

# **Un modelo de depósito vulcanogénico de manganeso del arco volcánico Paleógeno de Cuba: el ejemplo de la región Cristo-Ponupo-Los Chivos**

## **A model of manganese volcanogenic deposit from the Paleogene volcanic island arc of Cuba: the case of the Cristo-Ponupo-Los Chivos region**

X. CAZAÑAS<sup>(1,2)</sup>, J.C. MELGAREJO<sup>(2)</sup>, P. ALFONSO<sup>(2)</sup>, A. ESCUSA<sup>(2)</sup>, S. CUBA<sup>(3)</sup>

*(1) Instituto de Geología y Paleontología del MINBAS, Cuba. Vía Blanca y Línea del Ferrocarril, Virgen del Camino, San Miguel del Padrón, Ciudad La Habana, Cuba. E-mail: igpcnig@ceniai.inf.cu.*

*(2) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, Universitat de Barcelona. c/ Martí i Franquès s/n 08028 Barcelona. E-mail: joanc@natura.geo.ub.es.*

*(3) Empresa Geominera Oriental, carretera de San Juan, Santiago de Cuba.*

### **RESUMEN**

Los depósitos de manganeso de La Margarita y Los Chivos son representativos de las mineralizaciones vulcanogénicas de manganeso de Cuba. A partir de datos de sondeos y de afloramiento se ha sintetizado la geometría tridimensional de los depósitos, que en un depósito completo consiste de base a techo en: a) zona de alteración hidrotermal celadonítica a muro, de color verde, que se interpreta como una zona de alteración hidrotermal, b) nivel potente de jaspes, que se interpreta como producto de precipitación de sílice en un fondo submarino, c) cuerpo estratiforme de menas masivas constituido por todorokita ("menas ricas") cruzada por vetas de óxidos ricos en  $Mn^{4+}$ , siendo la todorokita producto de precipitación de menas de manganeso en un fondo submarino en una etapa de nulo aporte piroclástico a la cuenca, d) zona con mineralización de todorokita como cemento de piroclastos o en finos niveles con fósiles de organismos epifáunicos, que se interpreta como el resultado de interacción entre ciclos de deposición de piroclásticos con los fluidos hidrotermales, y e) zona de alteración hematítica superior. En base al estudio de inclusiones fluidas y de asociaciones minerales en las zonas alteradas, se concluye que los fluidos eran de baja salinidad, de temperaturas medias (230-300°C) y ricos en  $CaCl_2$ .

*Palabras clave:* Manganeso. Todorokita. Volcanogénico. Estratiforme. Estratoligado. Jaspes. Inclusiones Fluidas. Modelo de depósito. Hidrotermal. Cuba.

### **ABSTRACT**

The La Margarita and Los Chivos manganese deposits are representative of the manganese vulcanogenic mineralizations in Cuba. The tridimensional geometry of the deposits has been synthesized from drilling and outcrop data and consists in a complete deposit of: a) a green hydrothermal alteration celadonite zone at the bottom, which has been interpreted as a hydrothermal alteration zone; b) an

important jasper level, which has been interpreted as a precipitation product of silica in a submarine floor, c) a stratiform body of massive ore formed by todorokite ("rich ore") cross-cut by veins of  $Mn^{4+}$  rich oxides, being todorokite interpreted as a precipitation product of manganese ore in a submarine floor in a period of no pyroclastic contribution to the basin; d) a zone with todorokite mineralization as cement of pyroclasts, or as thin levels with fossils of epifaunal organisms, which have been interpreted as a result of the interaction between pyroclastic deposition cycles with hydrothermal fluid venting, and e) upper hematitic alteration zone. The study of fluid inclusions and mineral associations in the altered zones led us to conclude these were low salinity, medium temperature (230-300°C),  $CaCl_2$ -rich fluids.

*Key words:* Manganese. Todorokite. Vulcanogenic. Stratiform. Stratabound. Jaspilite. Fluid inclusions. Deposit model. Hydrothermal. Cuba.

---

## EXTENDED ABSTRACT

The Cristo-Ponupo-Los Chivos mining region is located in the eastern Cuba, near the contact between two large morphostructural units in Cuba: the Danian-Early Eocene volcanic arc and the Tertiary post-volcanic basins (Fig. 1). Volcanic arc materials mapped in the zone are part of the Hongolosongo and Caney formations; the latter, in turn, is located in the upper part of the El Cobre Group (Paleocene to Early-Middle Eocene, Fig. 2). Carbonatic (Puerto Boniato and Charco Redondo formations, Middle Eocene) and terrigenous sediments (San Luis formation, Upper Eocene, Kuzovkov et al., 1988) are deposited in Tertiary post-volcanic basins.

The Paleogenic series are affected by different fracture systems, determining the tilting of these series (Fig. 3).

The stratified rocks in the Caney formation are synchronic with subvolcanic and hypabyssal rocks in the Baconao complex, which consists of subvolcanic and hypabyssal dikes, small stock bodies, volcanic necks and sills of basaltic and andesitic composition (Kuzovkov et al., 1988).

## STRUCTURE OF THE DEPOSITS

During the 1980s and 1990s an intense drilling activity was carried out in different deposits in order to determine the extension of the mineralized zones. In a typical deposit, such as La Margarita, the following lithofacies can be established from the wall to the top (Fig. 5,6,7): hydrothermal alteration zones at the wall ("green rocks"), jasperoids (named as "bayate" in Cuba), massive Mn oxides mineralization ("rich ores"), pyroclastic rocks cemented by Mn mineralization ("poor ores"), and hematitic hydrothermal alteration bodies to the top ("rosita"). In the 1980s the drillings cut bodies of up to 25 m in thickness. Repetitions of several of these elements occur, yet often suggesting a cyclical character. Mineralized lenses are often piled up, so that lenses are separated by pyroclastic levels of variable width (Fig. 6).

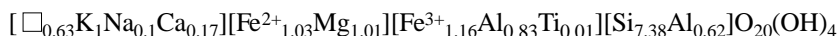
The structure of the mineralizations can be studied in detail in the outcrops of some quarries, such as the Los Chivos quarry. In the Los Chivos quarry poor ores outcrop predominantly, unconformably covered by the limestones of the Puerto Boniato formation. Its cross section is similar to the one at La Margarita (Fig. 8), although important lateral and vertical changes can be seen in the structure and thickness of the mineralization. This series shows notable changes in width to both sides of a syndimentary mineralized fracture, as it cuts the mineralization as a whole, but not the Puerto Boniato formation, which fossilizes it. There is Mn oxides and cryptocrystalline quartz seam infilling of this fracture only where the fracture cuts the jaspers and rich ore bodies, and it does not mineralize the roof of poor ores. Thus, this fracture is syngenetic with the deposit.

## MINERALOGY AND ORE TEXTURE

Mineral composition was studied by transmitted and reflected light microscopy, SEM-EDS and X-ray powder diffraction.

### *Lower alteration zones ("green rocks")*

Their colour is due only to the presence of celadonite. Celadonite pseudomorphises mafic minerals totally or partially. It also fills the porosity of the rocks in a similar way to what Buatier and Honnorez (1990) describe for present-day formed submarine basalts. The analysis of celadonite can be found in Table 1, and its structural formula is the following:



Moreover, feldspars are strongly altered to analcite in these alteration zones located below the manganese deposit; there are also milimetric veins infilled by a passive sequence of celadonite and todorokite.

Few microscopic chalcopryrite and pyrite grains have been found disperse among celadonite crystals in the hydrothermal alteration zones at La Margarita, in an association similar to the present-day formed association in the Tyrrhenian sea (Rossi et al., 1980). Cr-rich crystals of spinel-group minerals can also be found.

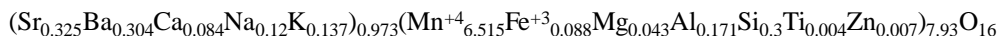
### *Jasperoid bodies*

They present a massive structure and consist of cryptocrystalline, spherulitic quartz (chalcedony). The central zone of these spherulites contains submicroscopic inclusions of hematite or goethite. These aggregates are rimmed by a fine-grained todorokite film. The whole is, in turn, grouped as botryoidal bodies. Rests of radiolaria and few rock fragments can be recognized.

Jasperoid bodies are crossed by milimetric irregular seams infilled by phanocrystalline quartz  $\pm$  manganite druses. These quartz crystals can be 1 cm long and wide, are very transparent and rich in fluid inclusions. Sometimes there is very pure calcite at the centre of the veins.

### *Rich ores*

They consist of botryoidal todorokite and other oxides (their compositions appear on Table 2), and few pyroclastic fragments. The contact of the manganese cement with the pyroclasts is sharp, without evidence of any replacement. These botryoids are generally brecciated and cemented by manganite, hollandite or pyrolusite of slightly coarser grain. Electron microprobe analyses of the Cuban mineral produces the following structural formula (Table 3):



These analyses suggest the existence of an extreme member in the cryptomelane group yet undescribed, with formula  $\text{Sr}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ . Maximum strontium contents registered in the Cuban hollandites (up 4,8% in SrO weight) are much higher than those described to date (Cabella et al., 1994).

The rest of the porosity is infilled by white, pure, sparry calcite.

### *Poor ores*

In the poor ores manganese oxides are to be found as part of the tuff cement, or in centimetric nodules within the tuffs. Tuffs basically consist of feldspar crystal fragments (often pseudomorphised by laumontite, mordenite and heulandite) and fragments of acid or intermediate volcanic rocks (altered zeolites and montmorillonite) and detrital rock fragments. Radiolaria fossils are also present. Tuffs have no matrix and are grain-supported.

The first cement is botryoidal todorokite, which does not replace pyroclastic fragments nor fossil fragments; depending on the deposit its analysis yields very different compositions, even within the same level. A late cement generation consists of mordenite and heulandite, and sometimes a late generation of sparry calcite also occur.

#### *Roof hematitized tuffs ("Rosita")*

These tuffs are subject to intense hematitization and laumontitization.

### FLUID INCLUSIONS

Primary inclusions (type I) in idiomorphic crystals from quartz veins cutting the bayate are biphasic (liquid-vapour), have no solids and their size is 14 to 40 microns. The infilling degree ranges between 75-80%. An eutectic T of -22°C to -23°C was obtained, indicating the presence of small quantities of ions other than NaCl. The melting T of H<sub>2</sub>O was -1.3°C to -1.4°C, indicating salinities of 2,2 to 2,4 % NaCl eq. in weight (obtained with the Bodnar equation, 1993). Homogenization T (L)= 250°C-305°C. The bubble is water vapour. Cryogenic and EDS analysis of the liquid (method used by Ayora and Fontarnau, 1990) reveals the presence of CaCl<sub>2</sub>. Fluids of this kind are usually related to hydrothermal leaching of basic rocks.

The second type of inclusions (type II) is monophasic (liquid) and its origin is secondary. Melting temperatures of ice are 0,1°C, indicating very low salinities below 0,2% NaCl eq.

### GENETIC MODEL

According to the model proposed, textural variations in manganese mineralizations in Cuba correspond to the interaction of several contemporaneous processes: tectonics, hydrothermalism and pyroclastic volcanism. Depending on the process predominant along time, a different type of lithofacies will prevail. The evolution of a typical deposit would consist of the following episodes (Figure 9):

- A) A high temperature hydrothermal fluid, enriched in CaCl<sub>2</sub>, manganese and iron by leaching of intermediate to basic volcanic rocks, circulates from a fracture zone. The fluid presents low sulphur and high oxygen fugacities. Interaction of this fluid with volcanic rocks located near the sea floor produces an intense celadonite alteration. In this process most iron becomes part of the celadonite structure, so that manganese takes to the rising fluid. The association of celadonite and montmorillonite is common to many present-day formed manganese deposits (Odin et al., 1988). Fluid emission to the surface takes place a) in part through the mineralized fracture, b) in part through a framework of small divergent fractures from the fracture towards the sea bed, c) and in part by intergranular flow, a diffuse flow of hydrothermal solutions, towards the sea bed predominantly, with low venting rates. This results in the stratiform mineralization (Koski et al., 1988). The systematic presence of celadonite alteration zones at the base of paleogenic manganese deposits in Cuba reveals their proximal character in relation to the venting zones, and differentiates them from other deposits of hydrothermal origin formed in distal position from a sulphide exhalative centre (Zierenberg and Shanks, 1988; Butuzova et al., 1990; Goodfellow and Blaise, 1988).
- B) Development of a siliceous sinter in a sea bed in exhalative intervals during episodes of no volcanic activity. Some present examples of submarine emissions in which siliceous deposits are generated can be found in Taylor (1983), Juniper and Fouquet (1988), Hekinian et al. (1993), Peter and Scott (1988).
- C) Siliceous emission stops and venting of a Mn-rich fluid starts, producing botryoidal todorokite. This stage requires a flow of fluid developed in a submarine sea bottom where no sedimentary or pyroclastic contributions occurred. Fragmentation of these botryoids could happen through explosive phenomena related to hydrothermal activity itself. Botryoidal textures are common in submarine exhalative deposits (Bouysse et al., 1987, Lalou et al., 1988; Rona, 1988); the asymmetric botryoidal textures were interpreted by Sokolova et al. (1971) as a result of a growth fed by rising so-

lutions. Identical geopetal structures have been described in present Bonin deposits (Usui and Nishimura, 1992). Growth rates of present manganese deposits in back arc basins are about 3 cm/yr (Rona and Scott, 1993). So, in order to form a rich ore massive deposit of these characteristics (with typical thickness of 5-8 m, the maximum thickness of rich ores in the Cristo-Ponupo-Los Chivos zone), periods of some 150-250 years are required, though lower growth rates have also been described (Lalou et al., 1983).

- D) Stage of intermittent reactivation of pyroclastic activity, which competes with exhalative activity, more continuous along the time. Thus, each pyroclastic episode produces a tuff layer, which is immediately cemented by manganese oxides from the continually emergent hydrothermal fluid. Therefore, at the end of each volcanic eruption, production of massive manganese bodies can be reactivated at the top of this pyroclastic bed. This schema explains the rhythms recognisable in the “poor ores”, each consisting of a package of tuff cemented by manganese oxides, overlapped by a centimetric level of massive manganese oxide. The existence of fossils at the top of these beds indicates, on the one hand, absence of strong bottom currents that could have dispersed the mineralization, and on the other hand, it proves the episodic character of each pyroclastic deposit. Bouysse et al. (1987) also find present mineralizations very similar to these “poor ores”, and interpret them likewise.
- E) Late stage due to decrease of hydrothermal fluid temperature. Fluids do not longer transport manganese, but only iron, and produce in some cases hematitic and laumontitic alteration near the roof of the deposit.

The existence of cross-cutting manganese mineralization associated to stratiform mineralizations is not uncommon in vulcanogenic deposits (Pouit, 1989; Freiberg, 1983). Associations of celadonite with heulandite can be retrograde by dehydration of chlorite/illite  $\pm$  pumpellyite higher T associations (Li-Gejing et al., 1997); they are though primary in Cuba. Duplay et al. (1986, 1989), Gonçalves et al. (1990) and Gallagher and Duncan (1994) propose maximum formation T of 20-60°C for celadonite; other authors propose T even higher than 300°C (Honnorez et al., 1983; Varentsov et al., 1983; Cathelineau and Izquierdo, 1988). The presence of primary celadonite instead of chlorite proves the oxidant character of the fluid compared to hydrothermal fluids generated by exhalative sulphide deposits (Andrews, 1980). Ores located in fractures are the more oxidized manganese phases (exclusively with  $Mn^{4+}$ ). Precipitation of pyrolusite and hollandite would take place in the higher range of temperatures for zeolitic alteration (about 250°C to 300°C). The presence of todorokite (with partly tetravalent and partly trivalent manganese) instead of pyrolusite (mineral with manganese exclusively as  $Mn^{4+}$ ) appears to indicate that conditions were not extremely oxidizing in the stratiform zones of the deposit. This change in the valence state can be due to interaction with sea water (with a more reducing Eh) or with sulphate-reducing bacteria in the hydrothermal fluid venting zone. Instead, manganese carbonates are completely absent in Paleogene deposits in Cuba, which form in reducing sea beds or by more reducing fluids (e.g., Xu and Liu, 1990).

Ba and Sr contents of Mn oxides are high if compared with todorokites from marine or terrestrial deposits (Radtke and Jones, 1966; Dymond and Eklund, 1978; Ostwald, 1986). These elements are transported by the hydrothermal fluid; their source is leaching in depth at higher temperatures of alkali feldspars from volcanic rocks. The various chemical compositions of todorokite in each deposit indicate a variety of leached rocks. Furthermore, although hollandite has also been described as a secondary ore by supergenic oxidation of primary ores, Pouit (1989) also finds it as a primary ore in the root vein zone of manganese exhalative deposits in Morocco. On the other hand, the absence of barite in Cuban deposits (with very few exceptions) is a further argument (in addition to the rare presence of sulfurs) in favour of very low sulphur activities during deposit formation.

Compositional variations in position A of todorokite are very aleatory, although a certain tendency exists to increasing the Ca proportion in the upper parts of the poor ore zone of the deposit. These variations can be explained as arising from disequilibrium crystallization by the interaction of a hydrothermal fluid with sea water. The low content of alkalis in manganese oxides, as well as the absence of iron oxides, can be explained by the presence of an intense potassic alteration zone at the base of the deposit. Moreover, no significant variations are registered in position M of todorokite. Major substitutions of Zn, Ni, Co and Cu for Mn do not occur in hydrothermal todorokites, but in hydrogenic todorokites (Bonatti et al., 1972; Usui, 1990; Hein et al., 1997), meteoric todorokites (Larson, 1962) or todorokites linked to subaerial volcanism (Crespo and Lunar, 1997). Ostwald (1982) suggested that high Si contents can be due to the mixing of todorokite with very fine grain silicates.

The presence of analcite in alteration zones, in absence of other zeolites, indicates temperatures between 230°C and 300°C (empiric geothermometre of Kristmannsdottir and Tomasson, 1978), which coincide with T ranges obtained in fluid inclusions. The presence of laumontite, analcite, heulandite and mordenite in the stratiform mineralization suggests the hydrothermal fluid had lower (100-230°C, geothermometre mentioned above). Zeolitic alterations and hematizations in rocks located to roof of the manganese mineralization indicate a late activity at the venting zones, but at temperatures too low to transport manganese. This decrease in temperature can be due to thermic diffusion by interaction with sea water. In present-day formed mineralizations very low temperatures have to date been described, from nearly environmental temperatures (Kimura et al., 1988; Usui y Nishimura, 1992) to about 20°C in the deposits of the Galapagos islands (Corliss et al., 1978); however, few data on heat flux in manganese deposits are available.

The low proportion of sulphides in the emission channels indicates low sulphur fugacity in the fluids that formed the deposits. The low presence of sulphur may have favoured specialization of sulphate-reducing bacteria in manganese reduction, as some authors seem to point out (see revision by Gould et al., 1997).

Finally, it is difficult to evaluate the role of supergenic phenomena in these mineralizations. We should keep in mind, however, that during the last phase of fissural infilling or of infilling of intergranular porosity very pure chalcite is deposited, and that this phenomenon takes place in all zones in the deposit. This carbonate crystallization can be related to circulation of diagenetic fluids during formation of piggy-back basins or by meteoric waters much later, as these fluids may have contributed very pure calcium carbonate. These data agree with the presence of a generation of fluid inclusions with very low salinity water and no vapour bubble in quartz crystals in bayate veins. These inclusions may correspond to meteoric water of very late entrapment, possibly unrelated to mineralizing processes. In this case, remobilization of manganese at this stage must have been none.

## CONCLUSIONS

The distribution of the mineral facies in the Paleogene volcanogenic manganese mineralizations from Cuba is very similar to the VMS model. An alteration zone at the bottom is present, although celadonitic and zeolitic alteration (ferroan, potassic and alkaline) occurs instead of the typical sericitic/kaolinitic alteration (magnesian, acidic). The circulation of a hydrothermal fluid (300°C) through this zone fed a massive stratiform deposit in the sea bottom, zones with disseminated mineralization (produced at lower temperatures, 230-300°C), and late alteration zones at the top. The different mineral facies are the result of the interaction between hydrothermal processes and the sedimentation processes in the basin. Thus, the massive mineralization was produced during an stage characterized by high venting and low pyroclastic input in the basin; the disseminated mineralization represents the interaction at the sea bottom between episodic pyroclastic supply and the exhalative processes (more continuous); the hematitic alterations could represent very late alteration processes.

The occurrence of the manganese deposits in association with coarse pyroclasts is indicative of a relative proximity with the volcanic centres. This is a difference with the manganese deposits distal to VMS, for instance, in the Iberian Pyritic Belt (Sedler et al., 1997).

The exhalative processes are favoured by the presence of synsedimentary fractures. The repetitive activity of these fractures explains the cyclic occurrence of manganese deposits in the stratigraphic series. In any case, these fractures, as the exhalative processes, ended their activity during the development of the piggy back basins.

---

## INTRODUCCIÓN

La región minera Cristo-Ponupo-Los Chivos contiene los mayores afloramientos de mineral de manganeso en el arco Paleógeno de Cuba. Dentro de sus límites se localizan las minas Ponupo, Sultana, Balcanes, Los Chivos, Boston, Bostford, La Margarita y El Quinto, entre otras, que cons-

tituyeron junto con Charco Redondo, ubicado en la región de Guisa-Los Negros (a unos 80 km al W de la zona estudiada, véase Cazañas y Melgarejo, en este mismo volumen) las principales fuentes de manganeso de Cuba.

En este trabajo se ofrece una síntesis de datos de diversas mineralizaciones, ya sea en forma de sondeos (en

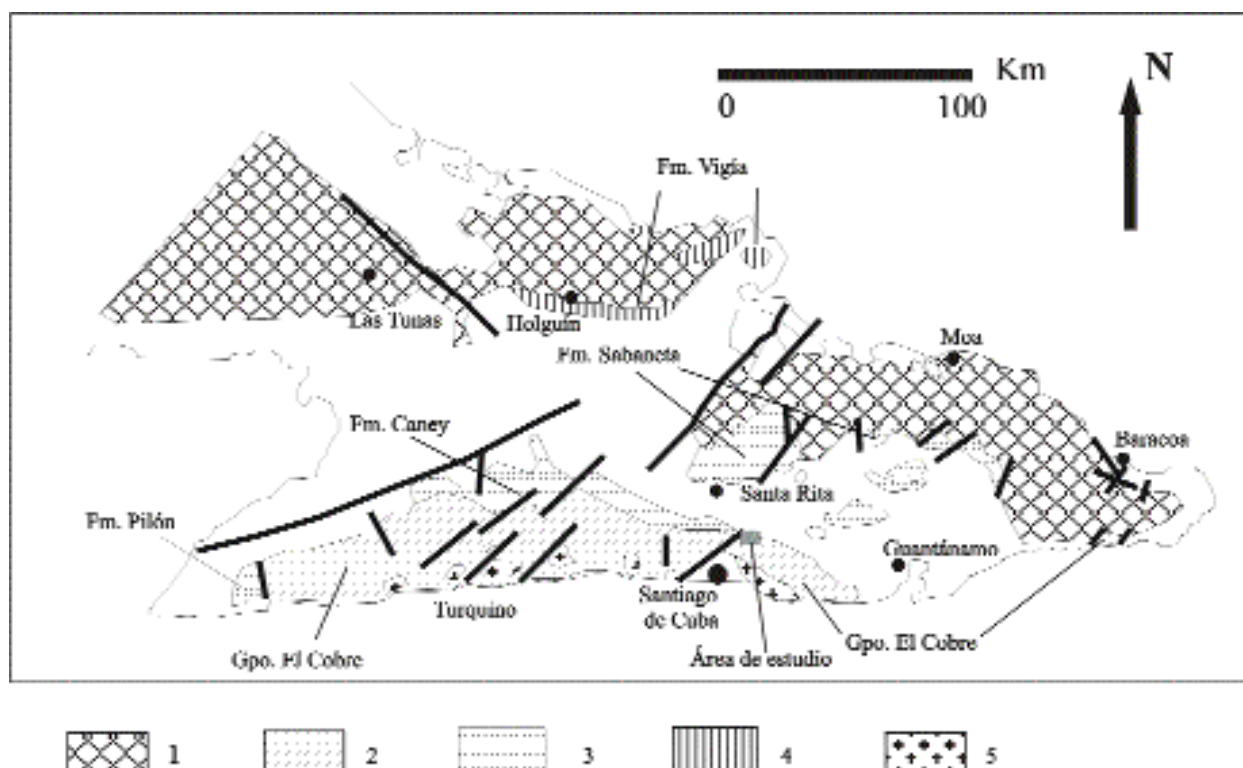


Figura 1. Situación de la zona estudiada en el marco de las grandes unidades en el Paleógeno de Oriente de Cuba (base geológica de Iturralde-Vinent, 1996). 1- Basamento del arco. Rocas del arco volcánico Daniense-Eoceno Inferior: 2- Flujos de basaltos a dacitas, tobas, grauwacas, calizas; 3- tobas y tufitas con calizas, margas, y grauwacas intercaladas; 4- Calizas, margas, tufitas y algunas intercalaciones de grauwacas; 5- Rocas plutónicas del Eoceno.

Figure 1. Situation of the studied area in the main geological units in the Paleogen of Oriente of Cuba (Iturralde-Vinent, 1996). 1- Arc basement. Rocks of the Danian-Lower Eocene volcanic arc: 2- Basalt to dacite flows, tuffs, greywackes, limestones; 3- Tuffs, limestones, marls, with interbedded greywackes; 4- Limestones, marls, tuffs and some interbedded greywackes; 5- Eocene plutonic rocks.

mina Margarita) o de afloramiento en corta a cielo abierto (Los Chivos), con el objetivo de establecer la estructura, mineralogía y texturas de estas mineralizaciones, las más importantes del arco paleógeno, en vistas a la obtención de un modelo para los depósitos de Mn del arco.

## SITUACIÓN GEOGRÁFICA

La región minera Cristo-Ponupo-Los Chivos está situada en la zona oriental de Cuba, a sólo unos 20 km al N de la ciudad de Santiago de Cuba, en la provincia del mismo nombre (Fig.1), y de forma orientativa puede definirse por las coordenadas Lambert siguientes: X - 613000-632750; Y - 159500-177000. La zona forma parte del extremo oriental del sistema montañoso de Sierra Maestra. En este sector el relieve está definido predominantemente por colinas de poca altitud (entre 200 y 300 m so-

bre el nivel del mar), y hacia el sur se encuentran las costas más altas (hasta 500 m).

## MARCO GEOLÓGICO

La región menífera Cristo-Ponupo-Los Chivos se encuentra situada en las cercanías del contacto entre dos grandes unidades morfoestructurales de Cuba: el arco volcánico del Daniense-Eoceno Inferior y las cuencas postvolcánicas terciarias (Fig. 1, Kuzovkov et al., 1988).

Los materiales del arco volcánico cartografiados en la zona (Fig. 2) pertenecen a las formaciones Hongolo-songo y Caney (Kuzovkov et al., 1988); esta última, a su vez, se sitúa en la parte superior del Grupo El Cobre, cuya edad va desde el Paleoceno hasta el Eoceno Inferior-Medio).





Por otra parte, el relleno sedimentario de las cuencas postvolcánicas terciarias incluye los sedimentos carbonatados de las formaciones Puerto Boniato y Charco Redondo (Eoceno Medio) y los terrígenos de la formación San Luis (Eoceno Superior). Esta cuenca es también conocida en la literatura como Sinclinorio Oriental Cubano. Las características geológicas y la estratigrafía de la región se dan fundamentalmente en base al levantamiento geológico a escala 1:50.000 “La Gran Piedra” de Kuzovkov et al. (1988).

## ESTRATIGRAFÍA

El grupo El Cobre, en la zona considerada, consta de base a techo de los siguientes materiales (Fig. 2, 3):

### Formación Hongolosongo

Esta formación fue diferenciada por Grechanik y Norman (1971) en la región del yacimiento El Cobre, y fue asumida por Kuzovkov et al. (1988); no obstante, carece de un perfil tipo en la región del yacimiento El Cobre y por ello ha sido integrada en trabajos recientes en las secuencias inferior y media del Grupo El Cobre (García y Méndez, 1994; Méndez, 1997). Pese a ello, en este trabajo se ha mantenido el uso de esta unidad por motivos descriptivos. La formación Hongolosongo se subdivide en tres miembros que, de base a techo, son: Gran Piedra, Alto de Villalón y El Escandel. La edad de la formación abarca desde el Paleoceno a la parte media del Eoceno Inferior.

En la región Cristo-Ponupo-Los Chivos las rocas más antiguas de la región, que afloran en una pequeña porción en el límite suroriental del mapa, pertenecerían a esta formación (miembro El Escandel). Este miembro está constituido predominantemente por rocas piroclásticas de composición ácida y granulometría desde grano muy fino hasta muy grueso. Son menos frecuentes las tobas de composición media-básica, las areniscas, las gravelitas tobáceas algo carbonatadas, las tufitas y las calizas.

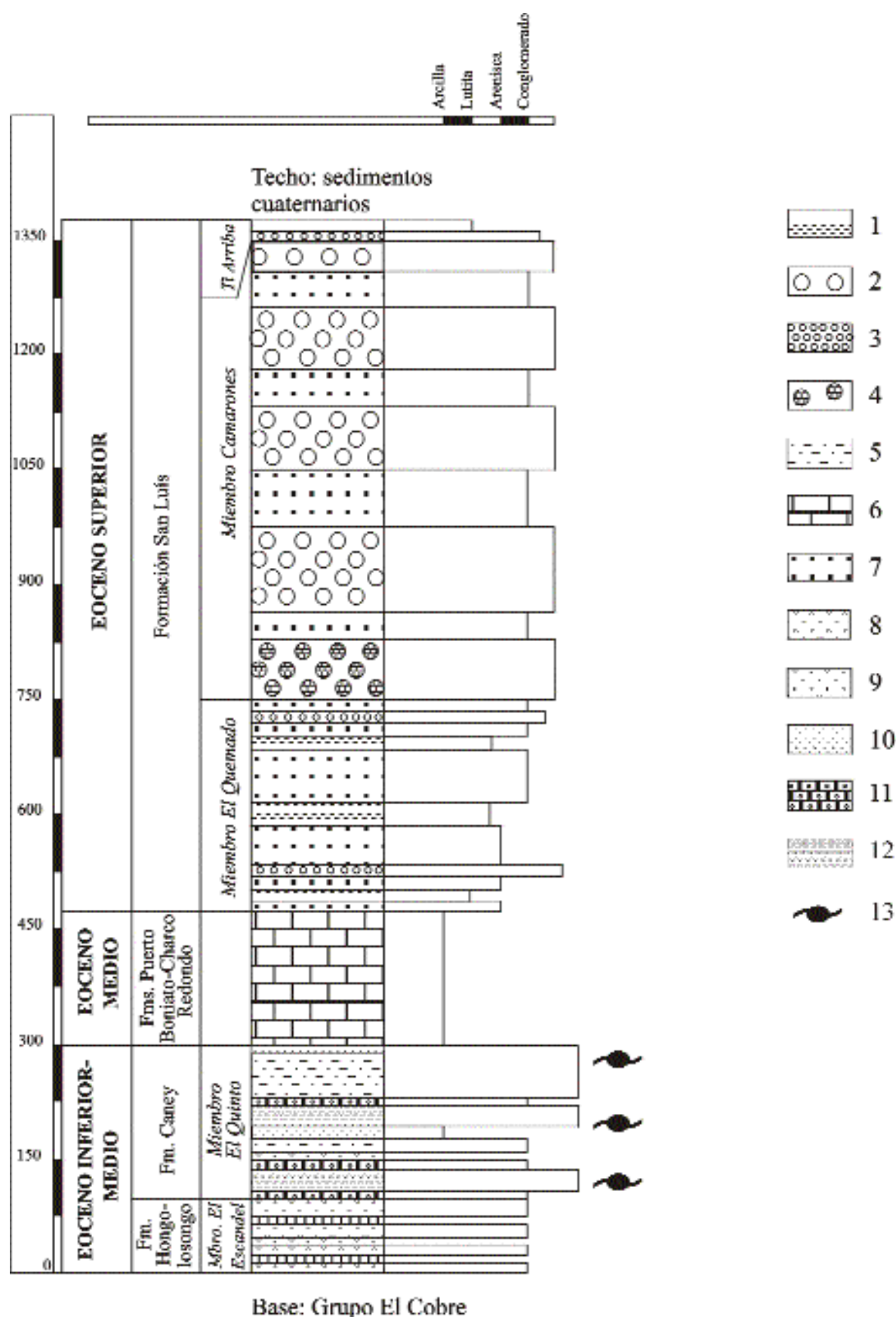
### Formación Caney

La formación Caney abarca desde la parte alta del Eoceno Inferior hasta la parte baja del Eoceno Medio y tiene dos miembros: Guananicum y El Quinto; este último es el único que aflora en el área de estudio. Está constituida esencialmente por rocas volcánicas de composición básica a intermedia, con escasos productos ácidos y mineralización de Mn. La potencia total del conjunto es de 185-200 m, eventualmente 300 m (Kuzovkov et al., 1988).

Los materiales del grupo El Cobre, en la región Cristo-Ponupo-Los Chivos, están cubiertos por depósitos terrígenos y carbonatados del Eoceno Medio y Superior (formaciones Charco Redondo, Puerto Boniato y San Luis), depositados durante un segundo estadio de desarrollo de cuencas de piggy back, justo al concluir la actividad volcánica paleógena (Quintas, 1993; Iturralde-Vinent, 1994, 1996). De base a techo, pueden distinguirse las siguientes unidades (Sokolova et al., 1971; Linares et al., 1985; Kuzovkov et al., 1988): formación Puerto Boniato o formación Charco Redondo, y formación San Luis.

Figura 2. Mapa geológico del distrito minero Cristo- Ponupo-Los Chivos, modificado de Kuzovkov et al., 1988: 1- Jaspes, 2- Menas estratiformes de óxidos de Mn, 3- Andesita-basalto, 4- Basaltos, 5- Formación Hongolosongo, miembro El Escandel: tobas intermedio a ácidas, areniscas tobáceas, calizas, microconglomerados, 6- Formación Caney, miembro El Quinto: tobas, lutitas, areniscas tobáceas, andesita-basalto, localmente conglomerados, 7- Formación Puerto Boniato: calizas, margas, areniscas vulcanomícticas calcáreas, 8- Formación Charco Redondo: calizas masivas, 9- Formación San Luis, miembro El Quemado: interestratificación fina de areniscas vulcanomícticas, limolitas, lutitas y margas, 10- Formación San Luis, Miembro Camarones: conglomerados, areniscas, areniscas carbonosas, 11- Formación San Luis, miembro Tí Arriba: Areniscas y limolitas calcáreas, 12- Cuaternario, piso inferior- superior: depósitos aluviales, depósitos deluviales, 13- Cuaternario, piso superior contemporáneo: cantos rodados, guijarros, arcillas aluviales, limo, arena, 14- Cuaternario, piso contemporáneo: cantos rodados, guijarros, arena, y también bloques y arcillas tecnógenas (escombreras), 15 sondeo, 16, mina.

Figure 2. Geological map of the Cristo- Ponupo-Los Chivos mining district, modified from Kuzovkov et al., 1988: 1- Jaspers, 2- Stratiform Mn oxide ores, 3- Andesite-basalt, 4- Basalt, 5- Hongolosongo formation, El Escandel member: intermediate to acidic tuffs, tuffaceous sandstones, limestones, microconglomerates, 6- Caney formation, El Quinto member: tuffs, silts, tuffaceous sandstones, andesite-basalts, locally conglomerates, 7- Puerto Boniato formation: limestones, marls, calcareous vulcanomictic sandstones, 8- Charco Redondo formation: massive limestones, 9- San Luis formation, El Quemado member: vulcanomictic sandstones thinly interbedded with silts, lutites and marls, 10- San Luis formation, Camarones member: conglomerates, sandstones, carbonaceous sandstones, 11- San Luis formation, Tí Arriba member: sandstones and calcareous silts, 12- Quaternary, Lower-upper stage: alluvial deposits, diluvial deposits, 13- Quaternary, contemporaneous: gravels, alluvial clays, silt, sand, 14- Quaternary contemporaneous (dumps), 15- drilling, 16- mine.



## Formación Puerto Boniato

La Formación Puerto Boniato corresponde a la parte alta del Eoceno Medio. El corte es bastante uniforme y está representado mayoritariamente por rocas carbonatadas (calizas, margas) con estratificación en forma de capas de 10 a 30 cm, con intercalaciones de areniscas y limolitas; todos estos materiales son de color gris-blanco a gris. Se dan abundantes restos de foraminíferos planctónicos. Se interpreta que se formaron en un medio submarino profundo.

## Formación Charco Redondo

La edad de la Formación Charco Redondo se sitúa en la parte alta del Eoceno Medio y es, por tanto, contemporánea con la formación Puerto Boniato. Tiene un espesor de 2-40 m. El corte está formado por biocalcarenitas o calizas masivas, que localmente son arrecifales. En general presentan abundante fauna, y son de color beige, blanco amarillento y rosáceo. Las biocalcarenitas están constituidas por fragmentos de bivalvos, caparazones de foraminíferos e intraclastos y pellets micríticos. El cemento es esparítico de calcita. Se interpreta que se generaron en un medio sedimentario de aguas marinas someras, templadas y de salinidad normal.

## Formación San Luis

Es de edad Eoceno Superior. Yace generalmente de forma discordante sobre las calizas anteriores. Constituye la mayor parte del relleno de la cuenca postvolcánica de Songo-La Maya, agrupándose sus rocas en tres miembros:

- *Miembro El Quemado*. En su parte inferior es de facies flysch, y está compuesto esencialmente por areniscas grises de estratificación fina y de grano medio localmente grueso intercaladas con limolitas carbonatadas de color gris, gris carmelita y pardo. Hay también paquetes de areniscas vulcanomíticas de grano medio a grueso, argilitas, calizas margosas de color rojizo y

conglomerados polimícticos. Estos materiales transicionan a techo a microconglomerados. Es constante la presencia de material orgánico carbonoso en pátinas en los planos de estratificación formando lentes de 1-5 mm y capitas de morfología compleja de hasta 30 mm de espesor (preferentemente entre argilitas), lo que es indicativo de un ambiente pantanoso. Se le estima un espesor de 120-300 m.

- *Miembro Camarones*. Yace discordantemente sobre las unidades anteriores. Está constituido por conglomerados generalmente polimícticos de estratificación gruesa. En la base los conglomerados son oligomícticos y hasta monomícticos calcáreos (en los contactos con las formaciones Puerto Boniato y Charco Redondo). Son sobreyacidos concordantemente por las rocas del miembro Ti Arriba; su espesor se calcula en más de 600 m.
- *Miembro Ti Arriba*. Tiene un desarrollo muy limitado y se representa por limolitas y margas con gravas y guijarros de calizas blancas, de estratificación fina. También se observan areniscas calcáreas de color gris a gris amarillento y bloques de calizas coralinas.

## Sistema cuaternario

Consta de los siguientes materiales, ordenados de más antiguo a más moderno:

- Piso inferior-superior no diferenciado. Está muy delimitado y representa las facies deluvial, aluvial-deluvial y aluvial. En la zona de los trabajos se desarrollan sedimentos aluviales constituidos por arenas arcillosas con gravas y guijarros, formando las segundas y terceras terrazas del río Guanímicum, en la zona de El Quinto.
- Piso superior-contemporáneo, no diferenciado. Se cartografía en el valle del Guanímicum, con poco desarrollo, formando depósitos aluviales. Estos materiales están constituidos por arcillas arenosas pardo negruzcas y arena arcillosa pardo claro, con guijarros y gravas. Su potencia alcanza los 7-12 m.

Figura 3. Columna regional de la zona Cristo-Ponupo-Los Chivos, 1-limolitas, 2-conglomerados, 3-microconglomerados, 4-conglomerados calcáreos, 5-areniscas tobáceas, 6-calizas, 7-areniscas polimícticas, 8-tobas intermedias a ácidas, 9-tobas intermedias a básicas, 10-andesita-basalto, 11-areniscas calcáreas, 12-tobas calcáreas, 13- niveles de óxidos de Mn asociados con jaspers.

Figure 3. Regional section of the Cristo-Ponupo-Los Chivos zone, 1-silts, 2-conglomerates, 3-microconglomerates, 4-calcareous conglomerates, 5-tuffaceous sandstones, 6- limestones, 7-polimictic sandstones, 8- intermediate to acidic tuffs, 9-intermediate to basic tuffs, 10-andesite-basalts, 11-calcareous sandstones, 12-calcareous tuffs, 13- Mn ores in beds, associated to jaspers.

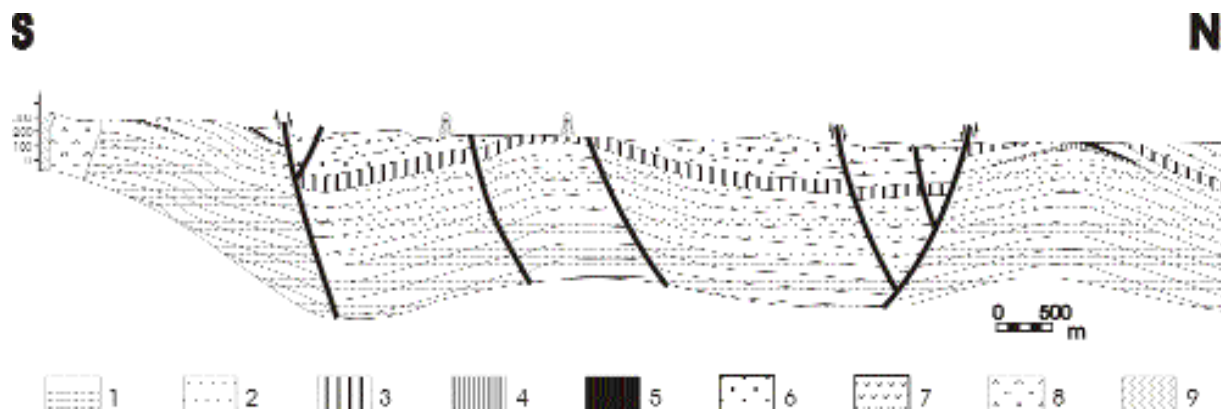


Figura 4. Corte geológico a través de la región minera de Cristo-Ponupo-Los Chivos. 1- Formación Hongolosongo, miembro El Escandel: tobas ácidas y intermedias, con pasadas de areniscas tobáceas, calizas y microconglomerados. 2- Formación Caney, miembro El Quinto: tobas intermedio-ácidas, con pasadas de lutitas, areniscas, limolitas, calizas, conglomerados, horizontes manganesíferos y jaspe. 3- Formación Puerto Boniato: calizas, margas y intercalaciones de areniscas vulcanomícticas calcáreas. 4- Horizonte de jaspe. 5- Mineralización de manganeso. 6- Miembro El Quemado de la Formación San Luis: interestratificación de areniscas, limolitas, argilitas y margas. 7- Miembro Camarones de la Formación San Luis: conglomerados con pasadas de areniscas y areniscas carbonosas. 8- Andesita-basaltos del complejo Baconao de facies de cuello y subvolcánicas. 9- Basaltos del complejo Baconao.

Figure 4. Geological profile along the Cristo-Ponupo-Los Chivos mining district. 1- Hongolosongo formation, El Escandel member: acid and intermediate tuffs, interbedded with tuffaceous sandstones, limestones and microconglomerates. 2- Caney formation, El Quinto member: intermediate-acid tuffs, interbedded with lutites, sandstones, silstones, limestones, conglomerates, manganeseiferous beds and jaspers. 3- Puerto Boniato formation: limestones, marls interbedded with vulcanomictic calcareous sandstones. 4- Jasper. 5- Manganese mineralization. 6- El Quemado member of the San Luis formation: sandstones interbedded with silstones, clays and marls. 7- Camarones member of the San Luis formation: conglomerates interbedded with sandstones and carbonaceous sandstones. 8- Subvolcanic and neck-facies andesite-basalts of the Baconao complex. 9- Basalts of the Baconao complex.

- Piso contemporáneo. Se desarrolla ampliamente, teniendo origen eluvial, coluvial, deluvial, proluvial, aluvial y tecnógeno (escombreras).

## TECTÓNICA

La deformación paleógena es esencialmente frágil, de forma que produce diversos sistemas de fallas normales durante el desarrollo del arco, generalmente en dos sistemas de direcciones principales NO y NE y, en menor medida, submeridional y sublatitudinal. En los límites de la cuenca de piggy back, las fallas tienen extensión y amplitud de desplazamiento insignificantes. Las fallas NS cortan tanto a los materiales del arco como a los de las cuencas de piggy back; en cambio, el resto de fracturas cortan de forma sistemática sólo a los materiales del Grupo El Cobre. Por tanto, las fracturas NS son posteriores al conjunto y se relacionan con los mecanismos de inserción de Cuba con la plataforma de las Bahamas en el Eoceno Superior (Iturralde-Vinent, 1996). En cambio, el resto de

fracturas han sido atribuidas al Eoceno Inferior y Medio y, por tanto, serían contemporáneas con la formación del Grupo El Cobre y con las series de calizas del Eoceno Medio. Esta interpretación concuerda con la presencia continua de discordancias angulares: a) entre las series de rocas volcánicas y volcanosedimentarias del Grupo El Cobre y las series de la unidad de calizas superior, que constituye la base de las cuencas de piggy back, b) dentro de las unidades de las cuencas de piggy back. Por ello, se deduce que una actividad tectónica sinsedimentaria fue activa durante la sedimentación de las series Paleógenas, y es la responsable de estas discordancias, así como de cambios de facies y de potencia que se dan en los sedimentos que rellenan las cuencas (por ejemplo, entre las calizas de Puerto Boniato y de Charco Redondo).

En la región estudiada existen diversos sistemas de fallas, cuya actividad produce el basculamiento de los materiales y la formación de estructuras braquianticlinales de flancos suaves (Fig. 4). Los depósitos de manganeso afloran a menudo en el núcleo de estas estructuras.

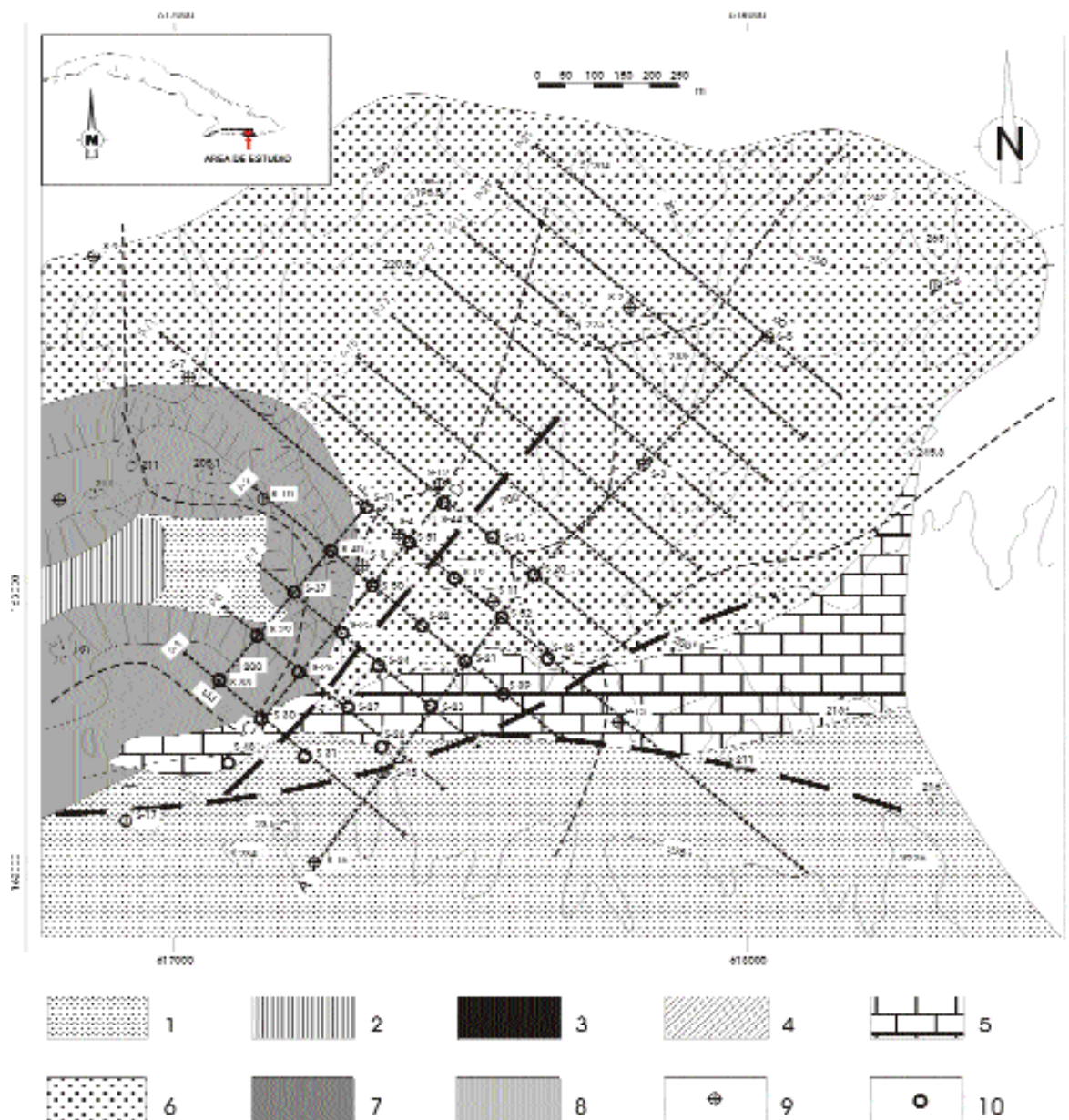


Figura 5. Mapa geológico del yacimiento La Margarita, con indicación de la ubicación de los sondeos y disposición de los perfiles de sondeos. 1- Miembro El Quinto de la Formación Caney: tobas intermedio-ácidas, con pasadas de lutitas, areniscas, limolitas, calizas, conglomerados, horizontes manganesíferos y jaspe. 2- Jaspes. 3- Menas ricas. 4- Menas pobres. 5- Formación Puerto Boniato: calizas, margas y intercalaciones de areniscas vulcanomícticas calcáreas. 6- Miembro El Quemado de la Formación San Luis: interestratificación de areniscas, limolitas, argilitas y margas. 7- Cuaternario, piso contemporáneo: cantos rodados, guijarros, arena, y también bloques y arcillas tecnógenas (escombreras). 8- Cuaternario, piso inferior- superior: depósitos aluviales, depósitos deluviales. 9- Sondeos (años 70). 10- Sondeos (años 90). 11- Fallas. 12- Perfiles de exploración. 13- Caminos.

Figure 5. Geological map of the La Margarita deposit, with the situation of the drillholes and the distribution of the drilling profiles. 1- El Quinto member of the Caney formation: intermediate-acid interbedded with lutites, sandstones, siltstones, limestones, conglomerates, manganeseiferous beds and jaspers. 2- Jaspers. 3- Rich ores. 4- Poor ores. 5- Puerto Boniato formation: limestones, marls interbedded with vulcanomictic calcareous sandstones. 6- El Quemado member of the San Luis formation: sandstones interbedded with limolites, clays and marls. 7- Quaternary, contemporaneous (dumps). 8- Quaternary, lower-upper stage: alluvials deposits, dilluvial deposits. 9- Drills (70's). 10- Drills (90's). 11- Faults. 12- Exploration profiles. 13- Ways.



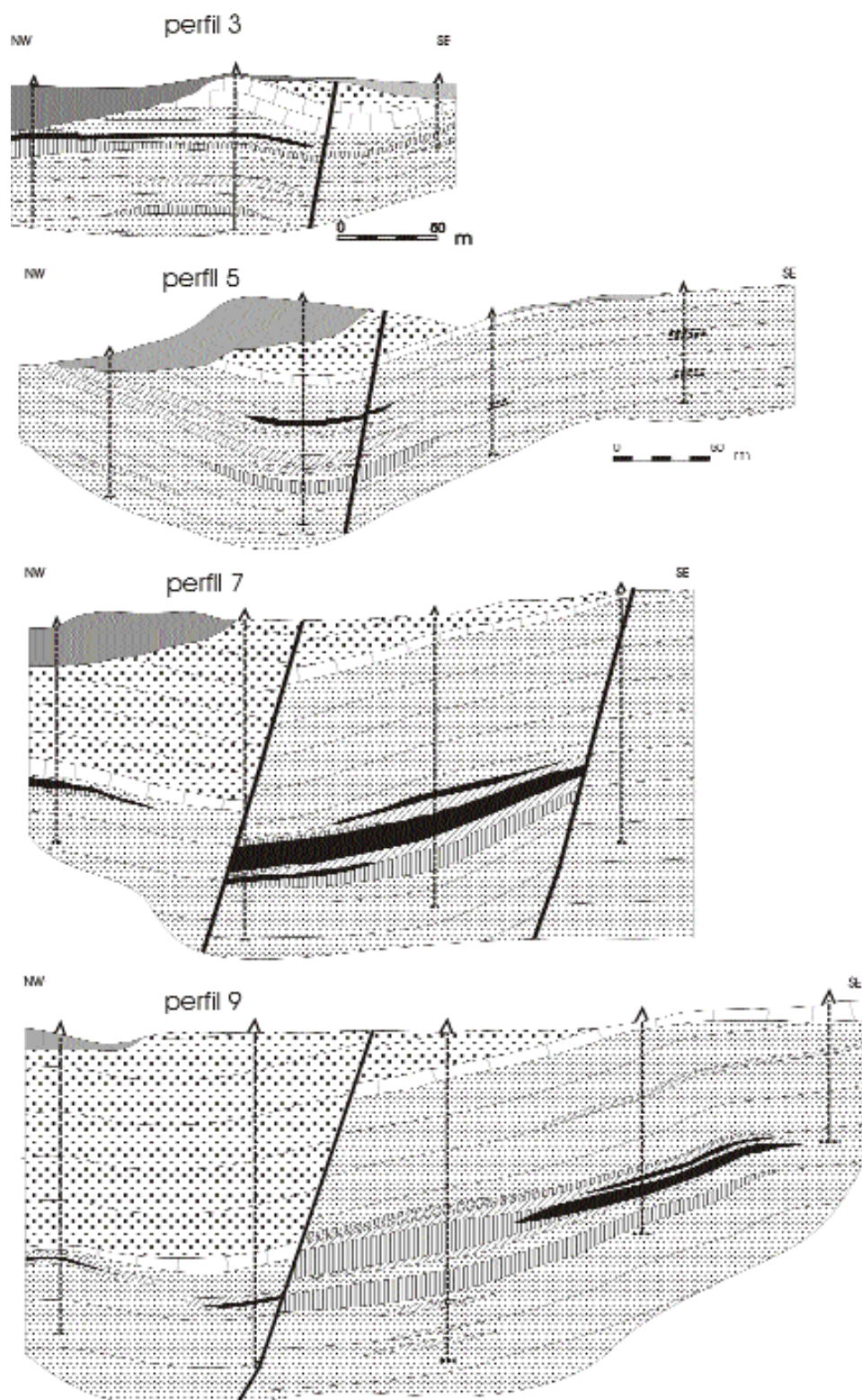


Figura 6. Perfiles transversales en el yacimiento La Margarita. Leyenda como en figura 5.

Figure 6. Transversal profiles in the La Margarita deposit. Legend as in figure 5.

## MAGMATISMO DE LA REGIÓN

Las rocas estratificadas de la formación Caney son sincrónicas con las rocas subvolcánicas e hipabisales del complejo Baconao, que consiste en diques subvolcánicos e hipabisales, cuerpos pequeños de stock, cuellos volcánicos y sills. Estas rocas se emplazan especialmente al S de los ríos Baconao y Guanímicum, fuera de la zona estudiada. Por su composición química y mineral estos cuerpos intrusivos son clasificados como basálticos y andesíticos (Kuzovkov et al., 1988). Estos intrusivos atraviesan todo el corte del grupo El Cobre, asociándose a los mantos andesibasálticos del miembro El Quinto, pero no se observan en las rocas de las formaciones Puerto Boniato y Charco Redondo, por lo que se le atribuye tentativamente edad Eoceno medio contemporáneo con la formación Caney, la que presenta estratos cortados por este complejo, al cual se le atribuye relación paragenética con la mineralización volcanógeno-sedimentaria de Mn.

## ESTRUCTURA DE LOS DEPÓSITOS MANGANESÍFEROS

Durante las décadas de los 80 y 90 se llevó a cabo una densa campaña de sondeos en diversos depósitos (La Margarita, Sultana (sultana), Barrancas y cantera Los Chivos) con el fin de delimitar la extensión de las zonas mineralizadas. Estas investigaciones permitieron perfilar de forma muy fiel la forma de los cuerpos y la distribución de las diferentes litofacies que constituyen cada depósito. Tanto a nivel de afloramientos como de sondeos se observa que los cuerpos minerales se hallan dispuestos concordantemente con los sedimentos encajantes, siendo su morfología estratiforme-lenticular y acunándose suavemente en sus límites. Por otra parte, desde un punto de vista industrial, pero también químico-mineralógico-textural, pueden diferenciarse las siguientes litofacies: mineralización masiva de óxidos de manganeso (denominadas “menas ricas”), cuerpos de rocas piroclásticas cementadas por mineralización de manganeso (“menas pobres”), zonas de alteración hidrotermal a muro (“rocas verdes”), cuerpos de alteración hidrotermal hematítica a techo (“rosita”) y cuerpos de jaspe (conocido en la zona como “bayate”). En la figura 5 se da la ubicación de diversos perfiles transversales y longitudinales realizados sobre el depósito La Margarita; en las figuras 6 y 7 se dan los perfiles transversales y longitudinales correspondientes a algunos de estos sondeos. En ellos pueden reconocerse diversos lentes superpuestos de mineralización. En estas figuras también se han distinguido las diferentes litofacies de la mineralización.

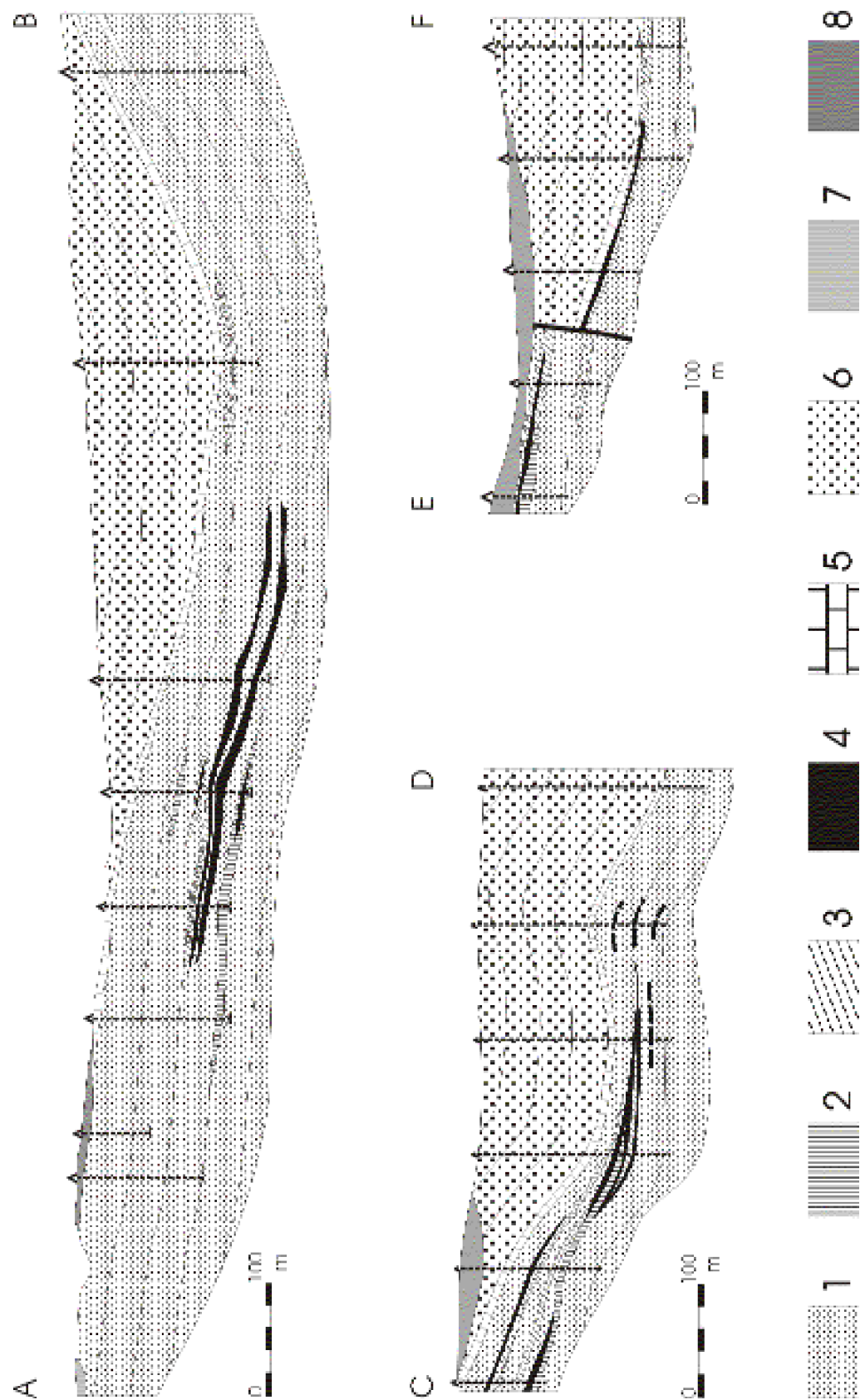
La potencia total de los cuerpos mineralizados es muy variable. Sokolova et al. (1976) destacan que la potencia mineralizada total es de hasta 12 m, pero que entre capa y capa hay frecuentemente tobas no mineralizadas, tufitas calcáreas y, a veces, calizas. En la campaña de sondeos de los años 80 se cortaron cuerpos de espesores mucho mayores, hasta de 25 m.

Un perfil sintético de la mineralización manganífera en el depósito La Margarita, de base a techo sería el siguiente:

- yacente de rocas vulcanosedimentarias con alteración hidrotermal, patente por la coloración verdosa intensa de la roca. La extensión de esta alteración en profundidad se desconoce porque los sondeos eran someros y no atravesaron nunca su base;
- paquete de jaspes masivos de color rojizo a carmelitoso, de potencia de orden decamétrico y de forma lenticular. En estos cuerpos pueden reconocerse escasas vetillas de cuarzo, el cual se encuentra en forma de cristales idiomórficos de algún centímetro de longitud;
- paquete mineralizado, con menas de manganeso masivas (menas ricas). Son de color negro y de potencia de orden métrico;
- paquete de tobas o areniscas (litarenitas) de color rojizo-violáceo, cementadas por óxidos de manganeso de color negro (menas pobres);
- paquete superior de tobas o areniscas de color rojizo y violáceo, particularmente intenso en la cercanía de la zona mineral. En este tramo predominan en general las areniscas sobre las tobas. Puntualmente puede intercalar lentes de bayate (con mineralización de Mn en la base) de poco espesor y continuidad lateral. Localmente aparecen tramos de brechas y microconglomerados.

Nótese, no obstante, que en otros perfiles la sucesión es más compleja, y que se dan repeticiones de diversos de estos elementos, aunque estas repeticiones sugieren a menudo un carácter cíclico. Otro detalle importante es que los lentes mineralizados están muy a menudo apilados, de forma que los lentes se encuentran separados por niveles piroclásticos de espesor variable (Fig. 6).

La estructura de detalle de las mineralizaciones puede ser estudiada de forma más completa en los afloramientos de algunas canteras, como en la de Los Chivos.





En esta cantera afloran especialmente las menas pobres, recubiertas por las calizas de la formación Puerto Boniato. El corte que presenta la mineralización es similar al de La Margarita, aunque se pueden reconocer importantes cambios laterales y verticales en la estructura y potencia de la mineralización. De forma sintética, de base a techo se reconocen las siguientes unidades principales (Fig. 8, Fig. 9):

- tobas alteradas en la base, con color verde (alteración celadonítica);
- cuerpo potente (varios metros) de jaspes rojos o carmelitas de textura masiva, a menudo con vetas de calcedonia o cuarzo, el cual rellena porosidad drúsica;
- cuerpo masivo de menas ricas de manganeso (parcialmente cubierto o ya explotado);
- lentes de menas pobres, generalmente de colores rosados, constituidas esencialmente por alternancias de niveles tobáceos de potencia decimétrica (cementados por óxidos de manganeso) con niveles centimétricos de óxidos masivos de manganeso. En algunos niveles tobáceos la mineralización de manganeso forma nódulos de algunos centímetros de diámetro, y en este caso en el resto del nivel no hay cemento de óxidos de manganeso. A techo de una lámina de óxidos de manganeso se encuentran restos fósiles, no resedimentados y en posición de vida, de organismos tubícolas epifaúnicos, no reemplazados por la mineralización de manganeso.
- rocas vulcanosedimentarias de techo, que presentan por encima de la zona mineralizada alteraciones verdosas y finalmente rojizas, a las que siguen las calizas de Puerto Boniato.

Esta serie muestra considerables cambios de potencia a uno y otro lado de una fractura mineralizada que

corta al conjunto de la mineralización pero no a la formación Puerto Boniato, que la fosiliza. Se trata, por tanto, de una falla sinsedimentaria, que produce un ligero cambio en el buzamiento de los estratos. En esta fractura se da un relleno filoniano de óxidos de manganeso y cuarzo criptocristalino, aunque sólo donde la fractura corta a los cuerpos de jaspes y las menas ricas, no llegando a mineralizar el techo de las menas pobres. Esta fractura, por tanto, puede interpretarse como singenética con el depósito.

## MINERALOGÍA Y TEXTURA DE LAS MENAS

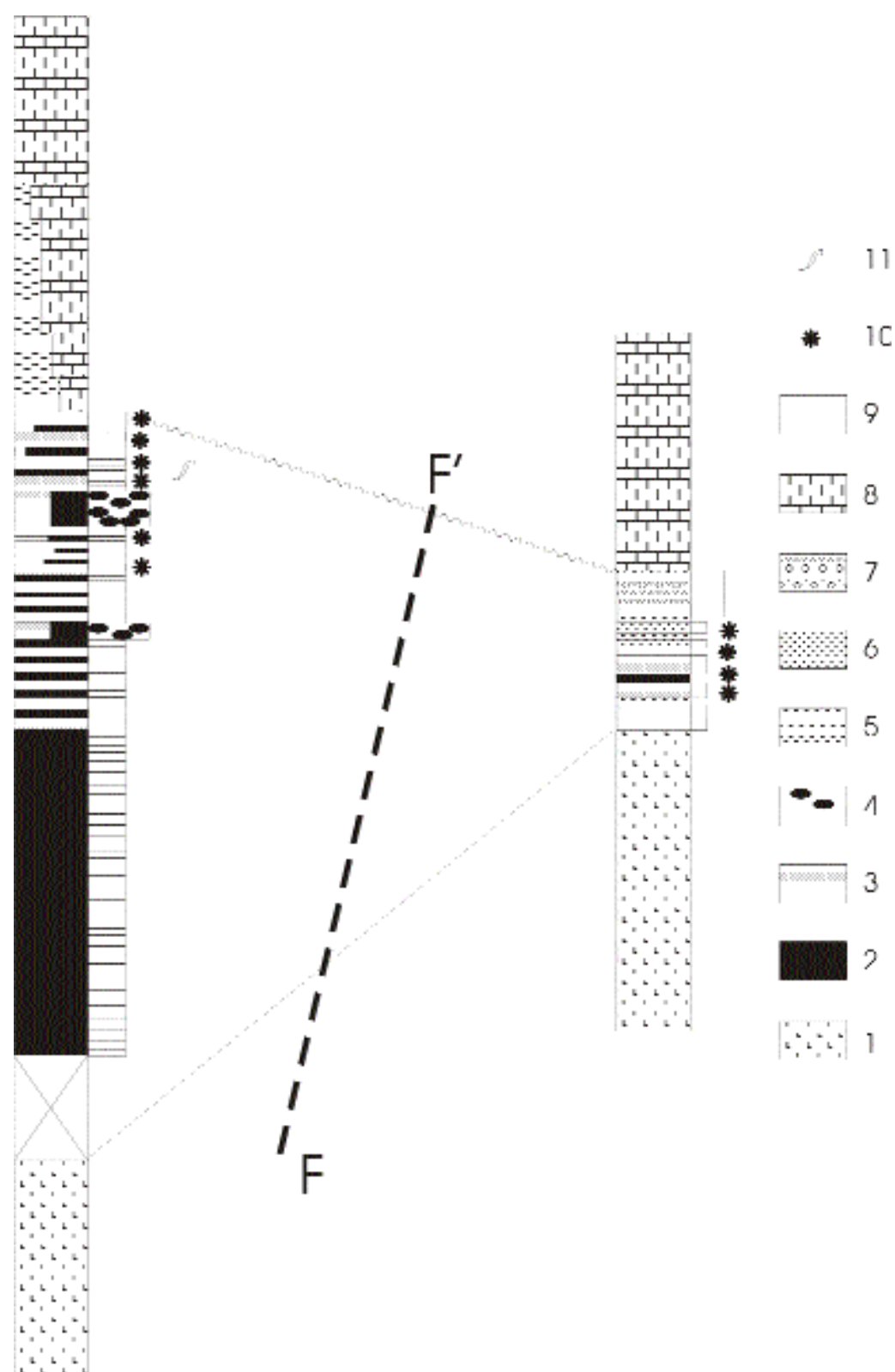
La composición mineral se estudió mediante microscopía de luz transmitida y reflejada, microscopía electrónica con análisis de energía (SEM-EDS) y difracción de polvo de rayos X.

Se realizaron análisis cualitativos previos mediante SEM-EDS, con el fin de configurar rápidamente un programa de análisis para la microsonda. La composición química cuantitativa puntual de las menas se determinó por microsonda electrónica. Las características del instrumento son: equipo CAMECA SX50, dotado con 4 espectrómetros dispersivos en longitud de onda y un espectrómetro dispersivo en energía (PGT, USA). Las condiciones de análisis utilizadas para los minerales de manganeso son: magnificación 10.000, 20 keV, 15 nA; se usaron como patrones: celestina (Sr, L), barita (Ba, L), corindón (Al, K), ortosa (K, K), albita (Na, K), hematites (Fe, K), rodonita (Mn, K), rutilo (Ti, K), cuarzo (Si, K), wollastonita (Ca, K), esfalerita (Zn, K) y periclasa (Mg, K). Esta parte del trabajo buscaba la caracterización química de las especies minerales.

Describiremos a continuación, para cada uno de los litotipos existentes en estas mineralizaciones, la composición de sus minerales y sus texturas.

Figura 7. Perfiles longitudinales en el yacimiento La Margarita. 1- Miembro El Quinto de la Formación Caney: tobas intermedio-ácidas, con pasadas de lutitas, areniscas, limolitas, calizas, conglomerados, horizontes manganésíferos y jaspe. 2- Jaspes. 3- Menas pobres. 4- Menas ricas. 5- Formación Puerto Boniato: calizas, margas y intercalaciones de areniscas vulcanomícticas calcáreas. 6- Miembro El Quemado de la Formación San Luis: interestratificación de areniscas, limolitas, argilitas y margas. 7- Cuaternario, piso contemporáneo: cantos rodados, guijarros, arena, y también bloques y arcillas tecnógenas (escombreras). 8- Cuaternario, piso inferior-superior: depósitos aluviales.

Figure 7. Longitudinal profiles in the La Margarita deposit. 1- El Quinto member of the Caney formation: intermediate-acid tuffs, interbedded with lutites, sandstones, siltstones, limestones, conglomerates, manganesiferous beds and jasper. 2- Jaspers. 3- Poor ores. 4- Rich ores. 5- Puerto Boniato formation: limestones, marls interbedded with vulcanomictic calcareous sandstones. 6- El Quemado member of the San Luis formation: sandstones interbedded with limolites, clays and marls. 7- Quaternary, contemporaneous stage (dumps). 8- Quaternary, lower-upper stages: alluvial deposits.



## Zonas de alteración inferior (“rocas verdes”)

Pese al aspecto de campo de estas rocas, que sugiere fenómenos de cloritización (como es efectivamente apuntada por diversos autores), la clorita está totalmente ausente en el conjunto del depósito y la coloración se debe exclusivamente a la presencia de celadonita y montmorillonita. La celadonita pseudomorfiza de forma total o parcial a los minerales máficos, o bien ocupa cualquier porosidad de la roca (fracturas o vacuolas de fragmentos de rocas volcánicas). Así, pues, se ha formado por mecanismos complejos, en parte por pseudomorfosis de máficos o en parte por cristalización hidrotermal en cavidades, aspecto ya apuntado por Buatier y Honnorez (1990) en basaltos actuales alterados en medio submarino. La celadonita de alteración de los depósitos de Mn cubanos se presenta en cristales tabulares, a menudo agrupados en forma de crecimientos radiales. Su tamaño varía desde criptocristalina a microcristalina (hasta 20 micras de longitud máxima de un cristal) y su color varía en microscopio de luz transmitida desde el verde claro al verde esmeralda, reflejando variaciones en el contenido de hierro. El análisis mediante microsonda electrónica de la celadonita se encuentra en la Tabla 1.

El término celadonita se usa para definir una familia de minerales del grupo de las micas, con fórmula estructural general  $K(X)(Y)[Si_4O_{10}](OH)_2$ , siendo  $X=Fe^{2+}$ ,  $Y=Fe^{3+}$  en la ferroceldonita,  $X=Fe^{2+}$ ,  $Y=Al$  en la ferroaluminoceldonita. Estos minerales forman soluciones sólidas completas. En nuestro caso, el mineral analizado es un término medio de estas soluciones sólidas, muy alejado de los términos extremos, y su análisis por microsonda electrónica produce la fórmula estructural  $[\square_{0.63}K_{1.01}Na_{0.1}Ca_{0.17}][Fe^{2+}_{1.03}Mg_{1.01}][Fe^{3+}_{1.16}Al_{0.83}Ti_{0.01}][Si_{7.38}Al_{0.62}O_{20}(OH)_4]$ .

Esta composición es rica en vacantes en la posición de cationes interlaminares, aunque el déficit de cargas positivas en la fórmula sugiere que estas posiciones podrían muy bien estar ocupadas por  $H_3O^+$ .

La montmorillonita es de grano muy fino, y se encuentra típicamente como producto de alteración de fragmentos de rocas tobáceas. Esta asociación de montmorillonita-celadonita ha sido descrita en muchos depósitos de manganeso submarinos (véase revisión de Odin et al., 1988).

Por otra parte, en estas zonas de alteración situadas por debajo del depósito de manganeso, los feldespatos se encuentran fuertemente alterados a analcima. La analcima es de grano fino, y forma agregados granulares de cristales alotriomorfos que reemplazan a los feldespatos de forma muy irregular, pero que en las plagioclasas está muy a menudo concentrada en las zonas centrales del cristal.

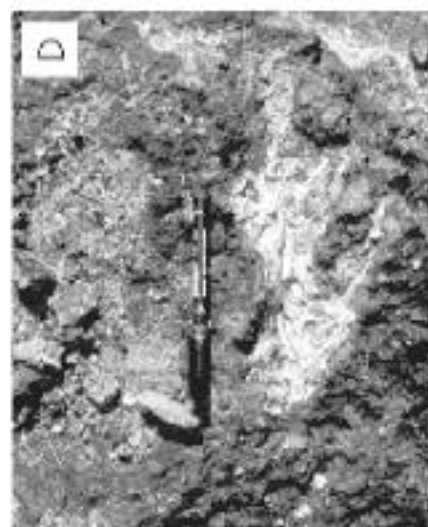
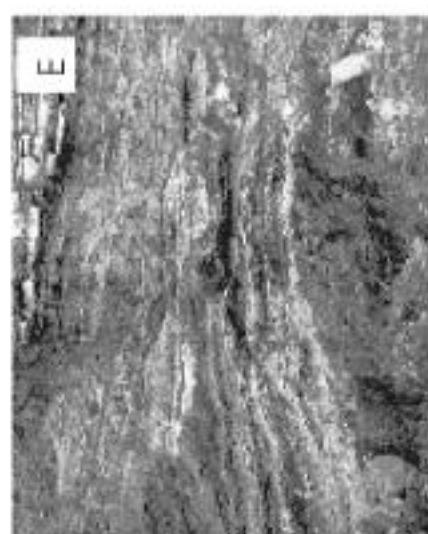
En las zonas de alteración celadonítica se reconocen en ocasiones vetas de anchura milimétrica, rellenas completamente por una secuencia de filosilicato seguido de forma pasiva por todorokita. La todorokita es un óxido de manganeso hidratado, de fórmula estructural muy compleja y que puede sintetizarse como  $A_xM_6O_{12} \cdot nH_2O$ , donde A indica cationes grandes en coordinación elevada (principalmente, K, Na, Ba, Sr); M, cationes en coordinación octaédrica (principalmente,  $Mn^{4+}$  y  $Mn^{3+}$ , con menores cantidades de  $Fe^{3+}$ , Mg,  $Cu^{2+}$ , Zn, Co, Ni, etc.). En la posición A pueden darse vacantes, debido a la diferencia de carga de los cationes presentes.

En la composición química de las todorokitas de las vetas en la zona celadonítica cabe señalar los contenidos altos en Sr y Ba.

Por otra parte, en las zonas de alteración hidrotermal de La Margarita se han reconocido escasos granos de calcopirita y pirita dispersos entre los cristales de celadonita. Son de tamaño microscópico, de algunas decenas de micras de diámetro. Esta asociación de vetas de óxidos de manganeso con una zona de alteración hidrotermal con pequeñas cantidades de cobre es muy parecida a la descrita en la mineralizaciones actuales del mar Tirreno (Rossi et al., 1980). También se encuentran cristales de minerales del grupo de la espine-la, ricos en Cr.

Figura 8. Columnas estratigráficas de detalle de la mineralización estratiforme en la cantera de Los Chivos, trazadas a cada lado de una falla sinsedimentaria mineralizada. 1- Jaspe. 2- Menas de manganeso. 3- Tobas rosadas cementadas por óxidos de manganeso. 4- Nódulos de óxidos de manganeso. 5- Niveles con celadonita. 6- Areniscas tobáceas. 7- Microconglomerados. 8- Calizas de la formación Puerto Boniato. 9- Tramo cubierto. 10- Fósiles de radiolarios. 11- Fósiles de gusanos tubulares epifaúnicos.

Figure 8. Stratigraphic sections of the stratiform manganese deposit in the Los Chivos quarry, realized at each side of a mineralized syndimentary fault. 1- Jasper. 2- Manganese ores. 3- Rosaceous tuffs cemented by manganese oxides. 4- Oxide manganese nodules. 5- Celadonite bearing-beds. 6- Tuffaceous sandstones. 7- Microconglomerates. 8- Limestones of the Puerto Boniato formation. 9- Covered. 10- Radiolarian fossils. 11- Fossils of epifaunal tubular worms.



## Cuerpos de jaspes

Los cuerpos de jaspes, pese a su potencia notable, presentan estructura masiva y en ellos no se aprecia ninguna estructura sedimentaria destacable (nódulos, laminación, estratificación, etc.). Son de fractura concoide y de coloraciones abigarradas.

En detalle, los jaspes están constituidos por cuarzo criptocristalino (calcedonia), en forma de cristales aciculares agrupados en agregados esferulíticos. La zona central de los esferulitos contiene abundantes inclusiones de tamaño submicroscópico de hematites o de goethita. Estos minerales son los responsables de la coloración rojiza o parda de la roca. Estos agregados están cubiertos por un crecimiento pelicular de todorokita de grano muy fino. Este conjunto, a su vez, se agrupa en forma de cuerpos botrioidales. En las masas de jaspes se reconocen restos de fósiles y escasos fragmentos de roca. Los fósiles más comunes son esqueletos de radiolarios de gran tamaño, pero se encuentran generalmente muy recrystalizados. Los fragmentos de roca se encuentran más bien hacia la base del cuerpo y están totalmente reemplazados por celadonita y vetas de calcedonia.

Los cuerpos de jaspes se ven cruzados por vetas irregulares de unos pocos milímetros de anchura, rellenas de agregados drúsicos de cuarzo fanerocristalino; en otros casos se distinguen vetas rellenas de cuarzo acompañado por cristales aciculares de manganita, o bien vetas de manganita. Estos cristales de cuarzo llegan a alcanzar hasta 1 cm de longitud y de anchura, son muy transpa-

rentes y ricos en inclusiones fluidas. En ocasiones, en el centro de las vetas existe además una generación de calcita muy tardía que puede sellar la porosidad restante. Esta calcita es muy pura, pues su análisis mediante microsonda electrónica refleja contenidos nulos de manganeso y muy bajos de Mg o Fe y puede, por tanto, corresponder a un estadio diagenético totalmente desvinculado de los fenómenos mineralizantes.

## Menas ricas

Son cuerpos potentes, constituídos principalmente por óxidos (cuyas composiciones se dan en la Tabla 2), y escasos fragmentos piroclásticos (cristales idiomórficos de plagioclasa zonada o piroxenos fragmentados, así como fragmentos de roca). La todorokita es, con diferencia, el óxido de manganeso más abundante, aspecto ya apuntado por Frondel et al. (1960) y Sokolova (1971). Se distinguen dos generaciones de todorokita, que denominaremos todorokita 1 y todorokita 2. La todorokita 1 forma cristales aciculares que pueden llegar a algunos centímetros de longitud, ordenados en agregados masivos radiales, que constituyen cuerpos botrioidales con desarrollo concéntrico (Fig.10a). Sokolova et al. (1971) describen en detalle la forma de los botrioides, y comentan que más que un aspecto esférico presentan tendencia cónica, con el vértice del cono indicando la polaridad del depósito. El contacto de los botrioides o el cemento de manganeso con los piroclastos es neto y no hay ninguna evidencia de reemplazamiento de los mismos, aunque a pequeña escala sí se dan rellenos pasivos de fracturas o microporosidades.

Figura 9. Detalles de la estructura del depósito de manganeso en la cantera de Los Chivos. A) Detalle de la fractura mineralizada que corta a parte de la mineralización pero no a las calizas de techo. Se aprecia una ligera flexión en las capas mineralizadas. Dentro de la zona de fractura se reconocen vetas de cuarzo y pirolusita, así como fragmentos de jaspe, roca encajante y mineralización. B) Frente Este de la cantera en que se aprecia la serie del manganeso, con menas masivas en la base, tramos de tobas cementadas por manganeso (con aspecto más laminado), con tramos de calizas de la formación Puerto Boniato a techo. C) Detalle de las menas pobres en el flanco Este, en que se aprecia ciclos de piroclastos cementados por óxidos de manganeso que terminan con un nivelito de óxidos masivos de manganeso; el conjunto es cortado por vetas de pirolusita. D) Grupo de gusanos tubulares sobre una superficie de capa de los intervalos de óxidos de manganeso en las menas pobres. E) Foto de la serie de manganeso en el flanco oeste de la fractura: se distinguen paquetes poco potentes de menas ricas por debajo de las calizas. F) Menas nodulares de manganeso en el flanco oeste.

Figure 9. Detail of the structure of the manganese deposit at the Los Chivos quarry. A) Detail of the mineralized fracture that cross-cut part of the mineralization but does not the upper limestones. A slight flexure can be appreciated in the mineralized tuffs. Quartz and pyrolusite veins can be recognized in the fracture, as well as jasper and host rocks fragments. B) Manganiferous series at the eastern side of the quarry: massive ores at the basis, laminated tuff beds cemented by manganese oxides in the middle part of the section, and the limestones of the Puerto Boniato formation at the top. C) Detail of the poor ores in the East side, in which can be appreciated cycles of pyroclasts cemented by manganese oxides finishing with a thin bed of manganese oxides; the ensemble is cross-cut by pyrolusite veins. D) In situ well preserved fossils of tubular worms on a bed surface of the manganese beds in the poor ores. E) Detail of the manganese series at the western side of the fracture: there can be distinguished thin beds of massive ores below the limestones. F) Nodular manganese ores at the western side.

| % peso                         | 3-2.1         | 3-2.2         | 3-2.4         | 3-3.1         | 3-3.2         | 3-3.4         | 3-3.5         | 3-3.7         | 3-2.1.1       |
|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51,877        | 52,853        | 52,528        | 52,620        | 52,742        | 53,429        | 53,574        | 53,279        | 52,820        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,093         | 0,133         | 0,201         | 0,117         | 0,104         | 0,111         | 0,125         | 0,123         | 0,125         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,938         | 8,751         | 9,200         | 9,013         | 9,115         | 8,650         | 8,741         | 8,881         | 9,302         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20,930        | 21,012        | 20,475        | 21,331        | 20,484        | 20,238        | 20,443        | 20,884        | 20,477        |
| MgO                            | 4,604         | 4,681         | 4,573         | 4,828         | 4,808         | 4,972         | 4,987         | 4,885         | 4,695         |
| CaO                            | 1,124         | 1,225         | 1,251         | 1,337         | 1,245         | 1,439         | 1,550         | 1,169         | 1,329         |
| MnO                            | 0,000         | 0,000         | 0,048         | 0,000         | 0,072         | 0,000         | 0,000         | 0,035         | 0,064         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,376         | 0,409         | 0,419         | 0,322         | 0,431         | 0,315         | 0,368         | 0,366         | 0,431         |
| K <sub>2</sub> O               | 8,050         | 5,512         | 5,892         | 5,244         | 5,850         | 5,281         | 5,220         | 5,817         | 5,462         |
| H <sub>2</sub> O               | 4,231         | 4,293         | 4,282         | 4,303         | 4,284         | 4,301         | 4,330         | 4,330         | 4,305         |
| <b>Total</b>                   | <b>98,021</b> | <b>98,868</b> | <b>98,718</b> | <b>99,218</b> | <b>98,732</b> | <b>98,732</b> | <b>99,447</b> | <b>99,888</b> | <b>99,110</b> |
| wt.p.f.u                       |               |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Si                             | 7,325         | 7,387         | 7,368         | 7,333         | 7,383         | 7,450         | 7,433         | 7,380         | 7,360         |
| Ti                             | 0,010         | 0,014         | 0,021         | 0,012         | 0,011         | 0,012         | 0,013         | 0,013         | 0,013         |
| Al                             | 1,493         | 1,441         | 1,519         | 1,480         | 1,504         | 1,421         | 1,427         | 1,450         | 1,542         |
| Fe <sup>3+</sup>               | 2,233         | 2,209         | 2,158         | 2,237         | 2,158         | 2,129         | 2,130         | 2,187         | 2,148         |
| Mg                             | 0,997         | 0,975         | 0,978         | 1,024         | 0,981         | 1,033         | 1,032         | 1,008         | 0,975         |
| Ca                             | 0,171         | 0,189         | 0,189         | 0,200         | 0,187         | 0,215         | 0,230         | 0,173         | 0,194         |
| Mn                             | 0,000         | 0,000         | 0,008         | 0,000         | 0,009         | 0,000         | 0,000         | 0,004         | 0,008         |
| Na                             | 0,103         | 0,111         | 0,114         | 0,087         | 0,117         | 0,085         | 0,099         | 0,104         | 0,116         |
| K                              | 1,094         | 0,882         | 1,008         | 0,832         | 1,009         | 0,839         | 0,822         | 1,048         | 0,871         |
| <b>Total</b>                   | <b>13,401</b> | <b>13,311</b> | <b>13,344</b> | <b>13,305</b> | <b>13,338</b> | <b>13,279</b> | <b>13,286</b> | <b>13,364</b> | <b>13,325</b> |

Tabla 1: Análisis mediante microsonda electrónica de celadonita de las zonas de alteración hidrotermal en la mina de manganeso La Margarita. El agua se ha calculado en base a estequiometría.

Table 1: Analysis by electron microprobe of celadonite from the hydrothermal alteration zones at the La Margarita manganese mine. Water has been calculated by stoichiometry.

Estos botrioides están generalmente fracturados y los fragmentos tienen dimensiones variables entre unos centenares de micras y varios centímetros. Son angulosos y cada fragmento encaja con sus vecinos, por lo que esta fragmentación puede estar conectada con fenómenos tectónicos o hidráulicos, sin que exista transporte sedimentario posterior de los mismos.

El espacio intersticial entre los fragmentos de brechas es rellenado por mineralización de manganita de grano un poco más grueso. Los cristales de manganita forman crecimientos drúsicos fibrosos, que se desarrollan a partir de las paredes de las vetas o de las superficies de los fragmentos de las brechas. Los contactos entre las vetas y la mineralización botrioidal son abruptos y no hay evidencias de reemplazamiento de los óxidos de manganeso preexistentes, lo que sugiere un crecimiento pasivo de los cristales de manganita sobre las fases anteriores. En asociación con los óxidos

de manganeso cocrystalizan en estas vetas esferulitos de cuarzo.

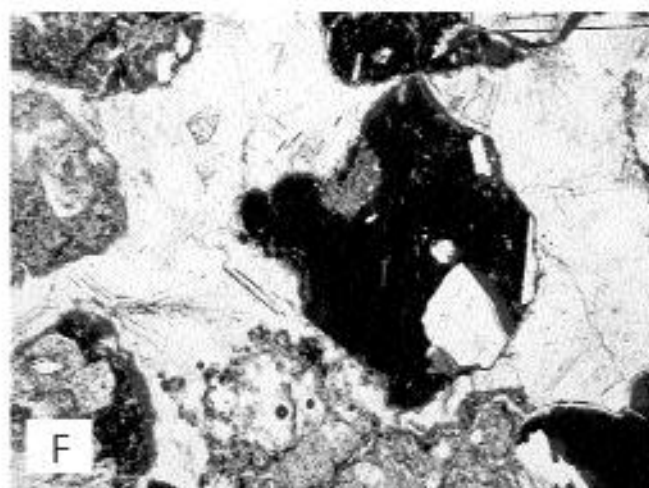
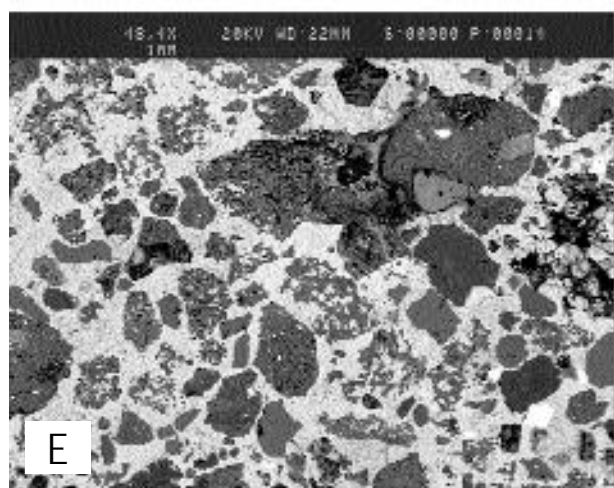
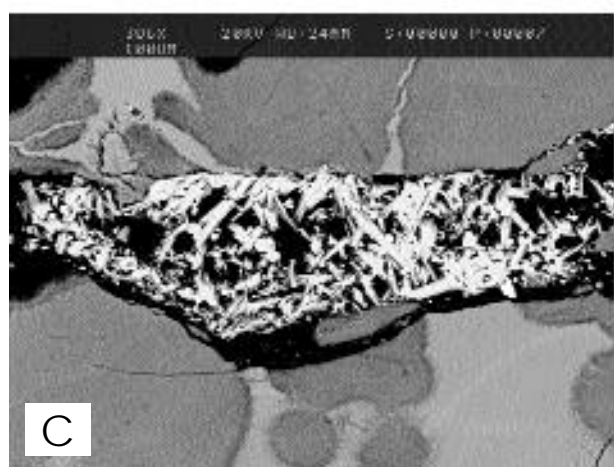
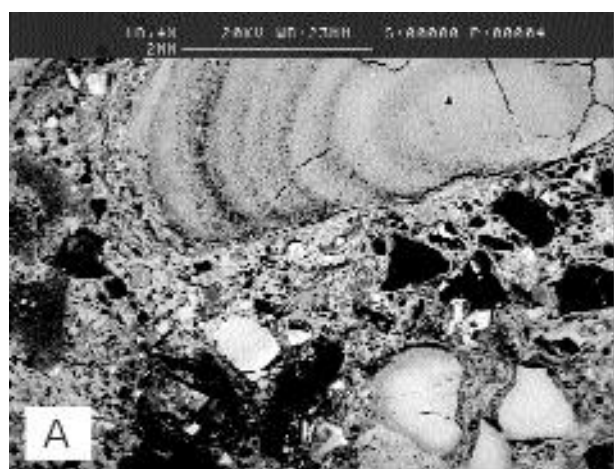
Hay que destacar en estos análisis los contenidos significativos de Ba y Sr, e incluso de Zn, aunque este elemento no llega a alcanzar nunca proporciones superiores al 0.1 %. La composición de la todorokita de la zona de óxidos masivos es muy diferente entre cada depósito, siendo las de La Margarita más ricas en Ba. No obstante, dentro de un mismo depósito se dan también variaciones importantes en función de la posición en el depósito e, incluso, dentro de la misma muestra, entre cada una de las costras del botrioides.

Las diversas generaciones de todorokita, a su vez, quedan cortadas por vetas de minerales con el manganeso mucho más oxidado, pues en estos últimos el manganeso se encuentra exclusivamente en forma de Mn<sup>4+</sup>, en contraste con las fases anteriores, que como se desprende de

|                                | #66    | #67    | #68    | #70    | #71    | #72    | #76    | #78    | #77    | #78    |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 2,361  | 2,384  | 2,507  | 2,531  | 2,522  | 2,110  | 1,847  | 1,317  | 0,372  | 1,108  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,030  | 0,027  | 0,014  | 0,018  | 0,000  | 0,017  | 0,000  |
| MnO <sub>2</sub>               | 87,218 | 87,238 | 88,058 | 88,870 | 87,750 | 88,334 | 88,054 | 70,134 | 71,887 | 70,208 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,306 | 12,547 | 12,306 | 12,245 | 12,188 | 7,588  | 7,814  | 7,528  | 6,477  | 8,209  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,108  | 0,086  | 0,114  | 0,086  | 0,189  | 0,088  | 0,086  | 0,038  | 0,089  | 0,082  |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,011  | 0,000  | 0,000  | 0,009  | 0,002  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  |
| MgO                            | 0,890  | 0,852  | 0,883  | 0,858  | 0,908  | 1,251  | 1,204  | 1,868  | 1,808  | 1,499  |
| CaO                            | 4,321  | 4,225  | 4,250  | 4,244  | 4,270  | 3,388  | 3,206  | 3,812  | 3,685  | 3,828  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,208  | 0,228  | 0,084  | 0,180  | 0,144  | 2,250  | 2,287  | 1,400  | 1,725  | 1,895  |
| CoO                            | 0,000  | 0,034  | 0,019  | 0,003  | 0,018  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,045  | 0,028  |
| NiO                            | 0,034  | 0,000  | 0,004  | 0,027  | 0,080  | 0,001  | 0,052  | 0,048  | 0,010  | 0,008  |
| CuO                            | 0,033  | 0,048  | 0,000  | 0,040  | 0,000  | 0,000  | 0,039  | 0,008  | 0,000  | 0,000  |
| ZnO                            | 0,005  | 0,018  | 0,038  | 0,000  | 0,037  | 0,022  | 0,080  | 0,078  | 0,087  | 0,000  |
| SrO                            | 1,408  | 1,478  | 1,382  | 1,388  | 1,441  | 1,327  | 1,390  | 1,088  | 0,849  | 1,141  |
| BaO                            | 0,285  | 0,250  | 0,328  | 0,197  | 0,187  | 1,228  | 1,547  | 0,883  | 0,825  | 0,589  |
| PbO                            | 0,000  | 0,040  | 0,040  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,180  | 0,008  | 0,011  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,181  | 1,226  | 1,161  | 1,155  | 1,173  | 1,222  | 1,332  | 1,488  | 1,890  | 1,433  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,168  | 0,237  | 0,188  | 0,187  | 0,215  | 0,588  | 0,738  | 0,128  | 0,084  | 0,137  |
| H <sub>2</sub> O               | 9,515  | 8,100  | 8,644  | 8,874  | 8,808  | 9,520  | 8,545  | 10,278 | 10,445 | 10,374 |
| Si                             | 0,232  | 0,235  | 0,245  | 0,232  | 0,247  | 0,210  | 0,185  | 0,132  | 0,037  | 0,111  |
| Ti                             | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,002  | 0,001  | 0,001  | 0,000  | 0,001  | 0,000  |
| Mn <sup>4+</sup>               | 4,882  | 4,888  | 4,581  | 4,582  | 4,580  | 4,788  | 4,775  | 4,853  | 4,888  | 4,855  |
| Mn <sup>3+</sup>               | 1,016  | 1,033  | 1,005  | 1,016  | 0,887  | 0,838  | 0,838  | 0,831  | 0,544  | 0,888  |
| Al                             | 0,013  | 0,010  | 0,013  | 0,013  | 0,018  | 0,007  | 0,008  | 0,004  | 0,007  | 0,004  |
| Sc                             | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  |
| Mg                             | 0,131  | 0,125  | 0,128  | 0,131  | 0,132  | 0,188  | 0,180  | 0,247  | 0,270  | 0,224  |
| Ca                             | 0,457  | 0,445  | 0,444  | 0,457  | 0,448  | 0,388  | 0,344  | 0,408  | 0,387  | 0,410  |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0,015  | 0,017  | 0,006  | 0,015  | 0,011  | 0,168  | 0,171  | 0,105  | 0,130  | 0,105  |
| Co                             | 0,000  | 0,003  | 0,001  | 0,000  | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,004  | 0,002  |
| Ni                             | 0,003  | 0,000  | 0,000  | 0,003  | 0,005  | 0,000  | 0,004  | 0,004  | 0,001  | 0,001  |
| Cu                             | 0,002  | 0,004  | 0,000  | 0,002  | 0,000  | 0,000  | 0,003  | 0,000  | 0,000  | 0,000  |
| Zn                             | 0,000  | 0,001  | 0,003  | 0,000  | 0,003  | 0,002  | 0,008  | 0,008  | 0,007  | 0,000  |
| Sr                             | 0,081  | 0,084  | 0,078  | 0,081  | 0,082  | 0,077  | 0,081  | 0,062  | 0,055  | 0,088  |
| Ba                             | 0,010  | 0,010  | 0,012  | 0,010  | 0,008  | 0,048  | 0,081  | 0,034  | 0,025  | 0,023  |
| Pb                             | 0,000  | 0,001  | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,004  | 0,000  | 0,000  |
| Na                             | 0,222  | 0,234  | 0,220  | 0,222  | 0,222  | 0,238  | 0,258  | 0,288  | 0,328  | 0,278  |
| K                              | 0,021  | 0,030  | 0,023  | 0,021  | 0,027  | 0,075  | 0,084  | 0,018  | 0,011  | 0,017  |
| H <sub>2</sub> O               | 3,132  | 2,986  | 2,816  | 3,132  | 2,808  | 3,185  | 3,188  | 3,435  | 3,499  | 3,485  |

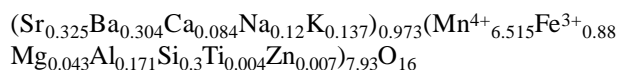
Tabla 2: Análisis mediante microsonda electrónica de todorokita de las menas ricas de La Margarita y Los Chivos. El agua se ha calculado en base a estequiometría. La relación Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> se ha calculado en base a balance de cargas. Análisis 66-71, mina Los Chivos; 72-78, mina La Margarita.

Table 2: Analysis by electron microprobe of todorokite of the massive ores from La Margarita and Los Chivos deposits. Water was calculated on stoichiometrical basis. Ratio Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> was calculated on the basis of charge balance. Analyses 66-71, Los Chivos mine; 72-78, La Margarita mine.





los análisis contienen parte del manganeso en forma de  $Mn^{+3}$ . Se trata de crecimientos de pirolusita en agregados de cristales idiomórficos implantados, de hábito columnar, que a veces alcanzan 1 mm de longitud (Fig. 10b). También existen vetas de un mineral del grupo de la criptomelana rico en Sr (Fig. 10c). Los minerales del grupo de la criptomelana, del cual la hollandita forma parte, forman series isoestructurales de óxidos de manganeso, con fórmula estructural general  $A(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$ , donde A representa cationes grandes, correspondiendo a Ba en la hollandita, K en la criptomelana, Na en la manjiroíta y Pb en la coronadita. La estructura de la hollandita consta de cadenas de cationes (principalmente, manganeso) en coordinación octaédrica con el oxígeno; entre las cadenas existen túneles en que se disponen los cationes de radio y coordinación elevados y, en algunos casos, moléculas de agua. Del estudio de numerosos yacimientos de estos minerales Perseil y Giovanni (1988) deducen que la hollandita y la coronadita parecen formarse exclusivamente por procesos hidrotermales. Los análisis por microsonda electrónica del mineral cubano producen la siguiente fórmula estructural (Tabla 3):



Estos análisis sugieren la existencia de un término extremo en estroncio, aún no descrito, en el grupo de la criptomelana; como mínimo estos análisis permiten establecer una serie isomórfica amplia entre la hollandita -  $Ba(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$  - y este posible compuesto equivalente de fórmula  $Sr(Mn^{4+}, Mn^{2+})_8O_{16}$ . Los contenidos máximos registrados en estroncio en las hollanditas de Cuba (hasta 4,8% en peso de SrO) son mucho más elevados que los descritos hasta el presente: Cabella et al. (1994) describen contenidos de 1,93-3,72% en peso de SrO en hollandita de la mina de Cerchiara (Liguria, Italia). Por otra parte, las hollanditas cubanas analizadas pre-

sentan contenidos mínimos en los componentes manjiroíta o criptomelana, y nulos en coronadita, pues el análisis cualitativo previo por SEM-EDS no detectó contenidos significativos en este elemento.

La porosidad restante queda cerrada por calcita espartítica de color blanco muy pura, en la que destaca la ausencia de contenidos significativos de manganeso.

## Menas pobres

En las menas pobres los óxidos de manganeso se encuentran como integrante del cemento de rocas piroclásticas (Fig. 10d, 10e), o bien forman cuerpos nodulares de pocos centímetros de diámetro.

Las tobas se encuentran constituidas por fragmentos de cristales de plagioclasa (a menudo, pseudomorfizados en mayor o menor grado por agregados de grano muy fino de mezclas de laumontita, mordenita y heulandita) y de piroxenos o anfíboles, fragmentos de rocas volcánicas (de composición muy variada entre diversos tipos de rocas volcánicas ácidas o intermedias, con los fenocristales más o menos reemplazados por las zeolitas mencionadas y la matriz por montmorillonita), así como fragmentos de rocas detríticas. Hay abundantes restos fósiles de radiolarios. Las tobas mineralizadas no presentan matriz, y son de soporte de grano. Los óxidos de manganeso constituyen la primera generación de cemento intergranular en estas tobas, y les siguen diversas generaciones de zeolitas y calcita.

El cemento de óxido de manganeso es exclusivamente de todorokita botrioidal. La mineralización casi nunca reemplaza a los fragmentos piroclásticos, ni tampoco a los fragmentos de fósiles, la porosidad de los cuales queda a menudo ocupada por óxidos de manganeso. Tam-

Figura 10. Textura de la mineralización. A) Detalle de la estructura botrioidal de las menas ricas en La Margarita (SEM, imagen de electrones secundarios), cementada por manganita. B) Veta tardía de pirolusita en cristales tabulares, que corta agregados radiales de todorokita. Los Chivos. C) Veta de hollandita estronciana que corta todorokita. La Margarita. D) Detalle de las menas pobres: tobas cementadas por agregados nodulares o botrioidales de todorokita. Los Chivos. E) detalle de los agregados botrioidales de todorokita. La Margarita. F) Detalle de las menas pobres. Fragmentos piroclásticos cementados por una primera generación de todorokita botrioidal (abajo a la derecha, opaca). Cristales de heulandita más tardía crecen sobre los botrioides o sobre los fragmentos. La Margarita.

Figure 10. Texture of the mineralization. A) Detail of the botryoidal structure of the rich ores in La Margarita (SEM, SE image), cemented by manganite. B) Late vein infilled by pyrolusite as tabular crystals, that cross-cut radial aggregates of todorokite. Los Chivos. C) Strontian hollandite vein cutting todorokite. La Margarita. D) Detail of the poor ores: tuffs cemented by nodular or botryoidal aggregates of todorokite. Los Chivos. E) Detail of the botryoidal aggregates of todorokite as cement of tuffs. La Margarita. F) Detail of the pyroclastic fragments cemented by a late generation of botryoidal todorokite (below at right, opaque). Late heulandite crystals overgrowth both the botryoids and the fragments. La Margarita.

co hay evidencia de que reemplace a ningún cemento anterior. La todorokita forma cristales aciculares dispuestos en agregados radiales y concéntricos, con longitudes a menudo centimétricas. El análisis de la todorokita que cementa las menas pobres ofrece composiciones muy variables según el yacimiento, e incluso dentro del mismo nivel. Algunos ejemplos de composición química para

todorokita de las menas pobres se dan en la Tabla 4. Como puede apreciarse, se dan amplias sustituciones, principalmente de Ca por Ba y Sr. En cambio, la proporción de K es muy baja en esta zona.

La textura de la todorokita en los cuerpos nodulares es muy afín a la que se encuentra en el cemento de las tobas:

|                                | #6     | #12    | #18    | #19    | #31    | #32    | #47    | #58    | #59    | #64    |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 1,277  | 1,078  | 1,645  | 0,878  | 1,625  | 1,612  | 1,383  | 3,797  | 4,008  | 4,586  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,157  | 0,222  | 0,474  | 0,028  | 0,232  | 0,248  | 0,286  | 0,066  | 0,084  | 0,158  |
| MnO <sub>2</sub>               | 87,231 | 66,643 | 87,731 | 88,054 | 66,824 | 65,076 | 68,587 | 88,231 | 67,712 | 64,812 |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,634 | 12,271 | 10,820 | 10,849 | 11,562 | 11,879 | 8,930  | 8,575  | 7,587  | 9,295  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,154  | 0,268  | 0,169  | 0,087  | 0,132  | 0,156  | 0,319  | 0,113  | 0,181  | 0,128  |
| Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,014  | 0,000  | 0,005  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,017  |
| MgO                            | 1,082  | 0,724  | 0,674  | 1,037  | 0,882  | 0,733  | 0,855  | 1,719  | 1,854  | 1,308  |
| CaO                            | 4,485  | 4,385  | 4,302  | 4,374  | 4,410  | 4,482  | 3,837  | 3,662  | 3,849  | 4,163  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,819  | 0,882  | 1,740  | 0,888  | 1,071  | 1,125  | 1,831  | 0,747  | 1,388  | 1,039  |
| CoO                            | 0      | 0,010  | 0,051  | 0,000  | 0,021  | 0,010  | 0,007  | 0,088  | 0,038  | 0,070  |
| NiO                            | 0,000  | 0,050  | 0,000  | 0,020  | 0,000  | 0,004  | 0,000  | 0,100  | 0,001  | 0,000  |
| CuO                            | 0,054  | 0,061  | 0,083  | 0,045  | 0,000  | 0,027  | 0,000  | 0,075  | 0,000  | 0,000  |
| ZnO                            | 0,032  | 0,015  | 0,077  | 0,032  | 0,000  | 0,022  | 0,116  | 0,000  | 0,088  | 0,006  |
| SrO                            | 1,020  | 1,158  | 1,313  | 1,118  | 1,193  | 1,142  | 1,801  | 1,001  | 0,887  | 1,118  |
| BaO                            | 0,309  | 0,426  | 0,325  | 0,385  | 0,588  | 0,275  | 1,342  | 0,480  | 0,728  | 1,018  |
| PbO                            | 0,000  | 0,154  | 0,000  | 0,000  | 0,075  | 0,034  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,068  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,087  | 0,828  | 1,152  | 1,068  | 0,881  | 0,883  | 0,718  | 1,408  | 1,484  | 1,345  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,187  | 0,818  | 0,286  | 0,307  | 0,413  | 0,318  | 0,480  | 0,162  | 0,127  | 0,068  |
| H <sub>2</sub> O               | 11,377 | 9,128  | 9,247  | 10,746 | 10,212 | 11,869 | 10,188 | 10,916 | 10,080 | 10,759 |
| Si                             | 0,129  | 0,188  | 0,153  | 0,088  | 0,183  | 0,164  | 0,140  | 0,376  | 0,383  | 0,455  |
| Ti                             | 0,012  | 0,017  | 0,035  | 0,002  | 0,017  | 0,019  | 0,022  | 0,004  | 0,007  | 0,012  |
| Mn <sup>4+</sup>               | 4,885  | 4,588  | 4,831  | 4,739  | 4,610  | 4,678  | 4,782  | 4,727  | 4,594  | 4,440  |
| Mn <sup>3+</sup>               | 0,900  | 1,017  | 0,880  | 0,916  | 0,870  | 1,019  | 0,751  | 0,544  | 0,622  | 0,772  |
| Al                             | 0,018  | 0,031  | 0,020  | 0,010  | 0,016  | 0,019  | 0,038  | 0,013  | 0,019  | 0,015  |
| Sc                             | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,001  |
| Mg                             | 0,163  | 0,107  | 0,129  | 0,156  | 0,132  | 0,111  | 0,128  | 0,259  | 0,242  | 0,202  |
| Ca                             | 0,483  | 0,463  | 0,456  | 0,472  | 0,473  | 0,489  | 0,424  | 0,378  | 0,415  | 0,441  |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0,070  | 0,088  | 0,130  | 0,076  | 0,081  | 0,088  | 0,123  | 0,068  | 0,101  | 0,077  |
| Co                             | 0,000  | 0,001  | 0,004  | 0,000  | 0,002  | 0,001  | 0,001  | 0,005  | 0,003  | 0,006  |
| Ni                             | 0,000  | 0,004  | 0,000  | 0,002  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,008  | 0,000  | 0,000  |
| Cu                             | 0,004  | 0,005  | 0,007  | 0,003  | 0,000  | 0,002  | 0,000  | 0,008  | 0,000  | 0,000  |
| Zn                             | 0,002  | 0,001  | 0,008  | 0,000  | 0,000  | 0,002  | 0,009  | 0,000  | 0,005  | 0,000  |
| Sr                             | 0,080  | 0,088  | 0,075  | 0,085  | 0,089  | 0,087  | 0,070  | 0,057  | 0,058  | 0,084  |
| Ba                             | 0,012  | 0,017  | 0,013  | 0,015  | 0,022  | 0,011  | 0,053  | 0,019  | 0,028  | 0,040  |
| Pb                             | 0,000  | 0,004  | 0,000  | 0,000  | 0,002  | 0,001  | 0,000  | 0,000  | 0,000  | 0,002  |
| Na                             | 0,215  | 0,178  | 0,221  | 0,209  | 0,180  | 0,184  | 0,140  | 0,270  | 0,282  | 0,258  |
| K                              | 0,026  | 0,103  | 0,038  | 0,038  | 0,053  | 0,041  | 0,058  | 0,020  | 0,018  | 0,009  |
| H <sub>2</sub> O               | 3,838  | 3,018  | 3,054  | 3,614  | 3,413  | 4,033  | 3,420  | 3,600  | 3,297  | 3,558  |

Tabla 3: Análisis mediante microsonda electrónica de todorokita de las menas pobres de La Margarita y Los Chivos. El agua se ha calculado en base a estequiometría. La relación Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> se ha calculado en base a balance de cargas. Análisis 6-47, mina Los Chivos; 58-64, mina La Margarita.

Table 3: Analysis by electron microprobe of todorokite of the poor ores from the La Margarita and Los Chivos deposits. Water was calculated on stoichiometrical basis. Ratio Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> was calculated on the basis of charge balance. Analyses 6-47, Los Chivos mine; 58-64, La Margarita mine.

|                                | 4n1-5  | 4n1-6  | 4n2-7  | 4n3-8  | 4-1b-6 | 4a-1-1 | 4a2-2  | 4b1-6  | 4a-1   |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>               | 3,90   | 2,38   | 0,94   | 1,30   | 0,00   | 1,45   | 1,28   | 1,44   | 0,00   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,01   | 0,04   | 0,04   | 0,02   | 0,01   | 0,01   | 0,05   | 0,05   | 0,01   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,68   | 1,16   | 0,26   | 0,23   | 0,23   | 0,28   | 0,28   | 0,26   | 0,25   |
| MgO                            | 0,01   | 0,23   | 0,03   | 0,01   | 0,07   | 0,06   | 0,02   | 0,06   | 0,04   |
| CaO                            | 0,68   | 0,83   | 0,66   | 0,68   | 0,60   | 0,59   | 0,65   | 0,65   | 0,59   |
| MnO <sub>2</sub>               | 71,58  | 75,05  | 76,96  | 76,73  | 76,64  | 76,22  | 76,51  | 76,30  | 75,65  |
| MnO                            | 1,54   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   | 0,00   |
| FeO                            | 8,39   | 7,77   | 7,79   | 7,52   | 7,38   | 8,57   | 8,18   | 8,44   | 8,05   |
| ZnO                            | 0,00   | 0,07   | 0,06   | 0,01   | 0,08   | 0,08   | 0,02   | 0,02   | 0,05   |
| SrO                            | 4,48   | 4,48   | 4,82   | 4,82   | 4,88   | 4,00   | 4,18   | 4,43   | 4,23   |
| BaO                            | 5,37   | 6,18   | 6,15   | 6,17   | 6,15   | 7,15   | 6,84   | 6,58   | 6,71   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,48   | 0,49   | 0,44   | 0,51   | 0,60   | 0,44   | 0,50   | 0,44   | 0,49   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,70   | 0,86   | 0,88   | 0,88   | 0,88   | 0,89   | 0,88   | 0,84   | 0,88   |
| total                          | 95,74  | 100,99 | 98,05  | 98,84  | 97,06  | 98,71  | 98,36  | 98,51  | 96,88  |
| Si                             | 0,5161 | 0,3054 | 0,1230 | 0,1687 | 0,0000 | 0,1909 | 0,1650 | 0,1884 | 0,0000 |
| Ti                             | 0,0014 | 0,0039 | 0,0037 | 0,0016 | 0,0008 | 0,0010 | 0,0053 | 0,0049 | 0,0008 |
| Al                             | 0,1059 | 0,1745 | 0,0385 | 0,0344 | 0,0354 | 0,0444 | 0,0435 | 0,0408 | 0,0401 |
| Mg                             | 0,0019 | 0,0439 | 0,0053 | 0,0028 | 0,0143 | 0,0121 | 0,0043 | 0,0123 | 0,0081 |
| Ca                             | 0,0840 | 0,0886 | 0,0834 | 0,0816 | 0,0868 | 0,0829 | 0,0809 | 0,0811 | 0,0859 |
| Mn+4                           | 8,5461 | 8,7347 | 8,9844 | 8,9792 | 7,1220 | 8,8184 | 8,8445 | 8,8128 | 7,1101 |
| Mn+2                           | 0,1724 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 |
| Fe+2                           | 0,7088 | 0,8328 | 0,8553 | 1,0117 | 0,8325 | 0,9406 | 0,8880 | 0,8247 | 0,9159 |
| Zn                             | 0,0000 | 0,0068 | 0,0080 | 0,0009 | 0,0033 | 0,0039 | 0,0017 | 0,0023 | 0,0048 |
| Sr                             | 0,3435 | 0,3316 | 0,3688 | 0,4195 | 0,3685 | 0,3048 | 0,3184 | 0,3385 | 0,3335 |
| Ba                             | 0,2786 | 0,3105 | 0,3167 | 0,3379 | 0,3244 | 0,3680 | 0,3520 | 0,3378 | 0,3577 |
| Na                             | 0,1143 | 0,1227 | 0,1126 | 0,1685 | 0,1315 | 0,1122 | 0,1288 | 0,1128 | 0,1128 |
| K                              | 0,1189 | 0,1399 | 0,1479 | 0,1680 | 0,1504 | 0,1486 | 0,1489 | 0,1406 | 0,1486 |

Tabla 4: Análisis mediante microsonda electrónica de una fase análoga a la hollandita de las vetas tardías en la mina de manganeso La Margarita.

Table 4: Analysis by electron microprobe of a new mineral, analogous to hollandite, in the late veins from the La Margarita deposit.

en detalle, la todorokita de los nódulos actúa de cemento precoz de las tobas.

Existe, asimismo, un cemento tardío de zeolitas, mordenita y heulandita. La mordenita forma la primera generación de cemento zeolítico, y se encuentra en forma de agregados de cristales aciculares (con diámetro inferior a la micra, y longitudes de unas pocas decenas de micras), dispuestos en forma radial. Estos esferulitos de mordenita crecen implantados sobre los botrioides de todorokita. La heulandita forma cristales tabulares idiomorfos de unas 200 micras de longitud, que crecen implantados sobre los agregados botrioidales de todorokita (Fig. 10f); en otros casos, la heulandita parece reemplazar a la primera generación de mordenita. El cemento heulandítico se distingue, en parti-

cular, como mineral fosilizante en los gusanos tubícolas, donde rellena parcialmente porosidad geopetal.

Localmente se reconoce un cemento tardío de calcita esparítica. Esta calcita es muy pura y los análisis de microsonda electrónica no revelan cantidades detectables de manganeso.

#### Tobas hematizadas de techo ("Rosita")

Son tobas sujetas a una intensa hematización. La hematita es de grano muy fino y se encuentra como cemento pelicular o como pseudomorfo de máficos. Se encuentran, además, pequeñas vetas de grosor milimétrico de laumonti-

ta, la cual se presenta en forma de cristales de hábito prismático de hasta 1 mm de longitud, de color blanco, y que rellenan completamente la porosidad filoniana. Los feldespatos de la roca encajante se encuentran localmente reemplazados, en mayor o menor grado, por laumontita.

## INCLUSIONES FLUIDAS

Sólo se han podido analizar las inclusiones fluidas de cristales idiomórficos procedentes de vetas de cuarzo que cortan el bayate, pues los cristales de calcita de estas vetas no presentan buenas inclusiones. El número de inclusiones que se han podido medir, no obstante, es pequeño.

Las inclusiones se midieron con una platina calentable/enfriable Linkam TMS60, en el Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals de la Universitat de Barcelona. Las muestras fueron también analizadas mediante SEM-EDS en una cámara criogénica en los Serveis Científico-Tècnics de la UB.

Existen varias generaciones de inclusiones fluidas en el cuarzo. Un primer tipo (tipo I) son bifásicas (líquido-vapor), y no se aprecian sólidos, hijos o atrapados. Son primarias, tal y como lo demuestra su disposición siguiendo la dirección de crecimiento de los cristales en que se encuentran. El tamaño de estas inclusiones oscila entre 15 y 40 micras. El grado de relleno está entre 75 y 80% de líquido y el resto vapor. Esta distribución es bastante homogénea. No obstante, algunas de ellas están afectadas por estrangulamiento. Los principales datos obtenidos por microtermometría fueron:

T eutéctica =  $-22^{\circ}\text{C}$  a  $-23^{\circ}\text{C}$ , lo que indica la presencia de pequeñas cantidades de otros iones además del NaCl.

T de fusión del  $\text{H}_2\text{O}$  =  $-1.3^{\circ}\text{C}$  a  $-1.4^{\circ}\text{C}$ , lo que indica salinidades de 2,2 a 2,4 % en peso de NaCl eq. (hallado mediante la ecuación de Bodnar, 1993).

T de homogenización (L)=  $250^{\circ}\text{C}$ - $305^{\circ}\text{C}$ .

No se detectó la presencia de clatrato, lo que indicaría que la fase de vapor está compuesta principalmente por vapor de agua; este extremo fue confirmado mediante el análisis por microsonda Raman en los Serveis Científico-Tècnics de la UB. El microanálisis de los fluidos atrapa-

dos mediante criogenia y dispersión de energías por el método de Ayora y Fontarnau (1990) revela que la salinidad es en buena parte causada por  $\text{CaCl}_2$ . Fluidos de este tipo están generalmente relacionados con el lavado hidrotermal de rocas básicas, fundamentalmente basaltos.

El segundo tipo de inclusiones (tipo II) es monofásica (líquido). Estas inclusiones se asume que tienen un origen secundario, pues se disponen a lo largo de fracturas que cortan tanto a un cristal como a sus cristales adyacentes. Las temperaturas de fusión del hielo son de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , lo que indica salinidades muy bajas, inferiores al 0,2% NaCl eq.

## MODELO GENÉTICO

El problema más importante a resolver en los depósitos de este tipo es el origen singenético versus epigenético. Algunos autores, en particular Sokolova et al. (1971) abogan por un esquema metasomático del conjunto de la mineralización. Para estos autores las menas de manganeso, e incluso los jaspes, deben reemplazar total o parcialmente rocas sedimentarias o vulcanosedimentarias. Ahora bien, un origen epigenético muy tardío en relación con la formación de las tobas, como fue apuntado por Sokolova et al. (1971) no es posible, por las siguientes razones: 1) ausencia de alteración hidrotermal a techo del yacimiento, y menos aún en los carbonatos situados a techo del yacimiento; 2) carácter precoz del cemento de todorokita en relación al cemento de zeolitas y de calcita; 3) no hay evidencias de reemplazamientos de la matriz de las tobas por los óxidos de manganeso; 4) ninguna característica textural aboga por un reemplazamiento de rocas preexistentes por los bayates.

El modelo alternativo que proponemos se basa en el estudio textural de detalle de la mineralización, y está apoyado por la visión tridimensional de la misma que aportan las densas redes de sondeos existentes. De acuerdo con este modelo, las variaciones texturales en las mineralizaciones de manganeso de Cuba responden a la interacción de varios procesos contemporáneos: tectónica, hidrotermalismo y vulcanismo piroclástico. Según el proceso que predomine a lo largo del tiempo puede predominar uno u otro tipo de depósito. Un esquema evolutivo de un depósito típico constaría de los siguientes episodios (Fig. 11).

- a) Desarrollo de una zona de fractura que afecta a los materiales depositados en el fondo submarino. A partir de esta zona de fractura se produce la circulación de un fluido hidrotermal de elevada temperatura, enri-

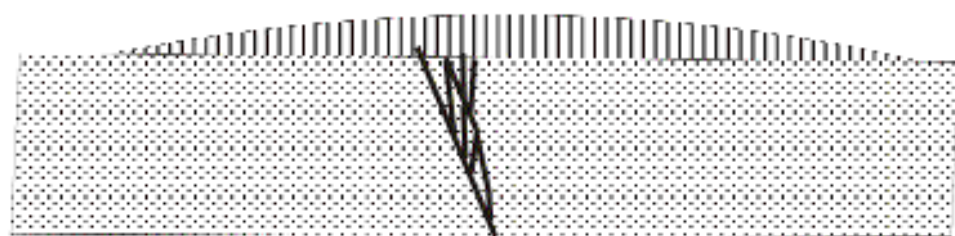
quecido en  $\text{CaCl}_2$ , manganeso y hierro por lavado de rocas volcánicas intermedio a básicas. El fluido presenta bajas fugacidades de azufre y elevadas de oxígeno. La interacción de este fluido con las rocas volcánicas próximas al fondo submarino produce una intensa alteración celadonítica. En este proceso la mayor parte del Fe queda incorporado a la estructura de la celadonita, con lo que se produce una separación efectiva del manganeso en el fluido hidrotermal, de forma que el manganeso se particiona hacia el fluido ascendente. La circulación de los fluidos hidrotermales, no obstante, no se limita a la propia superficie de la fractura, pues la zona de alteración es muy extensa y afecta las rocas piroclásticas que se encuentran subyacentes al depósito. Por ello, es probable que la emisión de los fluidos hacia la superficie se efectuara en parte por la fractura mineralizada, en parte por un entramado de pequeñas fracturas divergentes desde la misma hacia el fondo submarino, y en parte por flujo intergranular. En este caso, debido al carácter poroso de los sedimentos piroclásticos encajantes, predominó el flujo difuso de las soluciones hidrotermales hacia el fondo marino, produciéndose bajas tasas de descarga. Este mecanismo explica el desarrollo de mineralización estratiforme alternativamente al de estructuras de desarrollo vertical, como por ejemplo, chimeneas. Similares mecanismos han sido utilizados para explicar los diferentes tipos de depósitos de sulfuros submarinos actuales (Koski et al., 1988). La presencia sistemática de zonas de alteración celadonítica en la base de los depósitos de manganeso del Paleógeno de Cuba y, en particular, en la zona de Cristo-Ponupo-Los Chivos, determina el carácter proximal de los depósitos. Esta característica diferencia los depósitos proximales de Cuba de otros depósitos de origen hidrotermal formados en posición distal a partir de un centro exhalativo de sulfuros, como por ejemplo los que se dan en la actualidad en el Mar Rojo (por ejemplo, Zierenberg y Shanks, 1988; Butuzova et al., 1990), o en la zona de Juan de Fuca (Goodfellow y Blaise, 1988), donde se producen mineralizaciones distales de manganeso en relación a zonas emisoras de fluido que producen depósitos de sulfuros.

- b) Etapa de desarrollo del sínter silíceo, con menores cantidades de todorokita y de hematites, en un fondo submarino. La formación de estos cuerpos potentes debe haberse realizado en un período de tiempo muy corto, pues raramente intercalan material piroclástico pese a llegar a tener mucha potencia. Ello indica que deben representar intervalos exhalativos en episodios de actividad volcánica nula. Existen muchos ejemplos

actuales de centros exhalativos submarinos en que se generan depósitos silíceos, que a menudo se localizan en la base de depósitos de manganeso, como en las Islas Salomón (Taylor, 1983). Juniper y Fouquet (1988), a partir del estudio de las texturas de numerosos depósitos de este tipo, concluyeron que la sílice y otros componentes se depositan a la vez que bacterias filamentosas, que quedan recubiertas de ópalo-A. Este extremo no puede ser comprobado en las muestras del Paleógeno de Cuba, pues hay una completa recristalización a calcedonia. Por otra parte, Hekinian et al. (1993) describen diversos ejemplos de depósitos hidrotermales actuales de fondos submarinos en que se dan intercrecimientos de sílice criptocristalina (o bien, ópalo) asociados a goethita y, en ocasiones, oxihidróxidos de Mn. Son comunes texturas como crecimientos botrioidales entre estos componentes. En otros casos, la precipitación de la sílice amorfa antecede a la de los óxidos de manganeso, llegando a formar cuerpos lenticulares (*mounds*) que podrían ser muy parecidos a los lentes de bayate de Cuba. Peter y Scott (1988) plantean que la precipitación de sílice amorfa que se produce en los depósitos submarinos actuales de la cuenca de Guaymas se da por enfriamiento conductivo de los fluidos hidrotermales.

- c) Cese de la emisión silícea (eventualmente, coincidente con movimientos de la fractura) y predominio de emisión de fluidos ricos en manganeso, que producen geles que recristalizan a óxidos con texturas botrioidales. Esta etapa precisa de un flujo de fluido rápido desarrollado en un fondo submarino al que no llegaban aportes sedimentarios o piroclásticos. La fragmentación de estos botrioides pudo realizarse por fenómenos explosivos ligados a la propia actividad hidrotermal; la acción de corrientes de fondo no ha resedimentado estos fragmentos pues no hay evidencias de transporte de los mismos desde el momento en que los fragmentos ensamblan perfectamente. La todorokita masiva con texturas botrioidales y bandeadas es un componente muy frecuente en depósitos exhalativos actuales formados en fondos submarinos y han sido descritas, por ejemplo, en la mineralización de manganeso de formación reciente en el arco de las Pequeñas Antillas (Bouysson et al., 1987), o en depósitos en dorsales (Lalou et al., 1988; Rona, 1988). Las texturas botrioidales asimétricas existentes en los depósitos de la zona fueron interpretadas por Sokolova et al. (1971) como el resultado de un crecimiento alimentado por soluciones ascendentes. Similares estructuras geopetales han sido descritas en mineralizaciones de todorokita exhalativas actuales en Bonin (Usui y Nis-

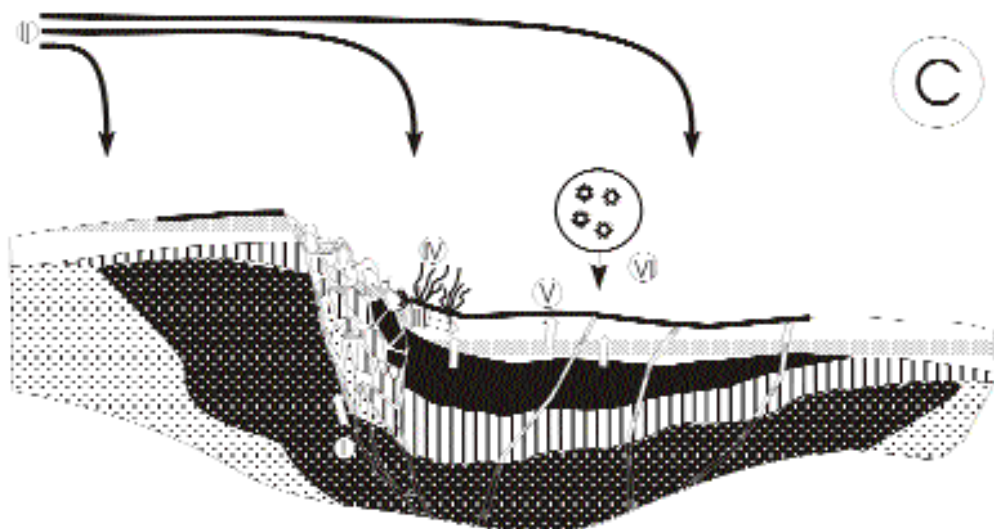
A

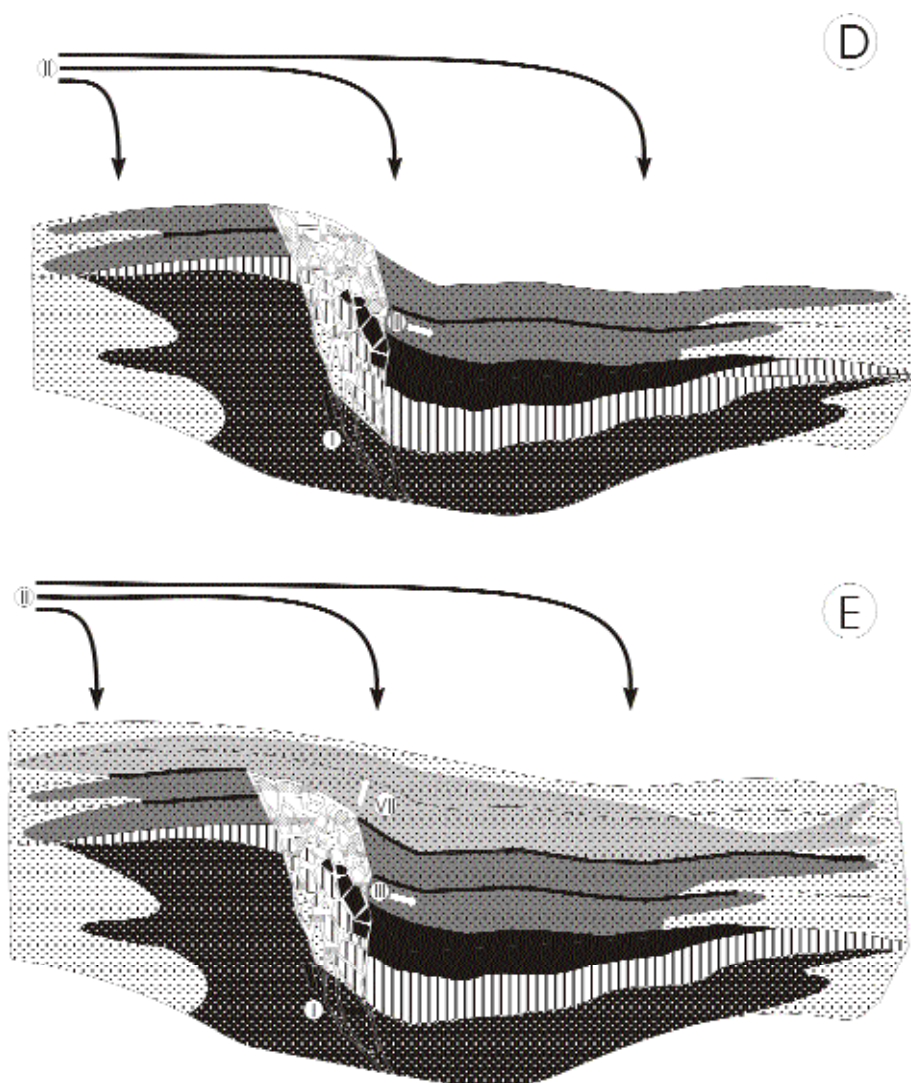


B



C





Página anterior: Figura 11. Esquema conceptual sobre el modelo genético del depósito (véase explicación detallada en el texto). 1- Tobas. 2- Jaspe. 3- Menas de manganeso en vetas. 4- Menas masivas de manganeso ("menas ricas"). 5- Alteración celadonítica-analcítica. 6- Tobas cementadas por óxidos de manganeso y alteradas a laumontita-mordenita-analcita-heulandita-montmorillonita ("menas pobres"). 7- Alteración hematítica-laumontítica. Etapas de desarrollo de la mineralización: A- Etapa de formación del jaspe. B- Etapa de formación de las menas ricas en un episodio de ausencia de aportes piroclásticos, en asociación a la actividad de una falla sinsedimentaria, por acción de fluidos hidrotermales que alteran la roca de muro (I). C- Interacción de los fenómenos exhalativos y tectónicos con aportes piroclásticos cíclicos. Cada vez que cesa la actividad volcánica y el aporte piroclástico (II), que son cementados por óxidos de manganeso (III) se reactiva la deposición de óxidos estratificados de manganeso (IV), y se establecen colonias de gusanos epifaúnicos (V); se produce la fosilización de organismos planctónicos (p. ej. radiolarios) por los óxidos (VI). D- Nuevos aportes piroclásticos ahogan las colonias de organismos epifaúnicos y producen un nuevo ciclo con interacción de fenómenos exhalativos/depositos piroclásticos. E- Disminución de la actividad exhalativa contemporánea con nuevos aportes cíclicos piroclásticos: cese de la deposición de manganeso, desarrollo de las zonas de alteración hematítica superior y fin de los procesos exhalativos, con continuidad de la actividad volcánica.

Previous page: Figure 11. Conceptual draft on the genetic model of the manganese deposits (see also detailed explanation in the abstract). 1- Tuffs. 2- Jasper. 3- Manganese ores in veins. 4- Massive manganese ores ("rich ores"). 5- Celadonite-analcite alteration zone. 6- Tuffs cemented by manganese oxides and altered to laumontite-mordenite-analcite-heulandite-montmorillonite ("poor ores"). 7- Hematite-laumontite alteration zone. Stages of development of the mineralization: A- Stage of jasper formation. B- Stage of formation of massive ores during an episode without pyroclastic supply, in association with the activity of a synsedimentary fault, by the action of hydrothermal fluids (I) producing a celadonitic alteration zone. C- Formation of the "poor ores" by interaction of a continuous exhalative process and episodic volcanic eruptions that supply pyroclastic beds (II). Each pyroclastic deposit becomes cemented by the manganese ores (III). When each volcanic episode stops, beds of massive manganese oxides can develop (IV), and on them ecosystems of epifaunal worms are established (V); the manganese oxides also cement planctonic fauna, as radiolarians (VI). D- Renewed pyroclastic supply fossilize the mentioned ecosystems and produces a new cycle with interaction of exhalative phenomena and pyroclastic deposits. E- Decrease in the exhalative activity, contemporaneous with new pyroclastic supply: end of the manganese deposition, development of the upper hematitic zones (VII) and end of the exhalative processes, with continuity of the volcanic activity.



himura, 1992). La tasa de crecimiento de los depósitos actuales de manganeso en cuencas de retroarco es del orden de los 3 cm/año (Rona y Scott, 1993), por lo cual para formar un depósito masivo de menas ricas de estas características y de unos 5-8 m de potencia (las potencias máximas de las menas ricas en la zona de Cristo-Ponupo-Los Chivos) se requieren períodos de unos 150-250 años. Pese a que los mismos autores indican casos con tasas de crecimiento mayores (hasta de 3,5 cm/año para depósitos de Mn y superiores para depósitos de sulfuros) otros autores describen, no obstante, tasas de crecimiento más bajas (Lalou et al., 1983).

- d) Reactivación intermitente de la actividad piroclástica, que entra en competencia con la actividad exhalativa, más continua en el tiempo. Por consiguiente, cada episodio piroclástico produce una capa de tobas, que son inmediatamente cementadas por óxidos de manganeso aportados por el fluido hidrotermal continuamente emergente, por lo que al final de cada erupción volcánica se puede reactivar a techo de la capa la producción de cuerpos masivos de óxidos de manganeso. Este esquema explica los ritmos que se reconocen en las “menas pobres”, constituidos cada uno por un paquete de toba cementada por óxidos de manganeso, a la que se superpone un nivel centimétrico de óxido de manganeso masivo. La existencia de fósiles bentónicos en posición de muerte a techo de estas capas indica, por una parte, la ausencia de corrientes de fondo fuertes, que hubieran podido dispersar la mineralización, y por otra, atestigua el carácter episódico de cada depósito piroclástico. De este modo, cada depósito piroclástico sepulta las comunidades de seres vivos existentes asociadas al centro exhalativo, e interrumpe la deposición de niveles masivos de manganeso. Bouysse et al. (1987) también encuentran mineralizaciones muy parecidas a las de las “menas pobres” de Cuba: depósitos piroclásticos cementados por todorokita botrioidal, y también las interpretan como el resultado de la emisión de fluidos hidrotermales contemporáneos con un aporte piroclástico.
- e) Etapa póstuma por disminución de la temperatura de los fluidos hidrotermales. Los fluidos ya no transportan manganeso, sólo hierro, produciendo en algunos casos la alteración hematítica y laumontítica en las inmediaciones del techo del depósito.

La existencia de mineralización secante de manganeso asociada a mineralizaciones estratiformes no es rara en los depósitos vulcanogénicos. Pouit (1989) describe en

numerosos ejemplos de depósitos de manganeso en Marruecos (de edad Permo-Triásica) esta asociación, y demuestra que las mineralizaciones filonianas están asociadas a fracturas sinsedimentarias, pues están fosilizadas por calizas. Una asociación muy parecida ha sido descrita en depósitos de manganeso de Baja California (Freiberg, 1983).

La alteración celadonítica, principalmente concentrada en la base del depósito, donde es muy intensa, se produce por reemplazamiento de máficos y vidrio de las rocas tobáceas del encajante.

Las asociaciones minerales de celadonita con heulandita merecen especial discusión. En Nueva Zelanda se la ha descrito como un producto secundario en zonas de alteración hidrotermal de rocas vulcanosedimentarias. En este caso, se generan por deshidratación de una primera asociación de temperatura más elevada, compuesta por clorita/illita  $\pm$  pumpellyita (Li-Gejing et al., 1997). Ahora bien, esta paragénesis de más alta temperatura está ausente en los depósitos de Cuba, por lo que en nuestro caso puede deducirse el origen primario de la asociación, debido a una interacción con fluidos hidrotermales. El problema que se plantea, a la vista de los diferentes tipos de alteración hidrotermal que se dan en depósitos submarinos (celadonítica, nontronítica, illítica, clorítica, etc.) es el de determinar qué parámetros determinan los minerales que se forman. Vista la composición de estos sistemas de filosilicatos, los parámetros que más pueden influir son la temperatura de las soluciones y la composición del sistema, regida a su vez por la actividad de especies químicas en el fluido hidrotermal y por la composición del protolito. Las condiciones de formación de la celadonita no son bien conocidas, pues hay autores que proponen temperaturas de formación muy bajas, entre 20-60°C (Duplay et al., 1986, 1989; Gonçalves et al., 1990; Gallahan y Duncan, 1994), si bien hay otros que proponen que su rango de formación alcanza temperaturas mucho más elevadas, incluso superiores a 300°C (Honnorez et al., 1983; Varentsov et al., 1983; Cathelineau y Izquierdo, 1988). En cualquier caso, el quimismo de la celadonita aporta datos sobre las características de los fluidos mineralizantes. La presencia de celadonita primaria en vez de clorita demuestra el carácter oxidante del fluido (la celadonita es rica en Fe<sup>3+</sup>, mientras que en la clorita el hierro es divalente, véase Andrews, 1980), en comparación con los fluidos hidrotermales que generan los depósitos de sulfuros exhalativos. Otro mineral descrito en zonas de alteración hidrotermal, la nontronita, es una esmectita sódica; en nuestro caso, la presencia de celadonita (mineral del grupo de las micas rico en potasio) como producto de



alteración de tobas básicas (inicialmente pobres en K) demuestra que la composición de la alteración está controlada por la composición de un fluido rico en potasio. Por tanto, los fluidos son oxidantes, como lo demuestra la presencia de celadonita y el propio carácter oxidado de los minerales de Fe y Mn. Otro aspecto muy interesante es analizar la relación entre la posición de cada mineral en el depósito y el correspondiente estado de valencia del manganeso en ese mineral (uno o varios estados de valencia). Recuérdese que las menas estratiformes o estratoligadas son cortadas por vetas, en las que se da la precipitación de minerales directamente desde el fluido, probablemente por enfriamiento de las soluciones. Es en estas vetas en donde únicamente se produce la cristalización de hollandita y pirolusita (las fases de manganeso más oxidadas, exclusivamente con  $Mn^{4+}$ ). La precipitación de pirolusita y hollandita se produciría, por tanto, en la parte alta del rango de temperaturas en que se produjo la alteración zeolítica de estas zonas (entre unos 250°C y 300°C). En cambio, la presencia de todorokita (con manganeso en parte tetravalente y en parte trivalente) en vez de pirolusita (mineral con el manganeso exclusivamente en forma de  $Mn^{4+}$ ) parece indicar que las condiciones no fueron extremadamente oxidantes en las zonas estratiformes del depósito. Este cambio en el estado de valencia puede ser debido a la interacción con el agua marina (de Eh más reductor) o con bacterias sulfatoreductoras en la zona de descarga de los fluidos hidrotermales. En los depósitos cubanos del Paleógeno están totalmente ausentes los carbonatos de manganeso (con  $Mn^{2+}$ ). Éstos se dan en fondos submarinos reductores, o en otros fondos marinos por emisión de fluidos más reductores (véase, por ejemplo, Xu et al., 1990).

Otro aspecto importante son los relativamente altos contenidos en Ba y Sr de los óxidos de manganeso, si se compara con todorokitas de depósitos marinos o terrestres (Dymond y Eklund, 1978, Ostwald, 1986), aunque también se han reportado todorokitas ricas en Sr en depósitos volcanogénicos de Turquía (Radtko y Jones, 1966). En particular, los contenidos relativamente altos de estos elementos en la todorokita cubana no pueden ser explicados como asimilación del Ba o Sr presentes en los feldespatos de las rocas mineralizadas. La presencia de cantidades elevadas de Sr en la hollandita, así como el que este mineral se presente en mineralización filoniana, abogan porque estos elementos sean transportados por el fluido hidrotermal. Ahora bien, la fuente remota de Ba y Sr sí puede haber sido la lixiviación, en profundidad y a temperaturas más elevadas, de feldespatos de rocas volcánicas. En este sentido, la diversidad de composiciones químicas de la todorokita de cada depósito aboga por una

diversidad de rocas lixiviadas. Además, pese a que la hollandita ha sido descrita también como mena secundaria por oxidación supergénica de menas primarias, Pouit (1989) también la encuentra como mena primaria en la zona filoniana de raíz de los depósitos exhalativos de manganeso de Marruecos.

Las variaciones composicionales que se dan en la posición A de la todorokita son muy aleatorias, aunque existe una ligera tendencia a aumentar la proporción de Ca en las partes más superiores de la zona de menas pobres del yacimiento. Estas variaciones pueden explicarse a partir de cristalización en desequilibrio, ya sea por mezcla de fluidos o por la propia reacción fluido/roca. Este último mecanismo no parece eficaz, pues en el caso de las menas pobres, donde este fenómeno podría haber sido más intenso, parece haber habido relativamente poca disolución de los cristales de las tobas. Por tanto, el mecanismo más eficaz puede haber sido la interacción del fluido hidrotermal con agua marina. Hay que resaltar, llegados a este punto, la escasa proporción de K y Na en la posición A. Este empobrecimiento en álcalis en los óxidos de manganeso, a la vez que la ausencia de óxidos de hierro, puede explicarse por la presencia de una zona de alteración potásica intensa en la base del depósito. Por tanto, no parece que haya existido un aporte importante de K y Na desde el agua marina a estos óxidos. La proporción de Pb es asimismo baja, generalmente inferior al 0,1% en peso.

Por otra parte, en la posición M de la todorokita no se registran variaciones significativas. Tan sólo en las partes superiores del depósito se da como norma sistemática un ligero enriquecimiento en Fe, aunque los contenidos de este elemento en conjunto son muy bajos, casi siempre inferiores al 1% en peso. Por lo que respecta a los elementos menores, la proporción de Ni, Co, Cu y Zn es generalmente inferior al 0,1% en peso. Estos resultados son los típicos de todorokita formada en condiciones hidrotermales en fondos submarinos, pues las mayores sustituciones de Mn por estos elementos se dan en depósitos hidrogénicos de fondos submarinos (Bonatti et al., 1972; Usui, 1990; Hein et al., 1997), o bien en zonas de alteración meteórica (Larson, 1962), o en depósitos vulcanogénicos subaéreos (Crespo y Lunar, 1997). Los contenidos en Sc en la todorokita paleógena analizada son muy bajos, pese a que se han citado contenidos elevados en todorokita del arco mesozoico cubano.

Finalmente en lo que a la composición de la todorokita se refiere, nótese que muchos análisis presentan contenidos de Si elevados. Esta circunstancia fue descrita también por Ostwald (1982), quien sugiere que esto puede

deberse a mezcla de todorokita con silicatos de grano muy fino fuera del poder de resolución de la microsonda electrónica. Esta solución puede ser también válida en nuestro caso, pues la todorokita, pese a ser ópticamente homogénea, se presenta como agregados finamente fibrosos, lo cual puede favorecer la mezcla con otras sustancias.

La temperatura de formación de las mineralizaciones debe haber sido muy variable en un depósito de estas características. Además de los datos de inclusiones fluidas, las zeolitas pueden aportar cierta información geotermométrica. Las paragénesis con zeolitas pueden correlacionarse con la que existen en circuitos geotérmicos de alta entalpía bien estudiados. En efecto, en las zonas de alteración celadonítica a muro del depósito se identifica la presencia exclusiva de analcima. La presencia de analcima en ausencia de otras zeolitas ha sido un criterio usado en los campos geotérmicos de Islandia como indicador de temperaturas entre 230°C y 300°C (Kristmannsdóttir y Tómasson, 1978). Los datos de inclusiones fluidas en cristales de cuarzo de la base del depósito concuerdan perfectamente con este rango de temperaturas (entre 250 y 305°C). Por desgracia, estos datos no pueden ser contrastados con datos fidedignos sobre la estabilidad de la celadonita. En las mineralizaciones actuales se han descrito por el momento temperaturas muy bajas, desde temperaturas casi ambientales (Kimura et al., 1988; Usui y Nishimura, 1992) hasta de unos 20°C en los depósitos de las islas Galápagos (Corliss et al., 1978); no obstante, son pocos los datos de flujo de calor en depósitos de manganeso.

En la misma línea, por comparación con los campos geotérmicos de Islandia, la presencia de laumontita, analcima, heulandita y mordenita que se da tanto en la mineralización, como en las tobas zeolitizadas y cementadas por manganeso, como en las zonas de alteración a techo de la mineralización, sugiere que el fluido hidrotermal en esta zona se encontraba a temperaturas más bajas que en las zonas de alimentación, pues esta asociación de zeolitas se correlaciona con la que se da en la zona 4 de los campos geotérmicos de Islandia a temperaturas relativamente bajas (100-230°C, Kristmannsdóttir y Tómasson, 1978). Es significativa la presencia de alteraciones zeolíticas y hematizaciones en las rocas situadas a techo de la mineralización de manganeso ("facies rosita"), pues pueden ser el resultado de la actividad póstuma de las zonas de descarga, pero a temperaturas demasiado bajas para transportar manganeso. Esta bajada de temperatura puede ser debida a difusión térmica por interacción con agua marina.

Por otra parte, la escasa proporción de sulfuros en los canales emisores indica una escasa fugacidad de azufre

en los fluidos que formaron estos depósitos. Esta baja fugacidad de azufre en los fluidos hidrotermales se refleja también en la completa ausencia de barita en el depósito, hecho que contrasta con la presencia sistemática de bario y estroncio en los óxidos de manganeso. La barita ha sido descrita sólo en los depósitos de Bueycito (fuera del área estudiada), en asociación a pirita. La baja presencia de azufre puede haber favorecido la especialización de bacterias sulfatoreductoras en la reducción de manganeso, posibilidad que apuntan algunos autores (véase revisión de Gould et al., 1997). Además, parece que algunas de estas bacterias son capaces de utilizar selectivamente manganeso en vez de hierro (véase op. cit.).

Finalmente, es difícil valorar el papel de los fenómenos supergénicos sobre estas mineralizaciones. No obstante, cabe recordar que en la última fase de relleno fisural o de relleno de porosidad intergranular se deposita calcita muy pura, y que este fenómeno se produce en todas las zonas del depósito. Esta cristalización de carbonatos puede estar relacionada con circulación de fluidos diagénéticos durante la formación de las cuencas de piggy back o por aguas meteóricas muy posteriores, pues estos fluidos pueden haber aportado carbonato cálcico muy puro. Estos datos concuerdan con la presencia de una generación de inclusiones fluidas con agua de muy baja salinidad y sin burbuja de vapor en los cristales de cuarzo de las vetas del bayate. Estas inclusiones pueden corresponder a agua meteórica de atrapamiento muy tardío y, posiblemente, desconectado de los procesos mineralizantes. En este caso, la removilización de manganeso en esta etapa debe haber sido nula.

## CONCLUSIONES

El esquema de distribución de las mineralizaciones de óxidos de manganeso vulcanogénicos del Paleógeno de Cuba es muy parecido al que se da en los depósitos volcanogénicos de sulfuros. Así, existe una zona de raíz filoniana, aunque en vez de la típica alteración clorítica y sericitica o caolinítica (magnésica y ácida) se da una alteración zeolítica y celadonítica (potásica y alcalina). La circulación de un fluido hidrotermal por esta zona alimentó un depósito estratiforme masivo (formado a temperaturas del orden de los 300°C), zonas de mineralización difusa (producidas a temperaturas ligeramente más bajas 250-300°C), y zonas con alteración póstuma a techo. Las diferentes facies de la mineralización estratiforme son debidas a la interacción de los procesos exhalativos con el régimen sedimentario de la cuenca. Así, la mineralización masiva se produjo en un intervalo con al-

ta tasa de emisión de fluidos en relación al aporte de piroclastos a la cuenca; la mineralización pobre representa la interacción entre sucesivos pulsos piroclásticos y un fenómeno exhalativo continuo en el tiempo, pero de amortiguación progresiva hacia techo; las alteraciones hematíticas representarían las fases póstumas del depósito.

La formación del depósito de manganeso en asociación con la deposición de piroclastos gruesos es indicativa de una cierta proximidad con los centros volcánicos. Esta proximidad en el caso cubano contrasta con el carácter más distal que se da en otros yacimientos vulcanogénicos de manganeso, como los de la Faja Pirítica Ibérica, en la que los depósitos encajan en pizarras o cineritas (Sedler et al., 1997).

Los procesos exhalativos se producen favorecidos por la existencia de fracturas sinsedimentarias. Una misma fractura de estas características puede haber funcionado como emisor de fluidos de forma episódica a lo largo del registro sedimentario y, por tanto, esta actividad repetida explica el apilamiento de depósitos estratiformes que se dan en cada distrito. En cualquier caso, estas fracturas cesan su actividad con el desarrollo de las cuencas de piggy back, que las fosilizan y fosilizan, por ende, a los fenómenos exhalativos.

## AGRADECIMIENTOS

Los análisis se realizaron en los Serveis Científic-Tècnics de la Universitat de Barcelona, con el apoyo de los especialistas de las unidades de Difracción de Rayos X (Dr. X. Alcover, J.Bassa, T. Muriel), de Microscopía Electrónica (Dr. R. Fontarnau), de Microsonda Electrónica (Dr. J. García Veigas y Dr. X. Llobet) y de microsonda Raman (Dr. T. Jawhari). La platina calentable/enfriable con la que se realizó este trabajo fue donada por la Fundació Solidaritat de la UB al Instituto de Geología y Paleontología de Cuba del Servicio Geológico de Cuba. La estancia de X. Cazañas en Barcelona fue costeada por una beca doctoral de la AEIC. El trabajo se costeó en parte con fondos del proyecto CICYT AMB94-0953-CO2-01. Agradecemos las discusiones mantenidas con los doctores C. Ayora y S. Galí, y el apoyo del Dr. J.M. Mata en el trabajo de campo.

## BIBLIOGRAFÍA

Andrews, A.J., 1980. Saponite and celadonite in Layer 2 Basalts, DSDP Leg 37. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 323-340.  
Ayora, C., Fontarnau, R. (1990): X-ray microanalysis of frozen fluid inclusions. *Chem. Geol.*, 89, 135-148.

Bodnar, R.J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 683-684.  
Bonatti, E., Kramer, T., Rydell, H., 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In D.R. Horn (ed.). *Ferromanganese deposits of the Ocean Floor*. Washington, Nat. Sci. Found, 147-166.  
Bouysse, Ph., Kang, J.K., Kosakevitch, A., Lallier-Vergès, E., 1987. Mise en évidence d'un dépôt manganésifère hydrothermal du Pliocène supérieur dans l'arc externe des Petites Antilles (Banc Bertrand). *Oceanologica Acta*, 10, 375-386.  
Buatier, M., Honnorez, J., 1990. Mécanismes de formation des argiles des halos noirs des basaltes océaniques. *Comptes Rendus Acad. Sci.*, sér. 2, 310(11), 1497-1503.  
Burchard, E. 1920. Manganese-ore deposits in Cuba. *Amer. Inst. Min. Engng. Trans.*, 63, 51-104.  
Butuzova, G.Yu, Drits, V.A., Morozov, A.A., Gorschov, A.I., 1990. Processes of formation of iron-manganese oxyhydroxides in the Atlantis-II and Thetis Deep of the Red Sea. In J. Parnell, Y. Lianjun, Ch. Changmin (eds.). *Sediment-hosted mineral deposits*. Intern. Assoc. Sedimentologists Spec. Publ. 11, New York, Blackwell, 57-72.  
Cabella, R., Luchetti, G., Marescotti, P., 1994. Sr-rich hollandite and cryptomelane in the Fe-Mn oxide deposit of the Cerchiara mine (eastern Liguria, Italy). *Abstracts 16th IMA International Meeting*, Pisa, 61.  
Cathelineau, M., Izquierdo, G., 1988. Temperature-composition relationships of authigenic micaceous minerals in the Los Azufres geothermal system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 418-428.  
Cazañas, X., Melnikova, A., 1986. Sistematización y generalización de la información sobre los yacimientos minerales metálicos de la República de Cuba. In R.M. Lavandero, M. Estrugo, M. Santa Cruz-Pacheco, F. Bravo, A.A. Melnikova, R. Cabrera, V.A. Trofimov, J. Romero, I. Altarriba, P. Álvarez, I.I. Aniatov, B. Badamgavin, A.N. Barishev, D.J. Carrillo, X. Cazañas, N. Cuéllar, A.V. Dvornia, F. Formell, M. García, D. Gonzales, G.G. Gue, A. Janchivin, L.J. Krapiva, J. López, I. Lozanov, J. Montenegro, G. Pantaleón, N. Stefanov, O. Vázquez, A.M. Zagorskin, A.Ya. Zhidkov, 1988. Informe al Mapa de Yacimientos Minerales Metálicos y Aguas Minerales de la República de Cuba a escala 1:500 000 (1988). Informe inédito, Instituto de Geología y Paleontología, La Habana, Cuba.  
Cazañas, X., Melgarejo, J.C., Fernández, A., Chaves, S., Guerra, M., Borrero, A., Torres, M., 1994. Características geológicas del depósito La Margarita y su modelo. *Memoria II congreso*, Instituto de Geología y Paleontología, 1-15.  
Cazañas, X., Melgarejo, J.C., 1996. Los depósitos de Mn La Margarita y Los Chivos, Cuba Oriental. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 19(1), 27-28.

- Corliss, J.B., Lyle, M., Dymond, J., Crane, K., 1978. The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift. *Earth Planet. Sci. Letters*, 40, 12-24.
- Crespo, A., Lunar, R., 1997. Terrestrial hot-spring Co-rich Mn mineralization in the Pliocene-Quaternary Calatrava region (central Spain). En Nicholson, K., Hein, Jr., Buehn, B., Dasgupta, S. (Eds.), *Manganese mineralization, geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 119, 253-264.
- Cuba, S., Porro, A., Soriano, R., Guerra, M., Méndez, I., Avila, E., 1993. Exploración orientativa y detallada del depósito La Margarita, Santiago de Cuba. CNFG.
- Duplay, J., Desprairies, A., Paquet, H., Millot, G., 1986. Celadonites and glauconites; double population de particules dans la celadonite de Chypre; essai sur les temperatures de formation. *Comptes R. Acad. Sci. Paris, sér. 2*, 302, 181-186.
- Duplay, J., Paquet, H., Kossovskaya, A., Tardy, Y., 1989. Estimation de la temperature de formation des paragenèses saponite-celadonite et glauconite-nontronite dans les alterations sous-marines de basalte, par le méthode des correlations entre elements au sein de populations monominerales. *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, série 2*, 309(1), 53-58.
- Dymond, J., Eklund, W., 1978. A microprobe study of metalliferous sediment components. *Earth Planet. Sci. Letters*, 40, 243-251.
- Escusa, A., Font, L., López, E., Miró, M., 1994. Estudio mineralógico de los yacimientos de manganeso de Oriente de Cuba. *Certamen Nacional Jóvenes Investigadores. Actas*, 99-103.
- Fleisher, M., Richmond, W.E., 1943. The manganese oxide minerals. A preliminary report. *Econ. Geol.*, 28, 269-286.
- Freiberg, D.A., 1983. Geological setting and origin of the Lucifer manganese deposit, Baja California Sur, Mexico. *Econ. Geol.*, 78, 931-943.
- Fronde, C., Marvin, U.B., Ito, J., 1960. New occurrences of todorokite. *Amer. Mineral.*, 45, 1167-1173.
- Gallahan, W.E., Duncan, R.A., 1994. Spatial and temporal variability in crystallization of celadonites within the Troodos Ophiolite, Cyprus; implications for low-temperature alteration of the oceanic crust. *J. Geophys. Res. B*, 99, 3147-3161.
- García, D., Méndez, I., 1994. Generalización estratigráfica del arco de islas volcánicas Paleogénico en la Sierra Maestra, Cuba. *Resúmenes II Congreso Cubano de Geología, Santiago de Cuba*, 68.
- Gonçalves, N.M.M., Dudoignon, P., Meunier, A., 1990. The hydrothermal alteration of continental basaltic flows in northern Parana Basin (Ribeirão Preto, Sao Paulo State, Brazil). *Sci. Géol. Mém.*, 88, 153-162.
- Goodfellow, W.D., Blaise, B., 1988. Sulfide formation and hydrothermal alteration of hemipelagic sediment in Middle Valley, Northern Juan de Fuca Ridge. *Can. Mineral.*, 26, 675-696.
- Gould, W.D., Francis, M., Blowes, D.W., Krouse, H.R., 1997. Bio-mineralization: microbiological formation of sulfide minerals. In J.M. McIntosh, L.A. Groat (eds.). *Biological-mineralogical interactions*. MAC Short Course Series, 25, 169-186.
- Grechaniuk, T., Norman, A., 1971. Informe sobre los trabajos geológicos de levantamiento a escala 1:50 000 que se realizaron en la cuenca de los ríos Cobre, Caña y Cauto, La Habana, CNFG, inédito.
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J.K., Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In K. Nicholson, J.R. Hein, B. Buehn, S. Dasgupta (eds.). *Manganese mineralization, geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 119, 123-138.
- Hekinian, R., Hoffert, M., Larqué, Ph., Cheminée, J.L., Stoffers, P., Bideau, D. (1993): Hydrothermal Fe and Si Oxyhydroxide deposits from South Pacific intraplate volcanoes and East Pacific Rise Axial and Off-Axial Regions. *Econ. Geol.*, 88, 2099-2021.
- Hewett, D.F., Shannon, E.V., 1921. Orientite, a new hydrous silicate of manganese and calcium from Cuba. *Am. Jour. Sci.*, 5th ser., 1, 491-506.
- Honnorez, J., Karpoff, A.M., Trauth-Badraut, D., 1983. Sedimentology, mineralogy and geochemistry of green clay samples from the Galapagos hydrothermal mounds, holes 506, 506c, and 507d, Deep Sea Drilling Project Leg 70. In J. Honnorez, R.P. von Herzen, R.P., T.J. Berrett, K. Becker, M.L. Bender, P.E. Borella, H.W. Hubberten, S.C. Sones, S.I. Karato, C. Laverne, S. Levi, A.A. Migdisov, S.A. Moorbey, E.L. Schrader, R. Amidei (eds.). *Initial reports of the Deep Sea Drilling 70*, 211-224.
- Iturralde-Vinent, M.A., 1994. Cuba Geology: A new plate tectonics synthesis. *Jour. Petrol. Geol.*, 17, 39-70.
- Iturralde-Vinent, M.A., 1996. Ofiolitas y arcos volcánicos de Cuba. IGCP Project 364. *Special Contribution 1*.
- Juniper, S.K., Fouquet, Y., 1988. Filamentous iron-silica deposits from modern and ancient hydrothermal sites. *Can. Mineral.*, 26, 859-869.
- Kimura, M., Uyeda, S., Kato, Y., Tanaka, T., Yamano, M., Gamo, T., Sakai, H., Kato, S., Izawa, E., Oomori, T., 1988. Active hydrothermal mounds in the Okinawa Trough back-arc basin, Japan. *Tectonophysics*, 145, 319-324.
- Koski, R.A., Shanks, W.C., Bohrsen, W.A., Oscarson, R.L., 1988. The composition of massive sulfide deposits from the sediment-covered floor of Escanaba Trough, Gorda Ridge: implications for depositional processes. *Can. Mineral.*, 26, 655-673.
- Kristmannsdóttir, H., Tómasson, J., 1978. Zeolite zones in hydrothermal areas in Iceland. In L.B. Sand, F.A. Mumpton (eds.). *Natural zeolites*. Oxford, Pergamon, 277-284.

- Kuzovkov, G.N., Zinchenko, V., Alcaide, J., Durañona, D., Escobar, E., Acosta, J., Fernández, A., Cobián, T., Méndez, I., Rodríguez, R., Sánchez, R., Guerra, M., Gelis, B., Lay, M., Modelo, F., Rodríguez, M., 1988. Informe sobre el Levantamiento Geológico a escala 1:50.000 y búsquedas acompañantes ejecutadas en el área de La Gran Piedra al este de Santiago de Cuba en los años 1983-1987. Oficina Nacional de Recursos Minerales MINBAS. La Habana. Inédito. 163 p.
- Lalou, C., Brichet, E., Jehanno, C., Pérez-Léclaire, H., 1983. Hydrothermal manganese oxide deposits from the Galapagos mounds, DSDP Leg 70, Hole 509B and "Alvin" dives 729 and 721. *Earth Planet. Sci. Letters*, 63, 63-75.
- Lalou, C., Brichet, E., Thompson, G., 1988. Radionuclide gradients in two Mn oxide deposits from the Mid-Atlantic ridge: possible influence of a hydrothermal plume. *Can. Mineral.*, 26, 713-720.
- Larson, L.T., 1962. Zinc-bearing todorokite from Philipsburg, Montana. *Amer. Mineral.*, 47, 59-66.
- Lewis, G.E., Straczek, J.A., 1955. Geology of South-Central Oriente, Cuba. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 975-D.
- Li, G., Peacor, D.R., Coombs, D.S., Kawachi, Y., 1997. Solid solution in the celadonite family; the new minerals ferroscladonite,  $K_2Fe_2+2Fe_3+2[Si_8O_{20}](OH)_4$ , and ferroaluminoceladonite,  $K_2Fe_2+2Al_2[Si_8O_{20}](OH)_4$ . *Amer. Mineral.*, 82, 503-511.
- Linares, E., Osadchiy, P., Dovnia, A., Gil, S., García, D., Zuazo, A., González, R., Bello, V., Brito, A., Bush, W., Cabrera, M., Capote, C., Cobiella, J.L., Díaz de Villalvilla, L., Eguipko, D., Evdokimov, Y., Fonseca, E., Furrázola, G., Hernández, J., Judoley, C.M., Kondakov, L., Markousky, A., Norman, A., Pérez, M., Peñalver, L., Tijomirov, I., Zelepuguin, V., 1985. Mapa Geológico de la República de Cuba a escala 1:500 000. Leningrado Fábrica Cartog. Indust. Invest. Cient. Geol. A.P. Karpinsky, 5 hojas
- Méndez, I., 1997. Apuntes sobre el vulcanismo del Paleógeno en la región Sierra Maestra y características de su composición química. In G. Furrázola, K. Núñez (eds.). *Estudios sobre Geología de Cuba*, 424-444.
- Naranjo, A., Olivares, S., 1987. Informe de búsqueda evaluativa en el sector Balcanes a escala 1: 2000 y búsqueda detallada a escala 1: 10000 en los sectores Ponupo, Cuatro Caminos y los Chivos. CNFG.
- Odin, G.S., Desprairies, A., Fullagar, P.D., Bellon, H., Decarreau, A., Froehlich, F., Zilverder, M., 1988. Nature and geological significance of celadonite. In G.S. Odin (ed.). *Green marine clays; oolitic ironstone facies, verdine facies, glaucony facies and celadonite-bearing facies; a comparative study. Developments in sedimentology*, 45, 337-398.
- Ostwald, J., 1982. Some observations on todorokites from marine and terrestrial environments. *Mineral. Mag.*, 46, 253-256.
- Ostwald, J., 1986. Some observations in the chemical composition of todorokite. *Mineral. Mag.*, 50, 336-340.
- Park, C.F., Cox, M.W., 1944. Manganese deposits in part of the Sierra Maestra, Cuba. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 935-F, 307-355.
- Perseil, E.A., Giovanni, R., 1988. Sur la variation ponctuelle des termes de la série isostructurale cryptomelane-hollandite-coronadite et les conditions de gisement. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 68, 113-123.
- Peter, J.M., Scott, S.D., 1988. Mineralogy, composition, and fluid-inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California. *Can. Mineral.*, 26, 567-587.
- Pouit, G., 1989. Gisements de manganèse hydrothermaux sous-marins proximaux et distaux par rapport au volcanisme. *Chron. Rech. Min.*, 494, 3-10.
- Quintas, F., Blanco, J., 1993. Paleogeografía de la cuenca San Luis y su importancia para la interpretación de la evolución geológica de Cuba Oriental. *Minería y Geología*, 10, 3-14.
- Quintas, F., Hernández, M., Blanco, J., 1994. Origen y evolución del arco de islas volcánicas Sierra Maestra. *Minería y Geología*, 11, 3-12.
- Radtko, A.S., Jones, L.M., 1966. Strontium-bearing todorokite from Soganliueruek, Turkey. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, C158-161.
- Richmond, W.E., Fleischer, M. 1942. Cryptomelane, a new name for the commonest of the "psilomelane" minerals. *Amer. Mineral.*, 27, 607-610.
- Rona, P.A. 1988. Hydrothermal mineralization at oceanic ridges. *Can. Mineral.*, 26, 431-465.
- Rona, P.A., Scott, S.D., 1993. A special issue on sea-floor hydrothermal mineralization. *New perspectives. Econ. Geol.*, 88, 1933-1976.
- Rossi, P.L., Bocchi, G., Lucchini, F., 1980. A manganese deposit from the South tyrrhenian region. *Oceanologica Acta*, 3, 107-113.
- Sedler, I.K., Wipfler, E.L., Matheis, G., 1997. The formation of stratiform manganese vs. VMS deposits in the SW-Iberian Pyrite Belt. In H. Papunen (ed.). *Mineral deposits, research and exploration*, Rotterdam, Balkema, 575-578.
- Simons, F.S., Straczek, J.A., 1958. Geology of Manganese deposits of Cuba. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1057, 289 p.
- Sokolova, E.A., 1966. Conferencia sobre las formaciones vulcanógeno-sedimentarias que contienen manganeso en la provincia de Oriente. Oficina nacional de Recursos Minerales, La Habana. Informe inédito.
- Sokolova, E.A., Stepanov, V.I., Brito, A., Coutin, D.P., 1971. Textura y estructura de las menas manganíferas todorokíticas estratiformes de la formación El Cobre, Cuba. In *Contribución a la geología de Cuba*, 78-91, La Habana.
- Sokolova, E.A., Brito, A., Coutin, D.P., 1976. La formación manganesífera El Cobre (provincia de Oriente, Cuba). In

- Academia de Ciencias de Cuba-Instituto de Geología y Paleontología (eds.). Geología de los minerales útiles de Cuba, Pub. Esp. 3, 92-124, La Habana.
- Soriano, R., Akinshin, I., Olivares, S., Gilart, R., 1984. Informe sobre los resultados de la exploración complementaria del Yacimiento Los Chivos con cálculo de reservas de menas manganíferas. CNFG.
- Soriano, R., 1987. Informe sobre los resultados de la exploración detallada del yacimiento Barrancas con cálculo de reservas de menas manganíferas. CNFG.
- Taylor, G.R., 1983. Manganese oxide mineralogy in an exhalative environment from the Solomon islands. Mineral. Deposita, 18, 113-125.
- Usui, A., 1990. Deposition of hydrothermal and hydrogenetic manganese minerals in the Bonin Arc area, West pacific. AAPG Bull., 74(6), 1007.
- Usui, A., Nishimura, A., 1992. Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikate Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) arc. Marine Geol. 106, 203-216.
- Varentsov, I.M., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Tsipursky, S.I., Choporov, D.Ya., Aleksandrova, V.A., 1979. Hydrothermal deposits of the Galapagos rift zone, Leg 70; mineralogy and geochemistry of major components. In J. Honnorez, R.P. von Herzen, R.P., T.J. Berrett, K. Becker, M.L. Bender, P.E. Borella, H.W. Hubberten, S.C. Sones, S.I. Karato, C. Laverne, S. Levi, A.A. Migdisov, S.A. Moorby, E.L. Schrader, R. Amidei (eds.). Initial reports of the Deep Sea Drilling 70., 235-268.
- Woodring, W.P., Davies, S.N., 1944. Geología y depósitos de manganeso de la región de Guiza-Los Negros. Oriente, Cuba. CNFG.
- Xu, X., Huang, H., Liu, B., 1990. Manganese deposits of the Proterozoic Datangpo Formation, South China: genesis and palaeogeography. In J. Parnell, Y. Lianjun, Ch. Changmin (eds.). Sediment-hosted mineral deposits. Intern. Assoc. Sedimentologists Spec. Publ. 11, New York, Blackwell, 39-50.
- Zierenberg, R.A., Shanks, W.C., 1988. Isotopic studies of epigenetic features in metalliferous sediment, Atlantis II Deep, Red Sea. Can. Mineral., 26, 737-753.