

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA TIERRA
FACULTAD DE CIENCIAS, UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

**LA MINA EL CAÑUELO (CORDILLERA BÉTICA
OCCIDENTAL): ¿UN EJEMPLO DE SKARN DE Fe
y B NO CONVENCIONAL?**

GONZALO ARES ASENSIO

Trabajo de Fin de Máster dirigido por:
IGNACIO SUBÍAS PÉREZ Y FERNANDO GERVILLA LINARES

MÁSTER EN GEOLOGÍA: TÉCNICAS Y APLICACIONES
CURSO 2016-2017

ÍNDICE

RESUMEN Y ABSTRACT	2
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
1.1 Introducción	3
1.2 Generalidades sobre los boratos	5
1.3 Antecedentes	7
1.4 Objetivos	8
2. MUESTREO Y TÉCNICAS DE ESTUDIO	8
2.1 Recopilación bibliográfica	8
2.2 Trabajo de campo	8
2.3 Trabajo de laboratorio	9
3. CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO	13
3.1 Contexto geográfico	13
3.2 Contexto geológico	13
4. RESULTADOS	17
4.1 Descripción del yacimiento	17
4.2 Mineralogía del yacimiento	22
4.4 Química mineral	31
4.5 Distribución de la mineralogía	39
5. DISCUSIÓN	41
5.1 Secuencia paragenética y condiciones de formación	41
5.2. Desestabilización de magnesioferrita y magnetita	45
5.3. Origen del boro	48
5.4. Modelo del yacimiento	49
6. CONCLUSIONES	50
7. BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	I
ANEXO A	I
ANEXO B	X

RESUMEN: El yacimiento El Cañuelo, localizado en la zona central de la Serranía de Ronda (Cordillera Bética occidental), está formado principalmente por boratos de Fe y Mg (ludwigita, szaibelyita y kotoíta), brucita, así como por magnesioferrita y magnetita. Los fluidos mineralizadores responsables de la formación del yacimiento estaban enriquecidos en Mg, como consecuencia del lavado de las peridotitas de Ronda, y en B, debido al lavado de dichas peridotitas, junto con migmatitas y diques leucocráticos adyacentes. El primer mineral en formarse fue la ludwigita, a temperaturas superiores a 600°C. Le siguió la magnesioferrita y posteriormente kotoíta, esta última a temperaturas entre 450-350°C. Magnetita, szaibelyita y brucita precipitaron como consecuencia de la desestabilización de minerales previos. La total ausencia de minerales calcosilicatados propios de un skarn, hace pensar que estamos ante un yacimiento tipo manto y no ante un skarn como tradicionalmente se habría considerado.

Palabras clave: Serranía de Ronda, boratos, ludwigita, szaibelyita, brucita, magnesioferrita, magnetita.

ABSTRACT: *El Cañuelo deposit, located in the central area of the Serranía de Ronda (western Betic Range), is mainly composed by Fe and Mg borates (ludwigite, szaibelyite and kotoite), brucite, as well as magnesioferrite and magnetite. The ore-forming fluids were enriched both in Mg, as a result of the washing of the peridotites, and in B, coming from the washing of the peridotites, migmatites and the adjacent leucocratic dikes. The crystallization sequence starts with the formation of ludwigite at temperatures higher than 600°C. It is followed by magnesioferrite and kotoite, the latter between 450-350°C. The destabilization of previous mineral phases promoted the formation of magnetite, szaibelyite and brucite. The total absence of chalcosilicate minerals characteristic of a skarn, leads us to believe that we are dealing with a manto-type deposit, instead of a skarn one, as it would has traditionally been considered.*

Key words: Serranía de Ronda, borates, ludwigite, szaibelyite, brucite, magnesioferrite, magnetite.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

Los depósitos de skarn han sido descritos en la literatura científica desde, al menos, el siglo XIX (por ejemplo, Cotta, 1864). El término skarn fue desarrollado por mineros suecos para designar rocas metamórficas, regionales o de contacto, constituidas por silicatos de Ca, Mg y Fe, derivados de un protolito de caliza o dolomía y, en las cuales se han desarrollado, por metasomatismo, importantes mineralizaciones de Fe, Cu, Zn y/o W.

El término skarn ha ido evolucionando con el tiempo, lo que llevó a Burt (1982) a recopilar la terminología aplicada hasta 1970 advirtiendo que la mayoría de los intentos de incluir criterios genéticos en las definiciones formales había creado problemas y confusiones adicionales. La mayoría de los autores han adoptado las sugerencias de Einaudi et al. (1981), de usar los conceptos de skarn y depósitos de skarn¹ como términos descriptivos, basados en la mineralogía que presentan y sin ningún tipo de implicación genética.

Se pueden encontrar skarns en rocas de casi todas las edades (desde el paleozoico hasta el cenozoico). Aunque lo más normal es encontrarlos en materiales carbonatados, pueden localizarse en casi cualquier tipo de roca, incluyendo pizarras, areniscas, granitos, basaltos y komatiitas. Los skarns se pueden formar tanto por metamorfismo regional como de contacto, junto con una gran variedad de procesos metasomáticos que implican fluidos de origen magmático, metamórfico, meteórico y/o marino. Se encuentran adyacentes a plutones, a lo largo de fallas y de zonas de cizalla, en sistemas geotérmicos superficiales, en la parte inferior del lecho marino y, a menor profundidad, en la corteza o en terrenos metamórficos enterrados. Lo que define una roca como skarn es su mineralogía, que incluye una amplia variedad de grupos de minerales calco-silicatados, como granates, piroxenos, anfíboles, piroxenoides, epidotas, olivinos, plagioclasas, etc. Por lo tanto, la presencia de un skarn no señala necesariamente un contexto geológico concreto o una composición de un protolito en particular, sino que su desarrollo indica que la combinación de temperatura, profundidad de emplazamiento,

¹ No todos los skarn tienen mineralización económica, los que la contienen se denominan depósitos de skarn.

composición del fluido y composición de la roca huésped corresponde a los campos de estabilidad de los grupos minerales presentes (Meinert, 1992).

Ahora bien, si cuando el conjunto de variables que al interaccionar de manera adecuada pueden formar un skarn (protolito ígneo, protolito sedimentario, temperatura y composición de los fluidos) se desvían de lo que se considerarían condiciones “normales”, como las que se han comentado anteriormente, el yacimiento final podría alejarse de lo que se entiende por un yacimiento de skarn convencional. Este sería el caso de la mineralización objeto de estudio de este trabajo, el skarn de El Cañuelo, que tradicionalmente se ha definido como un exoskarn magnésico de magnetita-ludwigita encajado en mármoles dolomíticos (Curras y Torres-Ruiz, 1992). Sin embargo, el estudio de este skarn ha demostrado que es todo menos convencional, al tener las siguientes características:

1) el protolito ígneo que, en teoría, dio origen al metamorfismo de contacto fue un leucogranito de anatexia, generado durante el máximo de metamorfismo (BP-AT) alpino post-Sp (Muñoz, 1991). Esto produjo un metasomatismo infiltracional, desarrollándose el skarn en sus etapas típicas prograda y retrógrada (Curras y Torres-Ruiz, 1992). Sin embargo, ni se han reconocido las típicas facies calcosilicatadas propias de un skarn, ni el exoskarn donde encaja la mineralización es un mármol dolomítico, sino que es un mármol calcítico.

2) en el contacto norte con estos mármoles, Torres-Roldán (1983) y Muñoz (1991) describieron unos gneises, a los que definieron como gneises con litoclastos, sin embargo, estudios posteriores han demostrado que son granitos s.l. producidos por anatexia cortical, probablemente, durante el emplazamiento de la peridotita de Ronda (Esteban et al., 2008; Acosta-Vigil et al., 2014). Los fluidos derivados de estos granitos podrían haber aportado el calor y los fluidos necesarios para la formación del yacimiento.

3) en el extremo sur, estos mármoles calcíticos se ponen en contacto mecánico con las peridotitas de Ronda, las cuales se emplazaron a altas temperaturas ($>750^{\circ}\text{C}$) y bajas presiones (550-650MPa), produciendo una aureola de metamorfismo dinamo-térmico (Mazzoli et al., 2014). Los fluidos provenientes de las peridotitas serpentinizadas también podrían haber aportado fluidos mineralizadores al yacimiento El Cañuelo.

4) si bien Curras y Torres-Ruiz (1992) no identificaron rocas pertenecientes al endoskarn, únicamente al exoskarn, nuestro estudio demuestra que en las peridotitas en contacto con los mármoles se ha formado un endoskarn, donde encajan boratos como ludwigita, y magnesioferrita. Por otro lado, aunque estos autores hablan de un skarn de magnetita, la espinela dominante es magnesioferrita, formándose magnetita únicamente como producto de alteración de la primera.

5) los estudios realizados en este trabajo demuestran que los fluidos mineralizadores fueron reducidos y básicos, cuando en un skarn las condiciones son ácidas y oxidantes (Einaudi et al., 1981). Por otro lado, la presencia de magnetita y boratos como ludwigita es típica de skarn magnésicos, no de skarn cárnicos (Zharikov et al., 2007), al igual que brucita, mineral muy abundante en mármoles dolomíticos (Callegari y Pertsev, 2007).

1.2 Generalidades sobre los boratos

El yacimiento El Cañuelo se caracteriza por presentar una compleja mineralización de boratos de Mg y Fe. Los minerales de boro son compuestos de oxígeno en los que el B entra en coordinación triangular $(BO_3)^{-3}$ o tetraédrica $(B0_4)^{-5}$ junto con una abundante gama de cationes. Los minerales de boro se pueden encontrar en una amplia variedad de contextos geológicos: fumarolas volcánicas, granulitas o depósitos de sal (Smith y Medrano, 1996). Por lo tanto, se pueden establecer dos grandes grupos: i) boratos de baja temperatura, los cuales se encuentran en rocas sedimentarias, principalmente evaporitas, y ii) boratos de alta temperatura, localizados en rocas metamórficas-metasomáticas (especialmente skarns), magmáticas y, rara vez, en pegmatitas graníticas (Anovitz y Grew, 1996).

La formación de los minerales de boro en los sistemas de skarn está generalmente asociada con los procesos metamórficos y metasomáticos generados por fluidos en las aureolas de contacto entre las rocas magmáticas intrusivas, comúnmente granitos y las litologías adyacentes, especialmente mármoles calcíticos y dolomíticos (Pertsev, 1991; Anovitz y Grew, 1996; Grew et al., 1999; Woodford et al., 2001; Aleksandrov y Troneva, 2011).

Los boratos de magnesio-hierro del grupo de la ludwigita ($Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$) y szaibelyita ($MgBO_2(OH)$) pertenecen a las fases de boro más características de algunos

skarns magnésicos (Schaller y Vlisdis, 1961; Marincea 1999, 2000; Aleksandrov y Troneva, 2011; Tančić et al., 2012). Todas estas fases son generalmente productos de alteración de una mineralización temprana compuesta por suanita ($Mg_2B_2O_5$) y kotoíta ($Mg_3(BO_3)_2$). Estos últimos minerales son inestables y, o bien sufren un proceso de alteración que los trasforma en boratos de hierro-magnesio del grupo de la ludwigita, o bien sufren un proceso de hidratación que los transforma a szaibelyita (Kwak y Nicholson, 1988) y finalmente a brucita ($Mg(OH)_2$). Según Aleksandrov (2008), este proceso de hidratación de los boratos consiste en una sustitución isomórfica de grupos $[BO_3]^{3-}$ por cantidades equivalentes de grupos hidroxilo.

Experimentalmente (Fig. 1) se ha demostrado que la kotoíta se forma a temperaturas de 350-450°C y en torno a los 110 bares. A temperaturas más altas (500°C) precipitaría suanita (Aleksandrov, 2008), la cual, al disminuir la temperatura, es substituida por boratos de Mg-Fe de la serie ludwigita-vonsenita y por szaibelyita, borato hidratado básico de magnesio, descrito por primera vez por Peters (1861).

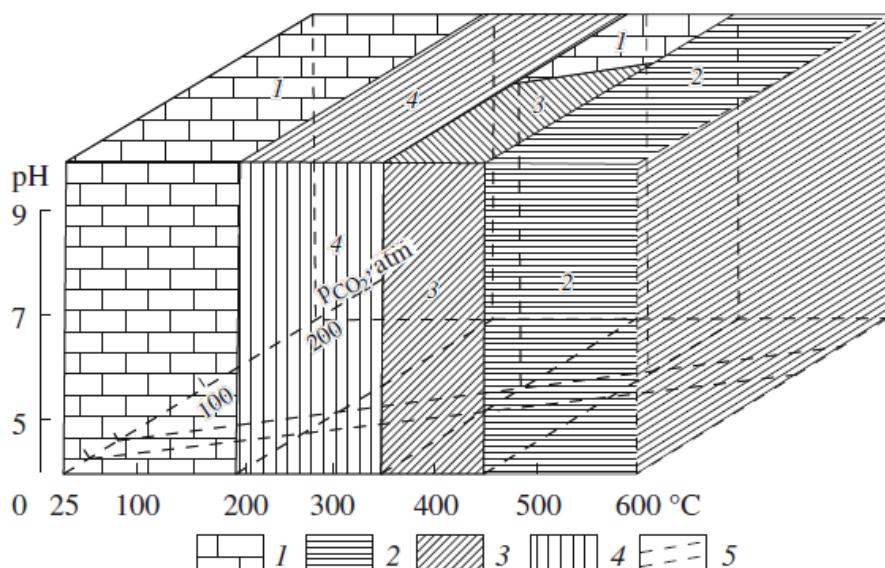


Fig. 1: Diagrama de bloques que muestra los campos de estabilidad de los boratos de magnesio: (1) carbonatos de magnesio (dolomita y magnesita), (2) suanita, (3) Kotoíta, (4) szaibelyita (5) exceso de PCO_2 (20 y 45 bar a 25°C). Tomado de Aleksandrov (2008).

Vonsenita ($Fe^{2+}Fe^{3+}O_2(BO_3)$) y ludwigita ($Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$) son boratos anhidros isoestructurales que forman una serie continua, producto de la sustitución de Mg^{2+} y Fe^{2+} (Bonazzi y Menchetti, 1989; Aleksandrov y Troneva, 2011).

Las principales características cristalográficas de estos minerales se resumen en la tabla 1.

Mineral	Fórmula química	Composición	Sistema cristalino	Grupo puntual	Parámetros cristalográficos	Densidad (g/cm ³)
Ludwigita	Mg ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃)	41,28%MgO 40,89%Fe ₂ O ₃ 17,83%B ₂ O ₃	Ortorómbico-bipiramidal	Pbam	a ₀ = 9.26 Å b ₀ = 12.26 Å c ₀ = 3.05 Å	3,75
Kotoíta	Mg ₃ (BO ₃) ₂	63,46%MgO 36,54%B ₂ O ₃	Ortorómbico-bipiramidal	P _{nmm} D _{2h} ¹²	a ₀ =5.385 Å b ₀ =8.400 Å c ₀ = 4.487 Å	3,10
Suanita	Mg ₂ B ₂ O ₅	53,66% MgO 46,64% B ₂ O ₃	Monoclínico o triclínico	P2 ₁ /a	a ₀ = 12.311 Å b ₀ = 3.125 Å c ₀ = 9.201 Å β=104° 20'	2,91
Szaibelyita	Mg ₂ BO ₂ (OH)	47,26% MgO, 41,23% B ₂ O ₃ , 10,67% H ₂ O 0,85% FeO	Monoclínico prismático	P2 ₁ /a	a ₀ =12.586 Å b ₀ =10.415 Å c ₀ =3.134 Å β=95.923°	2,74

Tabla 1: Resumen de las principales características cristalográficas de los boratos encontrados en el yacimiento El Cañuelo. Datos tomados de Bonazzi y Menchetti (1989) para ludwigita; Watanabe et al. (1966) para kotoíta; Shabynin y Pertser (1963) para suanita; Takeuchi y Kudoh (1975) para szaibelyita.

1.3 Antecedentes

En los registros mineros de la Junta de Andalucía queda constancia de “la mina de hierro El Cañuelo, nº 2705, que se sitúa en el paraje del mismo nombre, término de Igualeja”, y cuya concesión minera fue otorgada en 1898. No obstante, el mineral de hierro ya era extraído en 1782 para abastecer la Real Fábrica de Artillería de Jimena de la Frontera (De Aldama, 1855). Asimismo, hay registro de su explotación a cielo abierto en 1870, y de que estuvo abierta hasta principios del siglo XX, si bien no hay datos de la cantidad de mineral extraído.

Sobre la zona de estudio únicamente se han encontrado dos trabajos: un estudio de magnetometría encargado por el Ministerio de Industria en 1972 y el trabajo de Curras y Torres-Ruiz (1992). El primero es un trabajo realizado por la Compañía General de Sondeos, S.A., que consiste en una ampliación hacia el oeste de una serie de trabajos realizados en 1971-72 en la zona de Ojén para la exploración de minerales magnéticos. Por su parte, Curras y Torres-Ruiz (op. cit.) definieron este yacimiento como un exoskarn magnésico de magnetita-ludwigita, formado por una masa irregular y pequeños filones. La asociación mineral que propusieron estos autores consiste en forsterita, espinela, brucita (periclase), calcita, humita, condrodita, flogopita, serpentina,

clorita, magnetita, ludwigita y szaibelyita. Atribuyeron su formación a la interacción de fluidos magmáticos con los mármoles dolomíticos durante el metamorfismo Alpino, con temperaturas de formación entre 750-450°C a P<2Kb.

1.4 Objetivos

El objetivo de este Trabajo Fin de Master es caracterizar geológica, mineralógica y petrográficamente el yacimiento El Cañuelo. Para ello se utilizarán las técnicas básicas en exploración de yacimientos minerales:

- Recopilación bibliográfica
- Cartografía y muestreo en un contexto GIS
- Difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (FESEM) y microsonda electrónica.

Con los resultados obtenidos se definirán, en primer lugar, qué fases minerales lo componen y la secuencia paragenética. En segundo lugar, y con los datos anteriores, se intentará definir un posible modelo genético que sirva como punto de referencia para buscar depósitos similares en zonas favorables.

2. MUESTREO Y TÉCNICAS DE ESTUDIO

2.1 Recopilación bibliográfica

Se realizó una búsqueda de toda la bibliografía relacionada con la zona de interés del yacimiento a estudiar, así como de otros yacimientos con una mineralogía similar.

Por otra parte, se buscaron y consultaron artículos acerca de la clasificación, estructura y composición del grupo de los boratos.

2.2 Trabajo de campo

El trabajo de campo estuvo orientado a la realización de un muestreo representativo de la mineralización, las rocas encajantes y las rocas del entorno regional del yacimiento. Las muestras recogidas se localizaron sobre mapas y fotos satélite mediante GPS, nombrándolas según se fueron tomando (Fig. 2). Se obtuvieron datos de las direcciones y buzamientos de las estructuras existentes en la zona, y se realizaron fotos de los aspectos mineralógicos y estructurales más relevantes.



Fig. 2: Imagen de los puntos muestreados, (tomada y modificada de Google Earth)

2.3 Trabajo de laboratorio

En el laboratorio, se procedió a realizar una descripción de visu de las muestras recogidas, 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 a mano, seguido de una 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 $53\mu\text{m}$ para cargar el portamuestras de aluminio utilizado para el método del polvo cristalino. El equipo empleado fue un difractómetro Philips 1710 con rendija automática y monocromador de grafito. Las condiciones de trabajo fueron 40KV, 30mA y radiación $\text{K}\alpha$ del Cu. Los difractogramas de las muestras se obtuvieron en el intervalo $3-80^\circ 2\theta$, a una velocidad de goniómetro de $0,03^\circ 2\theta/\text{s}$ y tiempo de integración de 0,5s. El software de control empleado fue Xpowder (Martin Ramos, 2007).

Las láminas delgadas se prepararon en el Servicio de Preparación de Rocas y Materiales Duros de la Universidad de Zaragoza y, posteriormente, se pulieron en el Área de Cristalografía y Mineralogía, con lijas de agua de tamaño de grano cada vez

más fino (800, 1000, 1200, 1500 y 2000) y, por último, con paños de diamante (3 y 1 μm).

Las láminas delgado-pulidas se estudiaron con un microscopio Olympus BX41 con sistema de doble iluminación. Combinando las observaciones mediante luz reflejada y luz transmitida se pudieron identificar los minerales principales, los accesorios y la ganga, 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.

Para el estudio mediante microscopía electrónica de barrido se utilizó un equipo de emisión de campo (FESEM) 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 KeV 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 utilizó 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 con un detector de energías dispersivas (EDS). Los detectores EDS tienen un límite de detección aproximado del 0,1% y un error entre el 5% y el 10%, dependiendo del tipo de mineral a analizar.

Una de las peculiaridades de este yacimiento es la abundancia de boratos metálicos. La detección del boro plantea ciertos problemas a la hora de su estudio mediante FESEM, debido a que elementos tan ligeros, o bien no son detectados, o bien se obtiene un número muy reducido de cuentas. Por tanto, los resultados que obtuvimos no fueron del todo fiables. Sin embargo, puesto que el FESEM sí que detecta todos los elementos que forman parte de los distintos minerales, los resultados obtenidos nos sirvieron para definir las rutinas analíticas que utilizaríamos con la microsonda electrónica. La microsonda empleada fue una JEOL JXA-8230 de los Servicios Científico-Técnicos de

la Universidad de Barcelona, la cual dispone de una ventana específica para elementos ligeros (LDE2). Además, este modelo está dotado con cinco espectrómetros WDS, cada uno de los cuales incorpora varios cristales (PET, TAP, PC1, PC3, LLIF, LPET, LTAP, LPC2) para analizar diferentes elementos a la vez. También incluye un espectrómetro de energía dispersiva (EDS) y detectores SE, BSE, ABS y catodoluminiscencia. A pesar de disponer de un cristal especial para la detección de elementos ligeros, utilizamos muestras de boratos (vonsenita y probertita) no pertenecientes a nuestro yacimiento, cuyas composiciones eran conocidas, para la calibración del equipo. Se seleccionaron estos dos minerales en particular ya que su contenido en B abarca el límite máximo (probertita) y mínimo (vonsenita) de los boratos identificados en El Cañuelo.

Para el cálculo de las diferentes fórmulas estructurales de los boratos se programaron una serie de hojas de cálculo en Excel (Tabla 1 y 2 de los anexos A). En ellas, en primer lugar se realiza la suma de los átomos gramos de los cationes que cabe esperar que entren en las posiciones X^{+2} e Y^{+3} según el borato que estemos calculando. El número de átomos gramos de boro entra en la posición Z. Se observó que en algunos análisis había un déficit o un exceso de boro. En caso de un exceso de B, éste se colocó en las posiciones Y^{+3} , mientras que si había un déficit de boro en las posiciones Z, podría entrar H_2O . Llegados hasta aquí se procedió a ir rellenando las posiciones X^{+2} e Y^{+3} dependiendo de los cationes obtenidos en los análisis. En los boratos con hierro se calculó el porcentaje de Fe^{+2} y Fe^{+3} , teniendo en cuenta el máximo de átomos gramos que caben en las posiciones Y^{+3} y cuántas cargas faltarían por completar. En los pasos siguientes se realiza un balance de cargas, para asegurarnos de que la estructura está neutralizada eléctricamente. Una vez que conocemos los átomos gramos que entran en las distintas posiciones se calcularon los coeficientes de la fórmula estructural, incluidos los grupos OH^- . Finalmente, se calcularon los porcentajes de los óxidos constituyentes.

Para el cálculo de las fórmulas estructurales de las espinelas también se programó una hoja de cálculo Excel (Tabla 3 de los anexos A). La tabla se fundamenta en transformar los contenidos en óxidos obtenidos en los análisis a átomos gramos de los metales (no de sus óxidos), y asumir que se rellenan por completo la mitad de los huecos octaédricos, pudiendo generarse vacancias en los huecos tetraédricos para compensar el exceso de carga que supone la entrada de Si (en posiciones tetraédricas) y Ti (en posiciones octaédricas). El número total de átomos gramos es el resultado de

sumar el total de átomos gramo de los metales y añadir, además, un tercio de los átomos gramo de Si+Ti como vacancias, para compensar el exceso de carga introducido por ambos elementos. Para el cálculo se asumen los siguientes puntos:

- 1) Mg^{2+} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} y parte del Fe entran en estado divalente a ocupar la mitad de los huecos octaédricos.
- 2) Ti^{+4} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , V^{+4} y Al^{+3} entran únicamente en huecos octaédricos, de modo que se completan con Fe^{+3} la otra mitad de los huecos octaédricos.
- 3) Si^{+4} entra sólo en los huecos tetraédricos, entrando también allí el resto del Fe que hay en estado trivalente.
- 4) lo que falte para completar los huecos tetraédricos son las vacancias generadas para compensar el exceso de carga debido a entrada de Ti^{+4} y Si^{+4} .

Todo esto nos asegura que el balance de cargas final es neutro. En los anexos, junto con las tablas 1, 2 y 3, se muestra también la programación realizada para estos cálculos.

Como la variedad de minerales, boratos y no boratos, a analizar es muy amplia, se plantearon dos rutinas: una para boratos e hidróxidos (Tabla 2) y otra para el resto de fases minerales (óxidos, carbonatos y silicatos; Tabla 3).

Elemento	Patrón	Estándar	Línea	Cristal
B	B_2O_3	Probertita/Vonsenita	$K\alpha$	LDE2
Al	Al_2O_3	Corindón	$K\alpha$	TAP
Mg	MgO	Periclasa	$K\alpha$	TAPH
F	F	Fluorita	$K\alpha$	TAPH
Fe	FeO	Fe_2O_3	$K\alpha$	LIFH
Ti	TiO_2	Rutilo	$K\alpha$	PETL
Sn	SnO_2	Casiterita	$L\alpha$	PETL

Tabla 2: Rutina analítica para boratos e hidróxidos

Elemento	Patrón	Estándar	Línea	Cristal
Si	SiO_2	Wollastonita	$K\alpha$	TAP
Mg	MgO	Periclasa	$K\alpha$	TAPH
Fe	FeO	Fe_2O_3	$K\alpha$	LIFH
Mn	MnO	Rodonita	$K\alpha$	LIFH
Ca	CaO	$CaCO_3$	$K\alpha$	PETL
Sr	SrO	Celestina	$L\alpha$	PETL

Tabla 3: Rutina analítica para óxidos, silicatos y carbonatos

3. CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

3.1 Contexto geográfico

El yacimiento El Cañuelo (coordenadas UTM, datum WGS84, 30S, 315343,69E; 4046497,38N), se localiza en la provincia de Málaga a unos 14km al SE de Ronda y a unos 21Km al NW de Marbella (Fig. 3). A la zona de estudio se accede por una pista forestal que se toma a la altura del Km 20-21 de la A-397 (carretera Marbella-Ronda).

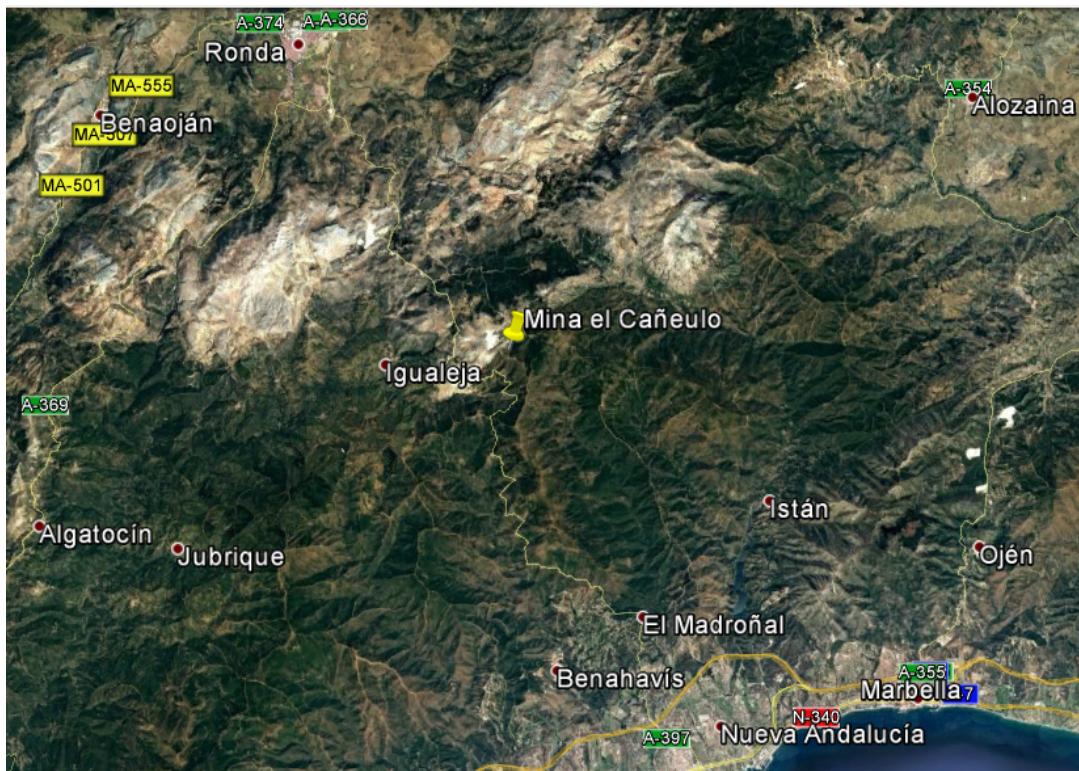


Fig. 3: Localización geográfica de la zona de estudio (tomada de Google Earth)

3.2 Contexto geológico

La zona de estudio se encuentra en el sector occidental de las Cordilleras Béticas, concretamente en la zona central de la Serranía de Ronda.

Las Cordilleras Béticas representan la parte más occidental del orógeno alpino dentro de la región mediterránea y son el resultado de la convergencia entre las placas Africana e Ibérica a finales del Cretácico (Durand-Delga y Fontboté, 1980; Martín-Algarra y Vera, 2004). De manera similar a otros cinturones montañosos alpinos de la región mediterránea, las Cordilleras Béticas están tradicionalmente subdivididas en un dominio interno y un dominio externo, con el dominio flysch representando la zona de sutura

entre los dos. El área de estudio forma parte del dominio interno de la Cordillera Bética occidental. Este dominio se encuentra estructurado en tres grandes complejos tectónicos superpuestos, denominados de abajo a arriba: Complejo Nevado-Filábride, Complejo Alpujárride y Complejo Maláguide.

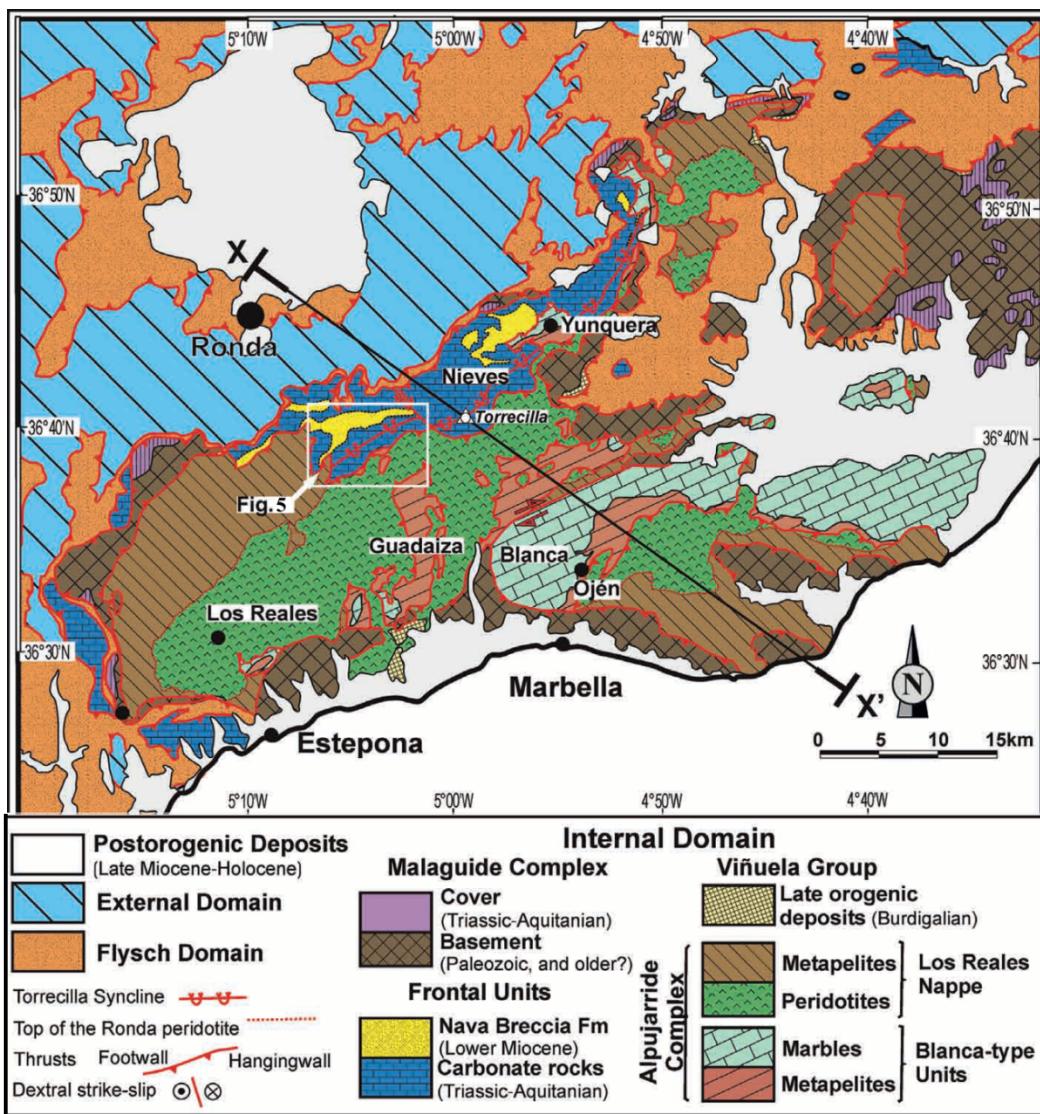


Fig.4: Mapa geológico regional, el recuadro blanco marca dónde se sitúa la zona de estudio (modificado de Mazzoli y Martin-Algarra, 2011).

En la región en la que se encuentra enclavada la zona de estudio se localizan los materiales pertenecientes al complejo Maláguide y Alpujárride. El complejo Maláguide está constituido por una sucesión sedimentaria muy monótona, esencialmente pelítica, la cual no presenta metamorfismo, o éste es de muy bajo grado (Lonergan, 1993). Por el contrario, el complejo Alpujárride registró condiciones metamórficas variables de alta

presión y baja temperatura durante el Eoceno-Oligoceno tardío, pasando a condiciones de baja presión y alta temperatura durante el Oligoceno-Mioceno inferior (Balanyá et al., 1997; Azañón y Crespo-Blanc, 2000; Rossetti et al., 2005; Platt et al., 2006). Este complejo se subdivide en dos unidades litológicamente distintas: la Unidad de Blanca (Mollat, 1968), en la parte inferior, en la cual se sitúa el yacimiento objeto de este estudio, y la Unidad de los Reales (Didon et al., 1973; Navarro-Vilá y Tubía, 1983; Tubía, 1985) que incluye en su base las peridotitas de Ronda y que cabalga a la anterior (Fig. 4).

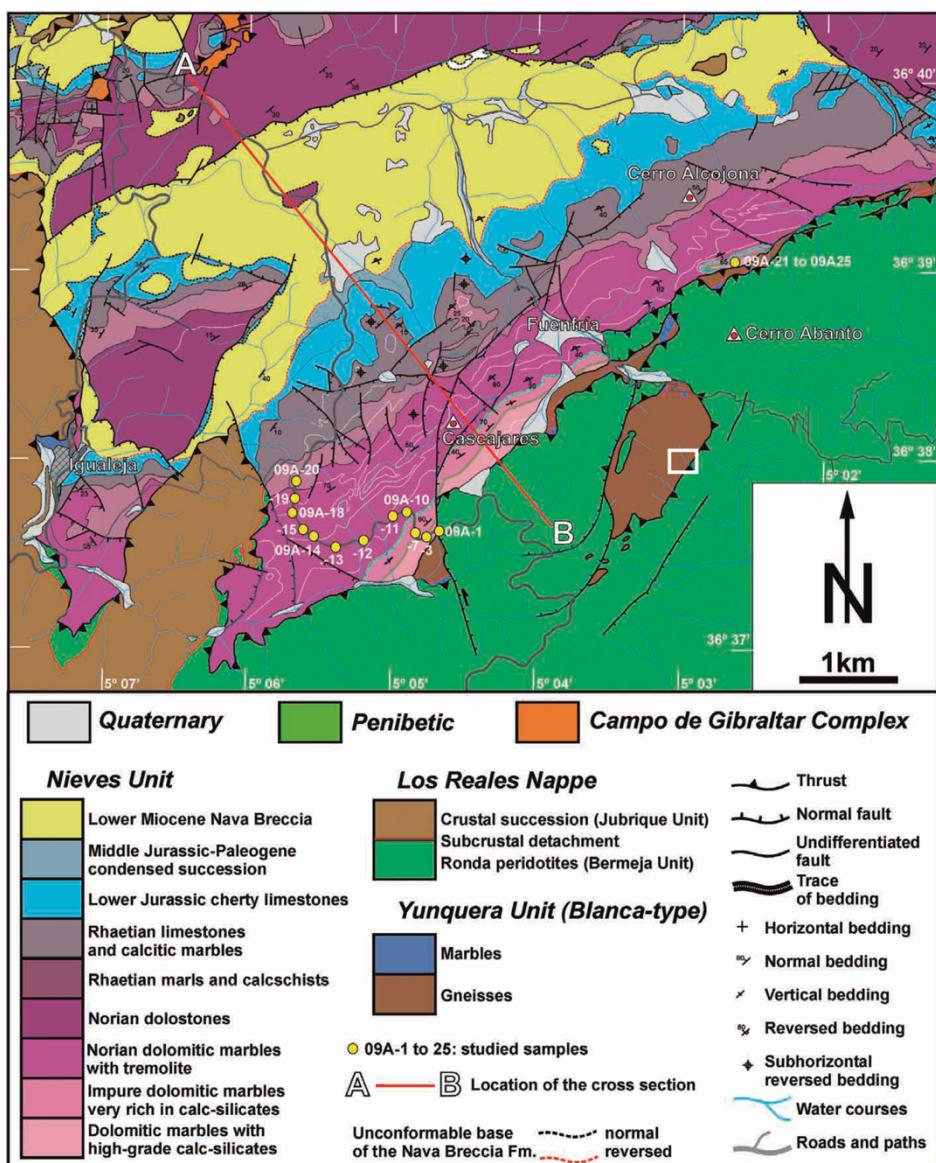


Fig. 5: Mapa geológico regional. El área marcada con el cuadro blanco indica la zona de estudio (tomado de Mazzoli et al., 2014).

Dentro de las peridotitas cabe destacar la existencia de diques leucocráticos que, si bien en conjunto no suponen un gran volumen dentro de la Serranía de Ronda, sí que constituyen un rasgo muy frecuente. La composición de estos diques es muy variada y compleja, existiendo casi todo el espectro de rocas ácidas: granitos, granodioritas, monzonitas y sienitas, así como todas las variedades intermedias entre ellas (Hernández-Pacheco, 1967; Pereira et al., 2003).

El yacimiento El Cañuelo se sitúa en materiales carbonatados de la Unidad de Blanca que aparecen en esta área como una pequeña escama tectónica situada entre las peridotitas de Ronda, a techo, y la unidad de Nieves, a muro (Figs. 4 y 5). El emplazamiento de las peridotitas de Ronda se produjo a favor de una zona de cizalla dúctil, produciendo la fusión parcial de parte de la corteza litosférica (Unidad de Blanca) y un metamorfismo invertido, aumentando éste conforme nos acercamos a las peridotitas (Précigout et al., 2013; Acosta-Vigil et al., 2014).

La Unidad de Blanca, definida por Mollat (1968), presenta una secuencia estratigráfica similar a la que podemos encontrar en las unidades Alpujárrides del sector central de las Cordilleras Béticas, aunque con un grado metamórfico más elevado. Esta unidad está formada, de muro a techo, por una sucesión metapelítica que incluye migmatitas, gneises y esquistos. Estos materiales son todavía materia de debate, ya que han sido nombrados y definidos de diferentes maneras a lo largo del tiempo: Loomis (1972) ya advierte de su estructura brechoide, resultado del efecto térmico producido por las peridotitas, y los incluye en las “series con hornfels”. Lundeen (1978) los denomina gneises cordieríticos con inclusiones líticas, siendo brechas tectónicas producidas por el cabalgamiento de las peridotitas. Torres-Roldán (1983) los interpreta como migmatitas (con y sin enclaves), producidas por la “intrusión de las peridotitas”. Tubía (1985) acepta la interpretación del anterior autor y realiza una distinción entre migmatitas superiores e inferiores, si bien defiende que su génesis estuvo producida por un efecto dinamotérmico asociado con el cabalgamiento de las peridotitas. Muñoz (1991) los denomina “gneises cordieríticos con litoclastos” y cuerpos leucograníticos. Los últimos trabajos, (Esteban et al., 2008; Acosta-Vigil et al., 2014; Barich et al., 2014), los definen como diatexitas (variedad de migmatita en la que las partes oscuras y claras forman estructuras schlieren y nebulíticas, que se mezclan unas en las otras), con una matriz formada por un granito anatáctico de cordierita y biotita.

La secuencia culmina con una formación carbonatada, constituida por mármoles cárlico-dolomíticos con intercalaciones calcosilicatadas, metapelíticas y cuarcíticas. De forma general, la Unidad de Blanca se encuentra actualmente plegada, invertida y/o fragmentada, debido al cabalgamiento de la Unidad de Los Reales sobre ésta (Mollat, 1968; Tubía, 1985; Martin-Algarra, 1987).

Las peridotitas de Ronda se disponen sobre diferentes tramos litológicos de la Unidad de Blanca, haciéndolo siempre sobre una aureola dinamotérmica (Westerhof, 1977; Lundeen, 1978; Tubía, 1985; Tubía y Cuevas, 1986; Mazzoli y Martin-Algarra, 2011; Esteban et al., 2008; Acosta-Vigil et al., 2014; Mazzoli et al., 2014). Estas peridotitas representan el mayor afloramiento conocido de rocas procedentes del manto litosférico subcontinental (300km^2 y una potencia de hasta 5km) y muestran una zonación petrológica caracterizada por la presencia de lherzolitas con granate a techo, una zona intermedia con lherzolitas con espinelas y una zona inferior de lherzolitas con plagioclasas (Obata, 1980). Précigout et al. (2013) limitan el momento del emplazamiento de las peridotitas entre 30 y 22 Ma, con unas temperaturas alrededor de los 980°C a 18 km de profundidad, necesarias para poder formar la aureola dinamotérmica.

Pereira et al. (2003) comparan la composición de las peridotitas de Ronda con las del manto superior, encontrando que las de Ronda están enriquecidas notablemente en Br, Cl, As y B, pero empobrecidas en elementos incompatibles como P, Al, Ti y Na. Según estos autores, las peridotitas y las serpentinitas tienen concentraciones similares de muchos elementos principales y traza, pero algunos elementos incompatibles, incluyendo B, Li, Th y LREE, son más abundantes en las serpentinitas.

4. RESULTADOS

4.1 Descripción del yacimiento

El skarn de El Cañuelo es un pequeño yacimiento con una morfología lenticular en dirección E-W. Sus dimensiones aproximadas, según los límites de la corta, serían unos 70 metros E-W, unos 20 metros en la dirección perpendicular y entre 10-15m de altura (Fig. 6).

El yacimiento fue explotado mediante minería a cielo abierto, por lo que la mayor parte del sector central donde se encontraría la mineralización, ya no existe, a excepción de algunos pequeños bloques (Fig. 7).

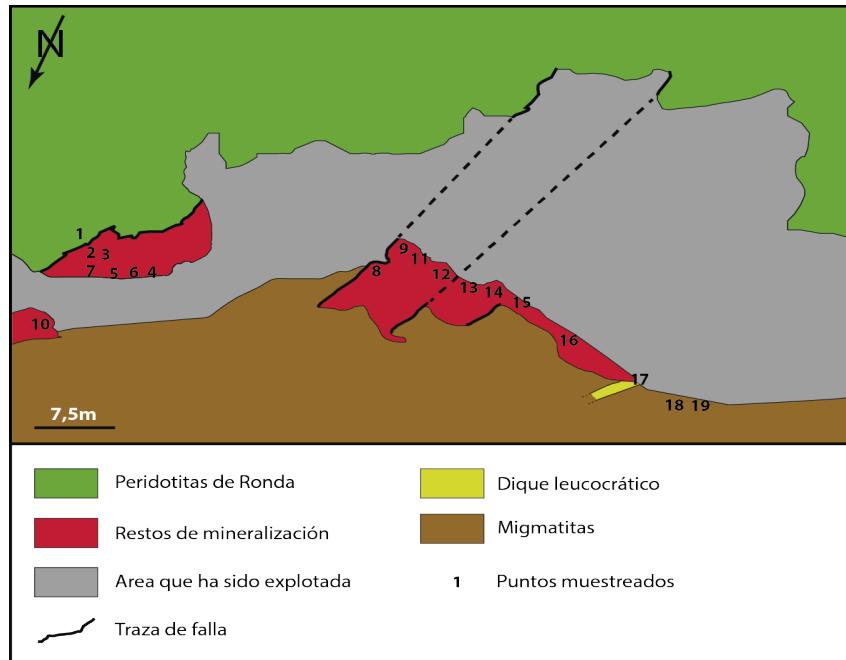


Fig. 6: Cartografía del yacimiento.



Fig. 7: Panorámica del yacimiento realizada desde su contacto septentrional.

El yacimiento se caracteriza por presentar una clara zonación petrológica y mineralógica desde su contacto meridional con las serpentinitas, hasta su parte más septentrional, donde se pone en contacto con las migmatitas las cuales, a su vez, están cortadas por un dique leucocrático. Estas migmatitas (o diatexitas) están constituidas fundamentalmente por cordierita, la cual se encuentra pinnitizada (Fig. 8A). No presentan una clara fábrica planar, sino que muestran una textura masiva con

abundantes neosomas (productos de fusión) de cordierita, lo que según Acosta-Vigil et al. (2014), son más abundantes conforme nos acercamos al contacto con la peridotita de Ronda. La alteración de la cordierita es más intensa en los materiales próximos al contacto con el dique leucocrático. En menores cantidades encontramos cuarzo, feldespato potásico y granates, los cuales presentan grietas llenas de feldespato potásico (Figs. 8A y 8B). En los neosomas domina la cordierita, junto con espinelas verdes, ilmenita, granate, plagioclasas, feldespato y fibrolita (ilmenita fibrosa) (Figs. 8C y 8D). Todas estas observaciones concuerdan con las de Esteban et al. (2008), Acosta-Vigil et al. (2014) y Barich et al. (2014) quienes las definían como migmatitas (diatexitas). El dique leucocrático, de aproximadamente un metro de espesor, está compuesto principalmente por cuarzo y plagioclasas (Figs. 8E y 8F). Éstas se encuentran deformadas, pudiéndose reconocerse un núcleo con maclas polisintéticas, parcialmente corroído y con un reborde de recrecimiento, el cual parece más albítico (Fig. 8F), lo que podría indicar que el dique fue polifásico, produciéndose un reequilibrio de los minerales. También se observan anfíboles (Fig. 8E) que pertenecerían en principio a la serie tremolita-ferroactinolita. Éstos muestran tonos marrones, lo que sugeriría mayores contenidos en hierro. En sectores puntuales se observa que estos anfíboles presentan colores verdosos, así como extinción recta, lo que hace pensar que en estos puntos los anfíboles estarían mezclados con clorita. De manera más puntual encontramos biotita, feldespato potásico y diseminaciones de magnetita.

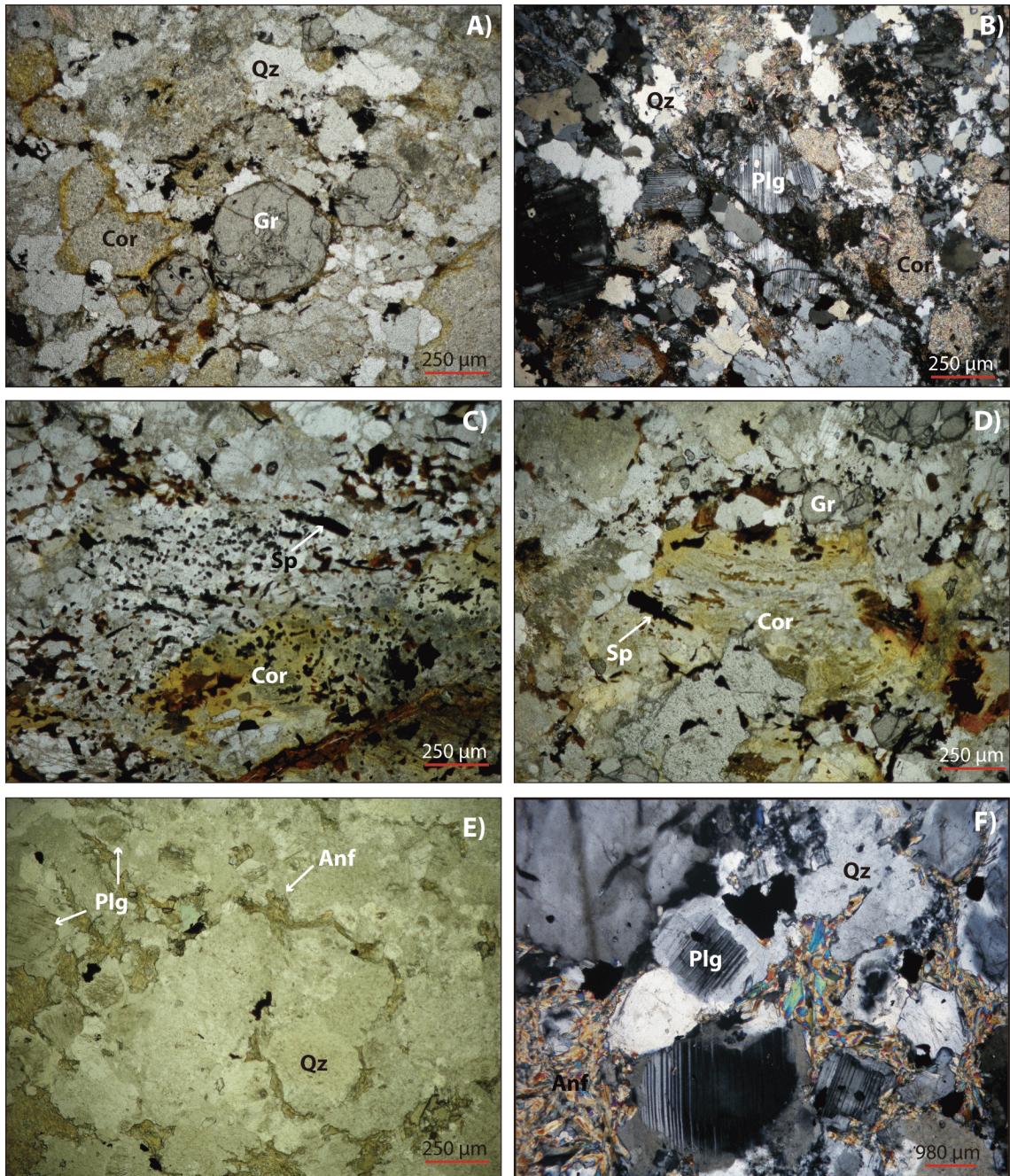


Fig. 8: A) Imagen de microscopio con luz transmitida y nícoles paralelos de la migmatita, en la que se observan cordieritas totalmente pinnitizadas (Cor), junto con granates (Gr) y cuarzos (Qz); B) imagen de microscopio con luz transmitida y nícoles cruzados de la migmatita, con cordieritas totalmente pinnitizadas (Cor), junto con cuarzo (Qz) y plagioclasa (Plg); C y D) Ambas imágenes son de microscopía de luz transmitida y nícoles paralelos de una diatexita con neosomas de cordierita pinnitizada (Cor), espinelas (Sp) y granates (Gr); E) Imagen de luz transmitida y nícoles paralelos del dique leucocrático, compuesto por cuarzo (Qz), plagioclasa (Plg) y anfiboles (Anf); F) Imagen en luz transmitida y nícoles cruzados del dique leucocrático con plagioclásas (Plg) con bordes de recrecimiento, junto a cuarzo (Qz) y anfíbol (Anf).

En la zona más meridional las peridotitas se encuentran totalmente serpentinizadas. Un pequeño bloque de estas peridotitas quedó pinzado entre dos fallas de desgarre de dirección 60°-80°N (Fig. 9). El material de este bloque presenta unos colores rojizos, a diferencia de los tonos verdosos de las serpentinitas, y está fuertemente foliado debido tanto al emplazamiento en la corteza, como al movimiento de dichas fallas. La característica más llamativa de este bloque es que está casi completamente reemplazado por una mineralización constituida fundamentalmente por boratos (principalmente ludwigita y magnesioferrita). En todo este bloque no hay presencia de carbonatos. La ludwigita la encontramos principalmente como grandes cristales fuertemente fracturados englobando a los olivinos que, en su mayoría, están totalmente serpentinizados, si bien se ha encontrado algún núcleo sin alterar. Las fracturas de la ludwigita están llenas de magnetita y serpentina.



Fig. 9: Bloque de peridotitas serpentinizadas y mineralizadas, pinzado por una serie de fallas con dirección 60°-80°N.

Podemos observar una zonación mineralógica dentro de este bloque, ya que a medida que nos distanciamos del contacto con la peridotita no mineralizada y descendemos en el bloque, la ludwigita aparece cada vez más fracturada y con textura porfidoclástica, llegando casi a desaparecer hacia la base. En cambio, encontramos cada vez mayor cantidad de magnesioferrita. En algunas de las fracturas de la ludwigita también se ha encontrado brucita y restos de szaibelyita.

Conforme nos desplazamos hacia los sectores más meridionales del yacimiento dominan los mármoles calcíticos, que presentan fundamentalmente dos tipos de mineralización: diseminaciones de magnesioferrita y filones entre 1cm y 0.5 m de potencia, más o menos irregulares, y compuestos por magnesioferrita, boratos, brucita y vetillas de serpentinita (Fig. 10).



Fig. 10: Filones compuestos por magnetita, boratos, brucita y serpentinita cortando un bloque de mármol, el cual presenta diseminaciones de pequeños cristales de magnetita.

Además, el yacimiento está afectado por una familia de fallas de dirección 120°-130°N (Fig. 7), que provocan el desplazamiento de los bloques mineralizados hacia la parte sur del afloramiento.

4.2 Mineralogía del yacimiento

El yacimiento El Cañuelo está formado principalmente por magnesioferrita ($MgFe^{3+}O_4$), magnetita, ludwigita ($Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$) (únicamente se ha encontrado en el bloque de serpentinita pinzado), kotoíta ($Mg_3(BO_3)_2$), szaibelyita ($Mg_2BO_2(OH)$), brucita ($Mg(OH)_2$), y cantidades mínimas de periclasa (MgO), sulfuros (pentlandita, $(Co,Ni)_9S_8$), arseniuros (rammelsbergita, $NiAs_2$) e hidróxidos de Sn y Mg (schoenfliesita, $MgSn^{4+}(OH)_6$), dolomita y calcita, esta última tanto formando el encajante, como en pequeñas fracturas atravesando el resto de minerales. En las peridotitas serpentinizadas quedan pequeños restos de olivino que no ha sido totalmente reemplazado por minerales del grupo de la serpentina, concretamente lizardita.

La difracción de Rayos-X (DRX) de las diferentes muestras se resume en la siguiente tabla:

Muestra	mfrr	mag	liz	lud	sza	bru	cal
CÑ17-1	X	X	X	X			
CÑ17-2		X	X	X			
CÑ17-3			X	X		X	
CÑ17-4			X	X		X	
CÑ17-5		X	X	X			
CÑ17-6			X	X			
CÑ17-7	X		X		X		
CÑ17-8		X	X			X	
CÑ17-10							
CÑ17-13	X					X	X
CÑ17-14	X					X	
CÑ17-15	X		X			X	X
CÑ17-16	X		X			XX	X

Tabla 4: Fases minerales identificadas mediante DRX: mfr=magnesioferrita, mag=magnetita, liz=lizardita, lud=ludwigita, sza=szaibelyita, bru=brucita, cal=calcita,

Ludwigita

La ludwigita es, con diferencia, el borato más abundante, puesto que reemplaza casi por completo al bloque de peridotitas que, como ya hemos comentado, quedó pinzado entre dos fallas de desgarre de dirección 60-80°N (Fig. 9). Si bien a techo del bloque la ludwigita es el mineral dominante, conforme nos desplazamos hacia la base del mismo este borato se presenta mucho más fracturado y con una mayor abundancia de magnesioferrita. En microscopía de luz reflejada se observa en forma de grandes cristales prismáticos bien desarrollados y muy fracturados, con una reflectividad media (Fig. 11A). Presenta un fuerte pleocroísmo en grises marrones – grises rosas y una marcada anisotropía en colores marrones y azules oscuros. Es el primer mineral en

formarse, ya que está englobada y rellenas sus fracturas por magnetita y serpentina (Figs. 11A y 11B). A su vez, la ludwigita engloba cristales de serpentina (Figs. 11A y 11C). A medida que nos acercamos a la base del bloque, vemos que los cristales de ludwigita están cada vez más fracturados y deformados, disponiéndose con una textura porfidoclástica y rodeando pequeñas masas y cristales fracturados de magnesioferrita. Las grietas y espacios dejados por los cristales de ludwigita se encuentran en ocasiones llenados por cristales micrométricos de kotoíta (Fig. 11D), szaibelyita y brucita. En la base del bloque, la ludwigita acaba desapareciendo, encontrándose únicamente magnesioferrita.

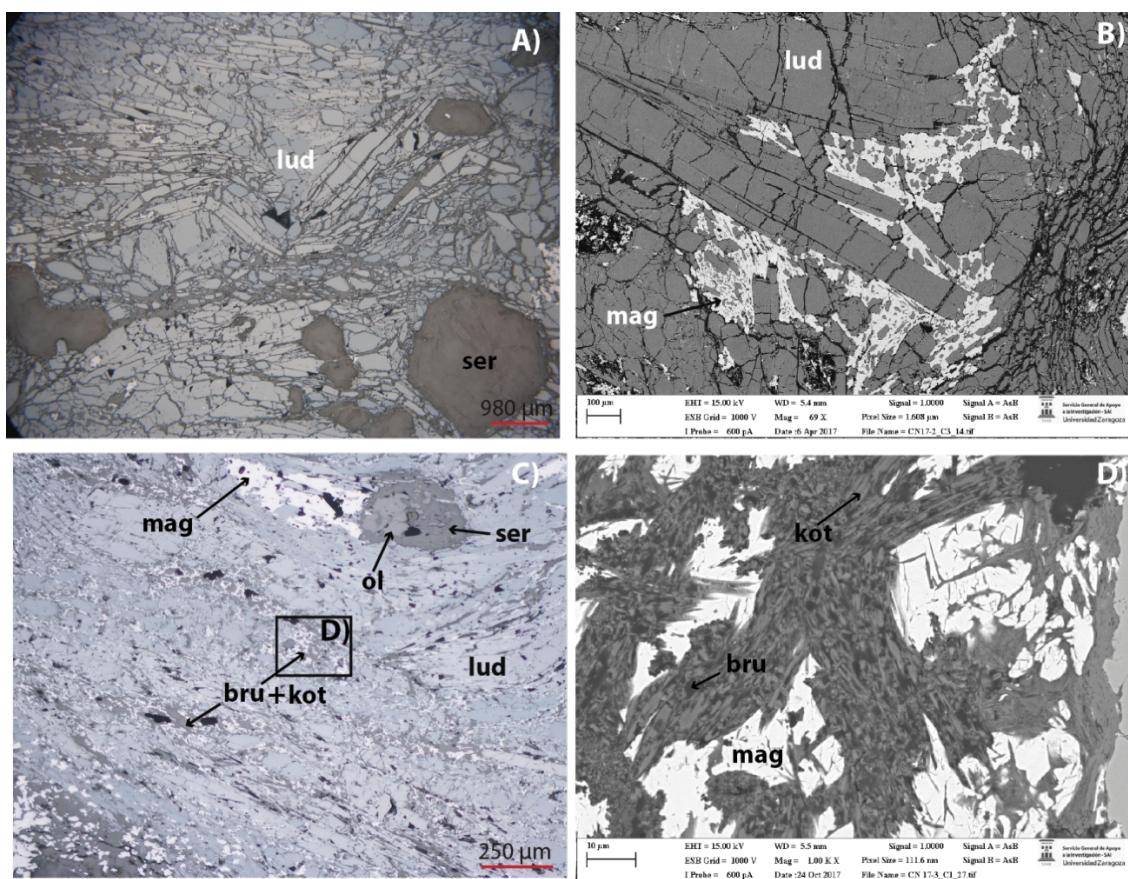


Fig. 11: A) Fotografía en microscopio de luz reflejada y nícoles paralelos, donde se observan cristales tabulares de ludwigita (lud) y masas de serpentina (ser) reemplazando olivinos; B) Imágenes de electrones retrodispersados de magnetita (mag) englobando fragmentos de ludwigita (lud); C) Fotografía en microscopio de luz reflejada y nícoles paralelos donde se muestra masas de ludwigita (lud) muy fracturadas y con una textura porfidoclástica, con masas dispersas de magnetita (mag) y restos de olivino (ol) parcialmente serpentinizados (ser). D) Imagen de electrones retrodispersados de detalle de la figura C, donde se pueden ver cristales micrométricos de kotoíta (kot) en una masa de brucita (bru) y restos parcialmente disueltos de magnetita (mag).

Magnesioferrita y magnetita

En microscopía de luz reflejada la magnesioferrita muestra una reflectividad media, notablemente más elevada que los boratos y los hidróxidos, pero inferior a la de la magnetita. La magnesioferrita se encuentra en tres posiciones texturales: i) rellenando fracturas en cristales de ludwigita, si bien en este caso está totalmente reemplazada por magnetita (Figs. 11B-11D); ii) como grandes cristales alargados y fracturados perpendicularmente a la dirección de alargamiento y englobados en su mayoría en brucita (Fig. 12A) (tanto en los bordes como a favor de los planos de fracturación, los cristales de magnesioferrita se van transformando en magnetita (Figs. 12B y 12C), la cual posteriormente acaba disolviéndose y queda englobada por masas de brucita (Fig. 12D); iii) cristales idiomorfos de magnesioferrita con textura en caries (Fig. 13A), encontrándose de manera muy puntual periclasa en el centro de estos cristales idiomorfos (Figs. 13B y 13C).

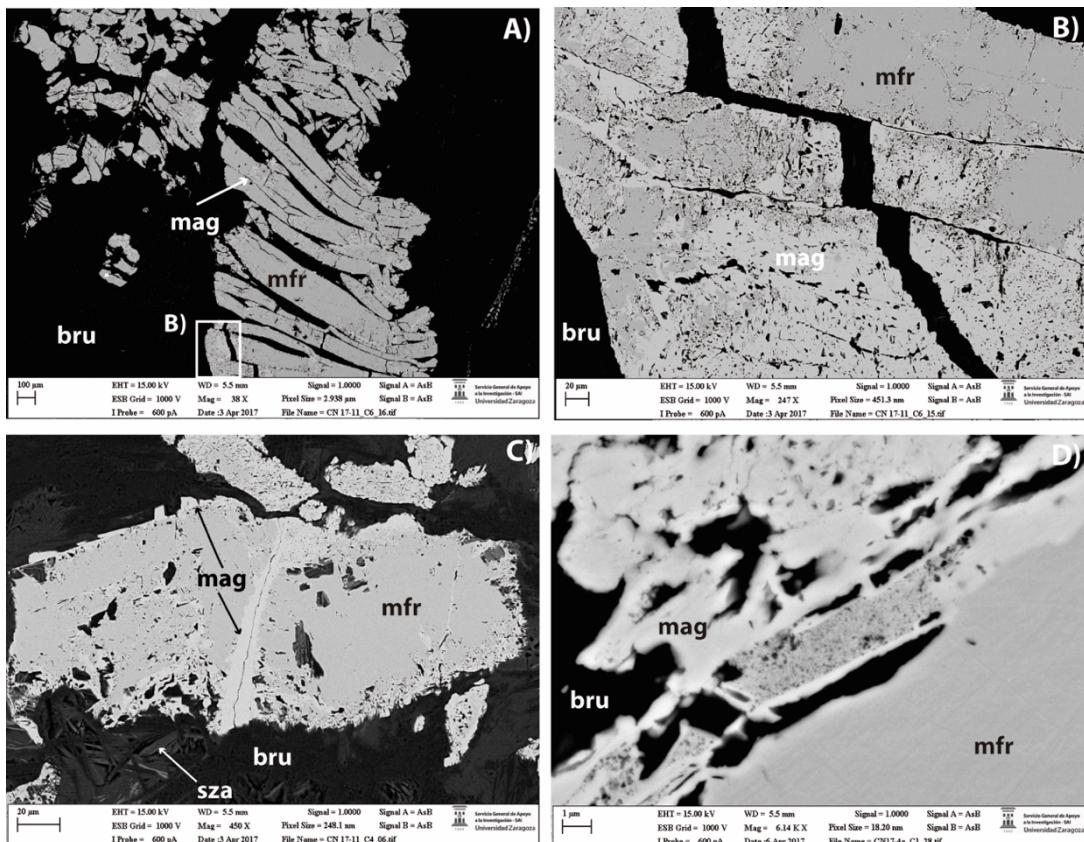


Fig. 12: Microfotografías de FSEM (BSE). A) Cristal de magnesioferrita (mfr) fracturado y englobado por brucita (bru); B) Detalle de la figura 12A donde se observa el reemplazamiento por magnetita; C) reemplazamiento de magnesioferrita (mfr) a favor de bordes y fracturas. D) Foto de detalle de la disolución de magnetita (mag).

En los cristales más grandes de magnesioferrita se observa de manera muy puntual pentlandita, la cual destaca por tener una reflectividad elevada en amarillo. Mediante FESEM, se observan pequeños cristalitos de rammelsbergita (Fig. 13D) en sus bordes.

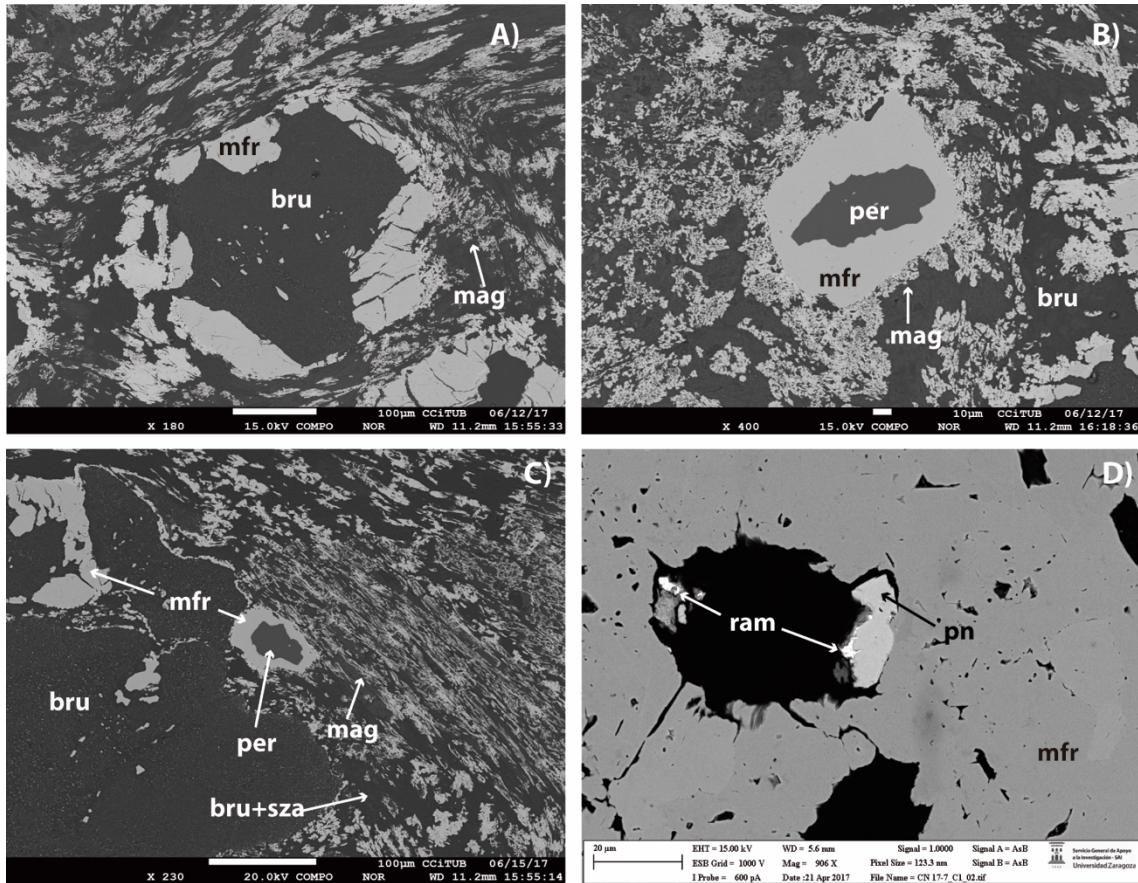


Fig.13: Microfotografías de FSEM (BSE): A) Cristal de magnesioferrita (mfr) con textura en caries debido a procesos de disolución, formando cristales esqueléticos, en este caso, totalmente transformados a magnetita (mag); B y C) Cristal idiomorfo de magnesioferrita (mfr), con núcleo de periclasa (per). Los bordes del cristal que se habían transformado en magnetita se están disolviendo y los restos son englobados por brucita (bru), o una mezcla de brucita y szaibelyita (bru+sza); D) Cristal de magnesioferrita con pentlandita (pn) y rammelsbergita (ram) rellenando huecos.

Como se ha comentado anteriormente, la magnetita presenta una reflectividad más elevada que la magnesioferrita, pudiéndose encontrar, bien como resultado de la alteración de la magnesioferrita a lo largo de fracturas y en los bordes de los cristales (Figs. 12B y 12C), o bien como pequeños restos no disueltos completamente y dispersos en las masas de brucita. En ocasiones, pueden formar texturas esqueléticas, (Figs. 13A y 13C). Junto a estos restos esqueléticos, y de forma muy puntual, se han encontrado restos de schoenfliesita (Figs. 14 A y 14B).

Schoenfliesita

Es el único mineral de estaño que se ha encontrado en el yacimiento, si bien es muy escaso. Se presenta como pequeñas masas de cristales idiomorfos ($<10\mu\text{m}$) que reemplazan o engloban cristales parcialmente disueltos de magnetita (Figs. 14A y 14B). Es un mineral cúbico que muestra una reflectancia menor que la de la magnetita. Fue descubierto en 1971 en Alaska, como producto de alteración en zonas sometidas a metamorfismo de contacto (Faust y Schaller, 1971). Hasta la fecha, no se han encontrado citas de la presencia de este mineral en España.

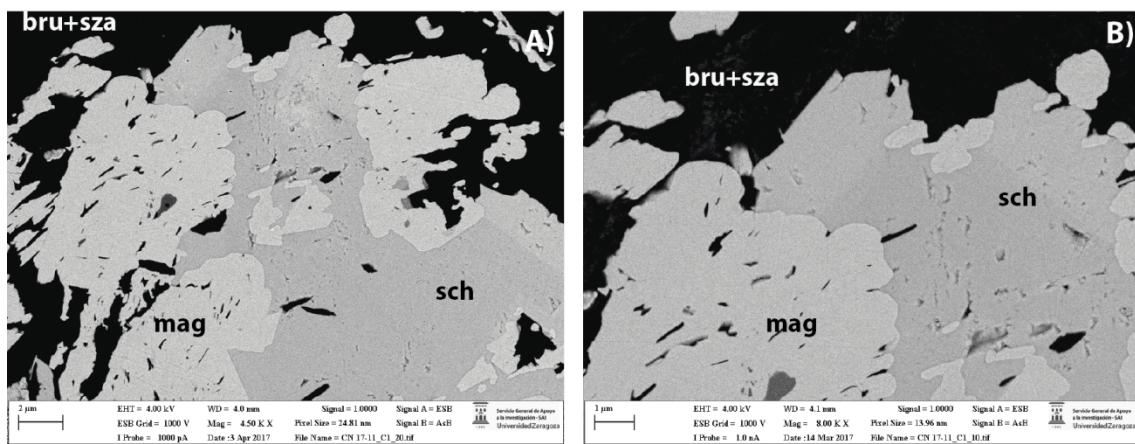


Fig. 14: Microfotografías de FSEM (BSE). A) Cristal de schoenfliesita (sch) y magnetita (mag) englobados en brucita y szaibelyita (bru+sza); B) foto de detalle de la figura 14A.

Brucita

La brucita la podemos encontrar de dos maneras. En primer lugar, en forma de grandes masas que, en microscopía de luz transmitida, se reconocen por presentarse en forma de agregados de tonos marrones y con una textura escamosa, con zonas centrales más oscuras y bordes más claros (Fig. 15A). En sectores puntuales, se observan pequeñas áreas donde esta textura escamosa presenta un color mucho más oscuro, con morfologías más o menos ovaladas que parecen atravesar las masas de brucita de color más claro (Fig. 15B). Los análisis realizados muestran la misma composición para ambas zonas. En el microscopio electrónico, dentro de las masas de brucita, se han reconocido pequeños cristales de szaibelyita con un hábito tabular, y en los que se observa que está reemplazada por brucita, de borde a centro de los cristales (Figs. 16A y 16B). Otra característica de la brucita es que presenta multitud de restos micrométricos

de cristales de magnetita, que en ocasiones se alinean marcando los bordes de antiguos cristales, ahora totalmente disueltos (Fig. 15C). En segundo lugar, la brucita aparece junto a magnetita y serpentina, rodeada de una corona de dolomita dentro de los mármoles calcíticos (Fig. 15D). Esta brucita estaría sustituyendo a núcleos de periclasa.

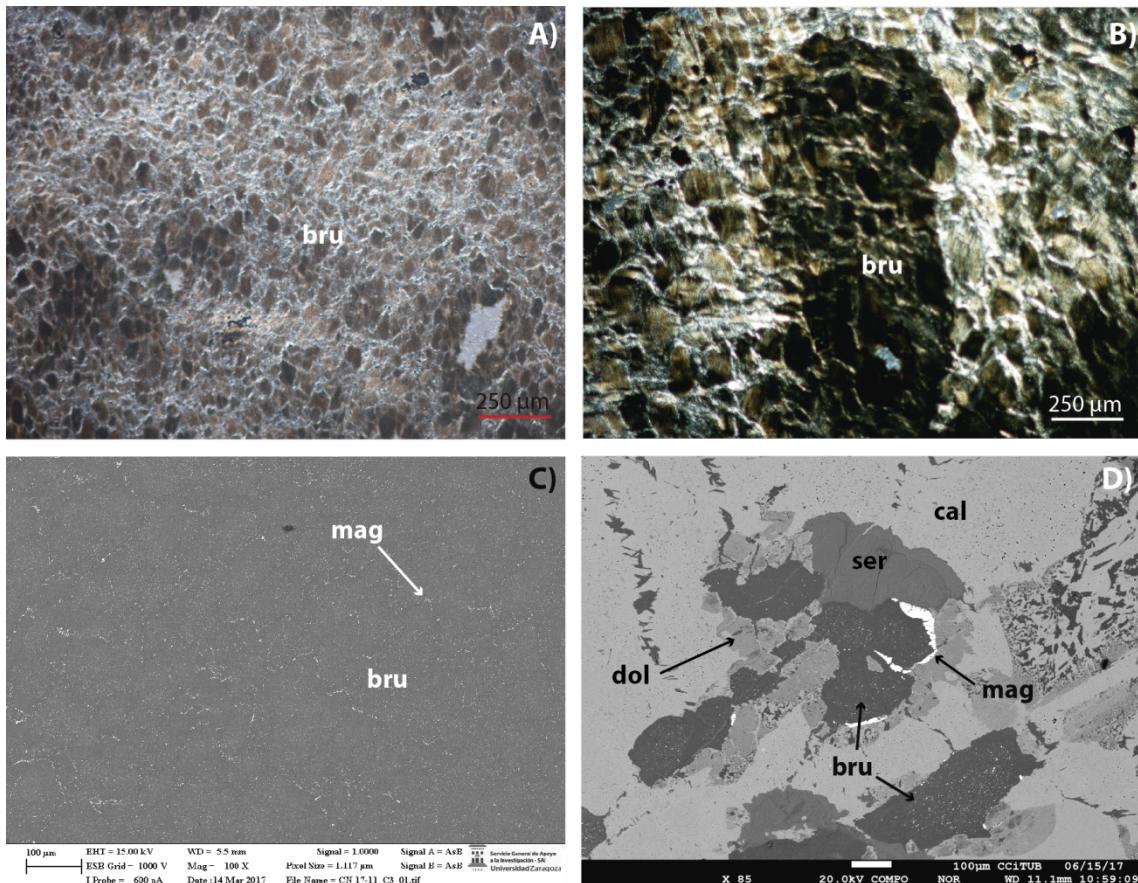


Fig. 15: A) Fotografía de luz transmitida y nícoles paralelos de masas de brucita (bru), con su característica textura escamosa en tonos marrones; B) Fotografía de luz transmitida y nícoles cruzados de una masa ovalada de brucita (bru), mucho más oscura que la masa que la rodea, también de brucita; C) Microfotografía de FSEM (BSE) en la que se observan restos micrométricos de magnetita (mag) marcando los límites de cristales ya disueltos, englobados en masas de brucita (bru); D) Imagen de electrones retrodispersados de los mármoles calcíticos (cal), con restos de magnetita (mag), brucita (bru) y serpentina (ser), que son englobados por una corona de dolomita (dol).

Kotoíta

La kotoíta aparece dentro de las masas de brucita como pequeños cristales entre 2-5 μm . Los bordes de dichos cristales se están transformando a szaibelyita, y ésta, a su vez, es reemplazada por brucita (Figs. 16A y 16B). El pequeño tamaño de estas fases ha complicado en ocasiones la realización de los análisis, ya que el diámetro del spot, tanto

del FESEM como de la microsonda, es de 2 μm . En estos casos, las características cristalográficas y el sistema en el que cristalizan ha ayudado a poder identificarlas, ya que sus hábitos son diferentes (Tabla 1).

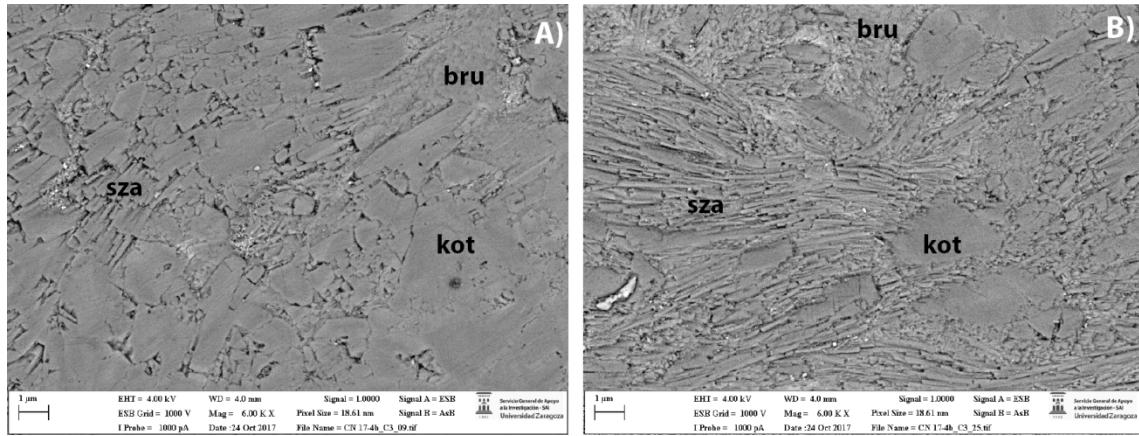


Fig. 16: Microfotografías de electrones retrodispersados. A y B) Restos de cristales de kotoíta (Kot), con bordes parcialmente reemplazados por szaibelyita (sza). A su vez, la brucita (bru) puede reemplazar a ambos minerales.

Szaibelyita

Este mineral aparece de dos maneras: como cristales tabulares que son reemplazados por brucita de borde a centro de los cristales (Figs. 16A y 16B), o llenando fracturas dentro de las masas de magnesioferrita, en los mármoles calcíticos (Fig. 17A y 17B). Cortando a estas masas de szaibelyita se encuentran restos (más o menos abundantes) de serpentina. Perpendicularmente a estas fracturas encontramos vetillas llenas de calcita.

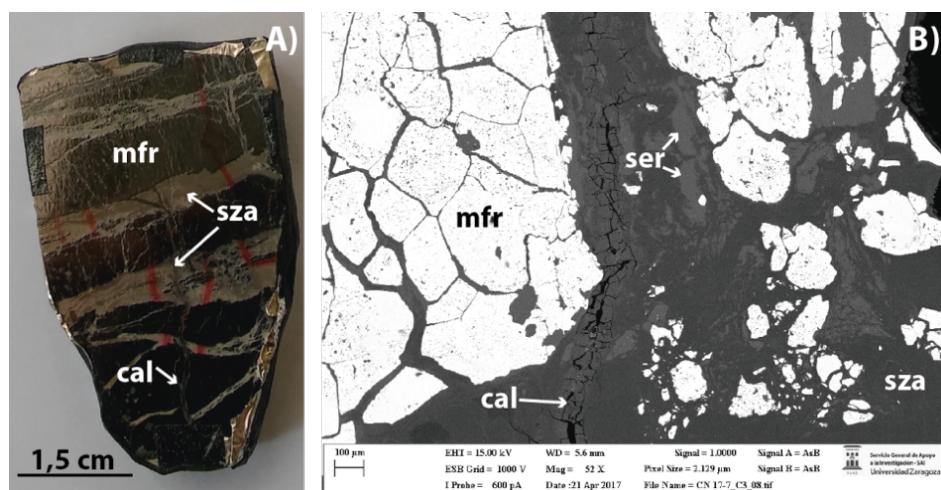


Fig. 17: A) Fotografía de una muestra de mano exhibiendo masas de magnesioferrita (mfr) fracturadas y llenas de szaibelyita (sza). B) Imagen de electrones retrodispersados de detalle de una de las fracturas de la figura A).

Minerales del grupo de la Serpentina

El grupo de la serpentina está formado por un amplio número de minerales, los cuales presentan unas propiedades ópticas semejantes, con colores grises de primer orden en luz transmitida y nícolas cruzados. Estas similitudes hacen imposible su identificación mediante microscopía, en cambio, mediante DRX es más sencilla, obteniendo lizardita en todas las muestras en las que se ha podido identificar. Se puede presentar de dos maneras distintas. Debido a la serpentización de las peridotitas, bien en fondo oceánico, o durante su exhumación, los olivinos fueron reemplazados pseudomórficamente (Fig. 18). De manera muy puntual se observan restos de los núcleos del olivino original (Figs. 11C y 18).

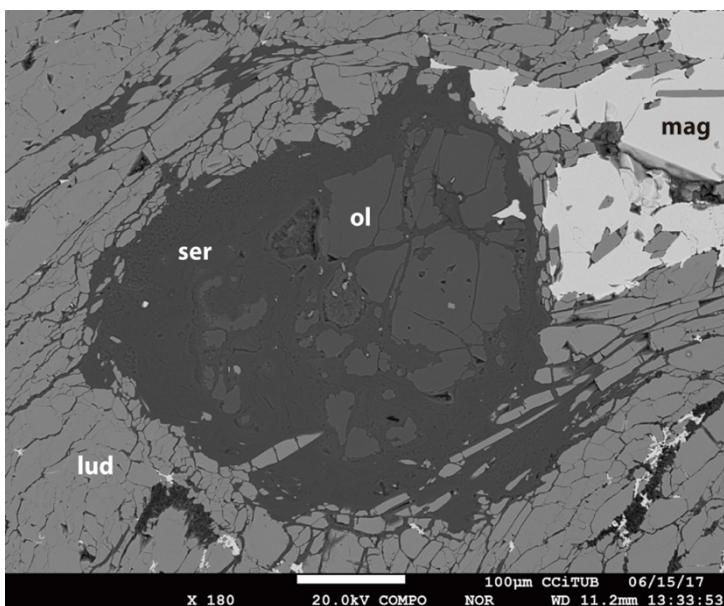


Fig. 18: Imagen de electrones retrodispersados de un cristal de olivino (ol) parcialmente serpentinizado (ser), rodeado de ludwigita (lud), la cual presenta una textura porfidoclástica. La magnetita (mag) rellena fracturas en la ludwigita.

Por otro lado, en una etapa mucho más tardía se produjo la precipitación de lizardita a favor de pequeñas grietas que cortan a todas las fases minerales previas.

Carbonatos

Se ha identificado la presencia de calcita y de dolomita, esta última muy minoritaria. La calcita se puede observar de dos maneras diferentes: como constituyente del mármol calcítico original, con abundantes diseminaciones de magnesioferrita, magnetita, brucita y serpentina (Fig. 15D) y rellenando fracturas (Fig. 17B) en los minerales previos.

Respecto a la dolomita, únicamente se encuentra como pequeños restos incluidos en las masas de mármoles, rodeando restos de brucita y magnetita (Fig. 15D).

4.4 Química mineral

Boratos y Brucita

En las tablas 1 y 2 de los anexos A se muestra la hoja Excel programada para el cálculo de las fórmulas químicas de los boratos. En la tabla 1 de los anexos B se recogen los porcentajes en peso de los óxidos de los distintos elementos, calculados a partir de los análisis puntuales realizados mediante microsonda electrónica (EPMA). Es a partir de estos cálculos que se puede conocer las proporciones de Fe^{2+} , Fe^{3+} y agua, en el caso de fases hidratadas. La programación para estos cálculos se muestra a continuación de la tabla 1 del anexo A.

La **ludwigita** es el borato más abundante en el yacimiento estudiado. Los máximos, mínimos y media, recalculados a partir de los 44 análisis realizados con microsonda electrónica, se recogen en la tabla 5.

porcentaje en peso recalculado										
		B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	F	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SnO ₂	Total
Lud n=44	min	13,8	1,0	29,6	0	10,0	31,9	0	0,1	100
	max	19,1	2,0	34,3	0,1	17,5	37,3	2,3	1,3	100,1
	med	16,5	1,5	31,95	0	46,8	34,6	1,7	0,8	100

Tabla 5: Resumen estadístico de los microanálisis de ludwigita (Lud); min=valor mínimo, max=valor máximo, med=media, n=número de análisis realizados. Resultados en % en peso.

Con estos datos, el cálculo de su fórmula estructural es: $(Mg_{1.75-1.85}Fe^{2+}_{0.1-0.2})_{1.95-2}(Fe^{3+}_{0.6-0.8}Al_{0-0.04}Mg_{0.1-0.02}Ti_{0-0.1})_1O_2(BO_3)$.

La ludwigita es el término magnésico extremo ($Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$) de la solución sólida ludwigita-vonsenita, siendo esta última el término final ferroso ($Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2(BO_3)$). Al enfrentar en un gráfico los contenidos de Mg vs Fe_{total} (Fig. 19), se observa que la ludwigita del yacimiento El Cañuelo presenta concentraciones en hierro más elevadas que los correspondientes a una ludwigita pura, por lo que se trataría

de una ferro-ludwigita. Estas observaciones coinciden con las realizadas por Curras y Torres Ruiz (1992).

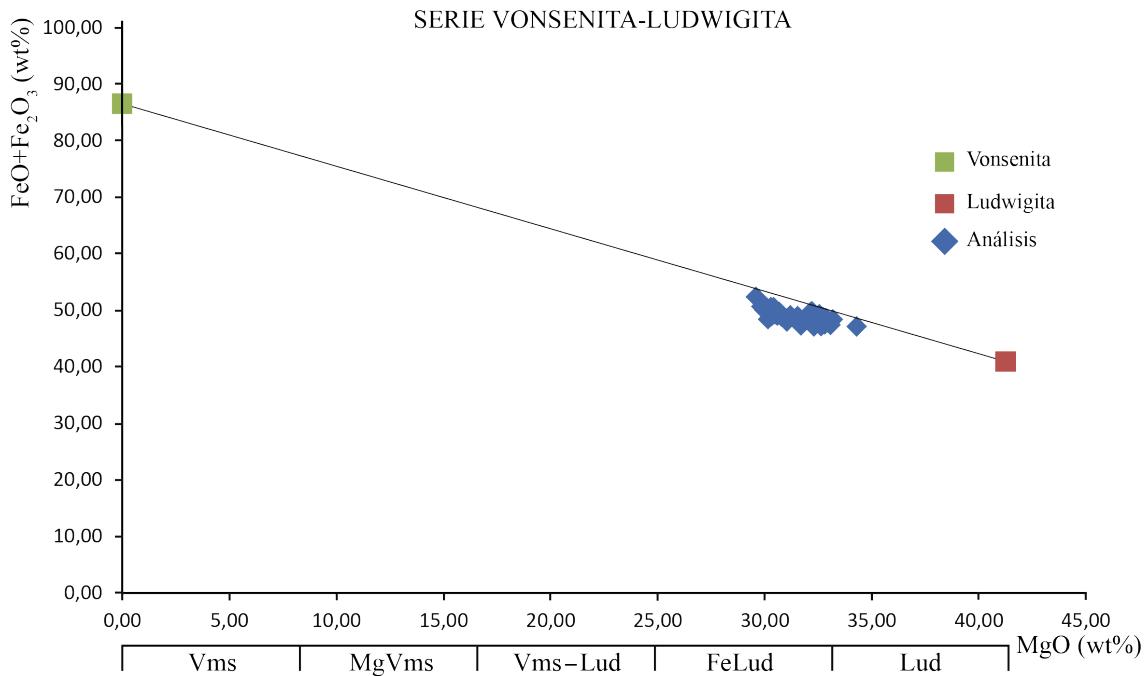


Fig. 19: Gráfica $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ vs MgO (en porcentaje en peso) para la serie vonsenita-ludwigita. El cuadrado verde representa una vonsenita pura (Vms), mientras que el rojo representaría una ludwigita pura (Lud). Entre ambos extremos, y en función de la sustitución $\text{Mg} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ se encuentran los términos intermedios magnesio-vonsenita (MgVms), vonsenita-ludwigita (Vms-Lud) y ferro-ludwigita (FeLud). Los diamantes azules marcan los análisis realizados. Modificado de Bloise y Barrese (2009).

Respecto a **kotoíta** y **szaibelyita**, ya se ha comentado que se encuentran como relictos dentro de las grandes masas de brucita, la cual, a su vez, presenta numerosos cristalitos dispersos de magnetita. Los valores máximos, mínimos y medios de la composición recalculada de estos dos boratos, junto con los de brucita, se presentan en la tabla 6. La kotoíta no presenta ningún grado de hidratación, pero puede contener pequeñas cantidades de Fe^{2+} sustituyendo al Mg. Sin embargo, y debido a la presencia de cristales micrométricos de magnetita por todas las muestras, se podría haber analizado alguno de estos cristales y, por tanto, los contenidos en Fe habría que considerarlos con cautela. La diferencia en el contenido en B con respecto al teórico (36.5% en peso de B_2O_3) podría deberse a errores en la medida del mismo, que según Alexandrov (2008), se estima entre un 1-3% en peso de B_2O_3 .

Porcentaje en peso									
		B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	F	FeO	SnO ₂	H ₂ O	Total
Kot n=3	min	34,0	0,4	63,4	0,0	1,2	0,0	0,0	99,6
	máx	35,0	0,6	63,7	0,1	1,5	0,2	0,0	100,5
	med	34,5	0,5	63,5	0,0	1,3	0,1	0,0	100,1
Sza n=6	min	37,0	0,1	43,1	0,0	0,1	0,0	10,7	100,0
	máx	39,9	0,7	48,7	0,0	5,9	0,2	14,4	100,0
	med	48,4	0,4	45,9	0,0	3	0,1	12,55	100,0
Bru n=60	min	3,5	0,0	54,4	0,0	2,2	0,0	22,2	100,0
	máx	10,1	1,3	66,2	3,0	10,0	0,2	29,2	100,0
	med	6,0	0,6	60,0	1,5	4,7	0,1	25,7	100,0

Tabla 6: Resumen estadístico de los microanálisis de kotoíta (Kot), szaibelyita (Sza) y brucita (Bru); min=valor mínimo, max=valor máximo, med=media, n=número de análisis realizados. Resultados en % en peso.

Según Aleksandrov (2008), la kotoíta es un mineral inestable que puede ser reemplazado por ludwigita, o bien sufrir procesos de hidratación que la transforman en brucita. Además, según afirma este autor, la szaibelyita también puede reemplazar a la kotoíta. Con el fin de determinar si en El Cañuelo se han producido alguno de estos procesos, se han representado las composiciones de estos tres boratos, junto con la brucita, en términos de sus contenidos en B₂O₃ frente a la proporción de agua (Fig. 20). Esta figura muestra que la kotoíta no presenta ningún grado de hidratación y que su composición se acerca a la teórica. Por el contrario, las szaibelyitas (marcadas con una elipse negra), presentan una amplia variación composicional, desde valores casi teóricos hasta análisis que señalan un pequeño grado de hidratación.

La **brucita** muestra contenidos variables de boro (entre 3% y 10% en peso de B₂O₃). Según Aleksandrov estos contenidos pueden ser el resultado del reemplazamiento de los boratos previos por brucita, dando lugar a finos intercrecimientos entre las fases reemplazadas y la brucita.

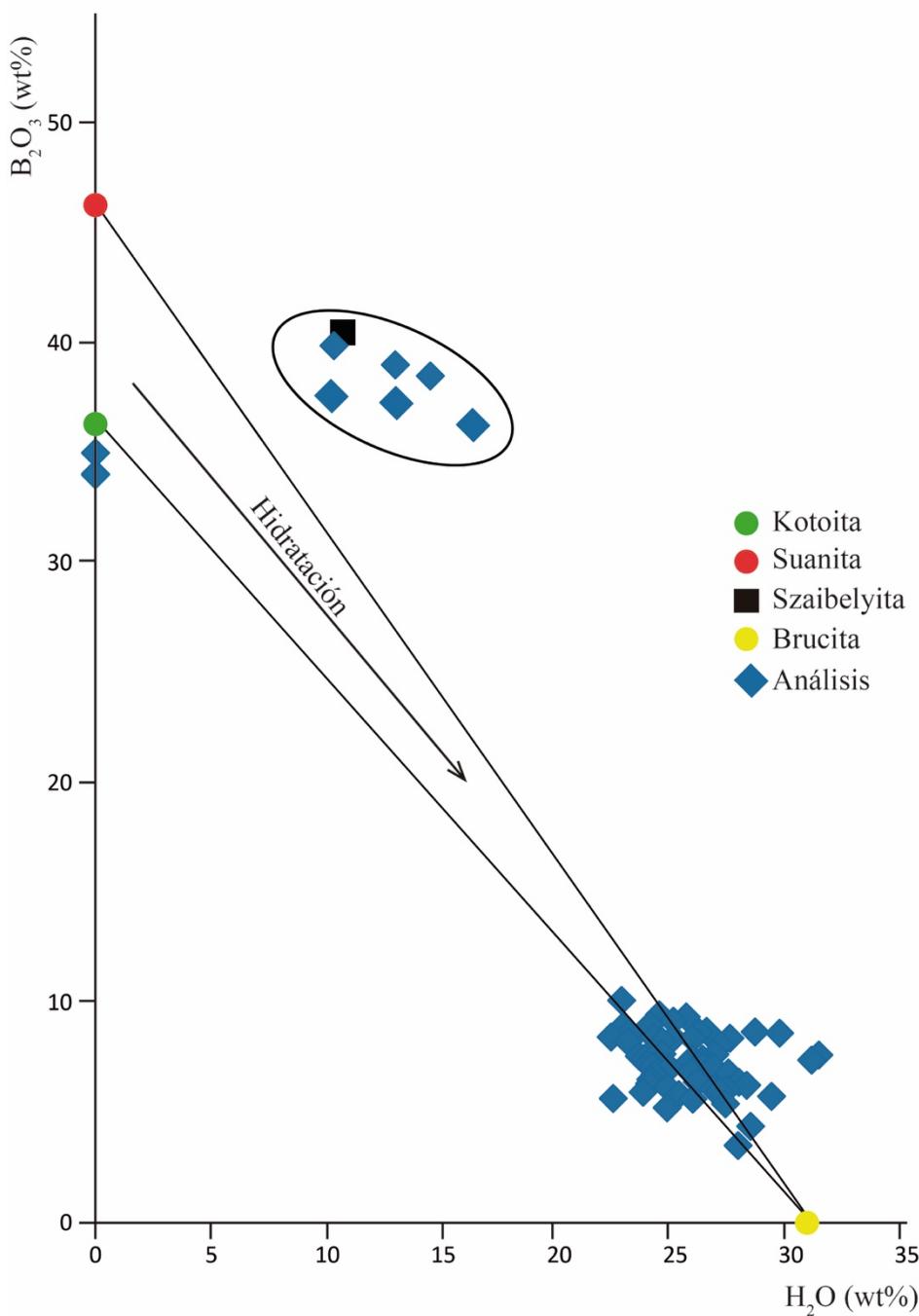
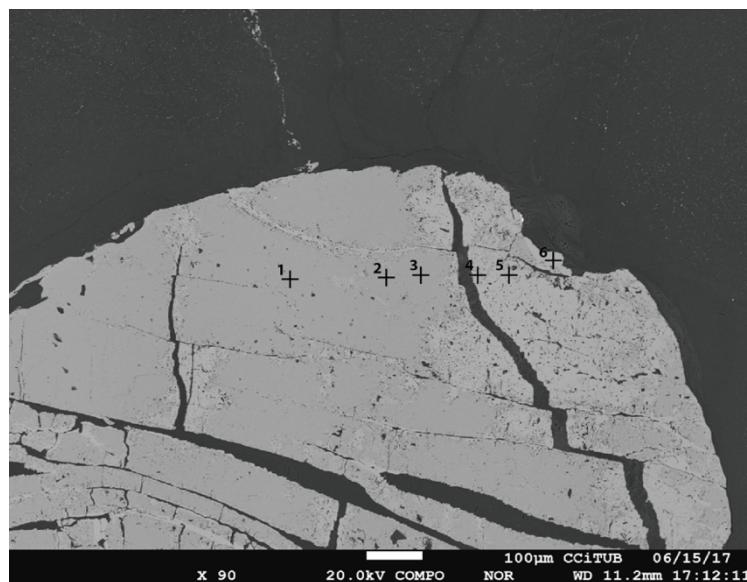


Fig. 20: Diagrama B_2O_3 vs H_2O en porcentajes en peso (modificado de Aleksandrov, 2008), en el que se han representado nuestros análisis como diamantes en azul, el contenido teórico de una suanita como un círculo rojo, de una kotoíta como un círculo verde, de una szaibelyita como un cuadrado negro y de una brucita como un círculo amarillo.

La fórmula estructural que se ha obtenido para la kotoíta es $(Mg_{2.8-2.9}Fe_{0.05-0.06}Al_{0.02})_{3.1}(BO_3)_{1.9}$, para la szaibelyita es $(Mg_{0.8-0.9}Fe^{2+}_{0.1-0.2}Al_{0.01}Sn_{0-0.01})_1 [(BO_2)_{0.85-0.9}(OH)_{1.15-1.2}]_2$, y para la brucita es $(Mg_{0.8-0.9}Fe_{0-0.1})_{0.9-1}[(BO_2)_{0.12-0.5}(OH)_{1.5-1.9}]_{2-2.1}$.

Óxidos e Hidróxidos

En la tabla de la figura 21 se muestran los valores máximos, mínimos y media de los análisis recalcados para **magnesioferrita** y **magnetita**, mientras que los análisis puntuales de ambas fases se han incluido en la tabla 2 de los anexos B. La programación detallada para los cálculos se muestra a continuación de la Tabla 3 de los Anexos A.



porcentaje en peso								
		FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Total
Nº de análisis	1	16,1	73,3	9,8	0,0	0,8	0,0	100,0
	2	16,3	73,3	9,7	0,1	0,7	0,0	100,0
	3	16,3	73,3	9,6	0,0	0,7	0,0	100,0
	4	29,7	69,4	0,9	0,0	0,0	0,0	100,0
	5	28,3	69,7	1,8	0,0	0,1	0,1	100,0
	6	26,4	70,4	3,0	0,0	0,1	0,1	100,0
mfr/mag n=53	min	3,9	68,2	0,1	0	0	0	99,8
	máx	31	77,8	17,7	0,6	1,2	1,1	100
	med	17,45	73	8,9	0,3	0,6	0,55	99,9

Fig. 21: En la imagen superior se muestra un cristal de magnesioferrita parcialmente transformado en magnetita en sus bordes y a favor de fracturas. Las cruces marcan los puntos analizados, cuyos resultados se muestran en la tabla. Resumen estadístico de los microanálisis de magnesioferrita (mfr) y magnetita (mag); min=valor mínimo, max=valor máximo, med=media, n=número de análisis. Resultados en % en peso.

Ambas espinelas inversas forman una solución sólida completa entre los miembros extremos $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ y $\text{Fe}^{3+}[\text{Mg},\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, de manera que el esquema de sustitución en estas fases es $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$ en las posiciones octaédricas. Aunque los términos intermedios no están bien definidos ópticamente, los extremos pueden diferenciarse ya que, como se comentó, la magnetita tiene una reflectancia mucho más elevada que la magnesioferrita. Esto ha permitido identificar ópticamente ambas fases. Las diferencias composicionales son más destacables mediante imágenes de electrones retrodispersados (Fig. 21).

Si se comparan los puntos analizados de la figura 21 con las composiciones correspondientes mostradas en la tabla de la parte inferior de la figura, se observa que la magnesioferrita, conforme es reemplazada por magnetita, disminuye su contenido en MgO , aumenta el de FeO y se mantienen constantes las proporciones de Fe_2O_3 , lo que indica que en este patrón de reemplazamiento únicamente interviene la sustitución de Mg por Fe^{2+} . Esto se refleja también en la figura 22, en la que se puede observar una correlación negativa perfecta entre ambos elementos. Los mayores contenidos de MgO en magnesioferrita (17.7% en peso de MgO) se dan en aquellos cristales que no muestran ningún signo de reemplazamiento. Como se demuestra en las figuras 22 y 23, en el yacimiento El Cañuelo la solución sólida entre magnetita y magnesioferrita es casi completa. La fórmula estructural de ambas fases minerales presenta los siguientes rangos: $(\text{Fe}^{3+}_{0.95-0.99} \text{Si}^{4+}_{0-0.04})_{0.99-1} (\text{Fe}^{2+}_{0.11-0.98} \text{Fe}^{3+}_{0.94-0.1} \text{Mg}_{0.1-0.89} \text{Al}^{3+}_{0-0.04} \text{Ti}^{4+}_{0-0.2})_2 \text{O}_4$.

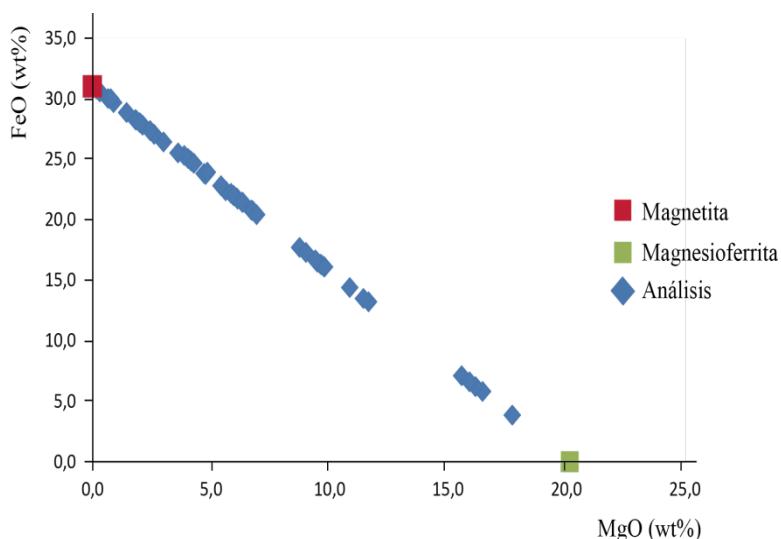


Fig. 22: Diagrama FeO vs MgO (en % en peso) que muestra la correlación negativa entre ambos elementos, indicativo de la sustitución isomórfica entre ambos. Los análisis realizados se representan en diamantes azules. El cuadrado verde representa la composición de una magnesioferrita pura y el cuadrado rojo la de una magnetita.

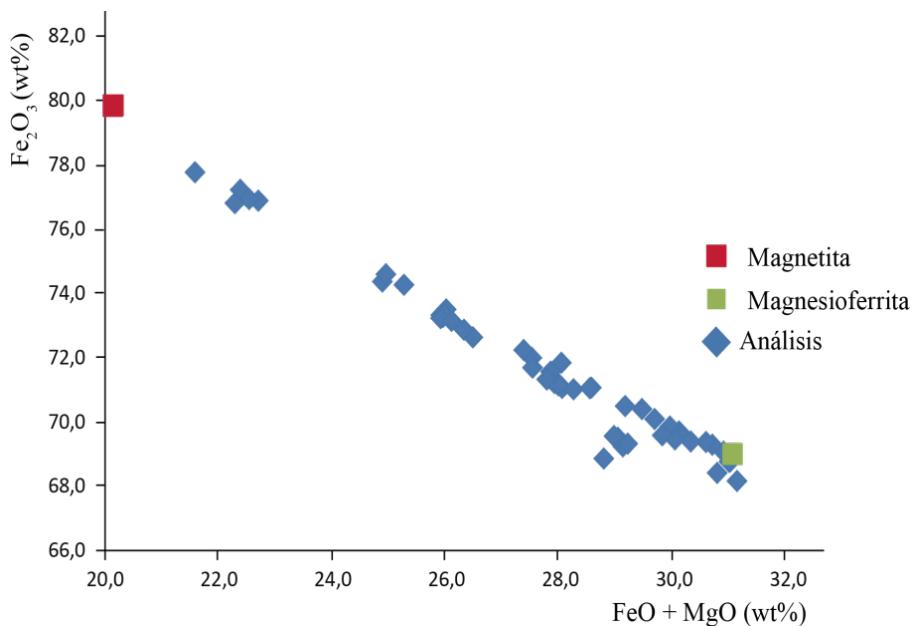


Fig. 23: Diagrama Fe_2O_3 vs $FeO+MgO$ (en % en peso) de los análisis realizados (diamantes azules), el cuadrado verde refleja la composición de una magnesioferrita teórica y en rojo el de una magnetita.

La **periclasa** es un mineral muy escaso en el yacimiento El Cañuelo por lo que únicamente se han podido realizar dos análisis, cuyos resultados son muy similares: las proporciones de MgO varían entre 90.71% y 91.46 y las de FeO entre 9.97% y 10.29%, de manera que su fórmula estructural sería: $(Mg_{0.95}Fe_{0.05})O$. En la tabla 3 de los anexos B se recogen los análisis obtenidos.

En la tabla 7 se indican los valores máximos, mínimos y la media de los análisis realizados en los cristales de **schoenfliesita**, y en la tabla 4 de los anexos B, los análisis puntuales obtenidos. La fórmula química que se obtiene para este mineral es: $(Mg_{0.72-0.77}Fe_{0.05-0.07})_{0.77-0.84}Sn^{4+}_{1.09-1.18}(OH)_6$.

Si se comparan los resultados de estos análisis con los contenidos que cabría esperar en una schoenfliesita estequiométrica (16.45% en peso de MgO ; 61.50% en peso de SnO_2 ; 22.05% de H_2O), se aprecia claramente que en las muestras de El Cañuelo hay un déficit en agua y un exceso de cationes. El cálculo del porcentaje en agua se ha realizado por simple diferencia estequiométrica. En los minerales que se conocen hasta ahora (<http://webmineral.com/>), no hay ninguno que se aproxime a los valores descritos en este trabajo, lo que lleva a pensar que, o bien hay algún problema analítico o estamos ante una nueva fase. En el primer caso, el exceso de Mg podría explicarse aduciendo que estos cristales eran lo suficientemente finos como para que la sonda los atravesase,

analizando el mineral infrayacente, en este caso, podría ser brucita. Pero esto no explicaría el exceso de SnO_2 , ya que ha sido la única fase encontrada con este elemento.

porcentaje en peso							
Sch n=7		Al_2O_3	MgO	FeO	SnO_2	$\text{H}_2\text{O}(\%)$	Total
	min	0	16,98	2,2	66,03	8,23	100
	máx	0,11	18,23	3,16	71,23	14,53	100
	med	0,05	17,60	2,68	68,63	11,38	100

Tabla 7: Resumen estadístico de los microanálisis de la schoenfliesita (sch); min=valor mínimo, max=valor máximo, med=media, n= número de análisis. Resultados en % en peso.

Olivino y Minerales de la Serpentina

En las tablas 8 y 9 se encuentran representados los valores máximos, mínimos y la media de la composición del **olivino** y de los minerales pertenecientes al grupo de las **serpentinias**, respectivamente. En la tabla 5 de los anexos B se recogen todos los análisis puntuales realizados en ambas fases minerales. Los análisis de olivino se realizaron en los pequeños núcleos no reemplazados por serpentina que se preservan dentro de las peridotitas (Figs. 11C y 18). Los análisis puntuales muestran la siguiente fórmula química: $(\text{Mg}_{1.94-1.96}\text{Fe}_{0.04-0.8})_2\text{SiO}_4$, es decir, correspondería a una Fo₉₆₋₉₇.

Porcentaje en peso					
Ol n=9		SiO_2	MgO	FeO	Total
	min	40,9	54,9	3,5	99,7
	máx	42,1	55,8	3,9	101,4
	med	41,	55,4	3,7	100,5

Tabla 8: Resumen estadístico de los microanálisis del olivino (Ol); min=valor mínimo, max=valor máximo, med=media, n=número de análisis. Resultados en % en peso.

En el caso de la lizardita, la fórmula química obtenida es: $(\text{Mg}_{2.73-2.81}\text{Fe}_{0.19-0.27})_3(\text{Si}_{1.99-2.00}\text{Al}_{0.0-1})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. No se ha observado ninguna diferencia composicional entre

las lizarditas procedentes de las peridotitas y las que se forman en las últimas etapas de la génesis del yacimiento

Porcentaje en peso										
Liz n=37		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	F	FeO	Cl	H ₂ O	Total
	min	37,1	0	0	32,6	0	1,22	0	14,4	100
	máx	40,6	1,2	0,3	42,9	0,2	3,83	0,3	23,1	100
	med	38,8	0,6	0,15	37,8	0,1	2,525	0,1	25,1	100

Tabla 9: Resumen estadístico de los microanálisis de lizardita (Liz); min=valor mínimo, max=valor máximo, med=media, n=número de análisis. Resultados en % en peso.

4.5 Distribución de la mineralogía

Una vez identificadas las distintas fases minerales presentes, y establecida su distribución y proporciones aproximadas en las muestras estudiadas (Tabla 10), se puede determinar si existe algún tipo de zonación mineralógica entre la zona septentrional, próxima al contacto con las migmatitas, y la zona meridional, en contacto con las peridotitas.

Según esta tabla 10, se observa que hay dos zonas con características diferentes en el yacimiento. Por un lado, tenemos el bloque adyacente a las peridotitas (muestras 1 a 7), el cual está formado principalmente por ludwigita y magnesioferrita reemplazando a lizardita. Cabe destacar que es en este sector donde se encuentran las mayores proporciones de estas dos fases, y es únicamente aquí donde se ha formado ludwigita. Por otra parte, tenemos el sector septentrional, donde los mármoles calcíticos de la Unidad de Blanca (muestras 8 a 16) hospedan mineralizaciones en forma de pequeñas bolsadas, filones y diseminaciones de magnesioferrita, magnetita, brucita, kotoíta y szaibelyita).

Muestra	mfr	mag	liz	lud	kot	sza	bru	cal	dol
CÑ17-1	<i>Peridotitas serpentinizadas</i>								
CÑ17-2		XX	XXX	XXX					
CÑ17-3	XXX	X	X	XXX	X	X	X		
CÑ17-4A	XXX	X	X	XX	X	X	XX		
CÑ17-4B	XXX	X	X	XX	X	X	X		
CÑ17-5	X	X	XXX	XXX					
CÑ17-6	<i>Relleno de falla</i>								
CÑ17-7	XXX	XX	X			XX	XX		
CÑ17-8	X	XX	X						
CÑ17-9A	X	X	X			X	XXX	XXX	X
CÑ17-9B	X	X	X			X	XXX	XXX	X
CÑ17-9C	X	X	X			X	XXX	XXX	X
CÑ17-10	X	X	X			X	X	XXX	X
CÑ17-11	X	X	X			X	XXX		
CÑ17-12	XX	XX				X	XXX		
CÑ17-13	X	X				X	XXX		
CÑ17-14	XX	XX				X	XXX		
CÑ17-15	X	X	X			X	X	XXX	X
CÑ17-16	X	X	X			X	XX	XXX	X
CÑ17-17	<i>Dique leucocrático</i>								
CÑ17-18	<i>migmatitas con melanosomas</i>								
CÑ17-19									

Tabla 10: Distribución de las diferentes fases minerales presentes en el yacimiento El Cañuelo: mfr=magnesioferrita, mag=magnetita, liz=lizardita, lud=ludwigita, kot=kotoíta, sza= szaibelyita, bru=brucita, cal=calcita, dol=dolomita (marcados con XXX abundantes, XX comunes y X escasos).

5. DISCUSIÓN

5.1 Secuencia paragenética y condiciones de formación

La distribución de las principales fases minerales, sus relaciones texturales, así como los diferentes estilos de mineralización, permiten establecer una secuencia paragenética representativa y elaborar una hipótesis sobre las condiciones de formación del yacimiento (Fig. 24).

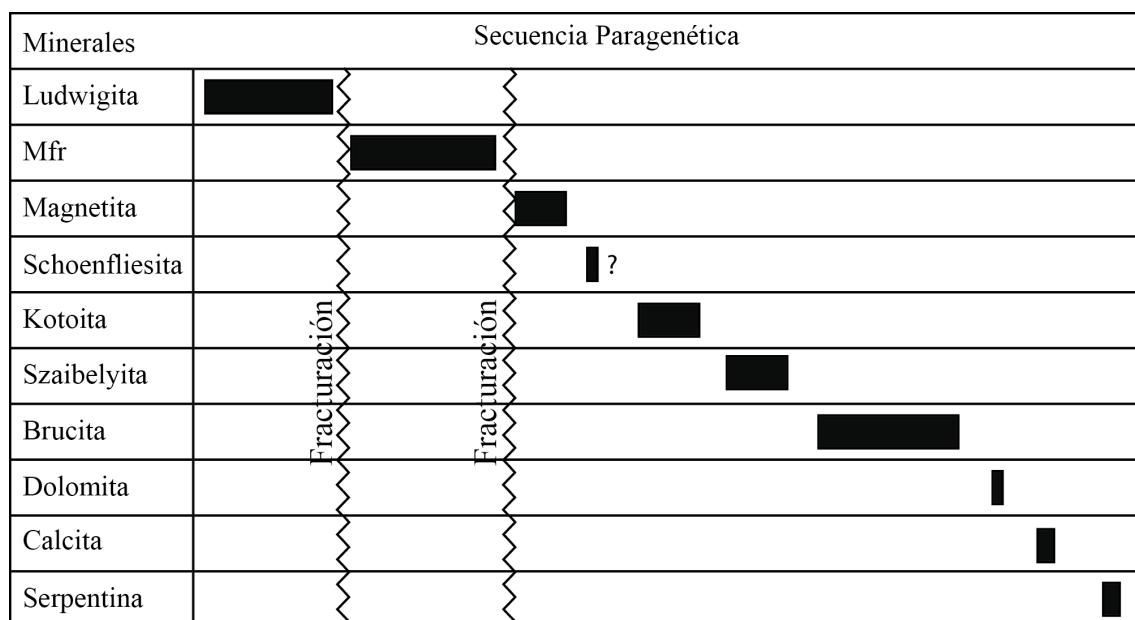


Fig. 24: Secuencia paragenética propuesta para el yacimiento El Cañuelo.

Como podemos ver en la figura 24, el primer mineral en precipitar es ludwigita, que crece englobando a los olivinos serpentinizados (Fig. 11A), procedentes de las peridotitas.

Las mineralizaciones de boratos en los skarn magnésicos se forman durante la etapa retrógrada del metamorfismo, donde kotoíta y suanita suelen ser las primeras fases de boro en cristalizar, siendo posteriormente reemplazadas por ludwigita. Sin embargo, Grigor'yev y Nekrasov (1964) en sus trabajos experimentales obtuvieron cristales de vonsenita a temperaturas en torno a 680°C, cristales de ludwigita rica en Fe a 350°C, y la asociación ludwigita, magnetita y kotoíta a 450-500°C. Por su parte, Bloise y Barrese (2009), realizaron también una serie de experimentos para sintetizar los compuestos intermedios de la solución sólida vonsenita-ludwigita y poder determinar las condiciones de formación de estas fases. Sus resultados demostraron que los campos de

estabilidad dependían mayormente de la presión y la temperatura. Así, para que las reacciones se completasen, eran necesarias temperaturas por encima de 500°C, tanto para 500 como para 1000 bares. En cambio, para temperaturas inferiores a 500°C, las reacciones sólo se completaban parcialmente. Como se puede observar en la figura 25, estos autores obtuvieron diferentes asociaciones, en función de las proporciones de los materiales de partida (Fe, FeO, Fe₂O₃, MgO y B₂O₃). Las asociaciones minerales observadas en El Cañuelo, compuestas por Ludwigita rica en Fe (Fig. 19), con pequeñas cantidades de kotoíta sin suanita, sugerirían unas temperaturas de, como mínimo, 600°C.

Starting mixtures		(1) 4Fe+Fe ₂ O ₃ +3B ₂ O ₅	(2) MgO+3FeO+Fe ₂ O ₃ +B ₂ O ₅	(3) 2MgO+2FeO+Fe ₂ O ₃ +B ₂ O ₅	(3) 3MgO+FeO+Fe ₂ O ₃ +B ₂ O ₅	(3) 4MgO+Fe ₂ O ₃ +3B ₂ O ₅
T (°C)	P (bar)	Products of synthesis				
700	1000	Vns	MgVns	VnsLw	FeLw	Lw**
700	500	Vns	MgVns	VnsLw	FeLw	Lw**
650	1000	Vns	MgVns	VnsLw	FeLw	Lw**
650	500	Vns	MgVns	VnsLw	FeLw	Lw**
600	1000	Vns	MgVns	VnsLw	FeLw	Lw**
600	500	Vns	MgVns	VnsLw	FeLw	Lw**
550	1000	Vns*	MgVns	VnsLw	FeLw+St	Mf+Lw**
550	500	Vns*	MgVns	VnsLw+St+Mf	FeLw+St	Mf+Lw**
500	1000	Vns*	MgVns	Mf+St	Mf+St	Mf+Lw**
500	500	Vns*	MgVns	—	—	—
450	1000	Vns+Mt	Vns+Mt+Mf	—	—	—
450	500	Vns+Mt	Vns+Mt+Mf	—	—	—

Fig. 25: Condiciones experimentales para la formación de las fases minerales pertenecientes a la solución sólida vonsenita-ludwigita. Vonsenita (Vns), magnesio-vonsenita (MgVns), vonsenita-ludwigita (VnsLw), hierro-ludwigita (FeLw), ludwigita (Lw), suanita (St), magnesioferrita (Mf) y magnetita (Mt). (1), (2) y (3): mezclas de partida de Bloise y Barrese (2009), * de Barrese et al. (1984); ** de Barrese et al. (1995). Tomado de Bloise y Barrese (2009).

Marincea (1999) obtuvo unos resultados similares en el skarn de Ocna de Fier (Rumania), en el que estimó que la precipitación de ludwigita tuvo lugar en torno a 600-650°C. Recientemente, Bilohuščin et al. (2017) en su estudio del skarn magnésico de Vysoká-Zlatno (Eslovaquia), determinaron que la ludwigita se formó durante la etapa prograda del skarn (700°C, 70 MPa), posiblemente debido a altos valores de la fO_2 .

La peculiaridad de los resultados obtenidos en El Cañuelo es la presencia de estos boratos reemplazando peridotitas serpentinizadas y no fases típicas de un skarn. Estas peridotitas se replazaron a temperaturas superiores a los 750°C (Esteban et al., 2008; Précigout et al., 2013; Acosta-Vigil et al., 2014), lo que indicaría que las temperaturas a las que se formó la ludwigita de El Cañuelo podrían haber estado en torno a 600-650°C.

Las diferencias en el resto de la mineralogía (magnesioferrita, kotoíta...), podrían deberse al tipo de encajante en el que se encuentra la mineralización y, por tanto, un aporte de elementos diferente por parte de los fluidos mineralizadores.

Después de la precipitación de ludwigita se produjo una etapa de fracturación y deformación, que dio lugar a la cataclasis y deformación de los grandes cristales de este mineral, adquiriendo así una textura porfidoclástica (Figs. 11A y 11C).

La cristalización de magnesioferrita (siguiente mineral en la secuencia) se produce, bien llenando fracturas en la ludwigita (Fig. 11B), o formando grandes masas compuestas por cristales centimétricos. Como ya se dijo, es mucho más abundante y masiva en las zonas próximas al contacto con las peridotitas, mientras que tiende a encontrarse englobada por otras fases minerales, fundamentalmente brucita, hacia los sectores más septentrionales del yacimiento.

Si bien la magnesioferrita puede formarse en condiciones mantélicas (e.j. Tamura y Arai, 2005), es más frecuente encontrarla en rocas corticales como es el caso de skarns magnésicos o carbonatitas (Treiman y Essene, 1984, Bilohučin et al., 2017) y durante las primeras etapas de serpentinización de peridotitas en condiciones reductoras (e.j. Rajendran y Nasir, 2014). Los estudios experimentales a altas presiones y temperaturas establecen su campo de estabilidad entre 1300-600 °C (Sack y Ghiorso, 1991), mientras que en condiciones de P atmosférica y temperaturas inferiores a 300°C necesita condiciones alcalinas y altas fO_2 (Pavlov, 1967). Pascal et al. (2011) obtuvieron rangos de temperaturas de formación entre 700-650°C para la magnesioferrita del skarn Vesuvius.

En el caso de El Cañuelo, el hecho de que la magnesioferrita está fuertemente afectada por una intensa deformación (Fig. 12A), igual que sucedía con la ludwigita, hace pensar que su precipitación fue seguida a este borato y, por tanto, su temperatura de formación no debió ser muy inferior a la de aquél.

Como ya se ha indicado, la magnetita aparece reemplazando a la magnesioferrita a favor de fracturas y bordes de grano, por lo que su formación fue posterior a la etapa de deformación que provocó la fracturación de magnesioferrita y ludwigita. Este reemplazamiento debió de producirse durante una etapa más tardía, de menor temperatura, cuando cambiaron las condiciones en las que era estable la magnesioferrita

y ésta comenzó a desestabilizarse. En el siguiente apartado se tratará de las condiciones de desestabilización de estos dos minerales.

La presencia puntual de schoenfliesita junto a magnetita plantea problemas a la hora de establecer con precisión su posición dentro de la secuencia paragenética. Lo único que podemos saber con exactitud es que se formó con posterioridad a la magnetita, ya que la reemplaza (Figs. 14A y 14B). Los minerales de la serie wickmanita $Mn^{2+}Sn^{4+}(OH)_6$ - schoenfliesita $MgSn^{4+}(OH)_6$, los cuales forman una solución sólida completa, han sido descritos como minerales que se forman en skarns en condiciones de baja temperatura, como productos de alteración (Nefedov et al., 1977). Faust y Schaller (1971) encontraron que la schoenfliesita era estable entre los 250-300°C.

El resto de los boratos (kotoíta y szaibelyita) cristalizó durante el enfriamiento de los fluidos mineralizadores. Según Aleksandrov (1974), la kotoíta se forma en rocas con altos contenidos en Mg, al ponerse en contacto con soluciones hidrotermales ricas en B a temperaturas entre 450 y 350°C. Por su parte, la estabilidad de la szaibelyita se estima entre los 350 y los 200°C (Aleksandrov, 2008). Este autor afirma que como la kotoíta es inestable, puede ser reemplazada por ludwigita y ésta, a su vez, por szaibelyita. Además, a bajas temperaturas, todos estos boratos pueden sufrir una hidratación en contacto con fluidos pobres en B.

Sin embargo, como se ha descrito, las observaciones realizadas en este trabajo no concuerdan con los datos de Aleksandrov, ya que la ludwigita fue el primer borato en precipitar, muy por encima del campo de estabilidad de la kotoíta. Además, la kotoíta únicamente se ha encontrado en las peridotitas serpentinizadas y no muestra signos de hidratación. Lo que sí que se ha observado en El Cañuelo es la formación de brucita en cantidades importantes englobando al resto de minerales anteriormente formados y reemplazando a kotoíta.

La dolomita únicamente se ha encontrado esporádicamente como coronas alrededor de pequeños cristales de brucita (Fig. 15D). Según Merino (2017), estas coronas de dolomita son simultáneas con el reemplazamiento de periclasa por brucita, debido a que el Mg no se conserva localmente entre los dos minerales, sino que se libera al fluido intersticial según la ecuación:



Según este autor, el reemplazamiento de calcita por dolomita se produce al mismo tiempo, velocidad, temperatura y presión que el de periclasa por brucita, y es por ello que en la figura 24 se ha dibujado coincidiendo con las últimas etapas de formación de la brucita.

Los últimos estados de circulación hidrotermal quedarían restringidos a la formación de minerales del grupo de la serpentina (lizardita), que llenaría pequeñas fracturas en los minerales previos, y a la precipitación de calcita.

5.2. Desestabilización de magnesioferrita y magnetita

Ambos minerales pertenecen al grupo de las espinelas inversas ($Y(YX)O_4$), cuyas estructuras se basan en la organización de átomos de oxígeno en un empaquetamiento cúbico compacto, ocupando los cationes trivalentes (Y) todas las posiciones tetraédricas y la mitad de las octaédricas, mientras que los cationes divalentes (X) ocupan la otra mitad de las octaédricas. La fórmula química general sería $Fe^{3+}(Mg^{2+},Fe^{3+})O_4$ para magnesioferrita y $Fe^{3+}(Fe^{2+},Fe^{3+})O_4$ para magnetita, formando ambas fases una solución sólida completa a altas temperaturas.

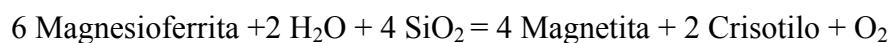
El reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita implica la salida de Mg^{2+} de la estructura de la magnesioferrita, acoplado a la entrada en su red de Fe^{2+} o de Fe^{3+} , dependiendo de las condiciones Eh de los fluidos hidrotermales. Si los fluidos son reductores, se produce únicamente la sustitución de un Mg^{2+} por un Fe^{2+} en las posiciones octaédricas. Sin embargo, si los fluidos son oxidantes, se incorporaría Fe^{3+} a la nueva fase provocando la creación de vacancias estructurales en las posiciones octaédricas, según la siguiente relación:



Esto podría llevar a una desestabilización de la estructura de la magnesioferrita. Sin embargo, Trestman-Matts et al. (1984) demostraron experimentalmente que en las ferroespinelas se producen dos tipos de redistribución catiónica: iónica y electrónica. Esto significa que una redistribución iónica supone un intercambio de iones y tiene lugar a altas temperaturas (400-500°C), mientras que una redistribución electrónica implica únicamente el intercambio de electrones dentro de la subred cristalina, lo que se

puede producir a más bajas temperaturas (<300°C) (Rezlescu et al., 1972). El Mg liberado se incorporaría a la red cristalina de otros minerales, por ejemplo, la brucita.

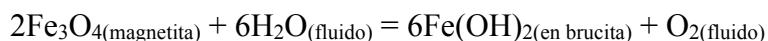
Pavlov (1967) estudió experimentalmente las condiciones de estabilidad de estas espinelas, desde temperatura ambiente y hasta 300°C, relacionándolas con variaciones en las condiciones de Eh-pH, PO₂ y actividad del Mg. Estableció que la magnesioferrita precipitaba en condiciones alcalinas (pH>8.9), necesitando Eh más altos que la magnetita (y a mayor actividad de Mg²⁺, mayor PO₂). Por su parte, para la formación de magnetita a temperaturas superiores a 250° y con baja actividad de Fe²⁺, eran necesarios pH>6.75. Concluyó que, mientras la hematites empieza a formarse en condiciones ácidas, la magnetita se forma en condiciones variables entre débilmente ácidas a débilmente básicas y la magnesioferrita en condiciones alcalinas. Los resultados de Gittins et al. (1982) también coinciden con algunos de los de Pavlov (1967), al afirmar que para la precipitación de magnesioferrita se necesitan condiciones de formación oxidantes, que son las esperadas normalmente en un skarn. Shi et al. (2009) coinciden con los autores anteriores al afirmar que la magnesioferrita es estable a más altas fO₂ y T que la magnetita, aunque proponen que para la desestabilización de la magnesioferrita es necesaria una alta actividad de SiO₂:



Sin embargo, esta reacción plantea ciertos problemas. En la asociación encontrada en El Cañuelo, el exceso de Mg²⁺ en los fluidos produce la formación de brucita, no de minerales del grupo de la serpentina, lo que estaría indicando una baja actividad de SiO₂ y, por tanto, que la reacción propuesta por Shi et al. (2009) no es válida. Por otro lado, dicha reacción produce también fluidos oxidantes. Aunque este hecho podría estar de acuerdo, en principio, con la formación de magnetita, según Pavlov (1967) la formación de este mineral requeriría valores de Eh más bajos que los necesarios para la formación de magnesioferrita, algo incompatible con la reacción propuesta por Shi et al. (2009). Además, Pascal et al. (2011) afirman que la formación de magnesioferrita y magnetita se ve favorecida por una baja actividad de SiO₂, lo que también queda confirmado por la presencia de periclase (Holland y Powell (1998). Se podría concluir, por tanto, que el reemplazamiento de magnesioferrita por magnetita se podría haber producido como

consecuencia de una disminución en el estado de oxidación de los fluidos durante la disminución de temperatura.

Ya se ha comentado que una de las características texturales más llamativa de la magnetita es su presencia en forma de multitud de restos micrométricos, muchas veces esqueléticos, englobados en brucita y, en ocasiones, mostrando un bandeadío típico de deformación (Figs. 13A, 13C). Estas texturas son el resultado de procesos de disolución. Según Frost y Beard (2007), la magnetita se desestabiliza y es responsable de la formación de brucita rica en Fe en presencia de fluidos básicos (pH próximos a 10), típicos de aquellos que percolan a través de serpentinitas. Estos autores afirman que las serpentinitas tienen la actividad de sílice más baja de las rocas corticales, así como condiciones muy reductoras. Además, la actividad de sílice disminuye conforme lo hace la T, y la brucita marca el límite inferior de esta actividad, junto con un aumento en los procesos de hidratación. La brucita de El Cañuelo contiene proporciones variables de Fe (entre 2% y 10% en peso de FeO, Tabla 6), por lo que se puede pensar que la disolución de magnetita y la consiguiente precipitación de brucita sería la responsable de los altos contenidos en Fe de este último mineral. Si bien no se puede escribir una reacción que produzca brucita a partir, únicamente, de los miembros finales ricos en Fe, Frost y Beard (2007) proponen como nexo de unión, la proporción de Fe que hay en la brucita:



El Mg necesario para la formación de brucita procedería de los boratos reemplazados por la brucita, de la magnesioferrita reemplazada por la magnetita y de los fluidos mineralizadores que, al atravesar las serpentinitas, estarían muy enriquecidos en este elemento. Según estos autores, la característica clave para el equilibrio entre brucita y magnetita es que, además de la actividad de sílice, la estabilidad de estos minerales también depende de la $f\text{O}_2$ y de la actividad de agua, de manera que el campo de estabilidad de la brucita se amplía cuando aumenta la actividad de agua.

En conclusión, se puede decir que las condiciones físico-químicas de los fluidos que favorecieron la disolución de las ferroespinelas y la precipitación de las grandes masas de brucita que se encuentran en el yacimiento El Cañuelo fueron una baja $f\text{O}_2$, baja actividad de SiO_2 , valores altos de pH y alta actividad de H_2O . Todas estas condiciones son típicas de ambientes en los que los fluidos atraviesan o derivan de rocas

serpentinizadas. Estas conclusiones entran en contradicción con lo que cabría esperar en los ambientes de skarn en los que los fluidos son, típicamente, ácidos y oxidantes (Einaudi et al., 1981).

5.3. Origen del boro

El boro es un elemento típicamente litófilo. Las mayores concentraciones de este elemento se encuentran en rocas magmáticas y metamórficas de la corteza, como granitos, pegmatitas graníticas y metapelitas que contienen minerales del grupo de la turmalina. También se puede encontrar en formaciones volcánicas estratiformes; sistemas hidrotermales y depósitos evaporíticos (Anovitz y Grew, 1996). Se estima que en el manto primitivo el contenido en B está en torno a 0.26 ppm (Palmer, 2017), mientras que en la corteza superior continental estos valores llegan a 17 ppm (Rudnick y Gao, 2014). En los sedimentos marinos, el principal reservorio son los minerales de la arcilla, que pueden llegar a concentrar hasta 150 ppm (Palmer, 2017), lo que explicaría que, cuando el manto superior asciende al fondo oceánico a través de las dorsales y, posteriormente es alterado a serpentinitas, éstas alcanzan concentraciones de 90 ppm de B (Boschi et al., 2008).

La mineralización de El Cañuelo ha sido el resultado de la superposición de varios procesos que enriquecieron los fluidos mineralizadores en B. Una de las características de las peridotitas de Ronda es que, en conjunto, han sufrido una serpentinización muy débil (Sánchez-Rodríguez y Gebauer, 2000). No obstante, el grado de serpentinización aumenta considerablemente en las proximidades de los contactos tectónicos que limitan el macizo peridotítico, tanto a techo como a muro. Este hecho es especialmente evidente en el contacto basal, en el que las peridotitas cabalgan la secuencia metasedimentaria de la Unidad de Blanca y están cortadas por un gran número de diques de composición leucogranítica (Pereira et al., 2003). Estos leucogranitos fueron generados por la fusión parcial de las migmatitas infrayacentes durante el emplazamiento del macizo ultramáfico en la corteza (Acosta et al., 2014 y referencias) al emplazarse a muy altas temperaturas ($>750^{\circ}\text{C}$).

Los estudios de (Pereira et al., 2003) han puesto de manifiesto que las peridotitas de Ronda están notablemente enriquecidas en B (1 ppm de media) con respecto a la composición del manto (0.2 ppm). Sin embargo, estos valores son significativamente

más altos en las serpentinitas (21 ppm) y extremadamente elevados en los diques (390 ppm). Además, según Acosta et al. (2001), los neosomas de cordierita y turmalina que hay en las migmatitas, próximas al contacto mecánico con las peridotitas, tienen los valores más elevados de B (500-1250 ppm). Todo esto indicaría que los fluidos implicados en la fusión parcial de las migmatitas estaban ya enriquecidos en B, y fueron los responsables de la trasferencia de volátiles y elementos incompatibles durante la formación de los diques y serpentinización de las peridotitas.

Se puede concluir, por tanto, que los fluidos mineralizadores responsables de la formación del yacimiento de El Cañuelo se enriquecieron en B como consecuencia del lavado de los materiales previamente descritos, los cuales, a su vez, ya poseían contenidos anómalamente altos en dicho elemento.

5.4. Modelo del yacimiento

Las observaciones de campo y petrográficas llevadas a cabo en este estudio, junto con la química de las diferentes fases minerales y el establecimiento de la secuencia paragenética, nos permite proponer un modelo del yacimiento. Tal y como se comentó en la introducción de este trabajo, a pesar de haber sido definido como un exoskarn magnésico, posee una serie de características que lo alejan del concepto de skarn *sensu stricto*.

Respecto al protolito ígneo causante del metamorfismo de contacto, si bien se ha invocado a los leucogranitos de anatexia (Muñoz, 1991), está claro que el emplazamiento a altas temperaturas de las peridotitas de Ronda (Acosta-Vigil et al., 2014 y referencias), tuvo un papel fundamental en los procesos de fusión parcial de las rocas metapelíticas de la Unidad de Blanca (Précigout et al., 20013). El hecho de que las serpentinitas en contacto con los mármoles estén mineralizadas, en lo que podría considerarse como un “endoskarn” de magnetita y ludwigita, mientras que las migmatitas no presenten ningún tipo de mineralización, apoyaría esta idea.

Tanto la magnesioferrita como los boratos y la brucita son minerales típicos de skarns magnésicos, sin embargo, la mineralización de El Cañuelo encaja en mármoles calcíticos. Esto significaría que el origen del Mg en los fluidos mineralizadores debería estar relacionado con fluidos que habrían migrado a través de las peridotitas lavando el

Mg de las mismas. En cambio, el B podría proceder tanto del lavado de peridotitas, como de las migmatitas y de los diques leucocráticos.

Por tanto, y teniendo también en mente la total ausencia de minerales calcosilicatados propios de un skarn, se propone un modelo de yacimiento tipo manto, es decir, un reemplazamiento tanto de las serpentinitas basales del macizo ultramáfico de Ronda como de los mármoles calcíticos infrayacentes.

Las posibles guías de exploración para este tipo de yacimientos en la Serranía de Ronda, teniendo en cuenta la arquitectura regional, son claras: en primer lugar, identificar todas las escamas de rocas ultramáficas, delimitando el contacto mecánico en la base del cuerpo ultramáfico. Si estos materiales están intensamente serpentinizados, un imán nos indicaría la presencia o no de espinelas ferríferas y, por tanto, la posible existencia de una mineralización. Además, si en el contacto con la base, o próximo a él, hubiese materiales carbonatados, ya sea en forma de mármoles o como paquetes calizos y/o dolomíticos, éstos serían también áreas favorables para la exploración.

6. CONCLUSIONES

-La primera fase mineral en formarse fue la ludwigita, en torno a 600-650°C. Seguidamente cristalizó magnesioferrita, la cual, posteriormente, se transforma en magnetita. Kotoíta y szaiibelyita se formaron cuando la temperatura de los fluidos descendió entre 450-350°C y 350-200°C respectivamente. La hidratación de estos boratos, junto con la disolución de magnetita, favoreció la precipitación de brucita. Finalmente, lizardita y calcita llenaron pequeñas fracturas que atravesaban los minerales previos.

-Los fluidos mineralizadores responsables de la formación del yacimiento El Cañuelo estaban muy enriquecidos en Mg y B, como consecuencia del lavado de las peridotitas en el primer caso, y del lavado de peridotitas, migmatitas y de los diques leucocráticos adyacentes, en el caso del B.

-La total ausencia de minerales calcosilicatados propios de un skarn, hace pensar que estamos ante un yacimiento tipo manto y no ante un skarn magnésico, como tradicionalmente se habría considerado.

7. BIBLOGRAFÍA

- Acosta-Vigil, A., Pereira, M.D., Shaw, D.M. y London, D. (2001): Contrasting behaviour of boron during crustal anatexis. *Lithos*, 56: 15-31.
- Acosta-Vigil, A., Rubatto, D., Bartoli, O., Cesare, B., Meli, S., Pedrera, A., Azor, A. y Tajčmanová, L. (2014): Age of anatexis in the crustal footwall of the Ronda peridotites, S Spain. *Lithos*, 210-211: 147-167.
- Aleksandrov, S.M. (1974): A laboratory study of the occurrence of kotoite in the MgO-B₂O₃-H₂O-CO₂ system. *Geochemistry International*, 11: 1336.
- Aleksandrov, S.M. (2008): Geochemical features of the endogenous hydration of magnesium borates. *Geochemistry International*, 46(6): 578-594.
- Aleksandrov, S.M. y Troneva, M.A. (2011): Genesis and Composition of Endogenous Borates in the Skarns of the Eastern and Central Pyrenees. *Geochemistry International*, 49(8): 802–814.
- Anovitz, L.M. y Grew, E.S. (1996): Mineralogy, petrology and geochemistry of boron; an introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1): 1-40.
- Azañón, J.M. y Crespo-Blanc, A. (2000): Exhumation during a continental collision inferred from the tectonometamorphic evolution of the Alpujarride Complex in the central Betics (Alboran Domain, SE Spain). *Tectonics*, 19(3): 549–565.
- Balanyá, J.C., García-Dueñas, V., Azañón, J.M. y Sánchez-Gómez, M. (1997): Alternating contractional and extensional events in the Alpujarride nappes of the Alboran Domain (Betics, Gibraltar Arc). *Tectonics*, 16(2): 226–238.
- Barich, A., Acosta-Vigil, A., Garrido, C.J., Cesare, B., Tajčmanová, L. y Bartoli, O. (2014): Microstructures and petrology of melt inclusions in the anatetic sequence of Jubrique (Betic Cordillera, S Spain): Implications for crustal anatexis. *Lithos*, 206-207: 303-320.
- Barrese, E., Burragato, F. y Flaminii, A. (1984): A new synthesis of vonsenite. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 11: 483–489.
- Barrese, E., Bellezza, M. y Flaminii, A. (1995): Synthesis of ludwigite. – *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 2: 49–55.

- Bilohuščin, V., Uher, P., Koděra, P., Milovská, S., Mikuš, T. y Bačík, P. (2017): Evolution of borate minerals from contact metamorphic to hydrothermal stages: Ludwigite-group minerals and sazaibélyite from the Vysoká-Zlatno skarn, Slovakia. *Mineralogy and Petrology*, 11(4): 643-685.
- Bloise, A. y Barrese, E. (2009): Synthesis of isomorphic vonsenite-ludwigite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 186: 345–350.
- Bonazzi, P. y Menchetti, S. (1989): Contribution to the crystal chemistry of the minerals of the ludwigite- vonsenite series. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 1989: 69-83.
- Boschi, C., Dini, A., Früh-Green, G.L. y Kelley, D.S. (2008): Isotopic and element exchange during serpentization and metasomatism at the Atlantic Massif (MAR 30°N): insights from B and Sr isotope data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 1801-1823.
- Burt, D.M. (1982): Skarn deposits; historical bibliography through 1970. *Economic Geology*, 77(4): 755-763.
- Callegari, E. y Pertsev, N. (2007): A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 10. Contact metamorphic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommission on the systematics of metamorphic rocks. SCMR website (www.bgs.ac.uk/SCMR).
- Cotta, B. (1864): Erzlagerstätten im Banat und in Serbien. Wilhem Braumüller, Viena, 105pp.
- Curras, J. y Torres-Ruiz, J. (1992): El Skarn magnésico de magnetita-ludwigita del Cañuelo (Cordilleras Béticas Occidentales). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 15(1): 319-322.
- De Aldama, J. (1855): Informe sobre la minería de la provincia de Málaga en 1848 y noticias geológicas de su suelo. Lisboa, *Typographia da Academia*, 33pp.
- Didon, J., Durand-Delga, M. y Kornprobst, J. (1973): Homologies géologiques entre les deux rives du détroit de Gibraltar. *Bulletin de la Société géologique de France*, 7(2): 77-105.

- Durand-Delga, M. y Fontboté, J.M. (1980): Le cadre structural de la Méditerranée occidentale. Mémoires du Bureau des Recherches Géologiques et Minières, 115: 67–85.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D. y Newberry, R.J. (1981): Skarn deposits. Economic Geology, 75th Anniversary Volume: 317-391.
- Esteban, J.J., Cuevas, J., Vegas, N. y Tubía, J.M. (2008): Deformation and kinematics in a melt-bearing shear zone from the western Betic Cordilleras (southern Spain). Journal of Structural Geology, 30: 380–393.
- Faust, G.T. y Schaller, W.T. (1971): Schoenfliesite, $MgSn(OH)_6$. Z. Kristallographika, 134: 116-141.
- Frost, R.R. y Beard, J.S. (2007): On silica activity and serpentization. Journal of Petrology, 48(7): 1351-1368.
- Gittins, J., Fawcett, J.J., Rucklidge, J.C. y Brooks, C.K. (1982): An occurrence of the spinel end-member Mg_2TiO_4 and related spinel solid solutions. Mineralogical Magazine, 45: 135-137.
- Grew, E.S., Yates, M.G., Adams, P.M., Kirkby, R. y Wiedenbeck, M. (1999): Harkerite and associated minerals in marble and skarn from Crestmore quarry, Riverside County, California and Cascade Slide, Adirondack Mountains, New York. Canadian Mineralogist, 37(2): 277–296.
- Grigor'yev, A.P. y Nekrasov, I.Y. (1964): Hydrothermal synthesis of minerals of the ludwigite, vonsenite series. – Dokl. Akad. Nauk. SSSR 151: 671–674.
- Hernández-Pacheco, A. (1967): Estudio petrográfico y geoquímico del Macizo ultramáfico de Ojén (Málaga). Estudios geológicos, 23 (1-2): 85-143.
- Holland, T.J.B. y Powell, R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. Journal of Metamorphic Geology, 16: 309-343.
- Kwak, T.A.P. y Nicholson, M. (1988): Szaibelyite and fluoborite from the St Dizier Sn-borate skarn deposit, NW Tasmania, Australia. Mineralogical Magazine, 52(5): 713-716.

- Lonergan, L. (1993): Timing and kinematics of deformation in the Malaguide Complex, internal zone of the Betic Cordillera, southeast Spain. *Tectonics*, 12(2): 460–476.
- Loomis, T.P. (1972): Contact metamorphism of pelitic rock by the Ronda ultramafic intrusion, southern Spain. *Geological Society of America Bulletin*, 83(8): 2449-2474.
- Lundeen, M.T. (1978): Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain. *Geological Society of America Bulletin*, 89(2): 172-180.
- Marincea, S. (1999): Ludwigite from the type locality, Ocna de Fier, Romania: New data and review. *Canadian Mineralogist*, 37(6): 1343–1362.
- Marincea, S. (2000): The influence of Al on the physical and crystallographic properties of ludwigite in three Romanian occurrences. *European Journal of Mineralogy*, 12(4): 809–823.
- Martín-Algarra, A. (1987): Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética. Tesis Doctoral, Univ. de Granada. 2 tomos, 1191pp.
- Martín-Algarra, A. y Vera, J.A. (2004): Evolución de la Cordillera Bética. En: *Geología de España* (Vera, J.A., ed.). Sociedad Geológica de España–Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 437–444.
- Martin Ramos, J.D. (2007): Using XPowder: A software package for powder X-ray diffraction analysis. Disponible en: <http://www.xpowder.com>.
- Mazzoli, S. y Martín-Algarra, A.M. (2011): Deformation partitioning during transpressional emplacement of a “mantle extrusion wedge”: the Ronda peridotites, western Betic Cordillera, Spain. *Journal of the Geological Society*, 168(2): 373-382.
- Mazzoli, S., Martín-Algarra, A., Reddy, S.M., Sánchez-Vizcaíno, V.L., Fedele, L. y Noviello, A. (2014): The evolution of the footwall to the Ronda subcontinental mantle peridotites: insights from the Nieves Unit (western Betic Cordillera). *Journal of the Geological Society*, 170(3): 385-402.
- Meinert, L.D. (1992): Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, 19(4): 145-162.
- Merino, E. (2017): Reemplazamiento, dinámica del metasomatismo y el punto ciego de los geoquímicos. Ejemplo: Periclasa-Brucita. *Macla*, 22: 2-3.

Ministerio de Industria (Dirección General de Minas, Instituto Geológico y Minero) (1972): Estudio Magnetométrico: Investigación por sondeos en una zona de los yacimientos de magnetita de Sierra Blanca (Málaga). 16pp.

Mollat, H. (1968): Schichtenfolge und tektonischer Bau der Sierra Blanca und ihrer Umgebung (Betische Kordilleren, Südspanien) (Doctoral dissertation), 325pp.

Muñoz, M. (1991): Significado de los cuerpos de leucogranitos y de los “gneises cordieríticos con litoclastos” asociados en la Unidad de Guadiaza (Alpujárrides occidentales, Béticas). *Geogaceta*, 9: 10-13.

Navarro-Vilá, F. y Tubía, J.M. (1983): Essai d'une nouvelle differentiation des Nappes Alpujarrides dans le secteur occidental des Cordillères Bétiques (Andalousie, Espagne). *CR Acad. Sci. Paris*, 296: 111-114.

Nefedov, E.I., Griffin, W.L. y Kristiansen, R. (1977): Minerals of the schoenfliesita-wickmanite series from Pitkäranta, Karelia, U.S.S.R. *The Canadian Mineralogist*, 15: 437-445.

Obata, M. (1980): The Ronda peridotite: Garnet-, spinel-, and plagioclase Iherzolite facies and the P-T trajectories of a high-temperature mantle intrusion, *Journal of Petrology*, 21: 533–572.

Palmer, M.R. (2017): Boron cycling in subduction zones. *Elements*, 13: 237-242.

Pascal, M.L., Fonteilles, M. y Boudouma, O. (2011): Qandilite from Vesuvius skarn ejecta: conditions of formation and miscibility in the ternary spinel-qandilite-magnesioferrite. *The Canadian Mineralogist*, 49: 459-485.

Pavlov, A.L. (1967): Effect of partial pressure of oxygen and temperature on formation of ferrites of magnesium and iron in paragenesis with hematites. *International Geology Review*, 9(12): 1576-1582.

Pereira, M.D., Shaw, D.M. y Acosta, A. (2003): Mobile trace elements and fluid-dominated processes in the Ronda peridotite, Southern Spain. *The Canadian Mineralogist*, 41: 617-625.

Pertsev, N.N. (1991): Magnesian skarns. En: *Skarns: Their Genesis and Metallogeny* (A.M. Aksiuk, ed.). Theophrastus Publications, Athens, 299–324.

- Peters, K.F. (1861): Geologische und mineralogische Studien aus dem südöstlichen Ungarn, insbesondere aus der Umgegend von Rézbánya. *Sitzungsb. d. K. Akad. Wiss., Wien*, 44: 81-185.
- Platt, J.P., Anczkiewicz, R., Soto, J.J., Kelley, S.P. y Thirlwall, M. (2006): Early Miocene continental subduction and rapid exhumation in the western Mediterranean. *Geology*, 34(11): 981–984.
- Précigout, J., Gueydan, F., Garrido, C.J., Cogné, N. y Booth-Rea, G. (2013): Deformation and exhumation of the Ronda peridotite (Spain). *Tectonics*, 32: 1011-1025.
- Rajendran, S. y Nasir, S. (2014): Hydrothermal altered serpentized zone and a study of Ni-magnesioferrite–magnetite–awaruite occurrences in Wadi Hibi, Northern Oman Mountain: Discrimination through ASTER mapping. *Ore Geology Reviews*, 62: 211-226.
- Rezlescu, N., Cuciureanu, E., Ioan, C. y Luca, E. (1972): Time variation of the electrical conductivity in spinel ferrites. *Physica Status Solidi (a)*, 11(1): 351-359.
- Rosetti, F., Faccenna, C. y Crespo-Blanc, A. (2005): Structural and kinematic constraints to the exhumation of the Alpujarride Complex (Central Betic Cordillera, Spain). *Journal of Structural Geology*, 27(2): 199-216.
- Rudnick, R.L. y Gao, S. (2014): Composition of the continental crust. En: *The crust. Treatise on Geochemistry* (R.L. Rudnick, ed.). Volume 4 (second edition), Elsevier, 1-51.
- Sack, R.O. y Ghiorso, M. (1991): An internally consistent model for the thermodynamic properties of Fe- Mg-titanomagnetite-aluminate spinels. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 106: 474-505.
- Sánchez-Rodríguez, L. y Gebauer, D. (2000): Mesozoic formation of pyroxenites and gabbros in the Ronda area (southern Spain), followed by Early Miocene subduction metamorphism and emplacement into the middle crust: U–Pb sensitive high-resolution ion microprobe dating of zircon. *Tectonophysics*, 316: 19–44.
- Schaller, W.T. y Vlasisidis, A.C. (1961): Composition of aluminian ludwigite from Crestmore, California. *American Mineralogist*, 46(3-4): 335–339.

- Shabynin, L.I. y Pertsev, N.N. (1963): Some New Data on Suanite and its assemblages. *Zap. Vses. Mineral. Obshch* 92: 146–158 (in Russian).
- Shi, G., Tropper, P. y Zhu, R. (2009): The occurrence of magnesioferrite-rich spinels in a trachyandesite from NE China. *Mineralogy and Petrology*, 95: 125-134.
- Smith, G.I. y Medrano, M.D. (1996): Continental borate deposits of Cenozoic age. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 33(1): 263-298.
- Takeuchi, Y. y Kudoh, Y. (1975): Szaibelyite, $Mg_2O(OH)[B_2O_4(OH)]$: Crystal structure, pseudosymmetry, and polymorphism. *American Mineralogist*, 60: 273-279.
- Tamura, A. y Arai, S. (2005): Unmixed spinel in chromitite from the Iwanai-dake peridotite complex, Hokkaido, Japan: A reaction between peridotite and highly oxidized magma in the mantle wedge. *American Mineralogist*, 90(2-3): 473-480.
- Tančić, P., Dimitrijević, R., Poznanović, M., Pačevski, A. y Sudar, S. (2012): Crystal structure and chemical composition of ludwigite from Vranovac ore deposit (Boranja Mountain, Serbia). *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 86(6): 1524-1538.
- Torres-Roldán, R. L. (1983): Fractionated melting of metapelite and further crystal-melt equilibria—the example of the Blanca Unit migmatite complex, north of Estepona (southern Spain). *Tectonophysics*, 96(1): 95-123.
- Treiman, A.H. y Essene, E.J. (1984): A periclase-dolomite-calcite carbonatite from the Oka complex, Quebec, and its calculated volatile composition. Contribution to *Mineralogy and Petrology*, 85: 149-157.
- Trestman-Matts, A., Dorris, S. E. y Mason, T. O. (1984): Thermoelectric Determination of Cation Distributions in $Fe_{304}-MgFe_{204}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(1), 69-74.
- Tubía, J.M. (1985): Significado de las deformaciones internas en las peridotitas de Sierra Alpujata (Málaga). *Estudios Geológicos*, 41(5-6): 369-380.
- Tubía, J.M. y Cuevas, J. (1986): High-temperature emplacement of the Los Reales peridotite nappe (Betic Cordillera, Spain). *Journal of Structural Geology*, 8(3-4): 473-482.

Watanabe, T., Kato, A. y Katsura, T. (1966): Kotoite, $Mg_3(BO_3)_2$, from the Neichi Mine, Iwate Prefecture, Japan. *Proceedings of the Japan Academy*, 39(3): 164-169.

Westerhof, A.B. (1977): On the contact relations of high-temperature peridotites in the Serranía de Ronda, southern Spain. *Tectonophysics*, 39(4): 579-591.

Woodford, D.T., Sisson, V.B. y Leeman, W.P. (2001): Boron metasomatism of Atla stock contact aureole, Utah: Evidence from borates, mineral chemistry and geochemistry. *American Mineralogist*, 86(4): 513-533.

Zharikov, V.A., Pertsev, N.N., Rusinov, V.L., Callegari, E. y Fettes, D.J. (2007): A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 9. Metasomatism and metasomatic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommission on the systematics of metamorphic rocks. SCMR website (www.bgs.ac.uk/SCMR).