que las muestras recogidas provienen de las zonas que afloran en superficie y de la escombrera.

En primer lugar, se ha realizado una descripción en visu de las muestras recogidas en campo, seleccionando las más interesantes para la elaboración de probetas y láminas delgado-pulidas, así como para su estudio por Difracción de Rayos X (DRX).

La preparación de las muestras para el estudio de DRX consistió en su machaqueo con una trituradora de mandíbulas y una posterior molienda en un molino de aros de acero. A continuación, se cuarteó cada muestra para obtener porciones representativas de las mismas. Estas partes alícuotas se tamizaron con un tamiz con luz de malla de 53 $\mu$ m para cargar el portamuestras de aluminio utilizado para el método del polvo cristalino; en otras palabras, son preparaciones desorientadas. El equipo empleado fue un difractómetro Philips 1710 con rendija automática y monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo fueron 40KV, 30mA y radiación K $\alpha$  del Cu. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en el intervalo 3-80 $^{\circ}$ 2 $\theta$ , a una velocidad de goniómetro de 0,03  $^{\circ}$ 2 $\theta$ /s y tiempo de integración de 0,5s. El software de control empleado fue Xpolder (Martin Ramos, 2007).

Las láminas delgado-pulidas se estudiaron con un microscopio Olympus BX41 con sistema de doble iluminación. Combinando las observaciones con luz reflejada y luz transmitida se pudieron identificar los minerales principales, los accesorios y la ganga, y establecer las relaciones texturales entre unos y otros, e inferir su secuencia paragenética. Este microscopio lleva acoplada una cámara Olympus WZ7070, controlada con el programa informático Cam2Com.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) utilizado ha sido un Carl Zeiss MERLIN con una resolución espacial de hasta 0,8nm, con voltajes de aceleración entre 0,02 y 30kV del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza. Este equipo lleva acoplado un sistema informatizado de Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV. Las muestras fueron recubiertas con grafito para hacerlas conductoras.

Debido a que los elementos de las fases estudiadas tienen pesos atómicos muy parecidos unos con otros, para poder aumentar los contrastes entre las diferentes fases en las imágenes de electrones retrodispersados (*back-scattered electron images*, EBS), se ha utilizado una distancia de trabajo entre 3,3mm y 4mm y un voltaje de 25kV. La composición química de las fases minerales se obtuvo a partir de los rayos X generados por las mismas que fueron recogidos y tratados por un detector de energías dispersivas (EDS).

### 4. CONTEXTO GEOLÓGICO

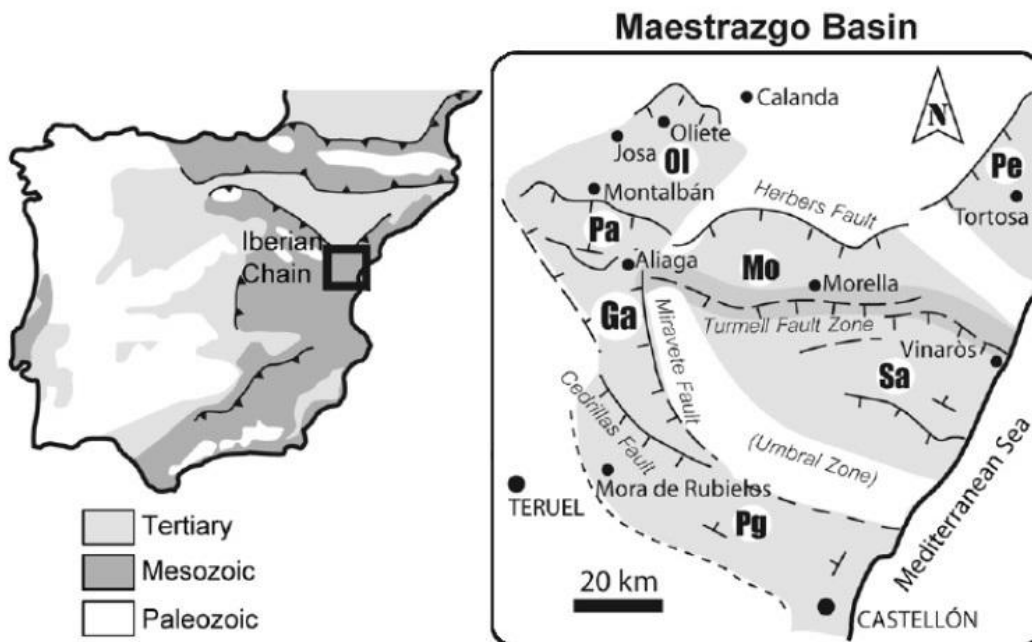
El yacimiento estudiado se encuentra en el entorno del pequeño núcleo urbano de Mases de Crivillén, situado a 6,4 km al norte de Crivillén, dentro de la comarca de Andorra-Sierra de Arcos en la provincia de Teruel (Figura 1). Sus coordenadas UTM, con referencia al datum ETRS89, son 704439,16; 4533328,57.





**Figura 1:** Localización geográfica de la mina de manganeso estudiada, en la imagen se identifica el lugar donde se tomaron las muestras (modificada del visor Bing).

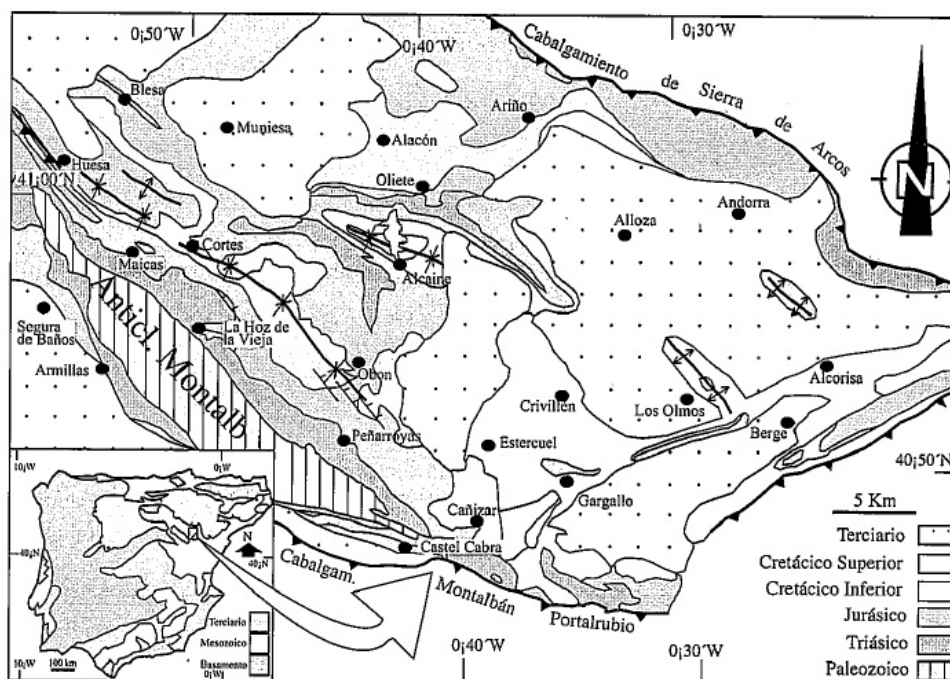
Geológicamente hablando la zona de estudio se localiza en el sector central de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, próxima a la zona de enlace de ésta con la Cordillera Costero-Catalana.



**Figura 2.** Ubicación de las distintas subcuencas que integran la Cuenca del Maestrazgo: **Ol:** Oliete. **Pe:** Perelló. **Pa:** Las Parras. **Mo:** Morella. **Ga:** Galve. **Sa:** Salzella. **Pg:** Peñagolosa (Canudo et al., 2010, modificado).

Los materiales del Cretácico Inferior en los que encajan las mineralizaciones de Mn, se depositaron en la subcuenca de Oliete, una de las siete subcuencas que componen la Cuenca del Maestrazgo (Figura 2), desarrolladas como consecuencia de la fracturación de las plataformas jurásicas ligada a la etapa de *rifting*.

Como se observa en la figura 3, la subcuenca de Oliete limita al N con la Cuenca del Ebro, al NE con el cabalgamiento de la Sierra de Arcos, al E por la depresión de Calanda, al S con el frente de cabalgamiento de Montalbán y al W con el anticlinal paleozoico de Montalbán.

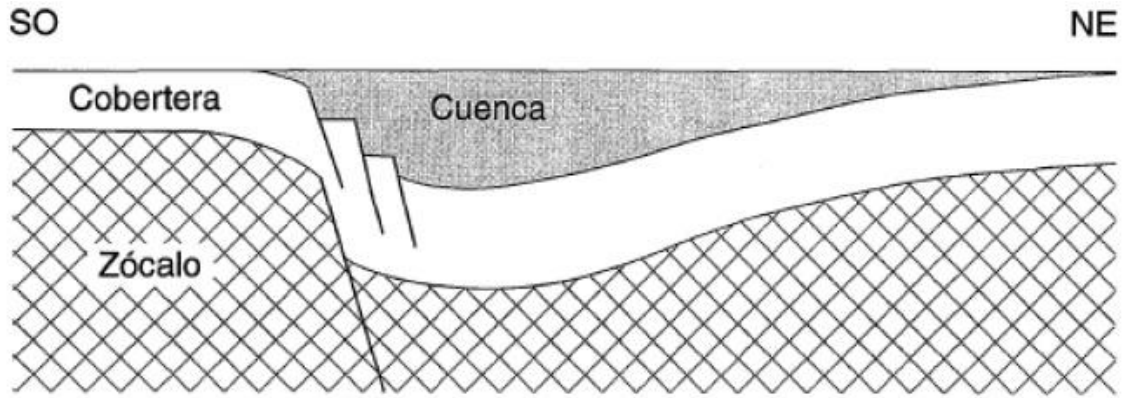


**Figura 3:** Situación y esquema geológico de la subcuenca de Oliete (Soria et al., 1997).

La morfología de la subcuenca de Oliete está controlada por la reactivación como fallas normales de dos familias de fallas tardihercénicas: una, con dirección NW-SE y otra, con dirección NE-SW. La reactivación de estas estructuras es un efecto colateral de la progresiva apertura del Atlántico Norte durante el Cretácico inferior. Además, se generan estructuras menores con orientación NW-SE como respuesta a la flexión de la cobertera inducida por el salto en el Zócalo (Soria et al. 1997; Figura 4). Las fallas con direcciones NW-SE junto con las fallas menores son responsables de la generación del espacio subsidente, así como la geometría sinclinal (Figura 4). Las fallas con orientaciones NE-SW, con bloque hundido SE, compartimentan internamente la cuenca en dos bloques (bloques de Josa y de Blesa) lo que provoca la marcada asimétrica que presenta la subcuenca (Soria et al., op. cit.).

Conviene destacar que antes de la subsidencia mencionada tuvo lugar periodo de arrasamiento de los materiales pre-Cretácicos, que es más acentuado en el entorno del anticlinal de Montalbán (Soria et al. 1997).





**Figura 4:** Modelo tectónico para la subcuenca de Oliete durante el Barremiense inferior-Aptiense basal (Soria *et al.*, 1997).

En este contexto se produjo la sedimentación de materiales mesozoicos, paleógenos y neógenos (Figura 5).

Puesto que la mineralización objeto de estudio encaja en materiales cretácicos, describiremos a continuación la secuencia cretácica aflorante en la zona de estudio. De base a techo esta secuencia (unidades 16, 17 y 18 del mapa del IGME; Figura 5) está constituida por:

**Facies Utrillas (Albiense):** Potentes acumulaciones de sedimentos eólicos que en campo generan afloramientos de colores rojizos, ocre, de areniscas de grano fino muy bien seleccionados y con elevada porosidad, organizadas en *sets* de estratificación cruzada en diferentes ordenes y tamaños en función del tipo de duna eólica que se trate (Rodríguez- López *et al.*, 2008a). Mineralógicamente son arcosas y subarcosas en las que domina el alto contenido en cuarzo (hasta el 84%) y los feldespatos potásicos (valores máximos entorno al 29%) el cemento más común es calcita y dolomita (Marfil & Gómez, 1992).

**Margocalizas tableadas (Aptiense):** Se subdividen de base a techo en: margocalizas versicolores, que pasan a margocalizas de tonos grises, a continuación un banco de margocalizas nodulosas rojas, que evolucionan a una alternancia de margocalizas grises y rojas, con predominio de las primeras y finalmente una sedimentación típicamente marina de facies infra, medio o circalitoral (Almela *et al.*, 1977).

**Dolomias y calizas arrecifales (Aptiense):** Se trata de una secuencia casi totalmente dolomitizada en la que el protolito recifal está prácticamente obliterado (Almela *et al.*, op.cit.).



litología muy variable: conglomerados silíceos en nuestro sector de estudio, areniscas, lutitas, calizas y yesos (Villena *et al.*, op.cit). Al sur de la localidad de Oliete se encuentra una importante estructura anticlinal con núcleo yesífero - margoso (facies Keuper) asociadas a un cabalgamiento de dirección E-W. El conjunto puede ser interpretado como un pliegue de propagación de falla, ya que este cabalgamiento pasa lateralmente hacia el Oeste a un pliegue con vergencia Norte con el flanco frontal ligeramente invertido. En las cercanías del pueblo de Oliete la superficie de cabalgamiento se presente subhorizontal, con una *klippe* de materiales de Jurásico Inferior sobre el Cretácico (Casas *et al.*,1997).

## 5. GEOLOGÍA DEL YACIMIENTO

### 5.1. ANTECEDENTES MINEROS

La pirolusita de Crivillén fue la primera que se explotó en España, de hecho, era el único yacimiento de este mineral que se conocía en el siglo XVIII. La primera referencia sobre la extracción de manganeso en Crivillén data de 1798, en el libro *Historia de la economía de Aragón* de Ignacio de Asso. El mineral extraído se utilizaba en la Real Fábrica de Cristales de San Ildefonso (Segovia), para su utilización como decolorante del vidrio ya que permitía eliminar los tonos verdes.

En la zona existen más de 80 explotaciones, la mayoría galerías horizontales de hasta 100 metros, excavadas en el barranco del río Mases. El primer propietario del que hay constancia documental fue "El Gañano" de Alloza. En la década de 1840 las minas pertenecieron a "la Sociedad de Morella", y posteriormente a la empresa "Positiva Manganesa", que era dueña de diversas: "Don Fastidio", "La Rafaela", "La Morellana", "La perla", "La Africana" y "La Mejor". Según Cortázar (1885), los trabajos más importantes se realizaron en las dos últimas.

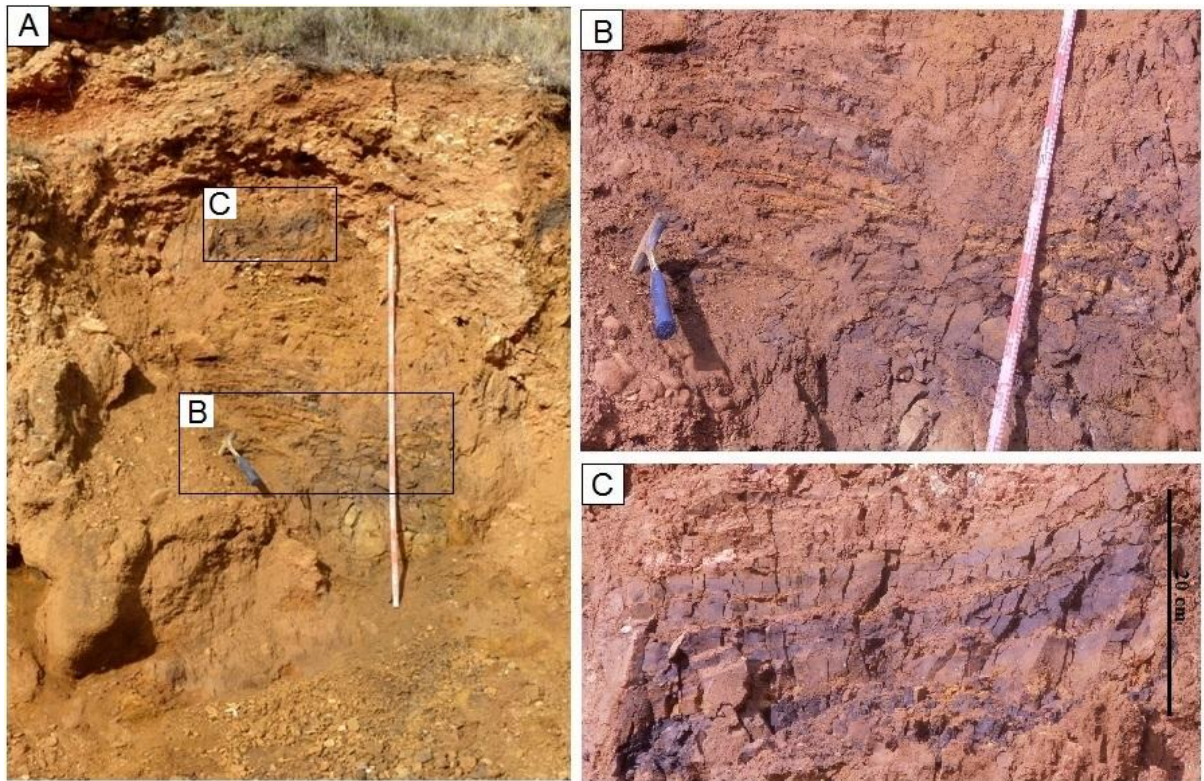
A principios del siglo XX la "Sociedad Contel y Compañía" de Zaragoza tenía registradas varias minas en la zona. A finales de la década de 1910, la actividad pasó a manos de la empresa "Sociedad Carbonífera de Utrillas". A partir de esta fecha y hasta 1950, se intercalaron distintos periodos de actividad e inactividad, hasta que finalmente entre 1956 y 1961, la "Minera Garnier, S.A", extrajo unas 1.200 toneladas de pirolusita de buena calidad de las minas "Aragón" y "Romeral 1". El sistema de explotación fue totalmente manual, explotando las bolsadas más superficiales. Entre 1959 y 1960 se realizaron varios pozos verticales y un plano inclinado para aumentar la producción que alcanzó las 100 toneladas de mineral al mes. La actividad minera cesó en 1966.

### 5.2 MORFOLOGIA

Los minerales de manganeso se disponen en bolsadas (Figuras 6 y 7) desde métricas a decimétricas que rellenan cavidades en las areniscas de las facies Utrillas. Estos cuerpos minerales siempre aparecen junto al contacto discordante entre las facies Utrillas y los conglomerados paleógenos. Siendo más precisos, entre el contacto y los 4-5 m por debajo del mismo.

El relleno de estas bolsadas tiene un aspecto típicamente laminado, con niveles de minerales de manganeso de color oscuro alternando con otros niveles más claros en los que predomina el cuarzo y los filosilicatos.





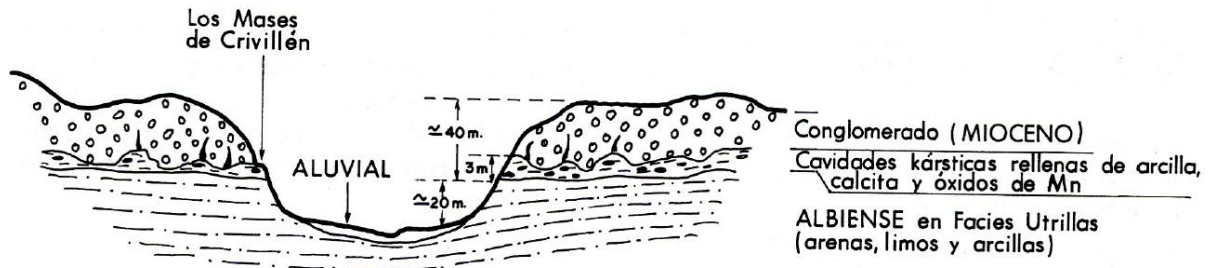
**Figura 6:** Afloramiento donde se tomaron algunas de las muestras. B y C fotografías en detalle de la fotografía A.

En la figura 7 puede observarse, además, como los niveles laminados están deformados por los conglomerados paleógenos. Estos provocan huellas de carga lo que indicaría que el relleno de las cavidades estaría aun sin consolidar en el momento del depósito conglomerático.



**Figura 7:** Detalle de una bolsada de mineral con su típico aspecto laminado y los conglomerados paleógenos a techo. La dimensión máxima de la bolsada era de unos 50cm.

Nuestras observaciones en relación con la morfología coinciden con las encontradas en la bibliografía (La Minería de Aragón, 1994; Calvo, 2008, entre otros) si bien resulta curioso que en las obras mencionadas se afirma que estas cavidades están rellenas de arcilla, arena, calcita y óxidos de Mn y son de origen kárstico (Figura 8). Por otra parte, Mata (2011) afirma que se trata de una “mineralización de relleno de cavidades de origen kárstico, situadas entre afloramientos carbonatados calcáreos del Cretácico”.



**Figura 8:** Corte del yacimiento de Los Mases de Crivillén (Departamento de Industria, Comercio y Turismo, 1994).

La asunción de un origen kárstico, la alusión a carbonatos cretácicos y a la presencia de calcita, chocaban frontalmente con nuestras observaciones, lo que nos llevó a realizar cuidadosas observaciones tanto cartográficas como mineralógicas. Estos trabajos en detalle nos llevan a afirmar que las rocas encajantes de la mineralización de Mn son las arenitas de las facies Utrillas y que todas las labores a las que se ha podido acceder se realizaron en estos materiales. Asimismo, no existen carbonatos, aptienses en este caso, en las proximidades del yacimiento. Por otra parte, tanto la difracción de rayos X como las observaciones al microscopio óptico indican la ausencia de calcita o de cualquier otro carbonato en las bolsas de mineral. Únicamente, y mediante observaciones de microscopía electrónica de barrido, se ha detectado la presencia de pequeñas cantidades de calcita en una de las muestras de mena estudiadas.

### 5.3 MINERALOGÍA

Mediante el uso de difracción de Rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (descritas en el apartado correspondiente), se han podido identificar los siguientes menas de manganeso: pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), romanechita ( $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10}$ ) y minerales del supergrupo de la hollandita ( $(\text{Sr},\text{K})(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$ ). Junto a estos minerales de Mn, se ha identificado la presencia de goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

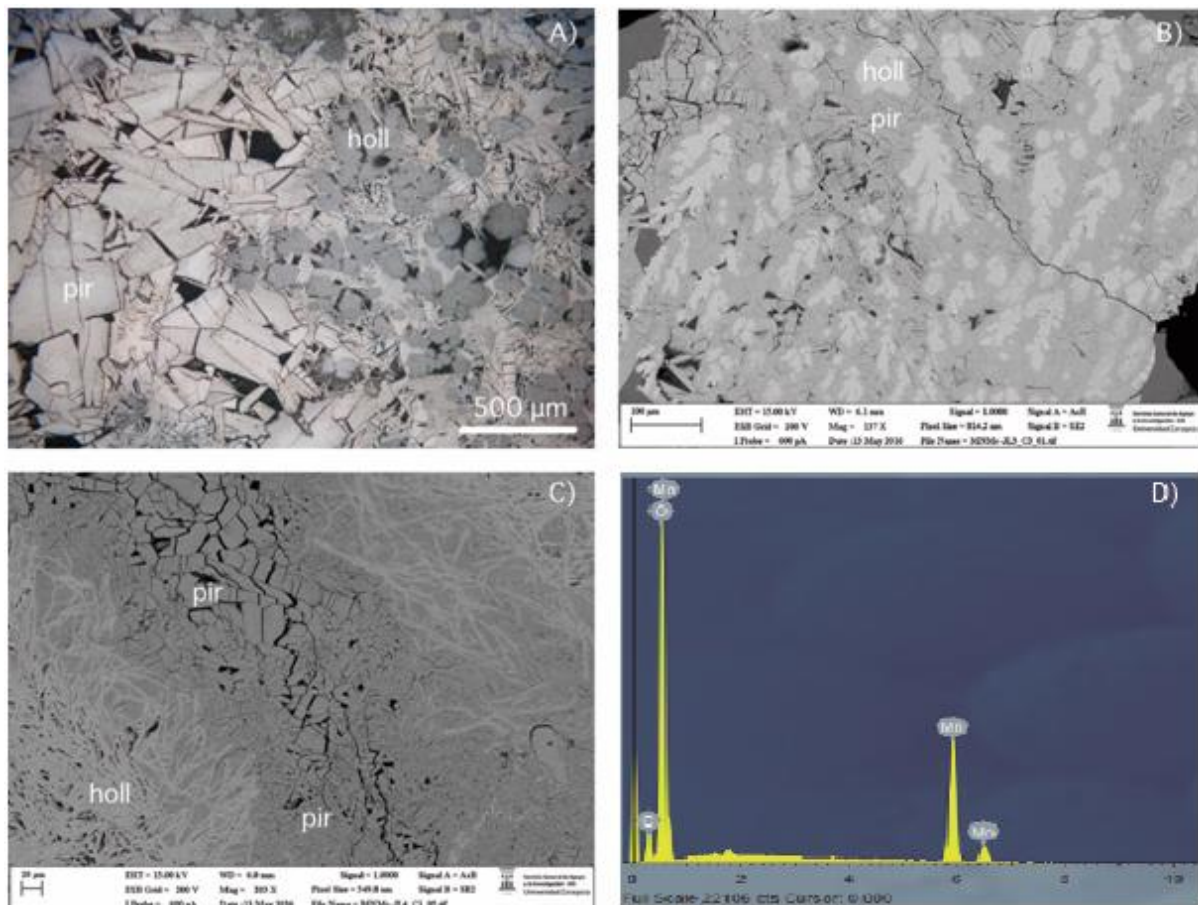
**Pirolusita** ( $\text{MnO}_2$ ): ópticamente puede reconocerse por ser el mineral de Mn con mayor reflectividad, colores crema con tinte amarillento, resultado de la alteración (Figura 9A). Tiene una débil birreflectancia de amarillo a amarillo grisáceo y una fuerte anisotropía en colores que oscilan entre crema y azul-grisáceo. Aparece en forma de cristales euhédricos, más o menos alargados en los que se observa sus típicas grietas de contracción (Figura 9A).

En esta imagen también se observa la presencia de cristales esferulíticos y dendríticos de un mineral del supergrupo de la hollandita (color gris). Conviene destacar que este último mineral se encuentra tapando tanto los límites de granos como las grietas de la pirolusita lo que indicaría que se formó con posterioridad a la esta última.



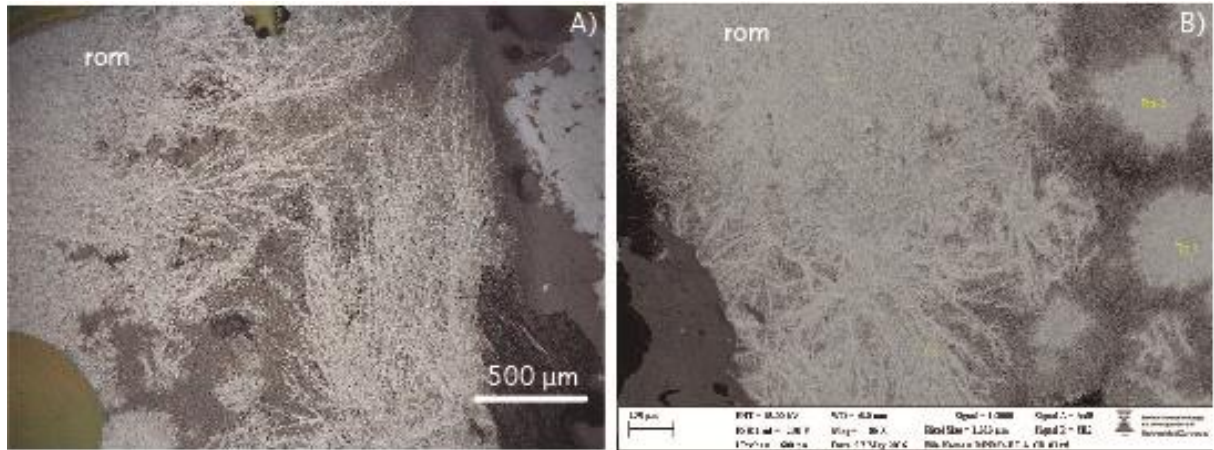
En las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) se pueden apreciar las características texturales mencionadas, así como que existe una gradación en cuanto al tamaño y carácter de los cristales de pirofilita; así, se observa en las figuras 9B y 9C que la porosidad existente en las masas de pirolusita está ocupada por cristales euhédricos cuya tamaño aumenta hacia el centro de los huecos.

Desde un punto de vista químico, los análisis de energía dispersiva (EDS) nos permiten afirmar que la composición de este mineral se corresponde con la estequiométrica (Figura 9D). En otras palabras, no se ha detectado la presencia de ningún metal sustituyendo al Mn.



**Figura 9:** Características texturales de la pirofilita (pir) de las Mases de Crivillén: A) cristales euhédricos con grietas de contracción. El mineral del supergrupo de la hollandita (holl) se dispone sobre éstas y sobre los contactos de grano de pirolusita; B) masa de pirolusita sobre la que se disponen cristales esferulíticos y dendríticos del del supergrupo de la hollandita; C) cristales euhédricos de pirolusita ocupando huecos en masas del mismo mineral. Los cristales aciculares son del mineral del supergrupo de la hollandita; D) espectro de energía dispersiva de pirolusita.

**Romanechita**  $((\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{+4},\text{Mn}^{+3})_5\text{O}_{10})$ : presenta una reflectividad media, menor que la de pirolusita, colores grisáceos, débil pleocroísmo y fuerte anisotropía en tonos grises. Se presenta en forma masiva, como cristales aciculares o fibrosos (Figura 10A) y esferulíticos (Figura 10B).



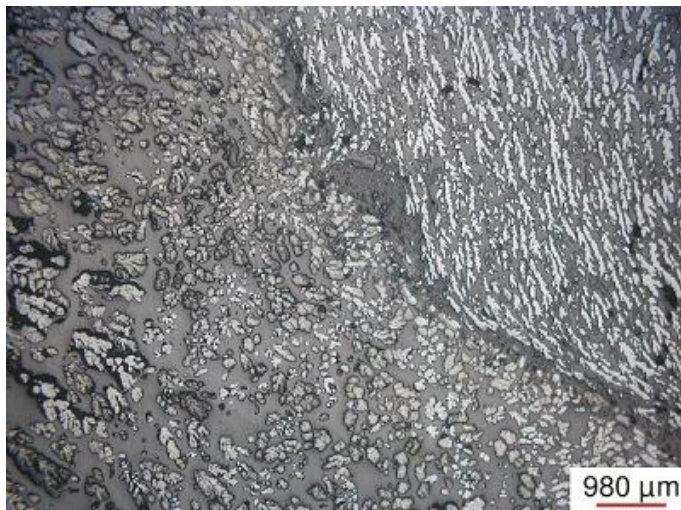
**Figura 10:** Características texturales de la romanechita (rom) de las Mases de Crivillen. A) microfotografía de luz reflejada de romanechita; B) imagen BSE de romanechita masiva, fibrosa y esferulítica. Las etiquetas en amarillo indican la posición de los microanálisis.

Los análisis EDS indican que la composición de la romanechita es prácticamente la misma independientemente del hábito de los cristales (Tabla 2).

	Tipo	O (%)	Mn (%)	Ba (%)	Total (%)
<b>Ro1</b>	esferulítico	<b>36,42</b>	<b>46,96</b>	<b>16,63</b>	<b>100,01</b>
<b>Ro2</b>	esferulítico	36,90	46,94	16,46	100,00
<b>Ro3</b>	fibroso	39,17	45,02	15,81	100,00
<b>Ro4</b>	fibroso	39,57	44,87	15,57	100,01

**Tabla 2:** Composición química de romanechita con diferentes hábitos.

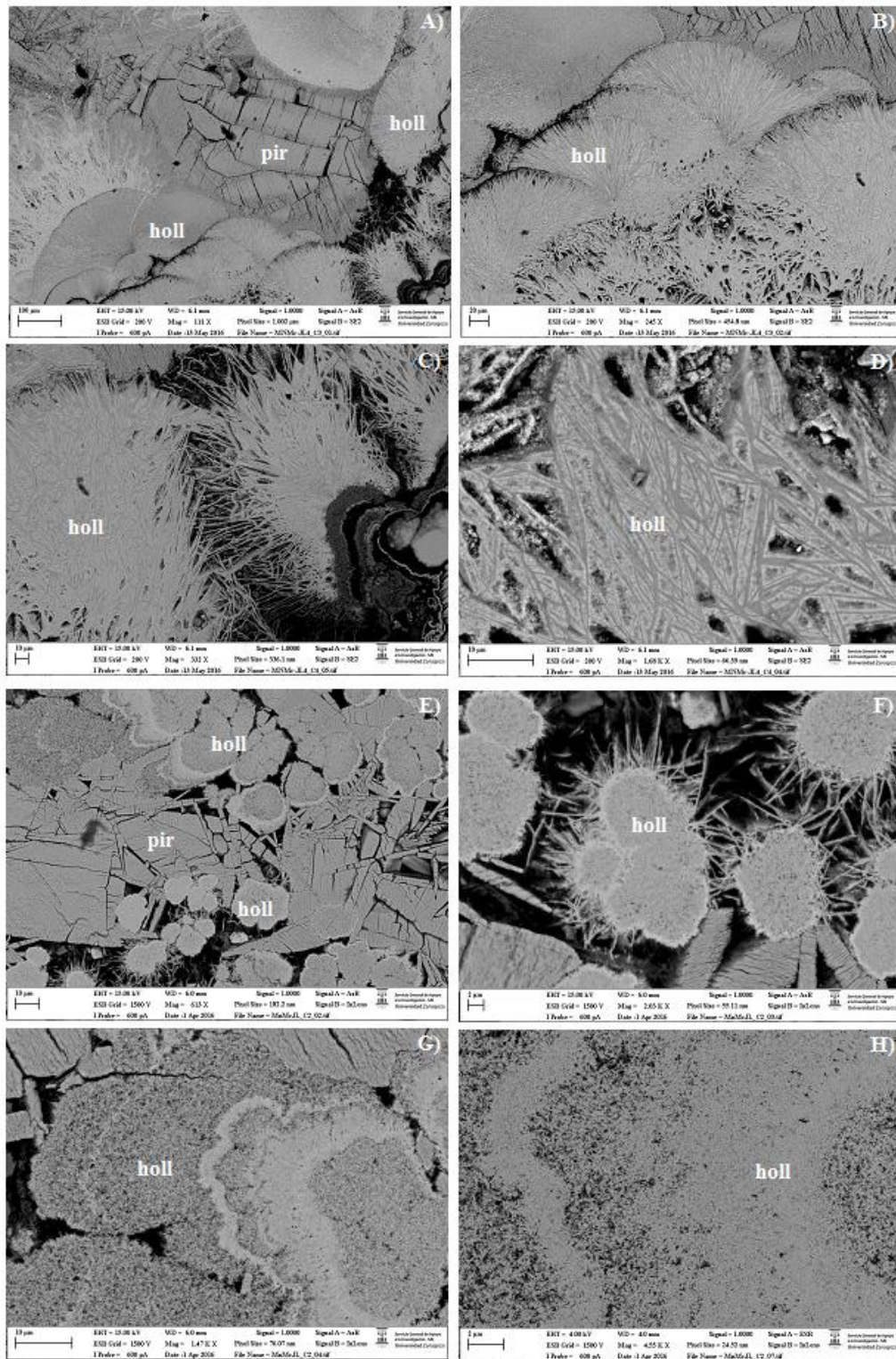
**Minerales del supergrupo de la hollandita**  $(\text{Sr,K})(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{3+})\text{O}_{16}$ : ópticamente se observan dos reflectividades: una más fuerte en tonos de grises claros y otra, menor, en grises más oscuros (Figura 11). Se observa una fuerte anisotropía en grises. Presenta morfología en abanicos (Figuras 12A, 12B y 12C), esferulítica sin estructura interna (Figuras 12E y 12F) y dendríticas (Figuras 11 y 13).



**Figura 11:** microfotografía de luz reflejada del mineral del grupo de la hollandita en la que se puede ver cristales dendríticos de dicho mineral con distinta reflectividad.

En las imágenes de electrones retrodispersados (BSE), las diferencias mencionadas en reflectividad se manifiestan en forma de diferencias en el tono de grises (Figuras 12D, 12E, 12F, 12G y 12H). Como puede observarse en estas imágenes BSE las zonas más oscuras son aquellas que tiene mayor porosidad, mientras las zonas con claras no muestran la presencia de huecos.



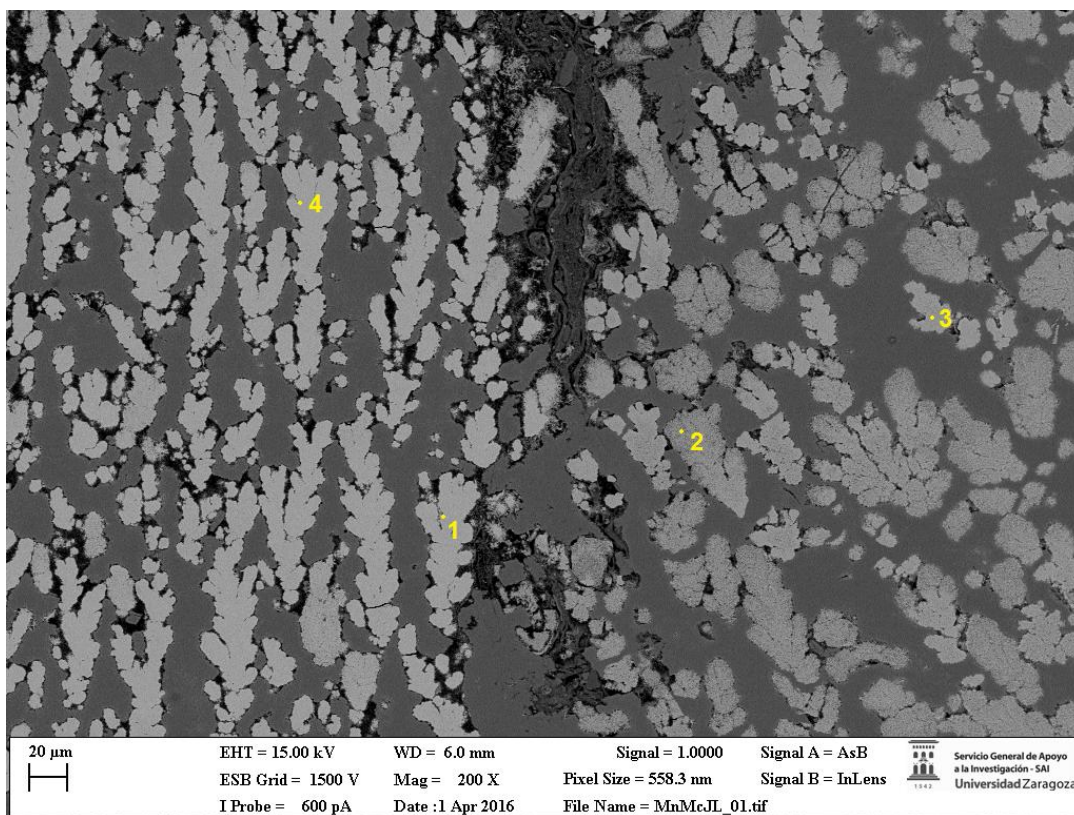


**Figura 12:** Características texturales de la hollandita (holl) de las Mases de Crivillén: A) Detalle de los cristales de hollandita dispuestos en forma de abanico; B) Detalle de los abanicos de la imagen 9A; C) Cristales de hollandita dispuesto de forma esferulítica; D) detalle de los cristales de hollandita E) Cristales esferulitos de hollandita sobre cristales de pirolusita (pir); F) Detalle de la figura 9E en las que se aprecia el borde externos con menor peso atómico así como cristales aciculares que crecen a partir del este borde externo; G) Cristales botroidales mostrando zonas con mayor y menor intensidad de tonos grises; H) Detalle de la figura 9C donde se aprecia que las zonas con un color gris más oscuro está en relación con la mayor presencia de poros.

Los análisis de EDS nos permiten afirmar que esta variación de la reflectancia no es debida a un cambio composicional ya que, como se observa en la Tabla 3, la variación en los contenidos elementales no es significativa (es claramente inferior a la precisión del método).

	Tipo	O (%)	K (%)	Ca (%)	Sr (%)	Ba (%)
1	Gris claro	40,47	1,61	0,86	3,28	4,04
2	Gris oscuro	39,84	1,70	1,20	3,21	4,26
3	Gris oscuro	41,29	1,82	1,17	3,74	3,27
4	Gris claro	41,61	1,52	0,93	3,19	4,47

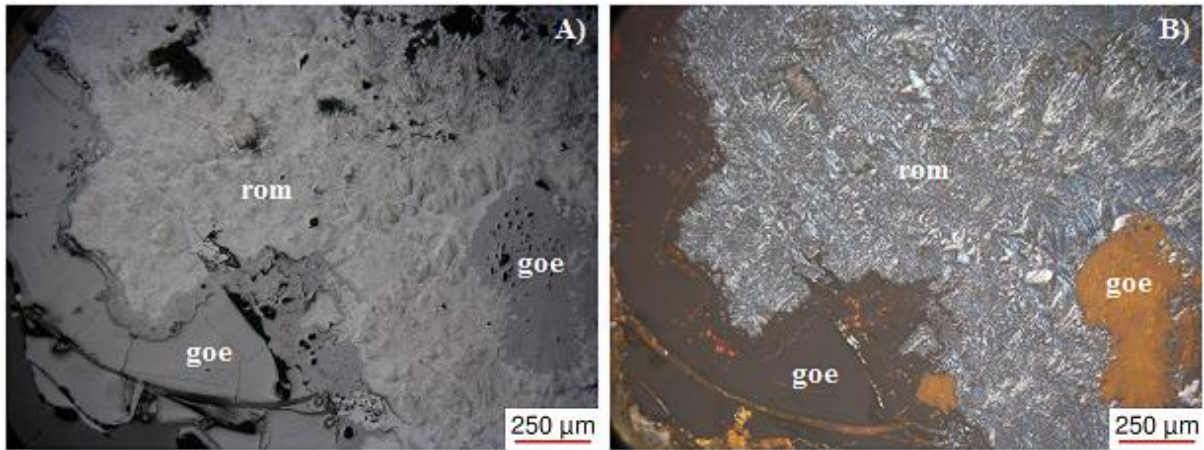
*Tabla 3: Composición química de diferentes tipos texturales de hollandita.*



*Figura 13: En la imagen superior se observan cristales dendríticos de hollandita con diferente reflectividad y los puntos donde se han hecho los análisis químicos expuestos en la tabla 3.*

**Goethita** (FeO(OH)). Gris relativamente oscuro con menor reflectividad que los anteriores minerales mencionados. Anisótropo, con colores azules enmascarados por las intensas reflexiones internas de color pardo-anaranjadas. Presenta morfología botroidal (Figura 14).





**Figura 14:** Microfotografías de goethita (goe) en forma de relictos en el interior de una masa de romanechita (rom). A) Luz reflejada, nícoles paralelos y B) luz reflejada, nícoles cruzados.

#### 5.4 SECUENCIA PARAGENÉTICA

La distribución de las principales fases minerales, sus relaciones texturales y los diferentes estilos de mineralización nos permite elaborar una hipótesis sobre la secuencia de formación de las diferentes fases minerales de yacimiento de Mn.

La relación de corte más clara la encontramos entre la pirolusita y el mineral de grupo de la hollandita (Figuras 9 y 12). Los cristales de mineral de grupo de la hollandita se encuentran tapando tanto los límites de granos como las grietas de la pirolusita lo que indicaría que se formó con posterioridad a la esta última.

El problema surge con la romanechita ya que no se ha podido encontrar algún punto donde esté en contacto con los otros dos minerales de manganeso. Únicamente está en contacto con la goethita. Se ha podido observar que la romanechita es anterior a la a la goethita (Figura 14). Además la goethita es anterior a los otros dos minerales de manganeso.

En el trabajo de López (2014) sobre el yacimiento de manganeso de Camañas, el cual presenta un contexto similar al nuestro, las observaciones texturales indican que romanechita precipitó antes que pirolusita. Tomaremos este criterio ante la falta de criterios texturales en nuestro caso.

Con todo esto, la secuencia paragenética para el yacimiento de las Mases de Crivillen es el siguiente (Figura 15):

	Ambiente Hidrotermal
Goethita	■
Romanechita	■
Pirolusita	■
Hollandita	■

**Figura 15:** Secuencia paragenética propuesta para el yacimiento de las Mases de Crivillen.



## 6. DISCUSIÓN

Como hemos visto en el apartado de la morfología, los óxidos de manganeso se disponen en bolsadas (Figuras 6 y 7) que rellenan cavidades de distintos tamaños en las areniscas de las facies Utrillas. Estos cuerpos minerales siempre aparecen junto al contacto discordante entre las facies Utrillas y los conglomerados paleógenos. Otro aspecto importante es la mencionada ausencia de carbonatos en el entorno de la mineralización.

La presencia de mineralizaciones de diferentes metales (Zn, Pb, Ba, F, Fe, Mn) asociadas a cavidades de origen kárstico es muy común en yacimientos de tipo Mississippi Valley generados durante la diagénesis. Sass-Gustkiewics *et al.*, (1982) invocaron tres procesos responsables de la formación de estas cavidades:

- las cavidades kársticas y la mineralización son resultado de procesos supergénicos relacionados con aguas meteóricas frías y/o aguas marinas,
- las cavidades kársticas se han formado por aguas meteóricas frías y han actuado como trampas para los minerales asociados a los fluidos hidrotermales,
- tanto las cavidades kársticas como la mineralización son contemporáneos a la circulación de fluidos hidrotermales.

Todo lo expuesto en los dos párrafos precedentes nos llevan a plantearnos: ¿se puede hablar de fenómenos kársticos cuando las rocas encajantes no son carbonatos?

Si consideramos la definición usual de karst, se observa que algunos autores como Monroe (1970) lo definen como: *A terrain, generally underlain by limestone, in which the topography is chiefly formed by the dissolving of rock, and which is commonly characterised by Karren, closed depressions, subterranean drainage, and caves*, mientras que otros como Sweeting (1972, p.306), restringen el término a terrenos calizos. Sin embargo, ya desde la década de los 70 del siglo pasado (Grimes, 1975) se introdujo el término pseudokarst para explicar formas análogas a aquellas de los terrenos kársticos, como lapiaz, cavernosidades,... en rocas insolubles o muy poco solubles (areniscas, cuarcitas, esquistos, incluso granitos o lavas).

En las últimas décadas y tras el descubrimiento de karst en areniscas y cuarcitas en diversos lugares del mundo (ver Galán *et al.*, 2007 y referencias allí citadas), se ha puesto de manifiesto que en este tipo de litologías existen zonas sin karst (con drenaje normal) junto a otras intensamente karstificadas (con sistema de drenaje subterráneo), mientras que las formas de superficie pueden ocurrir sobre ambas.

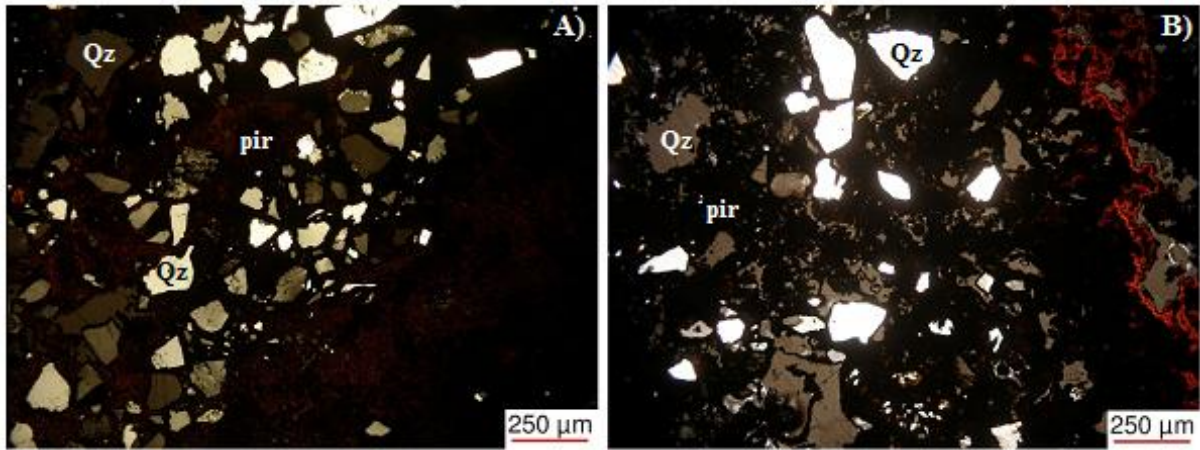
El origen de estas cavidades y geoformas pseudokarsticas puede ser debido a distintos factores (Galán *et al.*, 2009; Halliday, 2007): meteorización química (disolución de cementos y granos detríticos, alteración de minerales), meteorización mecánica, erosión eólica o procesos de piping<sup>1</sup>.

Por tanto no sería descabellado pensar que estamos ante un depósito mineral que se aloja en cavidades pseudokársticas.

Como ya hemos comentado anteriormente las areniscas que conforman las facies Utrillas son arcosas y subarcosas cuyo cemento está formado por calcita, dolomía y anhidrita. En nuestras observaciones de microscopio vemos que no existe ningún cemento y en su lugar encontramos pirolusita cementando los granos de cuarzo (Figura 16 A y 16B). Lo cual nos indicaría que el pseudokarst se formó al disolverse este cemento carbonatado.

---

<sup>1</sup> Piping is the horizontal, graded or vertical grain-by-grain removal of particles by channelized ground-water flow in a granular material and in some poorly soluble rocks (Halliday, 2007).



**Figura 16:** Detalle de los cristales de cuarzo (Qz) siendo cementado por pirolusita (pir)

En relación con la mineralogía de menas, el mineral más abundante es la pirolusita, seguido por el mineral perteneciente al grupo de la hollandita y finalmente la romanechita. Los análisis EDS realizados indican que tanto pirolusita como romanechita presentan una composición química prácticamente estequiometría, y no hay dificultad en su identificación. Sin embargo, la identificación del mineral del supergrupo de la hollandita requiere una discusión más detallada. Los minerales del supergrupo hollandita se caracterizan estructuralmente por presentar una estructura en forma de túnel.

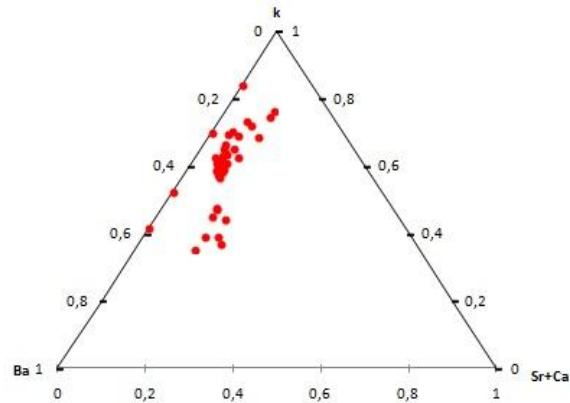
	Name	DTC	DCCC	Formula (IMA list)
Coronadite subgroup (M <sup>4+</sup> = Mn)	Coronadite	Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Pb(Mn <sup>4+</sup> ) <sub>2</sub> (Mn <sup>2+</sup> ) <sub>6</sub> O <sub>16</sub>
	Cryptomelane	K <sup>+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	K(Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
	Hollandite	Ba <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	(Ba, K, Ca, Sr)(Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Ti, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
	Manjiroite	Na <sup>+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Na(Mn <sup>4+</sup> , Mn <sup>2+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub> × nH <sub>2</sub> O
	Strontiomelane	Sr <sup>2+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	(Sr, Ba, K)Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
Priderite subgroup (M <sup>4+</sup> = Ti)	Ankangite	Ba <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	Ba(Ti, V <sup>3+</sup> ) <sub>8</sub> O <sub>16</sub>
	Henrymeyerite	Ba <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	BaTi <sub>7</sub> Fe <sup>2+</sup> O <sub>16</sub>
	Mannardite	Ba <sup>2+</sup>	V <sup>3+</sup>	Ba <sub>x</sub> (Ti <sub>8-2x</sub> (V <sup>3+</sup> ) <sub>2x</sub> O <sub>16</sub> × 2-xH <sub>2</sub> O
	Priderite	K <sup>+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	(K, Ba)(Ti <sup>4+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mg) <sub>8</sub> (O, OH) <sub>16</sub>
	Redledgeite	Ba <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ba <sub>x</sub> Cr <sub>2x</sub> (Ti <sup>4+</sup> ) <sub>8-2x</sub> O <sub>16</sub>

**Figura 17:** Clasificación de los minerales del grupo de la hollandita. Modificado de Capalbo, 2012.

Según el catión tetravalente dominante en el octaedro unidad, el supergrupo hollandita puede dividirse en dos grupos (Figura 17): el grupo manganato (con Mn<sup>4+</sup> como catión octaédrico) y el grupo de titanato (con Ti<sup>4+</sup> como catión octaédrico). Además, los minerales que pertenecen a estos grupos

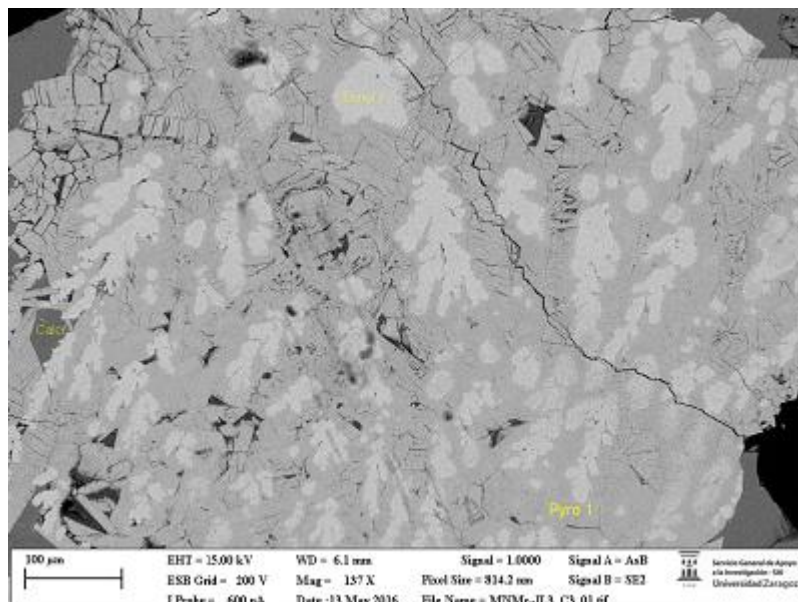
difieren entre sí dependiendo de las especies de cationes túnel predominantes: Ba, K, Pb, Sr, etc (Capalbo, 2012).

En nuestro caso, la química mineral obtenida mediante EDS nos indica que podemos identificar esta fase como estronciomelana ya que contiene como cationes túnel Ba, Sr, K con una pequeña cantidad de Ca. (Figura 18).



**Figura 18:** Diagrama ternario con los datos tomados en SEM del mineral del grupo de las hollanditas.

En relación con la naturaleza del fluido mineralizador, cabe indicar que la presencia de Ba nos indica un probable origen hidrotermal, teniendo en cuenta que no se han citado cementos de barita en las areniscas de la Formación Utrillas. Si esto es así, según Borchert (1980), los fluidos hidrotermales que transportan Mn, junto a la mayoría de los metales, lo hacen en condiciones reductoras y ácidas, lo que facilita la formación de complejos principalmente clorurados, con los metales. Al circular por las areniscas (cuyo cemento es carbonatado), la interacción roca/fluido provoca que el fluido vaya neutralizándose, lo que conlleva la precipitación de las menas.



**Figura 19:** Cristal de calcita (cal) sustituido por pirolusita (pyro) y estronciomelana (Srmel).

Como consecuencia de este proceso se produce una disolución del cemento carbonatado, en nuestro caso estaríamos ante una disolución prácticamente total por no decir total ya que únicamente, y mediante observaciones de microscopía electrónica de barrido, se ha detectado la presencia de pequeñas cantidades de calcita en una de las muestras de mena estudiadas, siendo esta sustituido por los óxidos de manganeso (Figura 19).

La baja concentración de Fe, evidenciada por la ausencia de goethita coetánea a las menas de Mn, puede explicarse por este aumento del pH debido a la interacción roca/ fluido mencionada. Gutzmer *et al* (2006) observaron que en condiciones alcalinas se produce una separación efectiva del Mn y el Fe que no precipita en tales condiciones.

Por último, queda plantear la cuestión de la procedencia del manganeso. Es de sobra conocido en la literatura metalogenética que es la geoquímica isotópica la que nos proporciona las evidencias para contestar esta cuestión. Obviamente, plantear un estudio isotópico excede con mucho los objetivos de este estudio; sin embargo, lo que sí se puede hacer es plantear posibles fuentes de este elemento, compatibles con el contexto geológico. Habida cuenta de que no existen rocas volcánicas de composición intermedia ni en la cobertera ni en el basamento, las fuentes más probables serían las lutitas/pizarras paleozoicas o bien sus correspondiente mesozoicos, principalmente si son ricas en materia orgánica. Por otro lado, la presencia de minerales con Ba en su composición química, nos podría permitir relacionar el origen de la mineralización con el de los filones de barita presentes en la Cordillera Ibérica, los cuales se originaron por la interacción de fluidos hidrotermales ascendentes con fluidos superficiales descendentes, produciéndose la precipitación de barita en la zona de mezcla (Osácar y Besteiro, 1992; Subías *et al.* 2010), aunque bien es cierto que estos filones de barita que bastante distantes de nuestra zona de estudio.

Las evidencias geológicas permiten estimar el periodo de formación considerando que la mineralización tuvo que ser posterior al Albiense, ya que es el periodo en el cual se depositó y consolidó la roca encajante (Facies Utrillas) y anterior a la sedimentación de los conglomerados Paleógenos. Además comentar que a los filones de barita anteriormente mencionados se les da una edad de 145+-18 Ma (Jurásico Superior- Cretácico Inferior). Por tanto estos filones de barita son anteriores a la génesis de yacimiento de las Mases de Crivillén, el cual se podría situar a lo largo del Cretácico Superior. Este periodo coincide con la apertura del Atlántico norte y del Golfo de Vizcaya, estos movimientos tectónicos fomentaron el ascenso de fluidos hidrotermales cargados de Mn entre otros metales. Estos fluidos hidrotermales al entrar en contacto con las areniscas que conforman las facies Utrillas disolvieron el cemento carbonatado de estas y en su lugar precipitaron los óxidos de manganeso que encontramos hoy en día.

## 7. CONCLUSIONS

Our geological, mineralogical and petrological observations provide new insights to the formation of Mn oxides and oxyhydroxides at the Mases de Crivillén deposit:

- 1) The orebodies occur as pockets (cavity fillings) of laminated appearance hosted by the Utrillas Formation sandstones. Piping processes probably promoted pseudokarst landforms in sandstones.
- 2) Manganese mineralogy is made up of pyrolusite, romanechite and strontiometales (a mineral belonging to hollandite supergroup). These manganese oxide and oxyhydroxides replacing previous diagenetic calcite cement.
- 3) The presence of Mn and associated elements (Ba, K, Sr) in the mineralizing fluids indicates

their possible hydrothermal nature. This ore-forming fluid was reduced and acid since manganese is soluble and mobile element with a bivalent state in such conditions.

- 4) The pseudokarst system could provide enhanced fluid percolation and fluid/rock interaction promoted oxidation and increasing pH by cement dissolution that was responsible for oxide and oxyhydroxide deposition. Also, the increasing pH lead to the decoupling of Mn from Fe.
- 5) Mineralization took place later than deposition and consolidation of Utrillas Formation sandstones and prior to sedimentation of Paleogene conglomerates.
- 6) The formation of these deposits is related to the extensional context of the opening of the Bay of Biscay that developed during the Cretaceous. In our case mineralizations they originated during the Late Cretaceous.

## 8. REFERENCIAS

- Almela, A., Quintero, I., Gómez, E., Mansilla, H., Martínez, C., Granados, L.F. y Argüelles, A. (1997): *Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº493(Oliete) y memoria*. IGME, Madrid. 44 p.
- Borchert, H. (1980): Geology and Geochemistry of Manganese. En Varentsov, I. M., y Grasselly G.Y. (Eds), 2º *Simposio Internacional sobre Geología y Geoquímica del Manganeso*, Australia. UNESCO. Hungría, 45-60.
- Calvo, M. (2008): *Minerales de Aragón*. Ediciones Prames, Zaragoza, 463 p.
- Canudo, J.I., Gasca, J.M., Aurell, M., Badiola, A., Blain, H.A., Cruzado-Caballero, P., Gómez-Fernández, D., Moreno-Azanza, M., Parrilla, J., Rabal-Garcés, R. y Ruiz-Omeñaca, J.I. (2010): La Cantalera: an exceptional window onto the vertebrate biodiversity of the Hauterivian-Barremian transition in the Iberian Peninsula. *Journal of Iberian Geology*, 36 (2): 205-224.
- Capalbo, C (2012): *Mineral of the Hollandite Supergroup: Crystal- chemistry and thermal behavior*. Tesis Doctoral, Univ. degli Studi di Pisa, 268p.
- Casas, A.M., Cortés, A.L., Liesa, C.L., Meléndez, A. y Soria, A.R. (1997): Estructura del borde N de la Cordillera Ibérica entre la Sierra de Arcos y el anticlinal de Montalbán. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 23: 243-268.
- Cortazar, D (1885): Bosquejo físico geológico y minero de la provincia de Teruel. *Bol.Com. Mapa Geológico de España*, XII: 263-607.
- Cowen, J.P., Massot, G. J. y Baker, E. T. (1986): Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid-to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, 322: 169-171.
- Dasgupta, S., Sengupta, P., Bhattacharya, P.A., Mukherjee, M., Fukuoka, M., Banerjee, H. y Roy, S. (1989): Mineral reactions in manganese oxide rocks: P-T-X phase relations. *Economic Geology*, 84: 434-443.
- De Asso. I (1798): *Historia de la economía política de Aragón*. Zaragoza, 503p.
- Departamento de Industria, Comercio y Turismo (1994): *La minería de Aragón*. Gobierno de Aragón, INO Reproducciones, Zaragoza, 551p.
- Ehrlich, H.L. (1963): Bacteriology of manganese nodules. *Applied Microbiology*, 11: 15-19.



- Galan, C., Rivas, J. y Nieto, M (2009): Pseudokart en areniscas del flysch costero Eoceno, Gipuzcua. Laboratorio de bioespeleología. *Sociedad de Ciencias Aranzadi (SCA)*: 39 p.
- Galan, C., Rivas, J. y Nieto, M (2007): Pseudokart en areniscas del flysch costero Eoceno, Gipuzcua. Laboratorio de bioespeleología. *Sociedad de Ciencias Aranzadi (SCA)*: 44 p.
- Grill, E.V. (1982): Kinetic and thermodynamic factors controlling manganese concentration in anoxic waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 233-240.
- Grimes, K.G. (1975): Pseudokarst: definition and types. in Graham. A.W., (ed), *Proceedings of the Tenth Biennial Conference of the Australian Speleological Federation*. ASF, Sydney, 6-10.
- Gutzmer, J., Beukes, N., Rhalimi, M., Mukhopadhyay, J. (2006): Cretaceous karstic cave-fill manganese-lead-barium deposits of Imini, Morocco. *Econ Geol* 101:385–405.
- Halliday, W.R. (2007): Pseudokarst in the 21<sup>st</sup> century. *Journal of caves and karst studies*, v. 69, n°1. 103-113.
- Klinkhammer, G.P. y Bender, H.L. (1980): The distribution of manganese in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Letters.*, 46: 361-384.
- Marfil, R y Gómez-Gras, D.(1992): Procedencia y modelo diagenético de la las areniscas de las facies Utrillas en la cordillera Ibérica (Umbral de Ateca) y la meseta Norcastellana. *Revista de la sociedad geológica de España*, 5, (3-4). 101-115
- Mata, M., Climent, F., Alfonso, P., Parcerisa, D. y Vilaltella, J. (2011): Datos para el conocimiento del patrimonio geológico de la comarca aragonesa de Andorra-Sierra de Arcos. *XII Congreso Internacional sobre Patrimonio Geológico y Minero*, Boltaña: 307-318.
- López, A.E.(2014): *Depósitos de Mn en Camañas (Teruel):geología y mineralogía*. Trabajo de fin de grado, Univ. de Zaragoza, 27p
- Marshall, K.C. (1979): Biogeochemistry of manganese minerals. Trudinger, P.A. y Swaine, D.J. (Eds.), *Biogeochemical cycling of mineral-forming elements*. New York, Elsevier, 253-282.
- Martin, J.D.(2004), Using X Powder: A software package for powder X-ray diffraction analysis: <http://www.xpowder.com>, 105 p.
- Monroe, W. H. (1970): *A glossary of karst Terminology*. U. S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1999-K, 26 p.
- Osácar, M.C. y Besteiro, J. (1992): La baritina en la unidad de Herrera (rama aragonesa de la Cordillera Ibérica). *Recursos minerales de España.*,161-194.
- Perfilev, B.V., Gabe, D.R., (1965): The use of microbial-landscape method to investigate bacteria which concentrate manganese and iron in bottom deposits: Applied capillary microscopy: The role of microorganisms in the formation of iron-manganese deposits. *Consultants Bur*: 9-44.
- Rodríguez-Díaz, A.A., Villaseñor-Cabral, M. P., Canet, C., Prol-Ledesma, R. M. y Camprubí, A. (2005): Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales. *Boletín de mineralogía*, 16: 33-34.
- Rodríguez-López, J.P., Meléndez, M., de Boer, P.L. y Soria, A.R. (2008a): Aerolian sand-sea development along the mid-Cretaceous western Tethyan margin (Spain); erg sedimentology and paleoclimate implications. *Sedimentology*, 55:1253-1292.
- Roy, S. (1981): *Manganese Deposits*. Academic Press, London, 458 p.

- Roy, S. (1992): Environments and processes of manganese deposition. *Economic Geology*, 87: 1218-1236.
- Sass-Gustkiewicz, M., Dzulynski, S., Ridge, J.D. (1982): The emplacement of zinc-lead sulfide ores in the Upper Silesian district. A contribution to the understanding of Mississippi Valley-Type Deposits. *Economic Geology*, 77: 392-412.
- Soria, A.R., Martín-Closas, C., Meléndez, A., Meléndez, M.N. y Aurell, M. (1995): Estratigrafía del Cretácico inferior continental de la Cordillera Ibérica Central. *Estudios Geológicos.*, 51: 141-152.
- Soria, A.R., Meléndez, A. y Liesa, C.L. (1997): Tectónica extensional cretácica en la subcuenca de Oliete (Cordillera Ibérica Central). *Geogaceta*, 22, 203-206.
- Subías, I., Fanlo, I., Mateo, E., Billström, K. y Recio, C. (2010): Isotopic studies of Pb-Zn-(Ag) and barite Alpine vein deposits in the Iberian Range (NE Spain). *Chemie der Erde*, 70: 149-158.
- Sweeting (1972): *Karst Landforms*. Macmillan, London, 378 p.
- Villena, J., Gonzales, A., Muñoz, A., Pardo, G. y Perez, A. (1992): Síntesis estratigráfica del Terciario del borde Sur de la Cuenca del Ebro: unidades genéticas. *Acta geológica hispánica*.v.27, 225-245.