

Influencia de los minerales accesorios en las tierras raras de pizarras Ordovícicas (Fm. Luarca, Sinclinal de Truchas, León, España)

Influence of accessory minerals on rare earth elements in Ordovician slates (Fm. Luarca, Truchas Syncline, León, Spain)

Alba Lozano^{1,2*}, Luis González-Menéndez³, Fernando Gómez Fernández¹, Ignacio González-Álvarez⁴, Pablo Caldevilla¹ y Porfirio García de Arriba¹

¹ Área de Prospección en Investigación Minera, ESTIM, Universidad de León, 24007, León, España.
alozl@unileon.es, f.gomez@unileon.es, pcald@unileon.es.

² Vicerrectorado de Investigación, Universidad de Barcelona, Gran Vía de les Corts Catalanes, 585, 08007, Barcelona, España.
alozl@unileon.es

³ CN-IGME-CSIC, Unidad de León. Avda. Real 1, Parque Científico. 24006, León, España.
l.gonzalez@igme.es.

⁴ CSIRO, Mineral Resources, Discovery Program, Kensington 6151, Australia.
ignacio.gonzalez-alvarez@csiro.au

*Corresponding author

ABSTRACT

This work investigates the distribution of rare earth elements (REE), critical elements of economic interest, in accessory minerals of Ordovician slates of the Truchas Syncline (Luarca Fm., Central-Iberian Zone, León). The mineralogy of these slates consists of quartz, muscovite and chlorite (\pm albite) and various accessory minerals: monazite (partly syn-metamorphic), xenotime, allanite, zircon, apatite, oxides (rutile and magnetite) and sulfides (pyrite-pyrrhotite, chalcopyrite, galena, sphalerite and pentlandite). Multiple linear regressions were performed between the average REE composition of the studied slates and different accessory minerals from the literature. The results show that the combination of monazite and xenotime, with modal abundances of 0.046% and 0.013%, respectively, satisfactorily explains the REE patterns of the whole rock, in agreement with the scanning electron microscope observations. These results improve the understanding of the mineralogical control of REE geochemistry in these Ordovician slates. In addition, the reporting of sin-metamorphic monazite is of interest due to its geochronology potential.

Key-words: Truchas Syncline, rare earth elements, monazite, allanite, xenotime.

Geogaceta, 74 (2023), 39-42
<https://doi.org/10.55407/geogaceta98044>
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Introducción

Las formaciones de pizarras del registro geológico representan un importante volumen de rocas comúnmente depositadas en plataformas marinas. Su procedencia continental derivada de diversos tipos de roca fuente en combinación con los procesos sedimentarios hace que su composición media se considere representativa de la corteza continental superior (Rudnick y Gao, 2003 y referencias incluidas). Por esta razón, los contenidos de algunas formaciones de pizarras (PAAS, NASC) se utilizan con

frecuencia como estándares comparativos (Gromet *et al.*, 1984; Nance y Taylor, 1976).

Un aspecto de interés en estas litologías es conocer la relación entre la geoquímica de roca total y la mineralogía, en especial la de las tierras raras (REE), consideradas como elementos críticos de interés económico.

En esta investigación preliminar se estudia la relación entre la composición de REE y la mineralogía de accesorios portadores de las mismas en pizarras negras Ordovícicas de la Formación Luarca en el dominio del Sinclinal de Truchas (León).

RESUMEN

En este trabajo se investiga la distribución de tierras raras (REE), elementos críticos de interés económico, en minerales accesorios de Pizarras Ordovícicas del Sinclinal de Truchas (Fm. Luarca, Zona Centro-Ibérica, León). Estas pizarras están formadas por cuarzo, moscovita y clorita (\pm albite) y minerales accesorios diversos: monacita (en parte sin-metamórfica), xenotima, allanita, zircón, apatito, óxidos (rutilo y magnetita) y sulfuros (pirita-pirrotina, calcopirita, galena, esfalerita y pentlandita). Se han realizado regresiones lineales múltiples entre la composición media de REE de las pizarras y de diferentes minerales accesorios de la literatura. Los resultados muestran que la combinación de monacita y xenotima, con abundancias modales de 0.046% y 0.013% respectivamente, explica satisfactoriamente los patrones de REE en roca total, de acuerdo con las observaciones de microscopía electrónica de barrido. Estos resultados permiten conocer el control mineralógico de la geoquímica de REE en estas pizarras Ordovícicas. Adicionalmente, la observación de monacita sin-metamórfica es importante para futuros estudios geocronológicos.

Palabras clave: Sinclinal de Truchas, tierras raras, monacita, allanita, xenotima.

Fecha de recepción: 27/01/2023
Fecha de revisión: 20/04/2023
Fecha de aceptación: 26/05/2023

Situación Geológica

Las pizarras Ordovícicas estudiadas (Formación Luarca) se sitúan principalmente en el flanco norte del Sinclinal de Truchas (León; Fig. 1). Este sinclinal es una estructura Varisca de fase 3 desarrollada en la parte norte de la zona Centroibérica (ZCI), muy cerca de su límite norte con la Zona Asturoccidental-Leonesa (ZAOL; Pérez Estaun, 1978; Suárez *et al.*, 1994; Rodríguez Fernández *et al.*, 2021). Esta estructura afecta a las formaciones del Paleozoico inferior, dentro de las cuales las del periodo Or-

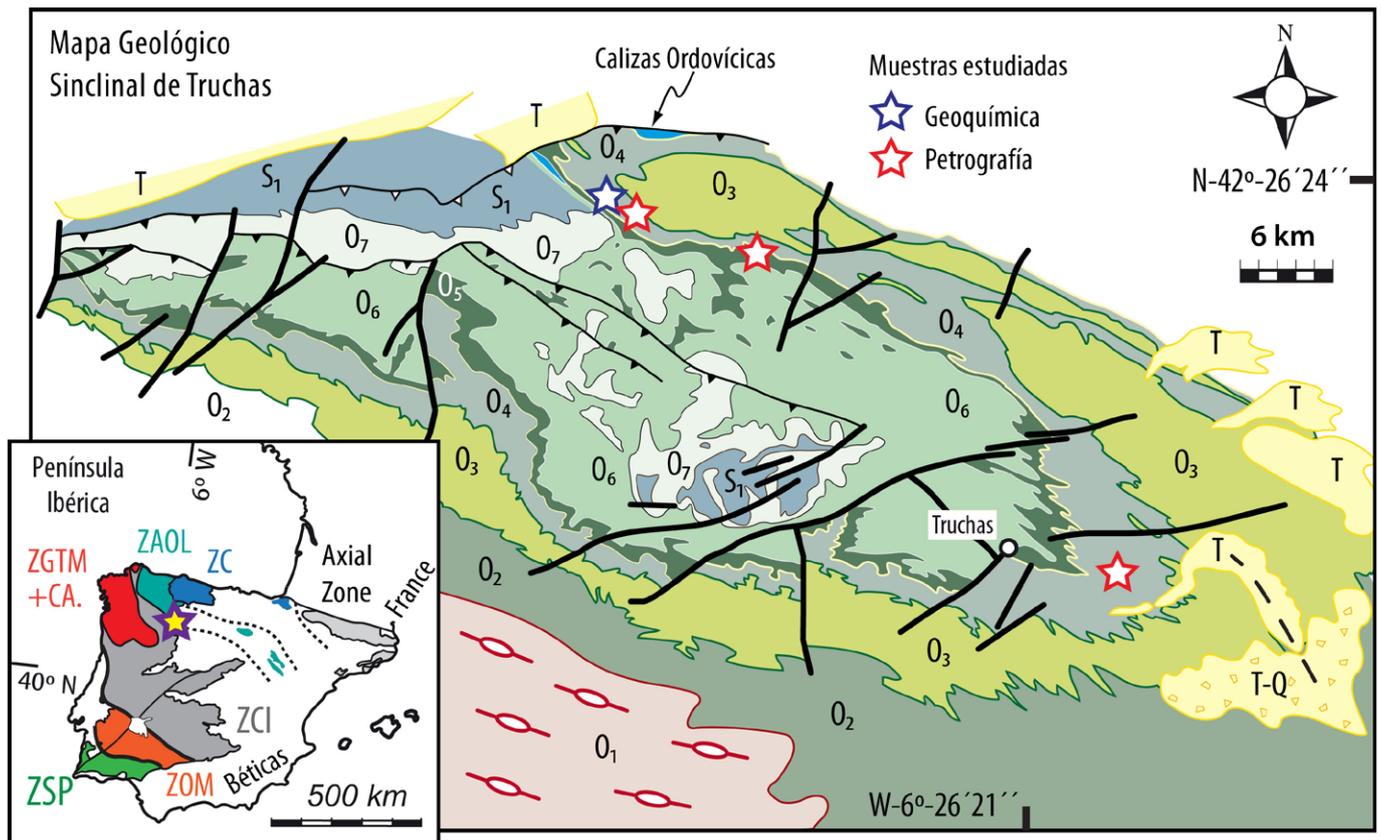


Fig. 1.- Mapa Geológico del Sinclinal de Truchas (basado en Suárez et al. 1994) y situación en el esquema del Varisco peninsular: ZC: Zona Cantábrica. ZAOL: Zona asturoccidental-Leonesa. ZGT+CA: Zona de Galicia Tras os Montes y Complejo Alóctonos. ZCI: Zona Centro-Ibérica. ZOM. Zona de Ossamorena. ZSP: Zona Sur-Portuguesa. O1: Ortogneises Olla de Sapo (Ordovícico Inferior). O2: Fm. Capas de los Montes (Ordovícico Inferior). O3: Fm. Cuarcita armoricana + Fm Rubiana (Ordovícico Inferior-Medio). O4: Fm. Luarca (Ordovícico Medio). O5: Fm. Casaio (Ordovícico Medio-Superior). O6: Fm. Rozadais (Ordovícico Superior). O7: Fm. Losadilla (Ordovícico Superior). S1: Fm. Llagarinos (Silúrico). T-Q: Cenozoico. Ver figura en color en versión web.

Fig.1. Geological map of the Truchas Syncline (after Suárez et al., 1994) and location in the Variscan Peninsular inset. ZC, Cantabrian Zone. ZAOL, West Asturian-Leonese Zone. ZGT+CA, Galicia Tras-Os-Montes Zone and Allocthonous Complexes. ZCI, Central-Iberian Zone. ZOM, Ossamorena Zone. ZSP, South Portuguese Zone. O1, Olla de Sapo orthogneises (Lower Ordovician). O2, Capas de los Montes Fm. (Lower Ordovician). O3, Armorican Quartzite + Rubiana Fm. (Lower /Middle Ordovician). O4, Luarca Fm. (Middle-Upper Ordovician). O5, Casaio Fm. (Upper Ordovician). O6, Rozadais Fm. (Upper Ordovician). O7, Losadilla Fm. (Upper Ordovician). S1, Llagarinos Fm. (Silurian). T-Q, Cenozoic. See color figure on web.

Ordovícico alcanzan un notable desarrollo y espesor.

La litología de estas formaciones consiste en composiciones variables de pizarras, cuarzo-filitas y grauwacas, ricas en filosilicatos como moscovita y clorita. La orogenia Varisca produjo en esta zona un metamorfismo regional de bajo grado (esquistos verdes) con temperaturas máximas en torno a 385°C para presiones ≤ 2kb (González-Menéndez et al., 2021). En estas condiciones las REE suelen presentar escasa movilidad (Hammerli et al., 2016). Sin embargo, en otros contextos geológicos estos elementos pueden ser móviles (ej. Hellman y Henderson, 1977; González-Álvarez y Kerrich 2010; etc.).

Materiales y métodos

En esta investigación se usaron 16 muestras de pizarras negras de la Forma-

ción Luarca (Ordovícico medio) del flanco N del sinclinal de Truchas (Fig. 1), en el entorno de la población de Pombriego. Se estudió la geoquímica de elementos mayoritarios (ICP-AES) y de elementos accesorios (ICP-MS) previa fusión y digestión ácida de cada muestra (García de Arriba, 2020). Para el estudio mineralógico y petrográfico se usaron 3 láminas delgadas de muestras equivalentes de la misma Formación Luarca (Gómez-Fernández et al., 2021).

Para investigar el control mineralógico de los accesorios sobre las REE se realizaron modelos de regresión lineal múltiple (Le Maitre, 1982) de la composición media de REE (Tabla 1) de las 16 muestras de estudio. Estos modelos tratan de ajustar la composición de roca total (REE) mediante una combinación lineal de la composición de REE de minerales accesorios. Para ello se ha utilizado la siguiente ecuación con el software R-studio:

$$[REE]_{roca\ total} = \sum a_i * [REE]_{accesorios} + a_0$$

siendo el coeficiente a_i la moda de cada mineral accesorio i , y a_0 el valor en la ordenada en el origen del modelo (constante). Las composiciones de REE de diferentes minerales accesorios se han obtenido de la literatura (abreviaturas según Whitney y Evans, 2010): monacita (Mnz), xenotima (Xtm) y allanita (Aln) de metapelitas afectadas por metamorfismo (Janots et al., 2006), y las composiciones de REE de apatito (Ap) y zircón (Zrn) de granitos peraluminosos (Bea, 1996). Se han realizado los modelos de diferentes combinaciones de estos minerales y se ha evaluado la calidad del ajuste mediante estadísticos.

Geoquímica y mineralogía

La composición de las pizarras investigadas es rica en aluminio (índice de satu-

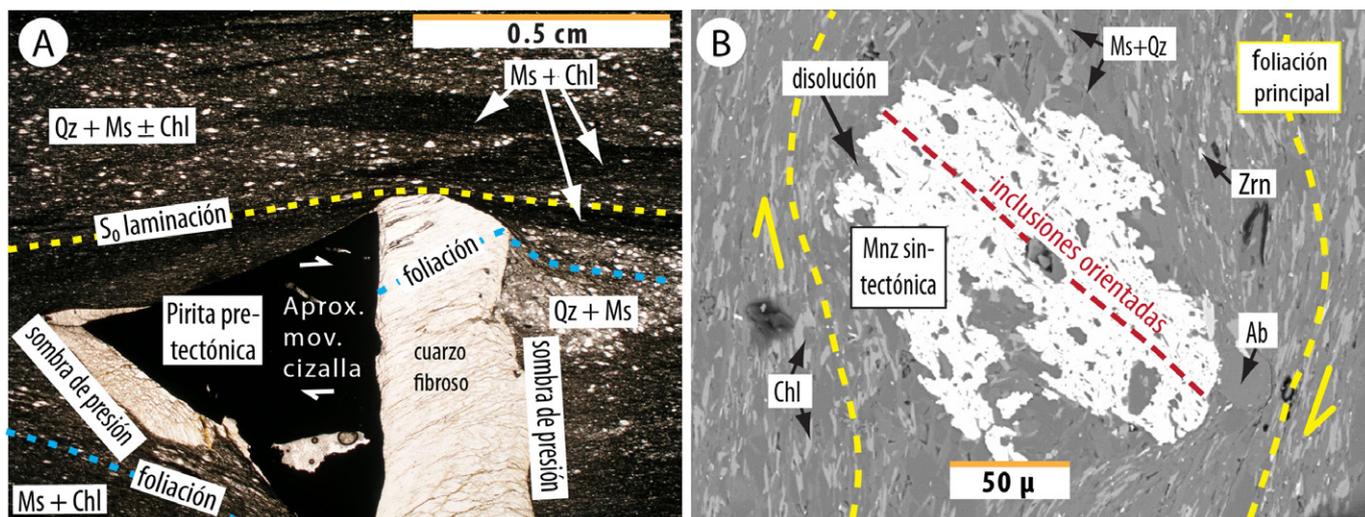


Fig. 2. Muestras de la Fm. Pizarras de Luarca. A) Fotomicrografía de microscopía óptica en polarizadores cruzados. Destaca un cristal pre-tectónico de pirita de gran tamaño. La matriz está formada por Qz+Ms+Chl. B) Imagen de electrones retrodispersados de microscopía electrónica de barrido (SEM) centrada en un blasto de monacita sin-tectónico (sin-metamórfico) con inclusiones orientadas de minerales de la matriz (Qz+Ms+Chl ±Ab). Abreviaturas minerales: Whitney y Evans (2010). Ver figura en color en versión web.

Fig. 2. Samples from the Pizarras de Luarca Fm. A) Photomicrographs of optical microscopy in cross-polarized polarizers: a large pre-tectonic pyrite crystal stands out. The matrix is formed by Qz+Ms+Chl. B) Backscattered Electron (BES) image Scanning electron microscopy (SEM) photomicrograph centered on a syn-tectonic (syn-metamorphic) monazite blast with oriented inclusions of matrix minerals (Qz+Ms+Chl ± Ab). Mineral abbreviations according Whitney and Evans (2010). See color figure on web.

ración en aluminio: A/CNK = 4.23 ± 0.64) y con una relación media FeO_T/(FeO_T+M-gO) 0.82 ± 0.03 (García de Arriba, 2020).

Respecto a la mineralogía, tanto en este trabajo como en estudios previos (Pérez Estaún, 1978; Ward y Gómez-Fer-

nández, 2003; Gómez-Fernández *et al.*, 2009; Cárdenes *et al.*, 2010) se han identificado asociaciones de moscovita (Ms) + clorita (Chl) + cuarzo (Qz) ± albita (Ab) como minerales principales, y presencia de grafito en la matriz.

En el presente trabajo, las fases accesorias identificadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) son: Mnz, Xtm, Zrn, Ap, Aln, rutilo (Rt), magnetita (Mag), calcopirita, pirita/pirrotita (Py/Po), galena (Gn), esfalerita (Sp) y pentlandita (Pn) (Fig. 2).

Existe una mayor abundancia modal y variedad textural de la Mnz en comparación con otros accesorios portadores de REE. Destaca la presencia de cristales de Mnz con carácter sin-tectónico (sin-metamórfico), conteniendo inclusiones orientadas que registran una foliación rotada, y con tamaños considerables (100-200 μ) lo cual es de interés por su potencial para geocronología / petrocronología U-Pb (Fig. 2B). Se han diferenciado otros tipos texturales de Mnz (posiblemente detríticos-igneos y diagenéticos) con tamaños inferiores (<30μm).

Geoquímica de las tierras raras

La composición media de REE en las muestras de pizarra estudiadas (n=16) y normalizadas al condrito (Boyton, 1984) se muestra en la tabla I y el patrón de REE se representa en la figura 3 (línea azul de trazos). Las muestras están enriquecidas en tierras raras ligeras (LREE= La, Ce, Pr, Nd, Sm) frente a las tierras raras pesadas estudiadas (HREE = Gd, Tb, Dy, Ho). Este fraccionamiento (LREE/HREE) es característico de muchas pizarras y en el caso estudiado tiene un valor medio de 6.06 ± 0.42.

Modelo 1: Luarca = Mnz + Xtm

REE	Fm. Luarca (n=16)	sd	Estimado	Residuales
La	176.09	4.41	196.68	-20.60
Ce	130.86	7.58	160.48	-29.62
Pr	101.33	0.93	124.93	-23.60
Nd	76.99	3.51	98.46	-21.47
Sm	46.29	0.72	57.37	-11.08
Gd	28.33	0.75	47.79	-19.47
Tb	23.02	0.10	39.06	-16.04
Dy	19.28	0.69	29.59	-10.31
Ho	17.41	0.13	25.21	-7.80
Coefficientes calculados				
Monacita	0.00046	Xenotima	0.00013	
R ² : 0.9915	F-statistic: 467.4		p: 2.59·10 ⁻⁰⁷	

Tabla I.- Concentración media de REE (n=16) normalizadas al condrito y su desviación estándar (sd). Resultados del modelo con mejor ajuste (Estimado) y sus Residuales. Coeficientes calculados por el modelo para los minerales accesorios seleccionados.

Table I.- Mean concentration of REE (n=16) normalized to Chondrite and standard deviation (sd). Best fit model results (Estimate) and Residuals. Coefficients calculated by the model for the selected accessory minerals.

Modelo de regresión lineal múltiple

Para las diferentes combinaciones de minerales los dos mejores resultados obtenidos son significativos con un nivel de confianza > 95% y los valores de la constante difieren de 0 (Fig. 3), debido a la diferencia de composición de REE de los minerales accesorios utilizados respecto a los de las muestras de estudio (no analizados).

El modelo estadísticamente más significativo (Modelo 1, R²: 0.992, Tabla I), indica que las REE de las pizarras estudiadas están controladas principalmente por Mnz y Xtm, con modas de 0.046% y 0.013%, respectivamente. A pesar de la sobreestimación del modelo (Línea roja, Fig. 3), su resultado está en concordancia con la mayor abundancia de Mnz observada en el SEM con respecto a otros minerales portadores de REE. Los modelos realizados con otras asociaciones de minerales accesorios: e.j. Mnz + Xtm + Aln (Fig. 3) o Ap + Zrn, generan peores ajustes al patrón de REE de roca total.

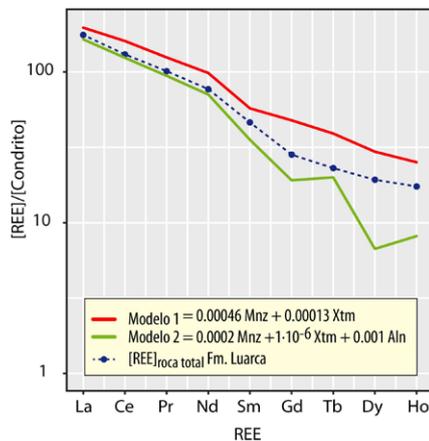


Fig. 3. Patrones de REE normalizados al condrito (Boyton, 1984). Línea azul discontinua: composición media de REE en roca total de las muestras estudiadas de la Fm. Luarca (n=16). Líneas roja y verde: mejores modelos de regresión lineal múltiple de las concentraciones de REE de los minerales accesorios monacita (Mnz), xenotima (Xtm) y allanita (Aln) de metapelitas con composición similar a las muestras estudiadas (Janots et al., 2006).

Fig.3. Chondrite-normalized REE patterns (Boyton, 1984). Dashed blue line: average REE whole rock composition of the studied samples of Luarca Fm. (n=16). Red and green lines: best fit models of multiple linear regression of REE concentrations of accessory minerals monazite (Mnz), xenotime (Xtm) and allanite (Aln) from similar composition metapelites than studied samples (Janots et al., 2006).

Conclusiones

Las pizarras Ordovícicas del Sinclinal de Truchas (Fm. Luarca) presentan unas abundancias y patrones de REE que pueden ser explicadas por la presencia de Mnz (0.046%) y Xtm (0.013%). Otros minerales accesorios identificados en estas pizarras (Ap, Zrn, Aln) son menos importantes en este sentido, posiblemente debido a su menor abundancia modal y/o menor contenido en REE.

La presencia en estas pizarras de monacita sedimentaria, diagenética y sin-metamórfica es de especial interés para futuros estudios geocronológicos y para un mejor entendimiento de la evolución en la movilidad de las REE en estas pizarras.

Contribución de los autores

A. Lozano: Investigación, redacción, edición. L. González-Menéndez: Investigación, redacción, edición; F. Gómez Fernández: adquisición de datos; I. González-Álvarez: Investigación, revisión; P. Caldevilla: Investigación, revisión; P. García de Arriba: adquisición de datos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco de una beca postdoctoral Margarita Salas concedida a A. Lozano (Ministerio de Universidades y Unión Europea Next Generation EU/PRTR.i. Plan de recuperación, transformación y resiliencia).

Referencias

Bea, F. (1996) *Journal of Petrology*, 37(3), 521-552. <https://doi.org/dkx2b7>
 Boyton, W.V. (1984). In: *Rare Earth Element Geochemistry* (Henderson, P. Ed.) Elsevier, New York, 63-114. <https://doi.org/gmhkcm>
 Cárdenas, V., Rubio Ordóñez, A., López Munguira, A. y Monterroso, C. (2010). *Trabajos de Geología*, 30, 412-420.
 García de Arriba, P. (2020). TFM, Univ. de León, 99 pp.
 Gómez-Fernández, F., Castaño, M. A., Bauluz, B. y Ward, C. R. (2009). *Materiales de Construcción*, 59, 296, 91-104. <https://doi.org/bsdrmw>
 Gómez-Fernández, F., Cunningham, J.K.,

Caldevilla, P., Herrero-Hernández, A. y Beard, A.D. (2021). *Ore Geology Reviews*, 138, 104344. <https://doi.org/jqvb>
 González-Álvarez, I. y Kerrich, R. (2010). *Precambrian Research* 177, 291-307. <https://doi.org/chqq23>
 González-Menéndez L., Gómez-Fernández, F., Cunningham, J.K., Menéndez, S., Caldevilla, P., Gallastegui, G. y Cuesta, A. (2021). *Journal of Iberian Geology*, 47, 387-409. <https://doi.org/jqt9>
 Gromet, L.P., Haskin, L.A., Korotev, R.L. y Dymek, R.F. (1984). *Geochimica et cosmochimica acta*, 48(12), 2469-2482. <https://doi.org/bkkm9c>
 Hammerli, J.; Spandle, C. y Oliver, N.H.S. (2016). *Contributions to Mineral and Petrology*, 171(4), 1-21. <https://doi.org/f8n73m>
 Hellman, P.L. y Henderson, P. (1977). *Nature* 267 (5), 38-40.
 Janots, E. Negro, F. Brunet, F., Goffé, B., Engi, M. y Bouybaouène, M.L. (2006) *Lithos*, 87 (3-4), 214-234. <https://doi.org/c7bpc2>
 Le Maitre, R.W. (1982). *Numerical Petrology. Statistical Interpretation of Geochemical Data*. Elsevier. 281 p.
 Nance, W.B. y Taylor S.R. (1976). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 1539-1551. <https://doi.org/fs65z6>
 Pérez Estaun, A. (1978). *Memoria del Instituto Geológico y Minero de España*, 92, 149 p.
 Rodríguez Fernández, L.R., Toyos, J.M., Díez Montes, A., González Menéndez, L., Heredia Carballo, N., Gallastegui, G., Martín Parra, L.M. y Rubio Pascual, F. (2021). *Mapa y memoria de la hoja nº 18 (Ponferrada). Mapa Geológico de España E. 1:200.000. Primera edición en línea*. IGME, CSIC. Madrid.
 Rudnick, R.L. y Gao, S. (2003). *Earth Systems and Environmental Sciences*, 4, 1-51. <https://doi.org/gknkj8>
 Suárez, A., Barba, P., Heredia, N. y Rodríguez Fernández, L.R. (1994). *Mapa Geológico de la Provincia de León. Escala 1:200.000*. Instituto Tecnológico Geomínero de España (ITGE).
 Ward, C. R. y Gómez-Fernández, F. (2003). *European Journal of Mineralogy*, 15, 1051-1062. <https://doi.org/bhmk5p>
 Whitney, D.L. y Evans, B.W. (2010). *American Mineralogist*, 95 (1), 185-187. <https://doi.org/fnvvt>