

## LA COOKEITA ASOCIADA A LA PIRITA DE LA CUENCA DE CAMEROS: ESTUDIO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN

M. PILAR MATA<sup>1</sup> Y F. LÓPEZ-AGUAYO

### RESUMEN

La cookeita se presenta en rocas metamórficas con cloritoide de la cuenca de Cameros, formando una fina envuelta o película alrededor de cristales de pirita los cuales pueden llegar a tener 25  $\mu$ m de arista y contienen numerosas inclusiones de otros minerales. El estudio por microscopía electrónica nos ha permitido establecer la paragénesis de la cookeita y un posible origen dentro de este ambiente. La cookeita forma cristales bien desarrollados, grandes, con pocos defectos, con líneas reticulares rectas y está acompañada de otros minerales, como la chamosita, bertierina, caolinita, rectorita (interestratificado regular 1:1 de illita/esmectita) y saliotita. Las relaciones texturales de la cookeita y el aspecto de los cristales de la rectorita y caolinita, hacen pensar que la cristalización se pudo producir conjuntamente, en la etapa retrógrada de la evolución térmica, en relación con fluidos, y a temperaturas inferiores a 350°C. En este trabajo proponemos que el Li presente en este mineral puede proceder de los propios sedimentos, siendo removilizado por los fluidos hidrotermales que dieron lugar a la pirita e incorporado posteriormente a la cookeita en un ambiente pobre en Mg y cuando la disponibilidad de Fe era muy baja.

Palabras clave: Clorita, Cuenca de Cameros, Metamorfismo, Cordillera Ibérica, Geoquímica.

*Cookeite occurs in low-grade, chloritoid-bearing metapelites of the Cameros Basin, northern Iberian Range, Spain, as thin coatings on poikiloblastic pyrite crystals <25  $\mu$ m on edge. A electron microscopic study allowed us to establish the paragenesis of the cookeite crystals in these rocks. Cookeite shows defect free crystals with straight lattice fringes. Other minerals with cookeite include chamosite, bertierine, kaolinite, rectorite (regular 1:1 illite-smectite) and saliotite. Textural rela-*

---

1. Departamento de Geología. Fac. Ciencias del Mar y Ambientales. Universidad de Cádiz. Campus Río San Pedro. 11510 - Puerto Real, Cádiz. pilar.mata@uca.es. Teléfono: 34-956-016429. Fax: 956-016797. Actualmente Pilar Mata trabaja como profesor titular de Universidad, en la universidad de Cádiz, Dpto. Geología, Fac. Ciencias del Mar y Ambientales, en la dirección arriba citada.

*tions of cookeite and microstructural features of rectorite, cookeite and kaolinite, suggest formation via hydrothermal fluids in a low-grade metamorphic environment (< 350°C). Based on Li content, and Mg/Li ratios of these metapelites, we suggest that Li source can be the same or close rocks where the cookeite occurs, being locally transported by the fluids and taken by the cookeite in a poor Mg environment, where Fe availability was very low.*

*Key words: Chlorite, Cameros Basin, Metamorphism, Iberian Range, Geochemistry.*

## 0. INTRODUCCIÓN

Los cristales de pirlita de la Cuenca de Cameros han sido objeto de coleccionismo y estudio desde hace varias décadas. Los que forman las mineralizaciones más conocidas como las de Navajún, Valdeperillos o Ambasaguas, están rodeados de una fina película transparente formada por un filosilicato denominado «cookeita». Este mineral es una clorita no muy común, rica en Al y Li, de fórmula general  $AlLi(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ , y que fue descrita por primera vez en estos materiales por Mata et al. (1991). Esta clorita es típica en tres ambientes: ígneo, metamórfico e hidrotermal. Las referencias más antiguas de este mineral corresponden a ambientes pegmatíticos (Sahama et al., 1968; Cěrný, 1970; Cěrný et al., 1971), sin embargo, en los últimos años se ha descrito cookeita en ambientes de metamorfismo de bajo grado, y ha llegado a ser considerada por algunos autores como un mineral índice (Goffe, 1977, 1980, Goffe et al., 1996, Theye, 1988; Sartori, 1988; Jullien et al., 1996, Jullien et al., 1993). Se ha llegado incluso a correlacionar la estructura interna de este mineral con las condiciones de presión de los materiales donde se presenta (Jullien et al., 1996 y Mata et al., 2004). Por último, el tercer ambiente donde este mineral es común está relacionado con mineralizaciones de sulfuros, existiendo en este último caso solamente trabajos de carácter descriptivo. Brammell et al. (1937) la describen como un mineral tardío en asociaciones hidrotermales de baja temperatura; Shimada et al. (1985) cita cookeita en la Mina Caracota (Bolivia) asociado a antimonita, pirlita y cuarzo; Fischer et al. (1989) lo cita como una película sobre esfalerita y siderita en Francia; Ren et al. (1989) la citan con esfalerita y siderita y Miser et al., (1964) y Orliac et al. (1971) la citan en venas con cuarzo, pirlita y rectorita.

Estudios previos de la cookeita en estos materiales (Mata et al., 1991, 2004) describen este mineral como un filosilicato incoloro formando una película que tapiza los cristales de pirlita. En los trabajos de estos autores, quedaron descritas las propiedades de este mineral, así como su composición química característica, que posee hasta un 3.14% de  $Li_2O$ . Estos datos, junto con las características de este mineral por Difracción de Rayos X, (valores de  $d(060) = 1.49 \text{ \AA}$  a  $1.51 \text{ \AA}$  e intensidades elevadas para las reflexiones  $d = 2.30 \text{ \AA}$  y  $d = 4.26 \text{ \AA}$ ), permiten clasificar a este mineral como una clorita di-tri octaédrica, llamada cookeita (Bailey et al., 1989).

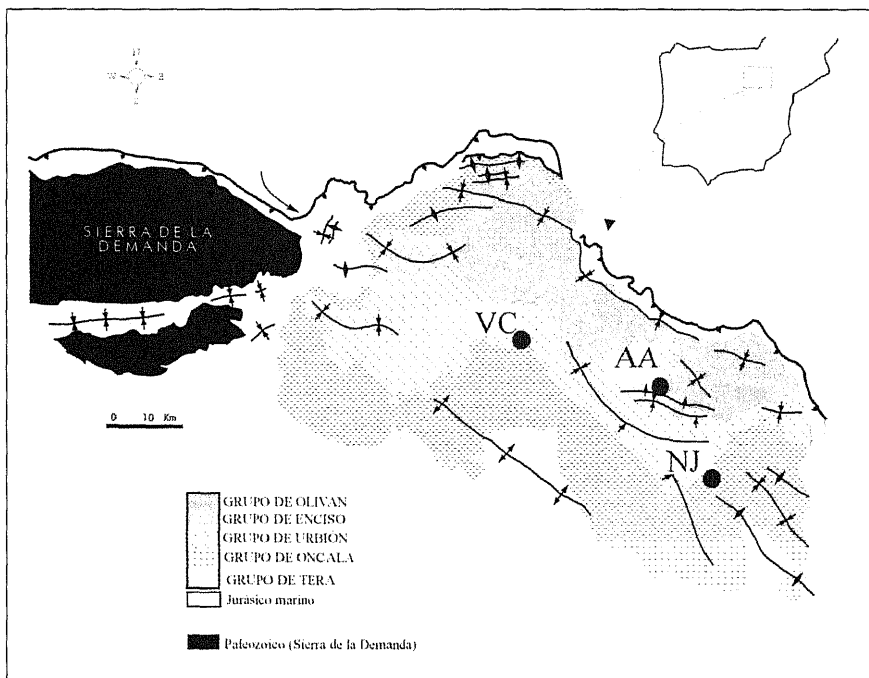
La cookeita de la Cuenca de Cameros se encuentra formando parte de una asociación mineral correspondiente a una roca que ha sufrido metamorfismo de bajo grado. Esta asociación es similar a algunas descritas por los autores arriba citados para la zona de los Alpes, pero su mineralogía es también similar a la presente en mineralizaciones de sulfuros de diferentes partes del mundo. La asociación mineralógica particular, hace que la presencia de cookeita en estos materiales sea un caso

especial de aparición de este mineral, no descrito hasta el momento, donde se combina un ambiente de metamorfismo de bajo grado y una mineralización de sulfuros.

En este trabajo se describe la forma de presentarse de este mineral y los minerales que lo acompañan a escala microscópica, tanto por microscopía electrónica de barrido como de transmisión de alta resolución, y se establece la relación de la paragénesis mineral con la composición química global de la roca, con el fin de determinar los procesos que han dado lugar a este mineral en estos materiales.

## 1. SITUACIÓN GEOLÓGICA

La cuenca de Cameros está situada en la parte más Noroccidental de la Cordillera Ibérica y está limitada al NO por la sierra de la Demanda, al N por la cuenca terciaria del Ebro y al sur por las cuencas del Ebro y Almazán. Se define como una cuenca extensional de edad Jurásico terminal - Cretácico inferior. La secuencia de relleno corresponde a una secuencia sin-rift con más de 7.000 m de espesor de sedimentos en facies «Weald» distribuidos en cinco grupos litoestratigráficos, detríticos y carbonatados de origen fluvial y lacustre (Fig. 1) descritos por Tischer (1966). En estudios posteriores Mas et al., (1993) diferenciaron seis secuencias de depósito (Titónico-Albense).



**Figura 1.** Situación geológica del área y muestras estudiadas: CV: Muestras del Valle del Cidacos; AA: Muestras de Ambas Aguas; NJ: Muestras de Navajún.

Esta cuenca presenta características particulares que la diferencian del resto de las cuencas «wealdenses» de la Placa Ibérica: esquistosidad, asociaciones minerales típicas del metamorfismo de muy bajo grado y mineralizaciones de pirita. El desarrollo de esquistosidad parece estar relacionado con una etapa compresiva mesozoica, que originó pliegues laxos (Gil et al., 1994, Gil-Imaz, 2001, Casas-Sainz et al., 1998, y Villalain et al., 2003). La etapa térmica, datada en 86 - 108 M.y. (Goldberg et al., 1988; Casquet et al., 1992), dió lugar al desarrollo de una asociación mineral característica del metamorfismo de muy bajo grado y que en las partes más profundas de la cuenca está compuesta por cuarzo, cloritoide, moscovita, paragonita y clorita rica en Fe, (Guiraud et al., 1984; Golberg et al., 1988; Mata et al., 1990; Barrenechea et al. 1995; Mata et al., 2001a).

Las condiciones de P-T determinadas en función de cálculos termodinámicos en las asociaciones minerales presentes en rocas del grupo Urbión (Mata et al., 2001a), implican que se alcanzaron al menos 350° C en los niveles enterrados a una profundidad de 5600 m. Por otra parte, la relación textural entre minerales metamórficos y deformación, así como los datos paleomagnéticos existentes hasta el momento (Mata et al., 2001a, Casas-Sainz et al., 1998, Villalain et al., 2003), sitúan la fase compresiva que dio lugar a la esquistosidad antes del clímax térmico. Las mineralizaciones de pirita han sido estudiadas recientemente por Alonso Azcárate et al. (1999) los cuales describen y dan un origen para este mineral en un ambiente de metamorfismo hidrotermal. Finalmente, durante el Oligoceno - Mioceno se produjo una inversión total de la cuenca mesozoica, originando con un cabalgamiento de dirección ONO-ESE y un desplazamiento horizontal de 25 Km aproximadamente (Casas Sainz, 1993 y Guimerá et al. 1995).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se han estudiado muestras del Valle del Cidacos (VC), Ambasaguas (AA) y Navajún (NJ) (Fig.1). Las muestras VC y AA pertenecen a catas y canteras abandonadas de pirita, mientras que las muestras NJ pertenecen a una mina activa. La mineralogía de las rocas donde se encuentra la cookeita es similar aunque existen ligeras variaciones en la naturaleza de los minerales metamórficos. Todas las muestras analizadas pertenecen al grupo Urbión. CV y NJ tienen una mineralogía de minerales autigénicos correspondiente a: cuarzo + clorita + moscovita + paragonita + cloritoide ± calcita ± albita ± rectorita y las de AA correspondiente a: cuarzo + clorita + moscovita ± paragonita ± pirofilita ± calcita ± albita ± rectorita (Guiraud et al., 1985; Mata et al., 1990, 2001a; Mata, 1997, Goldberg et al., 1988, Barrenechea et al. 1995, Alonso-Azcárate et al., 1995, 1999). Así mismo, como minerales minoritarios, en estas muestras es frecuente detectar pequeñas cantidades de minerales neoformados de tierras raras como monacita, allanita, así como bari-ta, rutilo y edenita (Mata et al., 2001 b).

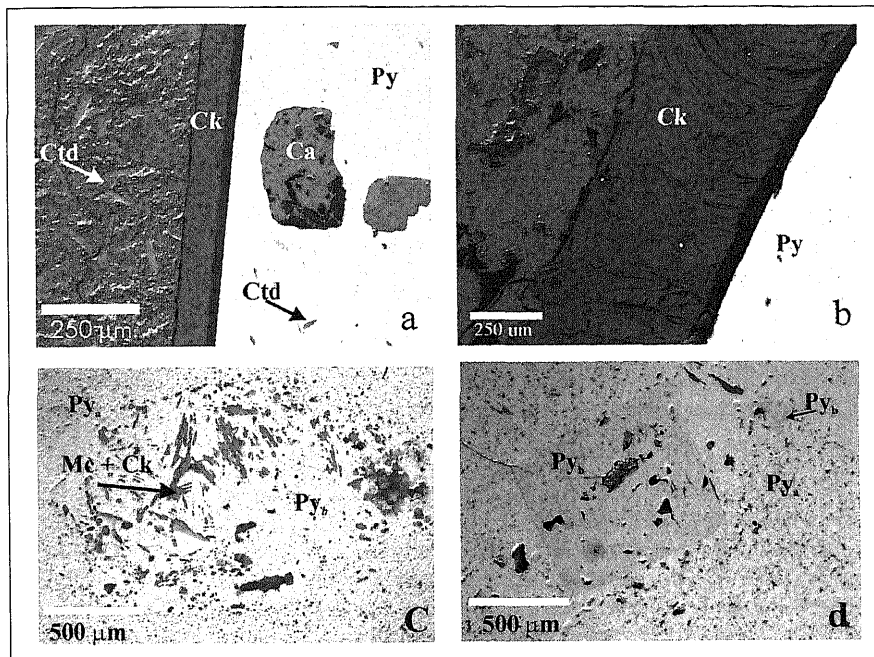
El estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) en modo de electrones retrodispersados (BSE) y microanálisis de energía dispersiva (EDS), fue efectuado tanto sobre secciones delgado pulidas de rocas, como las muestras preparadas y adelgazadas para su posterior estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Ambos tipos de preparaciones fueron metalizadas con carbono. El estudio por microscopía electrónica de barrido fue realizado con un Hitachi S-3200N con microanálisis Noran perteneciente a los laboratorios EMAL de la Universidad de

Míchigan. Los estudios por TEM fueron realizados en muestras seleccionadas correspondientes tanto a las películas, a cristales de cookeita presentes en el interior de las piritas, como a cristales de cookeita en la matriz donde están las piritas. Estas muestras fueron adelgazadas iónicamente, y las imágenes y análisis fueron efectuados con un microscopio Phillips CM12 a 120 kV con detector EDS KeveX Quantum. Los análisis EDS fueron efectuados en modo de STEM en áreas con tamaños mínimos de 200 nm utilizando las condiciones y aplicando los standards calculados por Jiang et al. (1990) para este microscopio.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 OBSERVACIONES DE BSE

Las imágenes de microscopía óptica y de microscopía electrónica de barrido fueron tomadas sobre láminas delgado-pulidas. Mediante el estudio combinado de microscopía electrónica y microscopía óptica, se puede deducir que la cookeita



**Figura 2.** Imágenes de BSE de láminas delgadas pulidas: A) cristales de pirita rodeados de cookeita (Ck) de NJ. Se pueden observar cristales de cloritoide (Ctd) en la matriz y en el interior de las piritas (Py) B) Cristal de pirita rodeado de cookeita en muestras de AA. C-D) superficies de Pirita de NJ atacada con HNO<sub>3</sub> donde se pueden observar en la pirita con dos texturas diferentes: Py<sub>a</sub>= cristales de pirita con gran densidad de pocillos de ataque e inclusiones de carbonato y Py<sub>b</sub>= cristales de pirita con menor densidad de pocillos de ataque, pero con inclusiones de mayor tamaño. Se pueden ver grandes inclusiones de mica y cookeita (Mc+Ck) en el interior de los cristales de pirita.

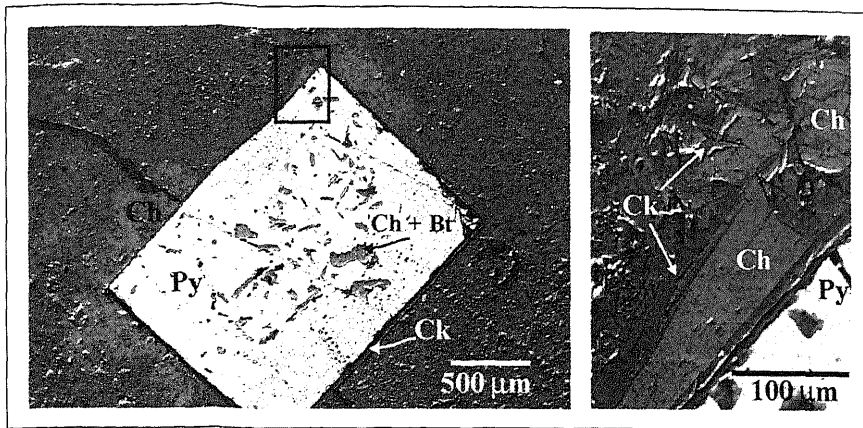
tiene dos formas de presentarse: como película en contacto con los cristales de pirita y en la matriz, tanto en nódulos, como en granos con otros filosilicatos.

La forma más habitual es como una película alrededor de los cristales de pirita (Fig. 2a). En estas imágenes se puede observar que los cristales de pirita se pueden denominar como poiquiloblásticos, ya que, entre otros, incluyen gran cantidad de minerales metamórficos. El espesor de esta película suele estar en relación con el tamaño de los cristales de pirita, no llegando la cookeita en ningún caso a superar los 2 mm de espesor (medido perpendicularmente a la cara de los cristales de pirita, (Fig. 2a y b). En la figura 2a, se observan las láminas de cookeita rodeando la pirita, en una matriz de chamosita, moscovita, paragonita, cuarzo y cloritoide. Aunque el aspecto de la cookeita es de película fina y uniforme, en algunas ocasiones las láminas de la cookeita se repliegan y se doblan alrededor de los cristales de pirita. Este hecho se observa claramente en la figura 2b. En esta película, y junto a la cookeita, se han observado otros minerales como cuarzo, barita, moscovita, clorita ferrosa (chamosita) y yeso, este último probablemente como producto de meteorización de la pirita. Por otra parte, y aunque los cristales de cookeita pueden mostrarse como deformados o alabeados, no se han observado zonas abrigadas o colas de cristalización *s.s.*, como las observadas en otros puntos de esta cuenca y analizadas por Gil-Imaz (2001) sobre cristales de pirita de la zona SE. En el caso de las estudiadas por éste autor, las colas de cristalización perfectamente desarrolladas están compuestas de otros minerales, como cloritas ferrosas, cuarzo y calcita.

En la figura 2c y d, se pueden observar imágenes de BSE del interior de los cristales de pirita donde se han observado inclusiones de filosilicatos (chamosita, cookeita, moscovita, paragonita, bertierina, interestratificados regulares cookeita/paragonita), cloritoide, calcita, yeso, anhidrita, monazita, óxidos de Ti y anfíboles. Algunas de estas inclusiones se pueden observar en las figuras 2a, 2b y 2c. Además de las inclusiones descritas, Mata et al. (1995) y Mata (1997) describieron la textura del interior de estos cristales a partir del ataque ácido a superficies paralelas a caras de cubo, en cristales de CV, NJ y AA y observaron numerosos cristales individualizados de pirita, en el interior de los grandes cristales. Algunos de ellos coincidían en forma con los exteriores, cubos en el interior de cubos (NJ), y en otros casos, se observaron cambios de forma con respecto al cristal que los engloba, observándose por ejemplo, cubos en el interior de piritoedros (caso de muestras AA).

En las imágenes de BSE de la figura 2c y d, se pueden ver algunos de estos cristales individualizados de pirita en el interior de los grandes cristales de pirita: con formas desde completamente irregulares o corroídas (fig 2.c, P<sub>ya</sub>), hasta euhédricas (Fig. 2d, P<sub>yb</sub>). En estas imágenes también se puede observar que hay dos zonas con diferente contraste: la zona con un color más oscuro es debida tanto a una mayor densidad de pocillos de ataque, como a la presencia de numerosas inclusiones de tamaño < 2  $\mu$ m, de naturaleza probablemente carbonatada. La zona clara se debe a que tiene menor densidad de ataque, pero al mismo tiempo tienen inclusiones de mayor tamaño. La particularidad de estas texturas es que parece haber una relación entre los lugares donde se desarrollan y la presencia de cookeita como película, debido a que estas no aparecen en piritas de menor tamaño de otros puntos de la cuenca de Cameros (Mata, 1997, Gil-Imaz, 2001).

La segunda forma de presentarse este mineral es en la matriz, tanto en nódulos como en granos aislados. En el interior de estos nódulos (2-3 mm), se presenta



**Figura 3.** Imágenes de BSE de láminas delgado pulidas del CV. La cookeita forma una película alrededor de los cristales de pirita. (Izquierda). Los micronódulos de clorita (Ch) quedan truncados por los cristales de pirita. B (derecha) detalle de la foto anterior donde se ve la clorita rica en Fe (Ch) rodeada de la cookeita.

junto con otros minerales, principalmente calcita y otros filosilicatos. En ambos, la cookeita se encuentra en grandes paquetes unida a otros filosilicatos, como se puede observar en la Figura 3. Así, es frecuente encontrar apilamientos de cookeita y chamosita (muestras de NJ y CV), cookeita y pirofilita (muestras AA, Figura 4) o cookeita con moscovita (todas las muestras). Hay que destacar que cuando se presenta con la chamosita, la cookeita suele estar en las partes externas de estos minerales ferrosos, este hecho se observa perfectamente en el detalle de la figura 3. Por último la cookeita puede estar aislada en la matriz de estas rocas, en granos de hasta 1-2  $\mu\text{m}$ , también llamados stacks. Una imagen de detalle de uno de estos granos que tiene cookeita se puede observar en la figura 4. En ella, las zonas más oscuras corresponden a pirofilita (Pi) y las más claras corresponden a cookeita (Ck).

### 3.2 ESTUDIO POR TEM DE LA COOKEITA

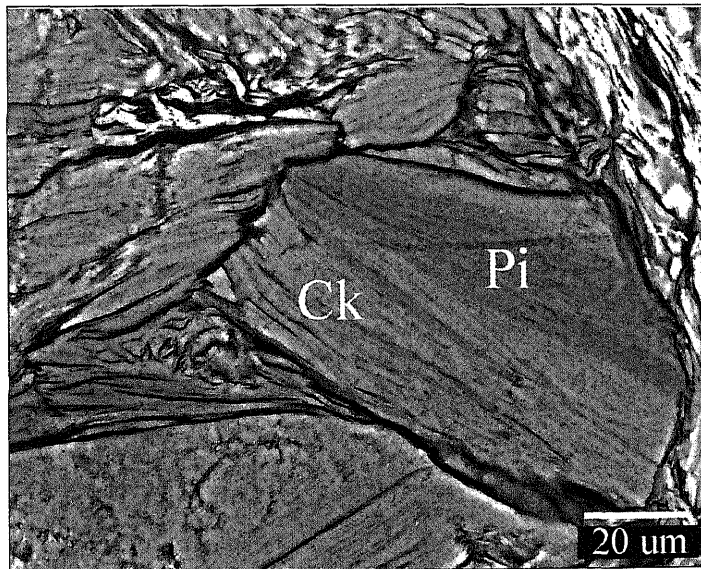
El estudio de la cookeita por Microscopía electrónica de transmisión (TEM), nos permite observar características de detalle de estos cristales, como la determinación exacta del espesor de cada uno de los cristales, relaciones de contacto con otros cristales, posibles reacciones o transformaciones entre los filosilicatos observados en las imágenes de BSE, alteraciones, así como otros aspectos cristalocóquímicos, politipismo, maclas etc...

El estudio por TEM pone de manifiesto que los cristales de cookeita suelen tener espesores considerables a escala de TEM, llegando a superar las 0.5- $\mu\text{m}$ . Estos cristales se encuentran normalmente libres de defectos y presentan líneas reticulares planas y paralelas con espaciados de 1.4 nm (Mata et al., 2004), figura 5a y 5b. En algunas ocasiones se observan claros signos de torsión, acuñamiento de capas

y presencia de defectos tales como dislocaciones y/o defectos de apilamiento. En la figura 5c se pueden observar cristales rotados y paquetes de capas a 1.4 nm con un alto ángulo entre ellas, así como halos de contraste típicos de deformación de la red cristalina.

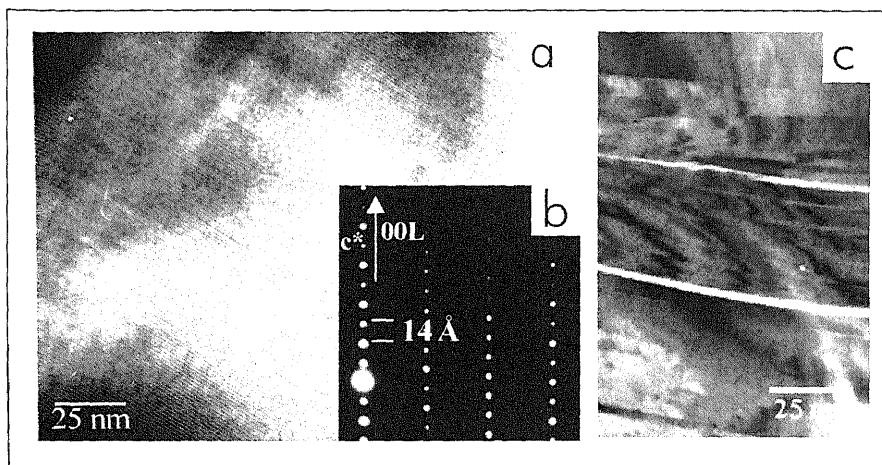
También se ha observado apilamientos de unidades de 50 a 300 capas de cookeita, similares a maclas, que se repiten por giro hasta formar un conjunto de paquetes que puede tener un espesor de 100 nm. Este hecho se observa en la figura 6a. Al igual que se observó en el estudio por BSE, a escala reticular la cookeita está íntimamente ligada a otros filosilicatos. Es frecuente encontrar capas de 0.7 nm de espesor de caolinita que forman paquetes de hasta 100 nm, paralelas a las de la cookeita (fig. 6d). El espesor de estos cristales de caolinita hace que en la mayoría de las ocasiones pasen desapercibidos en otros estudios. Además de la caolinita, se han observado cristales de moscovita, paragonita y bertierina junto con la cookeita. En el estudio por TEM de la cookeita presente en el interior de los cristales de pirita, se observa una estrecha relación de la cookeita con la chamosita y con la bertierina, sin embargo, en ninguno de estos casos se han observado transformaciones entre ninguno de estos filosilicatos o transiciones laterales de uno a otro.

Así mismo se observaron interestratificaciones regulares 1:1 de illita/esmectita y de cookeita/paragonita, con periodicidades de <math><2.4\text{ nm}</math>. Este hecho fue descrito por Mata et al. (2001c) y corresponderían en el primer caso a rectorita, detectada por DRX por numerosos autores, y en el segundo caso a incipientes cristales de saliotita (Goffé et al.1994). La saliotita fue observada como pequeños cristales inmersos

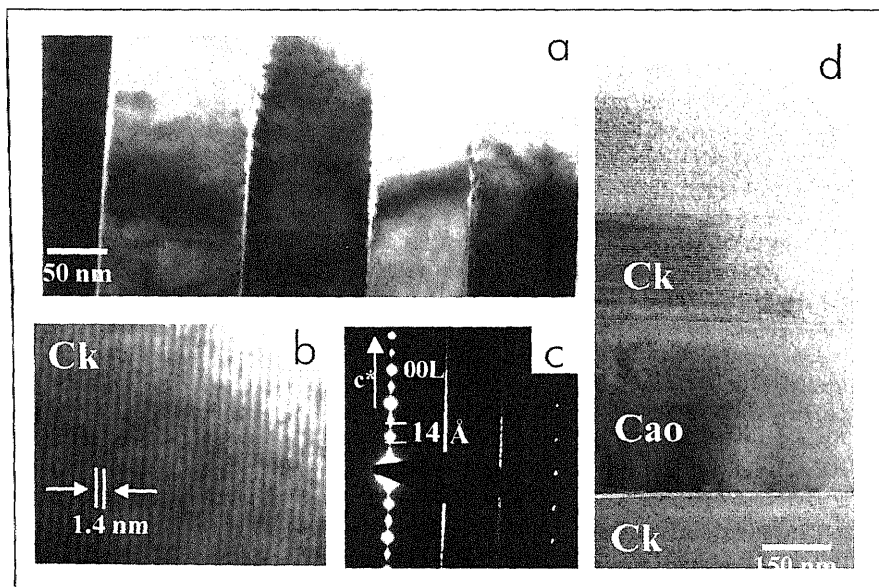


**Figura 4.** Imagen de BSE de un stack de pirofilita (pi) y Cookeita (Ck) en rocas de AA.





**Figura 5.** a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de un cristal de cookeita donde se observan líneas reticulares rectas a 1.4 nm b) diagrama de difracción de electrones (SAED) donde se observa el espaciado característico de las cloritas. c) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de cristales de cookeita a altos ángulos que muestran contraste típico de deformación de red cristalina.



**Figura 6.** a) Imagen de TEM de cristales de cookeita paralelos, de hasta 100 nm de espesor. b) imagen de HRTEM de detalle de la foto anterior. c) SAED de uno de los cristales de la figura 6a. d) Imagen de líneas reticulares de caolinita que puede llegar a tener hasta 80 nm de espesor junto con cookeita. Las capas 001 de ambos minerales son paralelas. Ck: Cookeita; Cao: caolinita.

en grandes áreas donde predomina la rectorita (interestratificado regular illita esmectita) tanto en muestras de NJ como de AA (Mata et al., 2001c).

Los diagramas de difracción de electrones de las cloritas, tanto de la chamosita como de la cookeita, nos indican que ambos minerales presentan las mismas secuencias de apilamiento y espaciados (1.4 nm). Los apilamientos corresponden a secuencias desde completamente desordenadas a ordenadas (fig. 5b y 6c), incluso llegando a coexistir los dos tipos de apilamientos en una misma muestra (Mata et al., 2004). En ocasiones se pueden observar en estos diagramas, la presencia de capas de bertierina junto con las de cookeita, dando un diagrama de SAED característico.

El espectro EDS de la cookeita se puede observar en la figura 7 y los análisis por microsonda electrónica y EDS están descritos en Mata et al (1991) y Mata et al. (2004). Aunque a escala de BSE la cookeita parece homogénea, existen pequeñas variaciones en la composición y en las relaciones Si/Al que pueden deberse a la contaminación con paragonita, moscovita, pirofilita, caolinita y cuarzo, algunos de ellos solamente detectados mediante el estudio por microscopía electrónica de transmisión. El contenido en Fe presente en alguno de estos análisis puede ser explicado por la presencia sistemática de chamosita y bertierina, junto a la cookeita.

#### 4. DISCUSIÓN

##### 4.1 ORIGEN DE LA COOKEITA

La cookeita de este trabajo está presente en rocas que han sufrido un metamorfismo de bajo grado y donde se ha producido una mineralización de sulfuros ligada a circulación de fluidos hidrotermales. Hasta el momento, los datos de temperatura y presión calculados para la cuenca de Cameros indican que la T que se alcanzó pudo llegar a ser de 350<sup>o</sup> C, en las partes enterradas a 5600 m de profundidad (Mata et al., 2001a). La presión calculada para una pila sedimentaria de estas características correspondería a < 2 Kb, dato que se corrobora con las asociaciones minerales presentes en estas rocas (Mata et al., 2001a). Por otro lado, la T calculada por Alonso Azcárate et al. (1999) para la formación de las piritas es de 367 ± 6 <sup>o</sup>C. Por lo tanto, las muestras estudiadas en este trabajo alcanzaron esas condiciones, ya que fueron tomadas donde se calcularon las citadas temperaturas. De todos modos, aunque la roca alcanzara estas condiciones, no todos los minerales presentes en la misma tienen que haberse producido a esta temperatura, o dicho de otro modo, no todos tienen que ser cogenéticos, pudiendo existir varias fases de cristalización en etapas retrógradas con respecto al clímax térmico. La forma de esclarecer este tipo de aspectos es mediante el estudio textural de las diferentes fases neoformadas y el establecimiento de la secuencia paragenética.

Como se ha visto en este y en precedentes estudios, la relación textural de la pirita con los cloritoides, y en general con los minerales de la matriz, parece clara, pudiendo considerarse los minerales metamórficos anteriores al desarrollo de las piritas, ya que quedan incluidos en la misma. Por otra parte, aunque los cristales de pirita son abundantes en toda la Cuenca de Cameros, solo es en algunas zonas donde se han formado acumulaciones de cristales de gran tamaño (Alonso-Azcárate

et al., 1999). En el resto de las zonas, la pirita está diseminada o en el interior de nódulos o concreciones (Mata, 1997) y la cookeita no se desarrolla. Por otro lado, los datos de este estudio y los aportados por Mata et al., (1995) y por Mata (1997), indican que hay una relación entre las texturas policristalinas de pirita (cristales de pirita en el interior de los cristales grandes de pirita) y la presencia de cookeita, encontrándose cookeita solamente en las piritas policristalinas y/o poiquiloblásticas o las que forman grandes cristales y yacimientos. Hay además otros minerales tales como: la rectorita, interestratificado regular 1:1 de illita esmectita, y la caolinita, que se encuentran principalmente en rocas con pirita y cookeita o en zonas que han podido estar sometidas a la acción de los fluidos hidrotermales que dieron lugar a la mineralización de pirita (Mata, 1997, Mata et al., 2001a ). Ambos minerales, rectorita y caolinita, no son estables a las altas temperaturas descritas para estas rocas, y corresponderían a unas condiciones de menor temperatura que la asociación mineral de cloritoide + cuarzo + paragonita + clorita, presente en partes profundas de la cuenca. Dicho de otro modo, los minerales de las asociaciones: caolinita-cloritoide-paragonita, o rectorita-cloritoide-paragonita, tienen escasa probabilidad de ser co-genéticos (ver revisión efectuada por Merriman et al., 1999).

Por lo tanto, parece que la génesis de algunos de estos minerales, como la rectorita, cookeita y caolinita, puede ser posterior al pico térmico, y ligeramente posterior al desarrollo de la pirita, si esta se genera a  $367^{\circ}\text{C} \pm 6$  (Alonso-Azcárate et al, 1999). No obstante, la génesis de estos minerales debe estar ligada a los fluidos hidrotermales que inducen el crecimiento de los cristales de pirita. Este hecho,

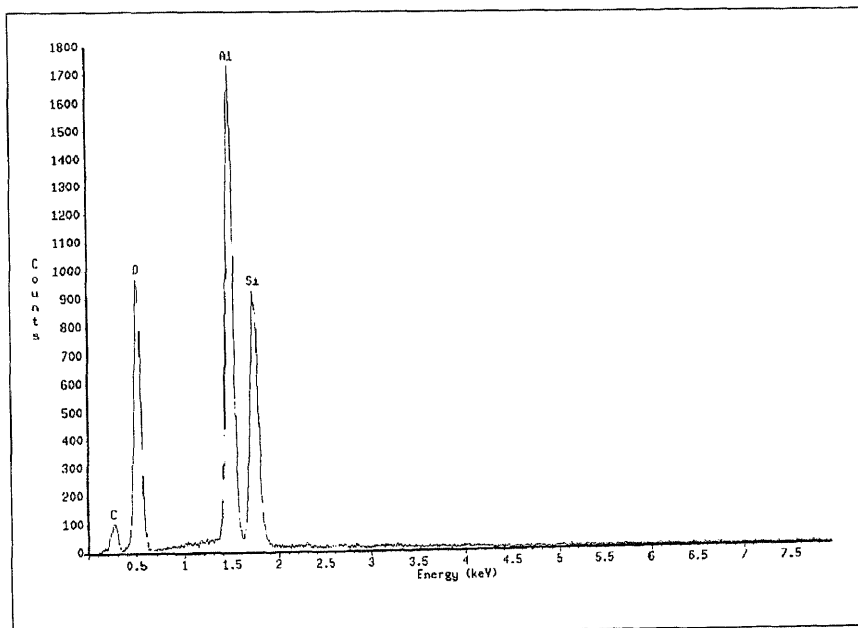


Figura 7: Diagrama de energía dispersiva (EDS) típico de la cookeita.

viene apoyado también por las características microestructurales observadas por SEM y TEM (Mata et al., 2004, Mata et al., 2001c, y este trabajo). Ni los espesores, ni el aspecto de estos minerales «tardíos» son los esperables para aquellos desarrollados en la epizona-anquizona (Merriman et al., 1999), en un proceso de metamorfismo de enterramiento, pero si son compatibles con precipitación a partir de fluidos hidrotermales a diferentes temperaturas, al igual que se describe en Giorgetti et al., (2003). Si como se deduce de las fotos de TEM, estos minerales han crecido juntos, se puede proponer que la cookeita, la rectorita, y la caolinita, pudieran ser cogenéticos y de carácter tardío. Esta teoría viene apoyada por el hecho de que en numerosos puntos donde hay cloritoide y la piritita no es tan abundante, (Valle del Cidacos, Mata 1997) no hay rectorita, y las grandes acumulaciones de rectorita están distribuidas junto a las grandes concentraciones de piritita.

Todos estos datos texturales nos pueden estar indicando que la mineralización de piritita, y la cristalización de la cookeita, se produce después de la etapa de máxima temperatura y a su vez, posteriormente a la etapa de deformación que dio lugar a la esquistosidad (Gil-Imaz, 2001). La relación entre la circulación de fluidos y la compresión cretácica, es un hecho que está todavía por comprobar pero no se descarta una posible relación entre ambos eventos.

Las condiciones de presión y temperatura en las que se formarían estos minerales: cookeita, caolinita, rectorita, tendría que ser menor de 350°C, y deben estar comprendidos en el campo de estabilidad de la cookeita descrito por Vidal et al (1991). Estos autores estudiaron el sistema  $Al_2O_3 - SiO_2 - Li_2O - H_2O$  y definieron un campo de estabilidad para la asociación cookeita-cuarzo, en presencia o ausencia de otros aluminosilicatos como la caolinita y pirofilita, en regímenes de presión bajos y sistemas saturados de agua. De estos diagramas se deduce que, debido a la presencia de caolinita, que según el estudio textural parece en equilibrio con la cookeita, la temperatura de formación de la cookeita+cuarzo+caolinita, debió estar en una franja muy reducida y sensiblemente inferior a los 300°C. Estas condiciones de presión y temperatura, son compatibles por otra parte, con el campo en el que la rectorita es estable (Merriman et al., 1999).

Por último, la ausencia de cookeita en otras piritas de la cuenca de Cameros, está de acuerdo con el modelo de génesis hidrotermal propuesto para algunos minerales de esta cuenca. Parte de las piritas se pueden estar generando a costa de piritas sedimentarias preexistentes por rotura térmica (Alonso Azcárate et al., 1999). Así las piritas sedimentarias «intactas» y pequeñas, no presentan texturas como las mostradas en la figura 2 c y d y si muestran zonas abrigadas producidas durante la etapa de deformación. Las piritas de mayor tamaño, afectadas por procesos hidrotermales, muestran texturas policristalinas complicadas y están asociadas a cookeita. Ambos factores, el tipo de textura y el desarrollo de piritita, además de otros datos de tipo geoquímico, pueden ser considerados como indicadores de esta interacción de los fluidos con los sedimentos previos.

#### 4.2 EL LI DE LA COOKEITA

Los minerales ricos en Li han sido tradicionalmente considerados como típicos de las etapas pegmatíticas, sin embargo recientemente se ha comprobado que algunos minerales ricos en Li son frecuentes en rocas metamórficas de bajo grado

(metapelitas alumínicas) o en mineralizaciones de sulfuros (ver referencias del apartado de introducción). Este descubrimiento ha venido favorecido debido al desarrollo de nuevas técnicas que han facilitado el análisis puntual de este elemento (Li) en muestras naturales, tales como la microsonda iónica.

Con respecto al origen del Li que se incorpora en este mineral, caben dos interpretaciones posibles: 1) aporte externo y transporte del Li por los fluidos hidrotermales y 2) removilización del Li de la propia roca a escala local (Mata, 1997). Con respecto al primero y si descartamos un aporte magmático, por carecer de ninguna evidencia que lo justifique, las rocas que pueden aportar Li en la zona serían principalmente sedimentarias. Las rocas que acumulan más Li son las pizarras marinas y negras (Ohrdorf, 1968), seguido de algunas lateritas y evaporitas (Wedepohl, 1979). En todos estos casos, la concentración va a estar por debajo de las 100 ppm en roca total (Wedepohl, 1979). En cualquiera de estos materiales, el Li suele estar ligado a filosilicatos de varios tipos (Tardy et al., 1972, Mosser, 1983 a y b). Si el Li se concentra en las fases arcillosas, quizás no sea necesario acudir a un transporte externo vía fluido hidrotermal, ya que puede estar presente en las mismas rocas donde se ha formado la cookeita.

La segunda hipótesis, movilización del Li a escala local, es similar a la propuesta por otros autores para explicar el origen de la cookeita metamórfica de ambientes alpinos (Goffe, 1977). Aunque sería necesario establecer un balance de masas, la desestabilización de algunos minerales con Li en la meteorización y diagénesis (esmectitas, caolinitas, biotitas.....) nos podrían suministrar la suficiente cantidad de Li para dar lugar a la formación de la cookeita. Algunos de estos minerales han sido detectados en la Cuenca de Cameros como granos detríticos, como la biotita, caolinita y esmectitas, (Mata, 1997). Este Li puede haberse removilizado a escala local, durante la etapa de alteración hidrotermal que dio lugar a la formación de los cristales de pirita. Si durante la meteorización de las rocas, el Li queda retenido en los filosilicatos, posible origen primario para el Li de estas rocas, a más alta T podría pasar al fluido hidrotermal, al igual que ocurre en otros ambientes. Una vez movilizado de la roca, la entrada o no del Li en las estructuras cristalinas va a venir condicionada directamente por la abundancia y relación con respecto al Mg y al Fe. A elevadas temperaturas, el Mg suele ocupar las posiciones que a baja T ocupa el Li. En etapas de baja T, se favorecen las sustituciones del tipo  $2Mg^{2+} \rightarrow Li^+ + R^{3+}$  (Horstman, 1957). La presencia de cookeita, sin Mg ni Fe, indica baja disponibilidad de ambos elementos vs Li en el momento de formación de la misma.

Con respecto al Mg, cabe esperar, que si los valores en la relación Mg/Li de la roca son bajos y los contenidos en Al son altos, se favorecerá la formación de cloritas di y di-trioctaédricas frente a cloritas trioctaédricas ricas en Fe o Mg. En las rocas estudiadas, las relaciones de Mg/Li encontradas por Mata (1997) para muestras detríticas en diferentes posiciones de la cuenca de Cameros, ofrecen un valor promedio de 96, sensiblemente inferior al establecido para rocas de tipo pizarroso o incluso granitos, por lo que se puede decir que, si el contenido en Li total no es significativamente alto, se puede afirmar que las rocas de Cameros, están ligeramente empobrecidas en Mg. Estos datos junto con un estudio geoquímico más amplio, lleva a Mata (1997) a concluir que se puede pensar en una situación de partida con bajos contenidos en Mg.

Con respecto al Fe, en el momento de formación de la cookeita su disponibilidad es baja, ya que ha originado los grandes cristales de pirita. Aunque la cookeita está asociada a bertierina y chamosita, filosilicatos con Fe, no parece haber relación textural entre ambas. La relación Mg/Li, y un ambiente hiperalúminico, parece favorecer la formación de la cookeita, frente a cloritas con Fe, como la chamosita. Esta disponibilidad de Al se refleja en la formación de otras fases como la caolinita.

Al igual que sucede con otros elementos, como el U, o los elementos de tierras raras, no sería extraño que la materia orgánica jugara un papel importante en la retención del Li, como ión intercambiable, debido a su naturaleza y pequeño radio iónico. Aunque las referencias a concentraciones de Li en este tipo de materiales, ricos en materia orgánica, son escasas, Mata (1997) encontró que el máximo contenido en Li (300 ppm) de todas las rocas analizadas de la cuenca de cameros (n=60), corresponde a un nódulo negro, rico en materia orgánica, lejos de las mineralizaciones de pirita, donde la mineralogía predominante es de chamosita, cuarzo y apatito, sin cookeita. Este valor es muy superior al de las pizarras marinas y las rocas con cookeita, lo que plantea la posibilidad de que el Li estuviera acumulado en la materia orgánica, en la cuenca de depósito.

Por último, el hecho de que este mineral se halla descrito también en mineralizaciones con asociaciones similares: cuarzo, rectorita y cookeita (Miser y Milton, 1964), o con varios tipos de sulfuros (Shimada et al., 1985; Brammall et al., 1937; Fischert et al., 1989 y Ren et al., 1988), hace pensar en la existencia de un fuerte control químico, además de la T, en la formación de la cookeita. Debería considerarse como un mineral secundario posible en determinados ambientes de alteración de rocas pelíticas hiperalumnínicas y/o en venas o mineralizaciones de sulfuros de baja temperatura ligadas a cuarzo y a rectorita.

## CONCLUSIONES

La cookeita se presenta como una fina película alrededor de los cristales de pirita, en los lugares que esta forma grandes acumulaciones, como Navajún, Ambas Aguas, Valdeperillo y algunos puntos concretos del Valle del Cidacos. También se ha observado cookeita junto a otros filosilicatos en la matriz donde se incluyen estas piritas. En el resto de piritas, donde no hay influencia de fluidos hidrotermales, no se ha observado cookeita y si es frecuente observar sombras de presión de otros minerales como la calcita, el cuarzo y la clorita ferrosa.

Mediante el estudio por BSE y TEM se han observado algunas relaciones texturales que permiten establecer la secuencia de minerales que se podrían formar junto a la cookeita: rectorita, caolinita y saliotita. Esta asociación parece formarse después de la formación de la pirita, en la etapa post clímax metamórfico, debido a la interacción con fluidos hidrotermales. Estos minerales son de menor temperatura que aquellos que se forman en la etapa metamórfica, de máxima temperatura, cuarzo + cloritoide + paragonita, a temperaturas cercanas a los 350°C para materiales enterrados a 5600 m de profundidad.

Aunque la cookeita es un mineral rico en Li, no es necesario un aporte externo de Li ya que las metapelitas podrían suministrarlo y los fluidos hidrotermales

concentrarlo en la cookeita. Especialmente el Li podría haberse quedado retenido en aquellos niveles con abundante materia orgánica. La incorporación del Li a la cookeita viene favorecida por un ambiente químico en el que la relación Mg/Li es baja (ambiente pobre en Mg) y la disponibilidad de Fe, después de la formación de la pirita, es escasa.

## AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido parcialmente financiado con ayudas del IER y Ministerio de Educación y Ciencia a M. Pilar Mata, por un proyecto NSF EAR 9418108 y EAR 9814391 a D. R. Peacor. Así mismo queremos agradecer al Dr. D. Félix Pérez-Lorente la ayuda prestada en la obtención de las muestras de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Alonso-Azcárate, J., Barrenechea, J.F., Rodas, M., Mas, R., 1995. Comparative study of the transition between very low-grade and low-grade metamorphism in siliciclastic and carbonate sediments: Early Cretaceous, Cameros Basin (Northern Spain). *Clay Minerals*, (30), 407-419.
- Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Bottrell, H., Raiswell, R., Velasco, F., Mas, J.R., 1999. Pathways and distances of fluid flow during low-grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameros Basin, Spain. *Journal of Metamorphic Geology*. (17), 339-348.
- Barrenechea, J.F.F., Rodas, M., Mas, J.R., 1995. Clay minerals variations associated with diagenesis and low-grade metamorphism of Early Cretaceous sediments in the Cameros Basin, Spain. *Clay Minerals*, (30), 119-133.
- Bailey, S.W., Lister, J.S., 1989. Structures, compositions, and X-Ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, (37), 193-202.
- Brammall, A, Leech, J.G.C., Bannister, M.A., 1937. The paragenesis of cookeite and hydromuscovite associated with gold at Ogofer, Camarthenshire. *Mineralogical Magazine*, (157), 507-521.
- Casas-Sainz A. M., 1993, Oblique tectonic inversion and basement thrusting in the Cameros Massif (Northern Spain). *Geodinamica Acta*, (6), 202-216.
- Casas-Sainz, A.M., Gil-Imaz, A., 1998. Extensional subsidence, contractional folding and thrust inversion of the Eastern Cameros Massif, northern Spain. *Geologische Rundschau*, (86), 802-818.
- Casquet, A., Galindo, C., González-Casado, J.M., Alonso, A., Mas, R., Rodas, M., García, E. Barrenechea, J.F., 1992. El metamorfismo en la cuenca de los Cameros. Geocronología e implicaciones tectónicas. *Geogaceta*, (11), 22-25.
- Cêrny, P., 1970. Compositional variation in cookeite. *Canadian Mineralogist*. (10), 636-647.

- Cěrný, P., Povondra, P., Stanek, J., 1971. Two cookeites from Czechoslovakia: A boron-rich variety and a IIb polytype. *Lithos.*, (4), 7-15.
- Fischer, W. Gibergy, P., Glastre, P., 1989. Decouverte de cookeite [(LiAl<sub>4</sub>(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>10</sub>(OH)8] dans un filon a carbonates et sulfures du Dome de la Mure (Isere, France). *Geol. Alp. Grenoble*, 39-44.
- Gil-Imaz, A., Pocoví, A. 1994. La esquistosidad alpina del extremo NW de la Cadena Ibérica Oriental (Sierra del Moncayo). *Rev. Soc. Geol. Esp.*, (7), 91-111
- Gil-Imaz, A., 2001. *La estructura de la Sierra de Cameros: deformación dúctil y su significado a escala cortical*. IER. Logroño, Ciencias de la Tierra, 23, 301 pp.
- Giorgetti, G., Mata, M.P., Peacor, D.R. 2003. Evolution of mineral assemblages and textures from sediment through hornfels in the Salton Sea Geothermal Field: Direct crystallization of phyllosilicates in a hydrothermal-metamorphic system. *Clay Minerals*, (38), 113-126,
- Goffe, B. 1977. Présence de cookeite dans les bauxites métamorphiques ddu Dogger de la Vanoise (Savoie). *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, (100), 254-257.
- Goffé, B., 1980. Magnesiocarpholite, cookeite et euclase dans les niveaux continentaux métamorphiques de la zone Briançonnaise: Dones métamorphiques et nouvelles occurrences. *Bull. Soc. Franc. Min. et Cristall.*, (103), 297-302.
- Goffé, B., Baronnet, A., Morin, G., 1994. La saliotite, interstratifié régulier 1:1 cookeite/paragonite. Nouveau phyllosilicate du métamorphisme de haute presión et basse température. *Eur. J. Mineral.*, (6), 897-911.
- Goffé, B., Azañon, J.M., Bouybaouene, M.L., Jullien, M., 1996. Metamorphic cookeite in Alpine metapelites from Rif, northern Morocco, and the Betic chain, southern Spain. *Eur. J. Mineral.*, (8), 335-348.
- Goldberg, J.M., Guiraud, M., Maluski, H., Séguret, M., 1988. Caractères pétrologiques et âge du métamorphisme en contexte distensif du bassin sur décrochement de Soria (Crétacéinférieur, Nord Espagne). *C. R. Acad. Sciences Paris* (307), 521-527.
- Guimerà, J., Alonso, A., Mas, J.R., 1995. Inversion of an extensional-ramp basin by a newly formed thrust: the Cameros basin (N Spain). In: Basin Inversion (Ed. by J.G. Buchanan and P.G. Buchanan), Geol. Soc. Special Publication, (88), 433-453.
- Guiraud, M., Séguret, M., 1984. Releasing solitary overstep model for the Late Jurassic-Early Cretaceous (Wealdien) Soria strike-slip basin (North Spain) In: Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation (Ed. by K.T. Biddle and N. Cristhie-Blick). *SEPM Special Publication* (37), 159-175.
- Horstman, E.L., 1957. The distribution of Lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, (12), 1-28.
- Jiang, W.T., Peacor, D.R. Merriman, R.J., Roberts, B., 1990. Transmission and analytical electron microscopic study of mixed-layer illite/smectite formed as an apparent replacement product of diagenetic illite. *Clays and Clay Minerals*, (38), 449-468.



- Jullien, M., Goffé, B. 1993. Occurrences de cookeite et de pyrophyllite dans les schistes du Dauphinois (Isère, France): Consequences sur la répartition du métamorphisme dans les zones externes alpines. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, (73), 357-363.
- Jullien, M., Baronnet, A., Goffé, B., 1996. Ordering of the stacking sequence in cookeite with increasing pressure. An HRTEM study. *American Mineralogist*, (81), 67-78.
- Mas, J.R., Alonso, A., Guimerà, J., 1993. Evolución tectono sedimentaria de una cuenca extensional intraplaca: la cuenca finijurásica-eocretácica de Los Cameros (La Rioja-Soria). *Rev. Soc. Geol. Esp.*, (6), 129-144.
- Mata, M.P., Pérez-Lorente, F., Soriano, J., López-Aguayo, F., 1990. Caracterización de cloritoides de la Sierra de Cameros (Soria La Rioja): Primeros datos analíticos. *Bol. Soc. Esp. Min.* (13), 35-41
- Mata Campo, M.P., Prieto, C., Rull, J.M., Alia, J.M., López-Aguayo, F., 1991. Cloritas dioctaédricas asociadas a piritas en metapelitas de La Sierra de Los Cameros (La Rioja). *Estudios geológicos.* (47), 129-135.
- Mata Campo, M. P., López-Aguayo, F., 1995. Aspectos texturales e isotópicos de piritas en metapelitas del sector Oriental de la Cuenca de Cameros (Soria-La Rioja). *Bol. Soc. Esp. Min.* (18-2), 23-24
- Mata Campo, M.P., (1997) *Caracterización y evolución mineralógica de la Cuenca mesozoica de Cameros (Soria - La Rioja)*. Tesis doctoral. University of Zaragoza, 350 pp.
- Mata, P., Casas, A. M. Canals, A., Gil, A., Pocovi, A., 2001a. Thermal history during Mesozoic extension and Tertiary uplift in the Cameros Basin, northern Spain. *Basin research*, (13), 91-111.
- Mata, M.P., López-Aguayo, F., 2001b. Estudio geoquímico de óxidos, trazas y REE en las facies Weald de la Cuenca de Cameros: relación con el área fuente y procesos diagenéticos. *Bol. Soc. Esp. Min.* (23), 89-106.
- Mata, M.P., Nieto, F., López-Aguayo, F., 2001c. Estudio por SEM y TEM de interestratificados cookeita-paragonita en metapelitas de bajo grado de la Cuenca de Cameros (Soria - La Rioja). *Geotemas*, (1), 43-46.
- Mata, M.P., Peacor, D.R., López-Aguayo, F., 2004. Polytypism of cookeite in low-grade metapelites of the Cameros Basin, Spain: Lack of correlation of web ordered polytypes with pressure. *American Mineralogist*, (89) 1510-1515.
- Merriman, R.J., Peacor, D.R., 1999. Very low-grade metapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. In: *Low-grade metamorphism* (Ed. by M. Frey, M. & D. Robinson), Blackwell, 10-61.
- Miser, H.D., Milton, C., 1964. Quartz, rectorite, and cookeite from Jefferey quartz, near North little rock, Pulanski County, Arkansas. *Bull. Arkansas Geol. Comm.* 21, 29.

- Mosser, C., 1983a. Elements traces des argiles: des marqueurs. *Clay minerals*, (18), 139-151.
- Mosser, C., 1983b. The use of B, Li and Sn in determining the origin of some sedimentary clays. *Chemical Geology*, (38), 129-139.
- Ohrdorf, R., 1968. Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in sedimentgesteinen. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, (32), 191-208.
- Orliac, M. Permingeat, F., Tollon, F., Passaqui, B., 1971. Cookéite dans des felons de quartz des Pyrénées centrales (Ariege et Haute-Garonne). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* (94), 396-401.
- Ren, S.K., Eggleton, R.A., Walshe, J.L., 1988. The formation of hydrothermal cookeite in the Breccia pipes of the Ardlethan Tin Field, New South Wales, Australia. *Canadian Mineralogist*, (26), 407-412.
- Sahama, T.G., Oleg, V.K., Lehtinen, M., 1968. Cookeite from the Muiane Pegmatite, Zambezia, Mozambique. *Lithos*, (1), 12-19.
- Sartori, M., 1988. *L'unité du Barrhorn (zone penique, Valais, Suisse)*. Ph.D., Univ. Laussane. 150 p.
- Shimada, N., Kusachi, I., Sugaki, A., 1985. Cookeite from antimony veins of the Caracota mine. *Mineralogical Journal*, (12), 218-224.
- Tardy, Y., Kremp, G., Trauth, N., 1972. le lithium dans les mineraux argileux des sediments des sols. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, (36), 397-412.
- Theye, T., (1988). Aufseigende Hochdruckmetamorphose in Sedimenten der Phyllit-Quarzit-Einheit Kretas und des Peloponnes. Diss Technische Univ. Braunschweig.
- Tischer, G., (1966). El delta Weáldico de las montañas Ibéricas Occidentales y sus enlaces tectónicos. *Notas y Comunicaciones de Instituto Geológico y Minero de España*, (81), 53-78.
- Vidal, O. Goffe, B., (1991). Cookeite  $\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ : Experimental study and thermodynamical analysis of its compatibility relations in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108, 72-81.
- Villalain, J. J., Fernández-González, G., Casas, A.M., Gil-Imaz, A., 2003. Evidence of a Cretaceous remagnetization in the Cameros Basin (North Spain): implications for basin geometry. *Tectonophysics*, (377), 101-117.
- Wedepohl, K.H., 1969. *Handbook of geochemistry*, Springer-Verlag. Berlin.