

Fluor a les aigües superficials del massís del Montseny-Guilleries

Xavier Font^{1*}, Andrés Navarro², Jordi Cirés³, Manuel Viladevall¹

Resum

S'ha realitzat una prospecció hidrogeoquímica de fluor a les aigües superficials del massís del Montseny-Guilleries. El massís del Montseny-Guilleries és una zona idònia per realitzar aquests tipus de prospecció ja que presenta nombroses mineralitzacions filonianes de fluorita o fluorita-baritina. Les característiques fisiogràfiques de la zona, l'absència d'assentaments humans importants i els accessos del massís són molt favorables a l'aplicació d'aquest mètode. La prospecció s'ha efectuat per valorar la utilitat en la localització de mineralitzacions de fluor i per detectar àrees amb excés o dèficit d'aquest element important per la salut humana.

Com a resultat de l'estudi han quedat reflectides totes les mineralitzacions de fluor conegudes i ha detectat diverses anomalies puntuals no conegudes, les quals estan associades a mineralitzacions filonianes de F-Ba, o a mineralitzacions tipus skarnoides amb fluorita. També ha permès localitzar bandes anòmales de petita escala, probablement relacionades amb anomalies de fluor d'origen crustal, que presenten direccions ortogonals al conjunt de mineralitzacions de fluorita del SE de Europa.

Paraules clau:

Prospecció hidrogeoquímica, fluor, aigües superficials, fluorita, filons, Montseny, Guilleries

Abstract: Fluorine in the surface waters of Montseny-Guilleries massif

A fluorine hydrogeochemistry survey was performed in the surface waters of the Montseny-Guilleries massif. This region is suitable to carry out fluorine surveys because fluorite-barite and fluorite vein deposits occur throughout the area. The physiographic features of the region, the absence of significant human settlements, together with the good accessibility to the area, are favorable for the application of this method. The method has been tested for its suitability in detecting fluorine mineral deposits and to locate areas with excess or scarcity of this important element for human health.

As a result of this study all known mineralizations of the area were detected. Several unknown point anomalies related to F-Ba veins or to skarnoid-type mineralizations with fluorite were also discovered. The survey also portrayed small scale anomalous bands, which probably reflect crustal fluorine anomalies, orthogonal to the main set of fluorite mineralizations from the SE Europe.

Keywords:

Hydrogeochemistry prospection, fluorine, surface water, fluorite, veins, Montseny, Guilleries

Introducció

La prospecció hidrogeoquímica constitueix un dels mètodes més utilitzats en l'exploració geoquímica, minera o ambiental. A més, es pot utilitzar com a mètode complementari o alternatiu a la prospecció de sediments al·luvials, i s'utilitza principalment en àrees amb xarxes de drenatge organitzades i ben desenvolupades.

Aquest mètode es basa en el principi que les aigües que circulen en contacte amb certes litologies, mineralitzacions o zones contaminades, queden enriquides amb elements característics d'aquestes. L'enriquiment depèn de diversos factors, com l'activitat química d'aquests elements o l'estabilitat de

¹ Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Universitat de Barcelona, Facultat de Ciències de la Terra, c/ Martí i Franques s/n, 08028 Barcelona

² Departament de Mecànica de Fluids (ETSEIAT), Universitat Politècnica de Catalunya, Colón 7-11, 08222 Terrassa

³ Institut Cartogràfic i Geològic de Catalunya, Àrea de Geologia i Recursos, Parc de Montjuïc, 08038 Barcelona

*xavierfont@ub.edu

les fases sòlides, però, especialment, de l'Eh i pH de les aigües. La dispersió dels elements en la xarxa de drenatge permet que, a partir de continguts anòmals trobats aigües avall, es pugui remuntar, tant en sentit propi com en sentit figurat, a l'àrea font d'aquests elements. Essent aquest el fonament del mètode de prospecció hidrogeoquímica.

La prospecció hidrogeoquímica té especial aplicació pels elements que formen compostos molt solubles i no tenen bona resposta amb altres mètodes de prospecció, com el fluor, l'urani i el bor.

Des del punt de vista de la dispersió del fluor en les aigües, s'ha de considerar que les aigües freàtiques es caracteritzen per tenir continguts més elevats en components dissolts i pHs generalment més baixos que les aigües de superfície, la qual cosa permet dissoldre i transportar compostos que les aigües superficials no poden. En canvi, les aigües superficials, si bé tenen un poder de dissolució menor, transmeten molt millor les anomalies en comparació amb les aigües freàtiques. Per tant, la prospecció hidrogeoquímica ha de combinar de forma intel·ligent ambdós tipus d'aigües.

Malgrat els inconvenients que tradicionalment s'han adjudicat a la prospecció hidrogeoquímica en general, i a la de fluor en particular (baixos continguts dels elements, efectes de dilució per tributaris i avingudes, i dificultat en la interpretació d'alguns resultats), aquest mètode presenta nombrosos avantatges: com són la facilitat i simplicitat del mostreig, i la rapidesa en els anàlisis de laboratori. A més, representa un mètode alternatiu a la prospecció de sediments de corrent en regions de poc relleu i amb potents recobriments quaternaris.

La prospecció hidrogeoquímica ha tingut una ampla utilització, tant en el passat com en l'actualitat, sobretot per part d'institucions i serveis geològics de caràcter nacional. Especialment per finalitats d'exploració minera i ambiental d'extensos territoris (Friedrich i Plüger, 1971; Pirisi i Valera, 1974; Font, 1983; He et al., 2013). També s'ha utilitzat per detectar dipòsits d'altres elements associats a mineralitzacions de fluorita dominant, com ara de Ba, Pb, Zn, Cu, Sn, Mo i W (Schwartz i Friedrich, 1973; Barboer i Wilhelm, 1978; Levresse et al., 2006).

El massís del Montseny-Guilleries s'ha considerat una zona idònia per la prospecció hidrogeoquímica de fluor en aigües, en funció de les dades geològiques i geoquímiques disponibles (Viladevall, 1975; Casas, 1979), i principalment a causa de que les mineralitzacions més abundants de l'àrea són les de fluorita i baritina-fluorita de diferents tipologies. Dins l'àrea hi ha quatre antigues explotacions de fluorita molt importants: Osor, Tagamanent, Espinelves i Sant Marçal, a més de multitud d'indis ja coneguts o descoberts durant l'etapa de reconeixement i cartografia (Font, 1979; Font, 1983; Ferrer et al, 1985; Cardellach et al., 1990). També es coneix l'existència de fluorita en els eskarnoides i nivells calcosilicatats de la successions del Cambroordovicià de Sant Martí Sacalm, Gualba, Breda, etc. (Font, 1983; Gimeno i Viladevall, 1983; Cardellach et al., 1990).

Aquest coneixement previ de les mineralitzacions de l'àrea permetia suposar, a part de les condicions idònies per a l'aplicació del mètode, l'existència de certes zones susceptibles de donar anomalies significatives. És a dir, aplicar el mètode de retrospecció. Posteriorment, ha permès la localització d'anomalies en sectors en els quals no es coneixia l'existència de mineralitzacions d'aquesta tipologia. A més, les característiques fisiogràfiques, l'absència d'assentaments humans importants i els accessos fan que la zona sigui molt idònia per l'aplicació d'aquest mètode.

Marc geològic i metal·logenètic

El massís del Montseny-Guilleries, amb una extensió de gairebé 1144 km², es localitza a uns 70 km al NEE de la ciutat de Barcelona, a les comarques del Vallès Oriental, la Selva i Osona.

Les principals unitats geològiques del massís (Figura 1) són: A) Un sòcol de roques paleozoiques afectades per metamorfisme de grau baix a alt (gneiss, marbres, micaesquists, fil·lites, pissarres, vulcanites, calcàries més o menys silicificades i grauvaques), intruïdes per roques granítiques i porfíriques de composició granodiorítica a monzo-granítica. B) Roques del Triàsic, discordants sobre el sòcol paleozoic, formades per conglomerats, gresos i argiles (fàcies Buntsandstein) i roques carbonàtiques

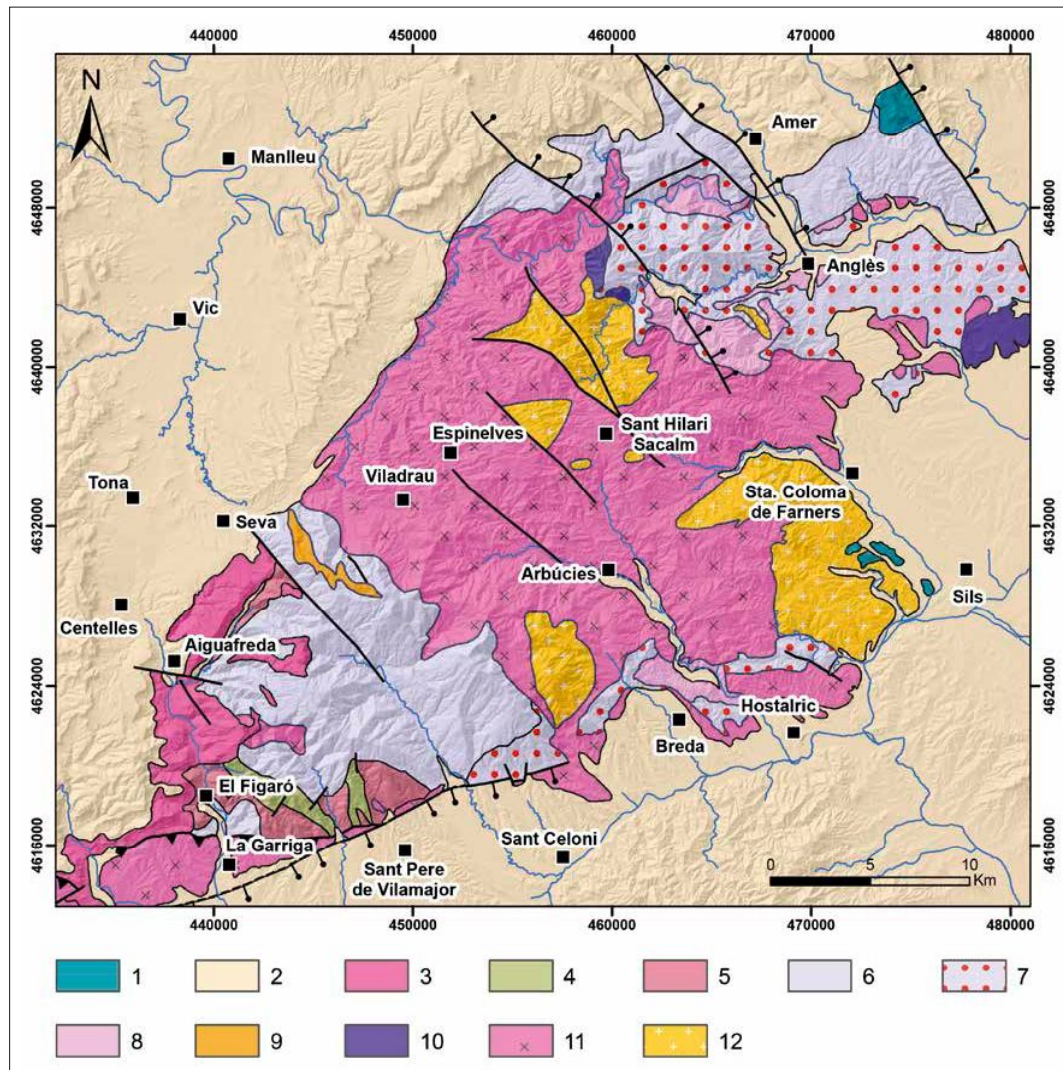


Figura 1. Esquema geològic del Montseny-Guilleries (Font, 1983). Llegendari: 1, Basalts neògens i quaternaris, 2, Terciari-Quaternari, 3, Triàsic, 4, Carbonífer, 5, Silurià-Devonià, 6, Cambro-Ordovicià (Sèrie superior), 7, Cambro-Ordovicià (Sèrie inferior), 8, Gneiss, 9, Pòrfirs, 10, Diorites, 11, Granodiorites, 12, Leucogranits.

amb argiles i guixos (fàcies Muschelkalk). C) Sediments terciaris (constituïts fonamentalment per gresos, margues i lutites) que reomplen la Conca de l'Ebre i la Fossa del Vallès.

L'àrea del Montseny-Guilleries ha tingut un important paper en l'activitat minera, especialment des de finals del segle XIX fins a mitjans del passat segle. El conjunt de mineralitzacions es poden dividir en tres grans grups atenent a la seva paragènesi i morfologia (Font, 1983): 1) Skarns i skarnoides de magnetita-pirrotina-calcopirita o pirrotina-esfalerita-fluorita (scheelita-calcopirita-galena), desenvolupats en els nivells de marbres o calcosilicats de l'Ordovicià superior-Silurià i del Cambro-Ordovicià (Gimeno i Viladevall, 1983). 2) Mineralitzacions filonianes de F-Ba (Pb-Zn-Cu) i Pb-Zn-Cu (Ba) associades a fractures de direcció E-W. 3) Mineralitzacions de baritina dominant amb proporció variable de minerals de fluor, plom, zinc i coure que es presenten en morfologies diverses com ara: filons emplaçats en el sòcol i/o la cobertura, carst en el sòcol i disseminacions estratolligades en els nivells basals triàsics (Ferrer et al., 1984).

Les mineralitzacions filonianes de fluorita constitueixen una de les tipologies més característiques del massís del Montseny-Guilleries, la seva importància es revela tant des del punt de vista econòmic com metal·logenètic. S'emplacen en fractures de direcció compresa entre N80°-110°E en el Paleozoic

(indistintament a la successió metasedimentària com en els granitoides s.l.), Encara que també poden estar encaixades en la cobertura mesozoica (principalment en el Buntsandstein) (Font i Viladevall, 1980).

En l'àrea, es distingeixen quatre jaciments principals de fluorita (Font, 1983): 1) El camp filonià de Tagamanent, constituït per més de 12 filons i amb unes reserves estimades de 470 000 t al 4% de F_2Ca . 2) Els filons de Sant Marçal, el més important dels quals (de direcció entre $N60^\circ-90^\circ E$) presenta una estructura molt ramificada. Aquest filó és el que ha estat en explotació fins més recentment (1994), i es desconeixen les seves reserves. 3) El sector d'Espinelves amb un filó explotat de direcció i traçat sinuós ($N90^\circ-120^\circ E$), del qual es desconeixen les seves reserves. 4) El gran filó d'Osor que ha constituït el jaciment més important de tota la zona (2 Mt extretes a un 47% de llei mitjana de fluorita; 2,5-3% de galena i 3-4% d'esfalerita). Es tracta d'un filó compost de direcció aproximada E-W, que en profunditat es divideix en dues branques que cabussen en sentit oposat, adoptant una forma semblant a una Y invertida.

Un dels primers treballs sobre el contingut en fluor de les aigües del Montseny és el de Casas (1972), que va estudiar les característiques geoquímiques dels ions majoritaris i menors de les aigües superficials del Montseny, entre ells el fluor. Simultàniament es van fer diferents estudis de prospecció hidrogeoquímica de fluor centrats en la mina d'Osor portats a terme per Schwartz y Friedrich (1973).

Aquests treballs es van continuar, però ja abastant tot el massís del Montseny-Guillerics, en la tesi doctoral de Font (1983). En aquest treball es van recollir mostres d'aigües amb una alta densitat de mostreig (1.2 mostres/km²) i es va analitzar el fluor dissolt en les aigües superficials. Les principals anomalies detectades estaven associades a mineralitzacions de fluorita i baritina, i a mineralitzacions de sulfurs amb ganga de baritina i fluorita, algunes d'elles no conegudes (Font et al., 1984).

A més de les característiques geològiques i metal·logènètiques, les condicions fisiogràfiques i socioeconòmiques del massís del Montseny-Guillerics també són les idònies per dur a terme una prospecció d'aquest tipus: relleu acusat, xarxa hidrogràfica ben desenvolupada de caràcter torrencial, predomini dels cursos d'ordre 1 i 2 (segons la classificació de Strahler) i absència de rius amb molt de cabal (els rius cabalosos dilueixen les possibles anomalies de fluor). El règim pluviomètric de la zona possibilita la circulació d'aigua en la majoria de cursos fluvials, almenys entre mitjans de tardor i finals de primavera. Finalment, l'absència d'importants assentaments humans també és favorable a aquest tipus de prospecció.

Materials i mètodes

Es van recollir un total de 1374 mostres d'aigua en flascons de polietilè de 250 cm³ nous. Aquest tipus d'envàs s'ha seleccionat perquè no contamina la mostra amb Na, K o Si, ni reté els ions de fluor en els seus porus com passa amb els flascons de vidre. Les mostres es conservaren a temperatura de 4° C fins el moment del seu anàlisi al laboratori.

El mostreig es va realitzar en les zones de la llera en què la velocitat del corrent era mitjana, evitant les zones de ràpids que arrossequen partícules en suspensió, i les zones d'estagnació on es pot produir bescanvi iònic amb les argiles del llit del riu.

Per determinar la concentració de fluor en aigües, s'ha utilitzat el mètode d'elèctrodes selectius o específics (Frant i Ross, 1966). Aquest mètode és el més estandarditzat per a aquest tipus de prospeccions, encara que s'aplica de forma àmplia i constant en qualsevol anàlisi química de rutina de fluorurs en solució. La facilitat d'operació, alta sensibilitat (5 ppb en mesures de rutina) i precisió (més del 5% relatiu), són les característiques que fan d'aquest mètode, l'ideal per a la determinació del fluor en aigües.

Tant les mostres recollides com els patrons es dilueixen (1:1) amb un tampó regulador de la força iònica total (TISAB, Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Aquest tampó serveix per eliminar els ions que interfereixen amb el fluor, extreu el fluor dels ions complexos que forma amb el ferro, alumini i sílice, i ajusta el pH de la solució entre 5 i 8 (marge en el qual treballa l'elèctrode de fluor), i per tant augmenta l'exactitud de la lectura.

Les mesures es van realitzar en condicions estàndard, prèvia calibració de patrons de 0,1, 1 i 10 mg/L, utilitzant un analitzador de ions específics (Orion™ Ionalyzer 901) amb un elèctrode de fluor i un elèctrode de referència.

L'exactitud del mètode és molt elevada, si es té en compte que en duplicats d'una mateixa mostra, la diferència era inferior al 10%.

Tractament estadístic i resultats obtinguts

El contingut en fluor en les aigües superficials del Montseny-Guilleries varia entre 0,05 i 5,6 mg/L. Malgrat l'elevat rang composicional, els valors mitjans se situen en l'interval comprès entre 0,2 i 0,35 mg/L (valors normals per a les aigües dels rius). Per al tractament estadístic, així com per a la representació cartogràfica, aquests resultats s'han agrupat segons les següents unitats litològiques: 1) Granits s.l. (que inclou tots els granitoides del massís: leucogranits, granits monzonítics, granodiorites, diorites, etc.), 2) Pissarres i esquists (roques de baix a alt grau metamòrfic, incloent nivells calcaris), 3) Triàsic indiferenciat (constituït principalment per la fàcies Buntsandstein), 4) Terciari detrític.

Els principals paràmetres estadístics per a les diferents unitats litològiques considerades s'han calculat numèricament. S'han calculat tant els que caracteritzen la tendència central (mitjana aritmètica, geomètrica i fons), com els valors que mesuren la dispersió d'aquests resultats (rang, desviació estàndard i coeficient de desviació) (Taula 1).

Per determinar el fons i l'indar d'anomalia s'ha utilitzat el mètode gràfic, a partir de l'histograma de freqüències i el diagrama de freqüències acumulades (Lepeltier, 1969). Es determina el caràcter normal o lognormal de la distribució del fluor en cadascuna de les quatre unitats litològiques considerades.

Posteriorment, a partir dels diagrames de freqüències acumulades, es calculen els valors de fons i els l'indars d'anomalia. Una distribució normal queda representada per una línia recta en el diagrama aritmètic-probabilístic. Si la representació és una corba sigmoïdal, vol dir que la distribució és lognormal i es representa en un diagrama logarítmic-probabilístic. En aquests diagrames logarítmics-probabilístics es calculen el fons i l'indars d'anomalia (Figura 2).

S'han considerat quatre categories de mostres per a la representació cartogràfica (Taula 2):

- Inferior al fons: valors inferiors a x o xg . Inclou pràcticament el 50% dels valors de la població.
- Fons: valors compresos entre x i $x+s$ o xg i $xg \cdot sg$. Aquest interval compren el 34% dels valors de la població.
- Anomalia possible: valors entre $x+s$ i $x+2s$ o $xg \cdot sg$ i $xg \cdot sg^2$. Compren el 13,5% dels valors de la població total.
- Anomalia probable: valors entre $x+2s$ i $x+3s$ o $xg \cdot sg^2$ i $xg \cdot sg^3$. El percentatge de valors de la població compresos només és del 2,34%.

TAULA 1. Paràmetres que caracteritzen el contingut en fluor de les diferents unitats litològiques del massís del Montseny – Guilleries (valors en mg/L)

	Granitoides	Pissarres i esquists	Triàsic (Buntsandstein)	Terciari detrític
Núm. de mostres	888	318	51	117
Rang	0,08-2,06	0,05-5,05	0,11-5,6	0,1-1,4
Mitjana (x)	0,32	0,30	0,56	0,28
Mitjana geomètrica (xg)	0,27	0,18	0,34	0,23
Fons (diagrama)	0,26	0,16	0,25	0,25
Desviació estàndard (s)	0,24	0,30	0,89	0,18
Coeficient de desviació	1,62	1,73	1,70	1,60

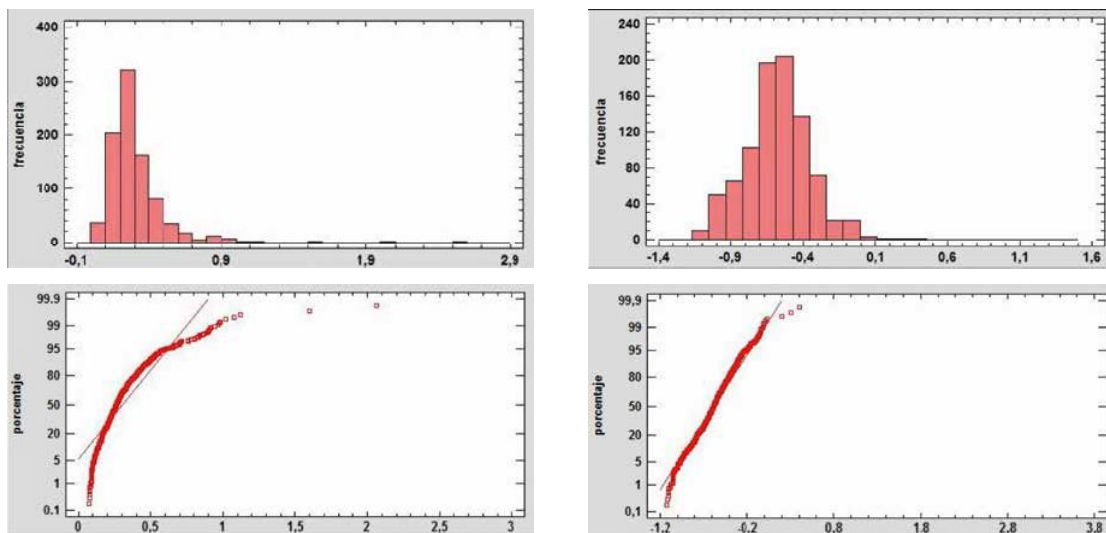


Figura 2. Histogrames i diagrames de freqüències acumulades de la litologia granitoides.

TAULA 2. Valors del fons i els diferents llindars d'anomalia dels quatre grups litològics en que s'ha separat les formacions litològiques del Montseny-Guilleries. Extrets del diagrama de freqüències acumulades de les distribucions lognormals (valors en mg/L)

	Granitoides	Pissarres i esquists	Triàsic (Buntsandstein)	Terciari detrític
Mostres	888	318	51	117
Distribució	Lognormal	Lognormal	Lognormal	Lognormal
Fons	0,26	0,16	0,25	0,25
Anomalia Possible	0,51	0,45	0,60	0,45
Anomalia Probable	0,77	0,74	0,94	0,65
Anomalia Certa	1,02	1,03	1,29	0,86

– Anomalia certa: valors superiors a $x+3s$ o que $xg \cdot sg^3$. Només compren el 0,13 de valors de la població.

On x = mitjana, xg = mitjana geomètrica, s = desviació estàndard, sg = desviació estàndard geomètrica.

Discussió del resultats

La representació cartogràfica dels valors de fluor resultants en funció dels fons i llindars d'anomalia de les diferents unitats litològiques considerades ha donat com a resultat un gran nombre d'anomalies puntuals i agrupades (Figura 3). Destaquen les àrees anòmales localitzades en roques granítiques, triàsiques i pissarres. Unitats litològiques que, d'altra banda, contenen les principals mineralitzacions filonianes de F-Ba de l'àrea.

Aquestes anomalies, en la majoria de les vegades, són directament relacionades amb zones on s'han realitzat labors mineres amb extracció de fluorita o, amb àrees en les que, a conseqüència de la prospecció sobre el terreny, s'han localitzat indicis filonians (conca de la riera d'Arbúcies, àrea del Tagamanent - Figaró, sector de la Riera de Joanet, zona d'Espinelves - Viladrau, etc.). No obstant això, les anomalies detectades no sempre es corresponen a mineralitzacions conegudes (aquest és el cas de les anomalies de l'àrea de l'Esparrà, de la zona de la Massana i de l'àrea de l'Avencó). Malgrat

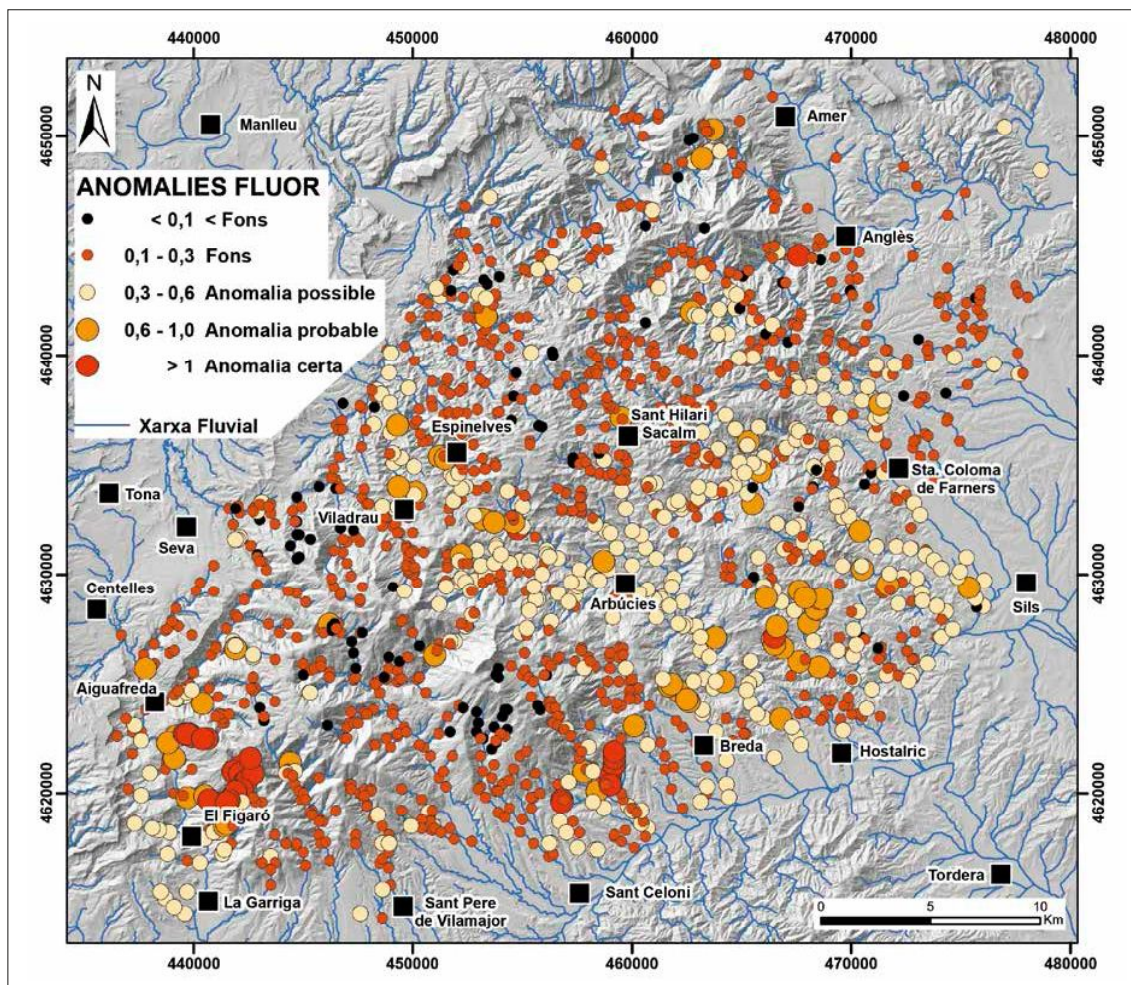


Figura 3. Mapa de les anomalies de fluor en les aigües superficials del massís Montseny-Guilleries. Fons, mostres entre x i $x+s$. Anomalia possible, mostres entre $x+s$ i $x+2s$. Anomalia probable, mostres entre $x+2s$ i $x+3s$. Anomalia certa, mostres amb valors superiors a $x+3s$. (x = mitjana, s = desviació estàndard).

tot, tenint en compte el context regional on es localitzen, es podrien relacionar amb mineralitzacions filonianes similars a les abans esmentades.

També són importants les àrees anòmales que apareixen a la unitat litològica pissarres i esquists. En aquesta unitat, a més d'algunes mineralitzacions filonianes de F-Ba, tenen especial significació els skarns i skarnoides de pirrotina-magnetita-sulfurs de metalls base fluorita-scheelita, que arriben a constituir afloraments de gran extensió espacial. Aquest últim tipus de mineralització també es presenta en la unitat pissarres, però sense fluorita.

Al mapa de la Figura 3 s'observen anomalies al sector Gualba-Breda, al sector de la riera d'Osor i al sector de Sant Martí Sacalm-Ter, entre altres.

La principal objecció que tradicionalment s'ha adjudicat als mètodes de prospecció hidrogeoquímica, és el de les fluctuacions en els continguts dels elements dissolts en l'aigua, i en especial, el fluor, marcats per ritmes estacionals. En la literatura geoquímica sobre prospecció de fluor en aigües (Schwartz i Friedrich, 1973; Pirisi i Valera, 1974, etc.), es considera com a època més favorable per al mostreig en el clima mediterrani, els mesos d'estiu, que generalment coincideixen amb els mínims pluviomètrics i, per tant, les aigües presenten majors concentracions en fluor. En el present estudi s'ha observat que els valors obtinguts per al fluor en diferents èpoques de l'any, no presenten grans variacions. Els resultats de la Taula 3, demostren que les concentracions de fluor en les aigües durant l'estació humida (febrer

TAULA 3. Comparació dels valors de fluor en les aigües superficials del Massís del Montseny-Guilleries en diferents èpoques de l'any

Mostra	Juliol	Novembre	Febrer
1005	0.18		0.28
1009	0.13		0.19
1010	0.10		0.20
1137		2.85	2.49
1140		2.25	1.65
1141		2.60	1.63
1142		2.55	2.06
1144		1.68	1.58
1147	1.33	1.00	0.87
1155	0.25	0.33	0.23
1156	2.10	1.80	1.62
1159	1.25	1.18	1.04
1309	0.17		0.21
1312	0.13		0.27
1317	0.15	0.25	0.22
1318	0.35	0.33	0.33
1319	0.67		0.79
1322		0.86	0.53
1406	0.18	0.25	0.28
1474	0.20		0.18
2691	0.13		0.29
2704	0.27		0.29
3342	0.10		0.12
3634	0.14		0.29
3798	0.22		0.29
4677	0.16		0.26
4678	0.29		0.26

o novembre) respecte a les que tenen aquestes mateixes aigües en una estació seca (juliol), presenten una variació no superior al $\pm 20\%$. En tot cas s'estima que és més convenient realitzar el mostreig, sempre que sigui possible, durant les estacions humides, perquè trobarem un major nombre de cursos fluvials amb circulació d'aigua. Això facilita el que la prospecció hidrogeoquímica cobreixi major extensió de territori, amb la qual cosa es poden detectar anomalies que d'una altra manera passarien desapercibudes.

Un altre dels problemes que presenta la prospecció hidrogeoquímica de fluor en les aigües superficials és el de les anomalies ocultes o no manifestades. Es consideren com anomalies ocultes els sectors amb jaciments o mineralitzacions conegudes de fluorita, que "a priori" haurien de donar anomalies de fluor en aigua i que en la campanya de prospecció hidrogeoquímica subsegüent no han donat les anomalies positives esperades. Les interpretacions més usuals en la literatura geoquímica a aquest fenomen apunten al fet que la mineralització està coberta per dipòsits al·luvionars, o bé a l'existència de nivells impermeables (argiles, caliches, etc.) que impedeixen les dispersions secundàries.

Al massís del Montseny-Guilleries la prospecció hidrogeoquímica de fluor ha confirmat en línies generals la seva capacitat de revelar l'existència d'anomalies en els sectors previstos, però hi ha dos casos en que el mètode ha manifestat algunes llacunes: la mineralització de Sant Marçal i la d'Osor, ambdues molt importants en el context regional de la zona (Figura 3).

Mineralització de Sant Marçal

A Sant Marçal, les labors mineres estan centrades en un filó de fluorita de direcció més o menys paral·lela al torrent de Rigrós, aflorant en la seva vessant nord a algunes desenes de metres per sobre del nivell del torrent (Figura 4).

La mostra recollida sota de la mina dona un contingut de 0,30 mg/L, valor que només correspondria a una anomalia possible. En el mateix curs, però uns 1500 m més avall, aquest contingut és una mica més gran i només a la part baixa del torrent els continguts en fluor augmenten fins a valors clarament anòmals. En canvi, els resultats de la prospecció al·luvionar amb àbac realitzats en aquesta zona, mostren un comportament totalment diferent: la mostra 1 presenta un alt contingut en grans de fluorita (40%), mentre que en la mostra 2 aquest contingut decreix radicalment a un 10% (Figura 4).

La interpretació d'aquest comportament, estaria en el propi mecanisme de dispersió secundària de les mineralitzacions de fluorita. La dispersió química (les aigües freàtiques que van lixiviant els filons de fluorita i es carreguen de fluor), estaria limitada a causa de l'efecte de pantalla produït pel dic de pòfir, paral·lel a la mineralització, que es troba entre aquesta i el curs del torrent. L'augment de contingut en fluor només s'aprecia a partir de l'acabament oriental del pòfir que coincidiria amb el punt de desguàs de les aigües freàtiques (Figura 4).

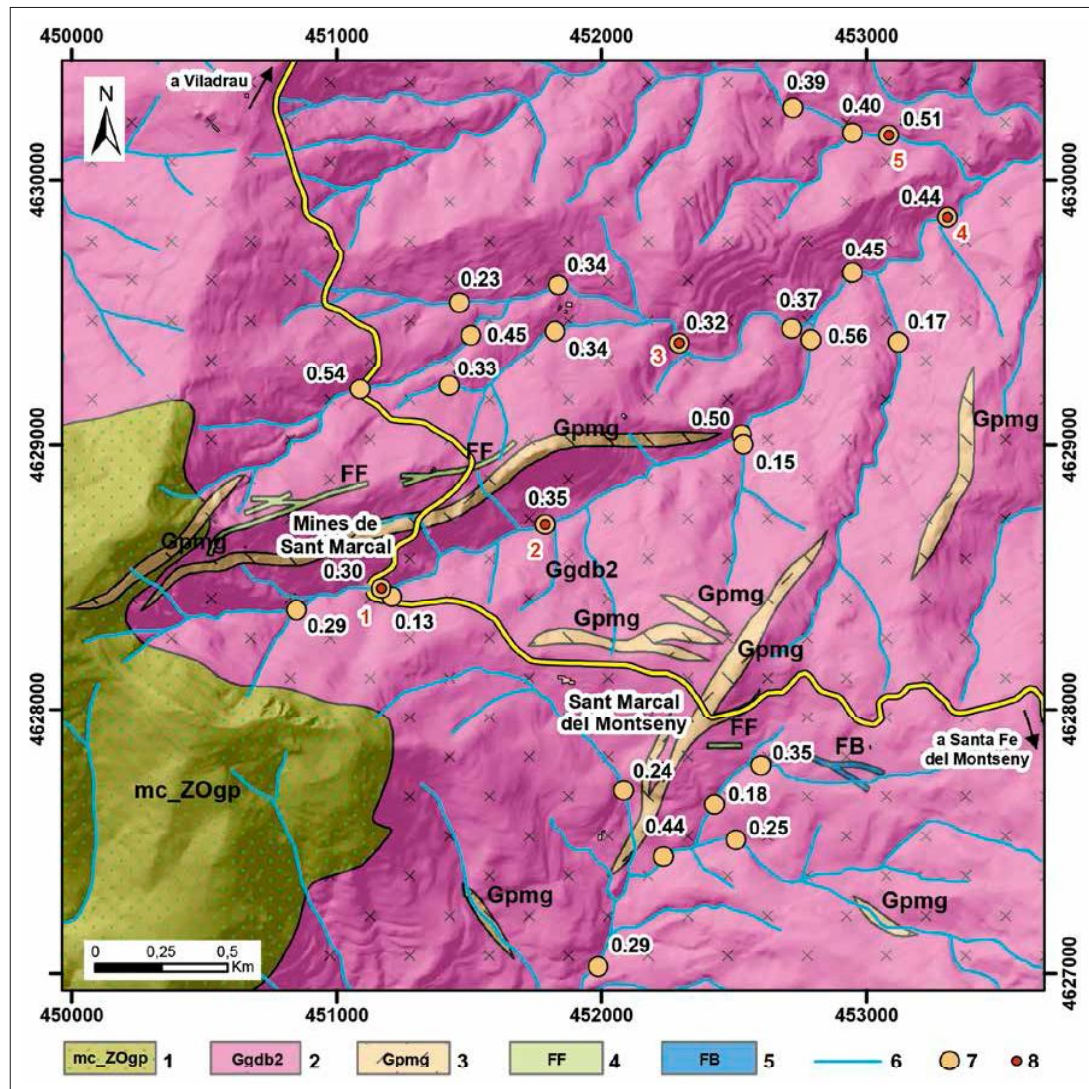


Figura 4. Esquema geològic i contingut en fluor de les aigües de la zona de Sant Marçal-Matagalls. Llegendra: 1, Cornianes (mc_ZOgp), 2, Granodiorites (Ggdb2), 3, Dics porfírics (Gpmg), 4, Filons de fluorita (FF), 5, Filons de baritina (FB), 6, Cursos fluvials, 7, Punt de mostreig d'aigües i contingut en fluor (mg/L), 8, Punt de mostreig amb àbac i número de la mostra.

En canvi, la dispersió mecànica seguiria altres pautes diferents: elevat contingut en grans de fluorita en les mostres més properes a l'àrea font (runam i enderrocs de la mina) i ràpid decreixement aigües avall.

Mineralització d'Osor

A Osor, el context geològic és diferent, però la interpretació és idèntica, es tracta també d'un problema de temps de residència. El filó de fluorita que aflora en superfície és tallat transversalment pel torrent de la Grevolosa. No existeix cap tipus de recobriment que emmascari el filó. Aquest pot observar-se en el mateix llit del torrent (Figura 5).

La mostra recollida uns 100 m aigües avall de l'aflorament del filó dona un valor de 0,15 mg/L de fluor en aigües. En canvi la mostra recollida amb àbac a la riera d'Osor, aigües avall de la confluència amb el torrent de la Grevolosa (nº 4), presenta un augment espectacular respecte a la mostra 7 (Figura 5).

La interpretació d'aquest cas és anàloga a l'anterior, en estar l'aflorament del filó al mateix nivell del torrent, les aigües només estan en contacte amb la fluorita (component majoritari de la mineralització)

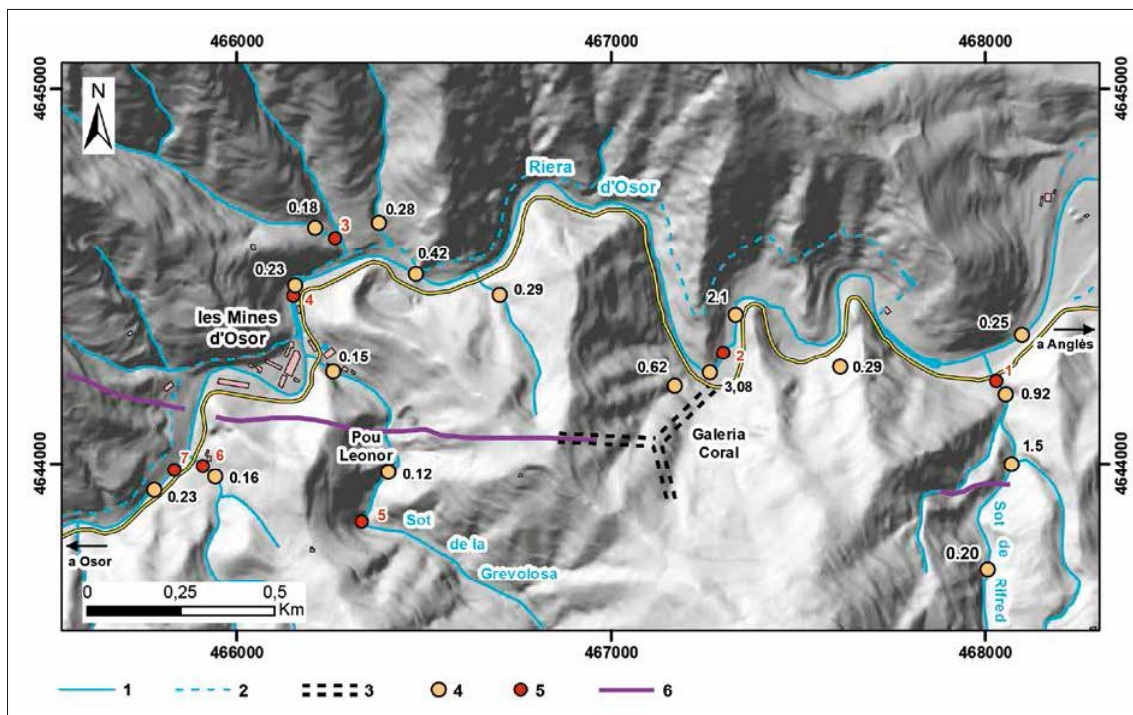


Figura 5: Prospecció tàctica de fluor en les aigües superficials de la zona propera a la mina de Osor. 1, Torrents i rieres. 2, Canals. 3, Galeries. 4, Punts de mostreig d'aigües i contingut de fluor (mg/L), 5, Punts de mostreig amb àbac i numeració, 6, Traçat del filó.

el temps que triguen a creuar el filó, i per tant, no es poden enriquir en fluor. En canvi, les aigües que circulen per les galeries del jaciment, que surten aigües avall de la mina per la denominada galeria Coral, estan enriquides en fluor (Figura 5), notant-se la seva influència fins i tot en la pròpia Riera de Osor amb concentracions superiors a 1 mg/L.

Distribució de les anomalies

Tot i que la majoria d'anomalies de fluor en aigües que apareixen tenen un caràcter puntual o localment restringit, a la Figura 3 es pot apreciar alguns trets o tendències en la distribució regional de les mostres anòmales.

Apart de les anomalies associades amb les mineralitzacions tipus skarn i skarnoide, i considerant només la distribució de les anomalies de fluor en aigua que, pel context geològic estan o podrien estar relacionades amb mineralitzacions filonianes, es dibuixen agrupacions de valors elevats de fluor formant bandes orientades ESE-WNW (pràcticament N110 °E). Una d'aquestes aniria des de Viladrau fins a l'Esparra, una altra, paral·lela a l'anterior, aniria des d'Espinelves fins al nord de l'Argimont. També, es dibuixa una altra banda a Sant Hilari Sacalm (Figura 3).

En l'interior d'aquestes agrupacions d'anomalies, formant bandes més o menys definides, destaquen unes acumulacions de valors alts que coincideixen amb la intersecció d'aquesta direcció de les bandes amb una direcció pràcticament NE-SW. Aquesta última direcció coincideix amb la hipotètica lineació que uniria tres dels més importants jaciments de fluorita de la regió: Tagamanent-Sant Marçal-Osor (Figura 3).

Aquestes bandes i alineacions que es detecten en el massís del Montseny-Guilleries coincideixen amb els estudis globals de les mineralitzacions de fluorita del SE d'Europa, en les que a més d'un control estructural principal de direcció submeridiana lligat a la distensió tardi-Varisca, hi ha controls estructurals de segon ordre de direccions ortogonals ESE-WNW (Routhier, 1980). La direcció NE-SW podria tractar-se d'una orientació característica de les Serralades Costeres Catalanes, que també podria haver jugat un paper predominant en la sedimentació triàsica.

Conclusions

La prospecció hidrogeoquímica de fluor en les aigües superficials ha tingut una bona resposta al massís del Montseny-Guilleries. El mètode es pot aplicar amb un elevat percentatge de garantia en zones que reuneixin condicions similars a les de la zona del Montseny-Guilleries, ja que han quedat reflectides les mineralitzacions ja conegudes i, a més, ha permès detectar diverses anomalies fins al moment desconegudes, que segurament corresponen o bé a mineralitzacions filonianes de F-Ba, o bé a mineralitzacions tipus skarns/skarnoides que continguin fluorita.

Com a resultat del present estudi i, tenint en compte la finalitat de tota prospecció geoquímica, es proposa com a època més favorable per al mostreig, les estacions humides ja que permeten detectar les anomalies amb idèntica fiabilitat i, a més, és possible cobrir major extensió de territori.

Per a una major garantia en l'aplicació del mètode i per evitar casos d'anomalies ocultes o no manifestades, la prospecció hidrogeoquímica es podria complementar amb la determinació del fluor en sediments i amb una prospecció al·luvionar amb àbac exhaustiva. Malgrat que la determinació de fluor en sediments no s'ha realitzat en el present estudi, seria lògic esperar una bona correlació entre ambdós mètodes. En el pitjor dels casos, possibilitaria el detectar les anomalies en zones on domini la dispersió mecànica sobre la química. Al massís del Montseny-Guilleries, la prospecció puntual al·luvionar ha permès detectar anomalies que haguessin passat desapercebudes amb la prospecció de fluor en aigües.

Partint de condicions de dispersió ideals (filons perpendiculars al curs fluvial), la dispersió lineal del fluor en les aigües superficials és de 3,4 km per a cursos fluvials de fins a ordre 3 (segons classificació de Strahler). Per tant, es considera com a idoni per aquest tipus de prospeccions hidrogeoquímiques, un mostreig de tipus dicotòmic i una mostra cada 600-700 m en els trams sense tributaris.

L'efecte de dilució, en absència d'entrades de cabal importants, només és del 50% per a distàncies d'uns 4 km i augments de cabal del doble de l'inicial.

La densitat de mostreig de 1,2 mostres per km², també es considera suficientment representativa per a la detecció de les possibles anomalies existents en un context similar al del massís del Montseny-Guilleries.

Referències

- Barboer, J., Wilhelm, E., (1978): Superficial geochemical dispersion around sulphide deposits: some examples in France. *Journal of Geochemical Exploration*, 10: 1-39.
- Cardellach, E., Canals, A., Tritlla, J., (1990): Late and post-hercynian low temperature veins in the Catalan Coastal Ranges. *Acta Geològica Hispànica*, 25: 75-81.
- Casas, A., (1972): *Características geoquímicas de las aguas superficiales del macizo del Montseny*. Tesis de Licenciatura, Universitat de Barcelona, 90 pp.
- Casas, A., (1979): *Estudio litogeoquímico del Paleozoico del macizo del Montseny y su aplicación a la prospección minera*. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona. 315 pp.
- Ferrer, A., Font, X., Viladevall, M., (1985): Tipología de las mineralizaciones de baritina de las Cadenas Costeras Catalanas (El ejemplo del sector del Congost, Barcelona). *Rev. Inst. Geol.*, 40: 103-113.
- Font, X., (1979): *Estudio morfológico del yacimiento de fluorita de Osor y su contexto geológico*. Tesis de Licenciatura, Universitat de Barcelona, 102 pp.
- Font, X. (1983): *Estudio de las mineralizaciones del Macizo Montseny Guilleries (Barcelona y Girona) y su aplicación en la prospección geoquímica de redes de drenaje*. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, 2 vol, 534 pp, 14 mapes 1:50.000.
- Font, X., Viladevall, M., (1980): Nota sobre las mineralizaciones de fluorita del Tagamanent (Barcelona). *Acta Geològica Hispànica*, 15: 135-136
- Frant, M.S., Ross, J.W., (1966): Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*, 154: 1553-1555.
- Friedrich, G.H., Plüger, W.L., (1971): Geochemical prospecting for barite and fluorite deposits. *Geochemical Exploration Symposium*. The Canadian Institute of Mining and Metallurgy. Special Volume, 11: 151-156.
- Gimeno, D., Viladevall, M., (1983): Las mineralizaciones estratiformes en Fe-Zn-Pb-F-Cu (W) y en Pb del Cambro Ordovícico del macizo de Les Guilleries (Girona). *Rev. Inv. Geol.*, 36: 121 -133.
- He, X., Ma, T., Wang, Y., Shan, H., Deng, Y., (2013): Hydrogeochemistry of high fluoride groundwater in shallow aquifers, Hangjinhouqi, Hetao Plain. *Journal of Geochemical Exploration*, 135: 63-70.
- Leplétier, C., (1969): A simplified statistical treatment of ge-

Geoquímica ambiental a Catalunya

- ochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, 64: 538-550.
- Levresse, G., Tritlla, J., Villareal, J., Gonzalez-Partida, E., (2006): The "El Pilote" fluorite skarn: A crucial depòsit in the understanding and interpretation of the origin and mobilization of F from Northern Mexico depòsits. *Journal of Geochemical Exploration*, 89: 205 – 209.
- Pirisi, F., Valera, R., (1974): La prospezione idrogeoquímica per fluoro applicata in un contesto geomorfologico e climatico mediterraneo (Sulcis, Sardegna Sud-Occidentale). *Atti Della Fac. di Ingegneria*, año 2, nº 1. Univ. Cagliari.
- Routhier, P., (1980): *Où sont les métaux pour l'avenir?* Memoire du BRGM, nº 105. Orleans.
- Schwartz, M.O., Friedrich, G.H., (1973): Secondary dispersion patterns of fluoride in the Ossor area, province of Gerona, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 2: 103-114.
- Viladevall, M., (1975): Estudio petrológico y estructural de las rocas metamòrficas y graníticas del sector N-Oriental del Macizo del Montseny (Barcelona y Gerona). Tesis Doctoral Universitat de Barcelona.