

Estudio de la composición isotópica (Pb-S-O) de las mineralizaciones Pb-Zn de Mazarambroz (Banda Milonítica de Toledo)

Pb-S-O isotopic study of the Mazarambroz Pb-Zn mineralization (Toledo Shear Zone)

C., Villaseca ⁽¹⁾, J.A. López García ⁽²⁾ y L. Barbero ⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento Petrología y Geoquímica, Facultad CC. Geológicas, UCM. 28040 Madrid. granito@geo.ucm.es

⁽²⁾ Departamento Cristalografía y Mineralogía, Fac. CC. Geológicas, UCM. 28040 Madrid. jangel@geo.ucm.es

⁽³⁾ Departamento Geología, Facultad CC. Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real. luis.barbero@uca.es

ABSTRACT

Combined lead, sulphur and oxygen isotopes have been analysed in ore (galena and sphalerite) and associated (quartz, barite) minerals from the Mazarambroz Pb-Zn mineralization. Lead isotopic model ages in galenas cluster around 121 ± 8 Ma in good agreement with previously suggested mesozoic age of this Pb-Zn mineralization estimated by apatite fission tracks in mylonitic wall-rocks. Isotopic composition of Mazarambroz mineralization suggests a high rock (metamorphic/granitic)/fluid interaction with minor participation of meteoric waters. These fluids circulated deeply along fragile cracks of the major shear zone of Toledo.

Key words: Pb-Zn mineralization, Pb-S-O isotopes, Iberian Hercynian Belt

Geogaceta, 38 (2005), 283-286

ISSN: 0213683X

Las mineralizaciones de plomo y cinc de Mazarambroz se emplazan en fracturas E-W que siguen la dirección principal de la banda milonítica tardihercínica de Toledo, aunque son posteriores a las deformaciones dúctiles de la misma (López García *et al.*, 2003). Las mineralizaciones rellenan filones y brechas frágiles, en zonas favorables de la banda milonítica, pudiendo encajar tanto en las rocas graníticas ligadas al plutón de Mora, al sur, como en migmatitas u otras rocas metamórficas del sector (Fig. 1).

Aunque han sido explotadas hasta finales de la década de los años 70, pocos han sido los estudios de detalle de las mismas. Las primeras referencias importantes se recogen en un informe del IGME (1974) dentro de su Programa de Investigación Minera. Los trabajos posteriores de López García *et al.* (2003) caracterizan la paragénesis mineral con datos de microanálisis químicos tanto de la primera etapa de sulfo-arseniuros de Fe (pirita y arsenopirita), como de la segunda y principal mineralización de Pb-Zn (galena, esfalerita), acompañada de gersdorfit, calcopirita, marcasita y siderita, con cuarzo y barita como gangas principales. Datos preliminares de inclusiones fluidas y de isótopos estables (S-O) indican que las mineralizaciones se formaron a temperaturas relativamente bajas (menores a

250°C), con un descenso paulatino de temperatura (López García *et al.*, 2003). En el trabajo posterior de Barbero *et al.* (2005) se apunta una probable edad mesozoica (164-122 Ma) para la circulación de los fluidos hidrotermales que pudieron originar las mineralizaciones de la banda en el sector de Mazarambroz y que se refleja en los modelos termales establecidos a partir

de la edad y longitud de las huellas de fisión en apatitos de las milonitas respecto a las edades más antiguas conservadas en apatitos de rocas a ambos lados de esta gran falla tardihercínica. Finalmente, López García *et al.* (2005) estudia en detalle la evolución termal y composicional de las inclusiones fluidas acuosas de estas mineralizaciones.

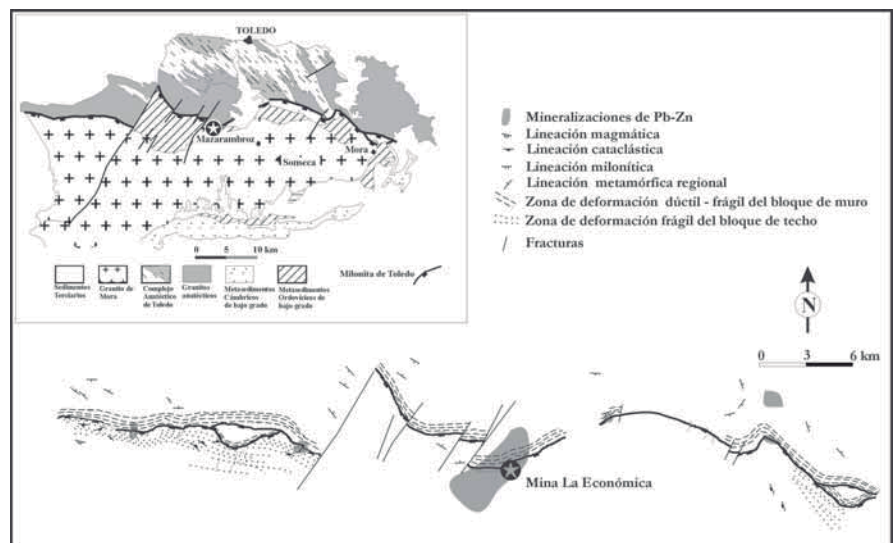


Fig. 1.- Mapa geológico de la banda milonítica de Toledo con la localización de las mineralizaciones de Mazarambroz (según Barbero *et al.*, 2005).

Fig. 1.- Geological map of the Toledo shear zone showing the location of Mazarambroz mineralization (after Barbero *et al.*, 2005).

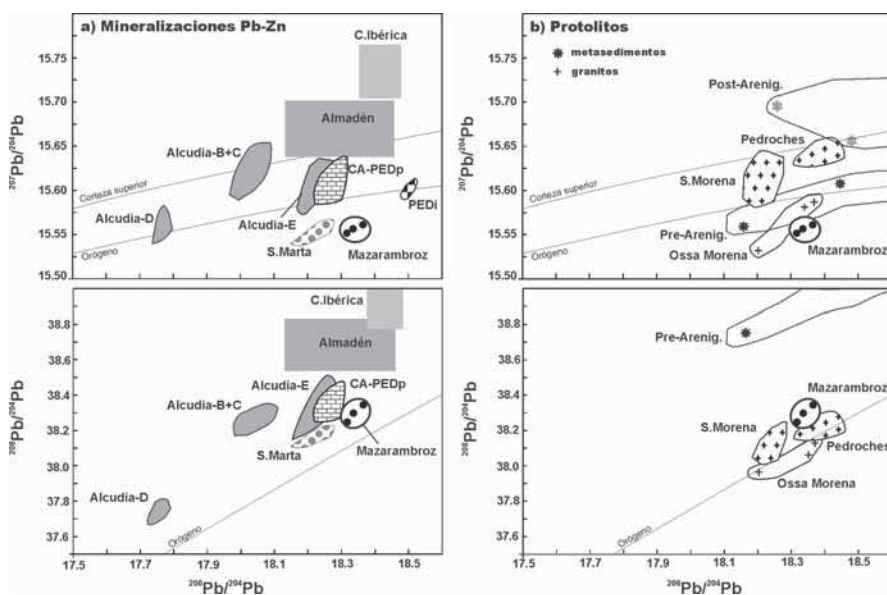


Fig. 2.- Composición isotópica del Pb en las galenas de Mazarambroz. 2a) Comparación con otras galenas de las mineralizaciones Pb-Zn de la zona Centro-Ibérica Hercínica (salvo Cordillera Ibérica, Subías *et al.*, 2004): Valle de Alcudia, (CA-PED): Linares-La Carolina, Castuera-Azuaga y sector de Pedroches (García de Medinabeitia, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2003); Santa Marta (Tornos y Chiaradia, 2004) y sulfuros diversos (cinabrio, pirita) de Almadén (Munhá *et al.*, 2004). 2b) Comparación con composiciones isotópicas de Pb en roca total de materiales metamórficos post-Arenigiense y pre-Arenigiense de la zona Centro-Ibérica corregidas a la edad mesozoica (aprox. 150 Ma) de formación del yacimiento de Mazarambroz (Nägler *et al.*, 1993). Datos isotópicos de Pb en feldespatos de los granitos del batolito de Los Pedroches (García de Medinabeitia, 2002) y de granitos de Sierra Morena (Michard-Vitrac *et al.*, 1981). Los datos de granitos de Ossa Morena son en roca total (Tornos y Chiaradia, 2004). Las curvas *orógeno* y *corteza superior* están tomadas de Zartman y Doe (1981).

*Fig. 2.- Pb isotopic composition of galenas from Mazarambroz mineralization. 2a) Comparison with galenas of other Pb-Zn ore mineralizations from the Central Iberian Hercynian belt (excepting those from the Cordillera Ibérica, Subías *et al.*, 2004): Valle de Alcudia, (CA-PED): Linares-La Carolina, Castuera-Azuaga and Pedroches sector (García de Medinabeitia, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2003); Santa Marta (Tornos and Chiaradia, 2004) and sulphurs (cinnaber, pyrite) from Almadén (Munhá *et al.*, 2004). 2b) Comparison with whole-rock Pb isotopic composition of post- and pre-Arenig metamorphites of the Central Iberian Zone (Nägler *et al.*, 1993) corrected to an age of 150 Ma (aprox. formation of Mazarambroz mineralization). Pb isotopic composition of feldspars from Los Pedroches Batholith (García de Medinabeitia, 2002) and Sierra Morena granites (Michard-Vitrac *et al.*, 1981). Whole-rock lead isotopic compositions of Ossa Morena granites from Tornos and Chiaradia (2004). Orogeno and corteza superior curves are taken from Zartman and Doe (1981).*

En este trabajo se analizan, por primera vez, isótopos de Pb en las galenas de la mineralización de Mazarambroz. Este estudio se combina con los datos de isótopos de azufre en sulfuros (galena y esfalerita) y sulfatos (barita), así como con isótopos de oxígeno en silicatos (cuarzo) y sulfatos (barita) de la ganga principal. La implementación y aplicación de los análisis de Pb en dos laboratorios distintos de geoquímica isotópica en España (Universidad del País Vasco de Bilbao y Universidad Complutense de Madrid) ha permitido una mayor publicación de datos aplicados a diversas mineralizaciones ricas en plomo de la zona Centro-Ibérica Hercínica, lo que permite comparar y evaluar nuestros datos en un entorno regional más amplio.

Métodos analíticos

Los análisis isotópicos de Pb de las galenas fueron realizados en el CAI de Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad Complutense de Madrid. La preparación de las muestras se realizó a partir de pequeños cristales cúbicos de galena, separados con ayuda de una lupa binocular, molidos posteriormente en morteros de ágata. Las muestras se disolvieron en 0.3 ml de HCl 8N tri-distilado recogiendo el sobrenadante de centrifugación. Se cargaron en filamentos de Re y se midieron en un espectrómetro de masas VG-Micromass Sector 54® (TIMS) con 5 cajas de Fadaray, mediante multicolección estática. La corrección y normalización para la posible

fraccionación de masas se efectuó por comparación con medidas repetidas del estándar NBS 981, que durante los análisis de las muestras tuvo los siguientes valores medios ($n=10$) de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.901 \pm 0.02$ (2s), $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.436 \pm 0.01$ (2s) y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.521 \pm 0.04$ (2s). Las edades modelo calculadas y los valores de m que aparecen en la Tabla I junto a los análisis de Pb en galenas, se han calculado a partir de los parámetros propuestos por Stacey y Kramer (1975) con la ayuda del programa ISOPLOT de Ludwig (2000).

Los análisis isotópicos de S y O fueron realizados en el Servicio General de Análisis de Isótopos estables de la Universidad de Salamanca. La preparación de las muestras se realizó a partir de cristales grandes de cada especie mineral, ayudados con una lupa binocular. Las muestras fueron analizadas en un espectrómetro de masas de fuente gaseosa (tipo «Dual Inlet»), modelo SIRA-II de VG-Isotech (Micromass). Una información detallada sobre la rutina y métodos empleados en la determinación de isótopos estables de este laboratorio puede verse en la página web: "www.usal.es/isotopos".

Isótopos de Pb-S-O

Las tres muestras analizadas presentan unos valores isotópicos de Pb muy parecidos. Todas ellas fueron recogidas en el mismo sector de la mina La Económica de Mazarambroz (Fig. 1). Los valores obtenidos varían en rangos pequeños de: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.3169$ a 18.3648 , $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.5516$ a 15.5612 y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.2480$ a 38.3448 (Tabla I y Fig. 2). Las edades modelo varían en un estrecho rango de 113 a 129 Ma, idénticas al valor mínimo estimado como edad de estas mineralizaciones por datos de huellas de fisión en apatitos de las milonitas (Barbero *et al.*, 2005).

Los datos isotópicos de azufre se han realizado en esfaleritas y galenas en equilibrio textural en dos muestras de la mina de Mazarambroz (Tabla I). Los datos obtenidos de $\delta^{34}\text{S}$ oscilan entre -0.6 a $+0.4$ ‰ en esfaleritas y -3.7 a -4.3 ‰ en galenas. La geotermometría del par esfalerita-galena daría temperaturas de génesis de la mineralización por debajo de los 250°C (López García *et al.*, 2003). Una barita de esta misma mineralización tiene un valor de $\delta^{34}\text{S}$ de 16.8‰.

Sólo hemos podido obtener datos isotópicos de oxígeno en los minerales de la ganga de la mina La Económica de

Mazarambroz. En el cuarzo se han obtenido valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre 13.4 y 13.6 ‰. En otra muestra, la barita presenta un valor de $\delta^{18}\text{O}$ de 22.6‰ (Tabla I). Estos valores indican que ambos minerales se han formado en diferentes etapas del proceso mineralizador pues no hay equilibrio isotópico para las temperaturas estimadas de formación de este yacimiento. La ausencia de minerales hidratados en la paragénesis de la ganga (ej. moscovita) nos ha impedido conocer el δD del fluido mineralizador.

Discusión

Las mineralizaciones Pb-Zn de Sierra Morena puede que sean las mejor conocidas en cuanto a composiciones isotópicas de Pb en galenas de toda la zona Centro-Ibérica Hercínica (García de Medinabeitia, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2003). En el distrito minero del Valle de Alcuía se distinguen hasta cinco tipos de yacimientos según su morfología, encajante, marco estructural y paragénesis mineral (Palero, 1991; Palero *et al.*, 2003; García de Medinabeitia, 2002). Los yacimientos de tipo E, ligados a fracturas distensivas post-hercínicas, los más abundantes en Alcuía, son los que presentan las galenas con composiciones isotópicas de Pb más parecidas a las de Mazarambroz (Fig. 2a). Igualmente las galenas de los distritos mineros de Linares-La Carolina, Castuera-Azuaga y las de los filones peribatolíticos de Los Pedroches (García de Medinabeitia, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2003) tienen composiciones isotópicas de Pb muy similares a las de la banda milonítica de Toledo (Fig. 2a), al menos en las relaciones $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Las galenas de Mazarambroz presentan unas relaciones $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ más bajas que el resto de las citadas mineralizaciones Pb-Zn de Sierra Morena (Fig. 2a), excepto con las galenas de las venas Pb-Zn de Santa Marta, justo en el límite con la zona de Ossa Morena (Tornos y Chiaradia, 2004). También sus relaciones isotópicas son menores que las de galenas de filones Pb-Zn mesozoicos de la Cordillera Ibérica (Subías *et al.*, 2004) o a las de sulfuros (pirita, cinabrio) de Almadén (Munhá *et al.*, 2004) (Fig. 2a).

La proximidad en composición isotópica de Pb de las galenas de las mineralizaciones de Sierra Morena y las de los feldespatos de los granitos del batolito de Los Pedroches (Fig. 2b) ha

servido de apoyo para establecer una relación genética entre las mineralizaciones de Pb-Zn y los granitoides (García de Medinabeitia *et al.*, 2002; García de Medinabeitia *et al.*, 2003). Por otra parte, la similitud isotópica con algunas muestras de metasedimentos pre-Arenigienses no descarta la posibilidad de participación de varias fuentes en los fluidos mineralizadores (García de Medinabeitia, 2002). En la mineralización de Mazarambroz, las galenas presentan menores valores de la relación $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que los granitos félsicos analizados de la Zona Centro-Ibérica (Pedroches y Sierra Morena) (Fig. 2b). Se parecen en relaciones $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ y $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a los metasedimentos pre-Arenigienses (Nägler *et al.*, 1993) o a los granitoides más máficos (granodioritas y tonalitas) de Ossa Morena (Tornos y Chiaradia, 2004). No obstante, los altos valores de $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de los materiales metamórficos preordovícicos (Nägler *et al.*, 1993), corregidos a 150 Ma con imprecisión (por no estar correctamente medida la relación $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ en las muestras de Nägler *et al.*, 1993), aleja los datos composicionales de Mazarambroz de este tipo de metasedimentos del Paleozoico Inferior. La escasez de datos isotópicos de Pb de las rocas ígneas y metamórficas del sector de los montes de Toledo y alrededores, hace muy provisional todas estas estimaciones.

La edad modelo obtenida en las galenas de Mazarambroz es muy parecida a la estimada por otros métodos, lo que parece una cierta confirmación de su validez. En el reciente trabajo de Barbero *et al.* (2005) se apunta a una edad mesozoica imprecisa (entre 124 y 164 Ma) para el reajuste temporal más reciente de las rocas miloníticas de la falla, y se apunta a las removilizaciones hidrotermales ligadas a estas etapas tardías, de carácter tectónico más frágil, como origen del reajuste termal de las huellas de fisión en sus apatitos. Las temperaturas obtenidas

mediante isótopos de S en el par esfalerita – galena son claramente superiores a los 120° C, lo que produciría un borrado térmico total de las huellas de fisión en los apatitos de la roca, poniendo a cero el cronómetro en sí. Las edades modelo de Pb, según los parámetros propuestos de Stacey y Kramer (1975), están aún más restringidas a un período corto de 113-129 Ma, en el Cretácico Inferior, pero de edad muy próxima a la estimada para las venas de fluorita-barita con sulfuros de Pb-Zn, en el sector próximo del Sistema Central Español (Galindo *et al.*, 1994; Tritlla y Solé, 1999; Tornos *et al.*, 2000).

La composición isotópica en $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Mazarambroz es, de nuevo, relativamente parecida a la de los yacimientos Pb-Zn tipo-E del valle de Alcuía (Fig. 3). No obstante, los sulfuros de Mazarambroz presentan un rango mayor de valores, especialmente la esfalerita, próxima a valores de cero (Fig. 3). Las mineralizaciones próximas más parecidas de Pb-Zn en composición isotópica de azufre de los sulfuros son las venas de fluorita-barita del sector meridional del Sistema Central Español (Lillo *et al.*, 1992; Galindo *et al.*, 1994; Lillo *et al.*, 1996; Tornos *et al.*, 2000) (Fig. 3). La composición isotópica de la barita es también muy parecida a la de estos yacimientos del Sistema Central Español (SCE) (Galindo *et al.*, 1994; Lillo *et al.*, 1996).

Los valores homogéneos de $\delta^{18}\text{O}$ de cuarzo (13.4-13.6‰) son muy superiores a los definidos en los cuarzos de los filones Pb-Zn del SCE (Galindo *et al.*, 1994; Tornos *et al.*, 2000) y, aunque se carece de datos acompañantes de δD , parecen indicar que la mineralización de Mazarambroz es debida a fluidos profundos de áreas metamórficas o ígneas sin mezcla significativa con aguas más superficiales. El valor elevado de $\delta^{18}\text{O}$ de una barita de esta mineralización (22.6‰, Tabla I), sugiere también esta posibilidad. Además, la relativamente baja salinidad de las

Muestra	Mineral	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	μ	Edad modelo t (Ma)	$\delta^{34}\text{S}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰
MAZ-9	Galena	18.3169	15.5516	38.2480	9.48	129	-4.3	
							-3.9	
MAZ-11	Galena	18.3648	15.5612	38.3448	9.52	113	-3.7	
MAZ-14	Galena	18.3352	15.5565	38.2979	9.51	125		
MAZ-9	Esfalerita						0.4	
MAZ-11	Esfalerita						-0.6	
MAZ-11	Cuarzo							13.4
								13.6
MAZ-17	Barita						16.8	22.6

Tabla I – Datos isotópicos de la mineralización de Pb-Zn de Mazarambroz.

Table I – Isotopic data of Pb-Zn Mazarambroz mineralization.

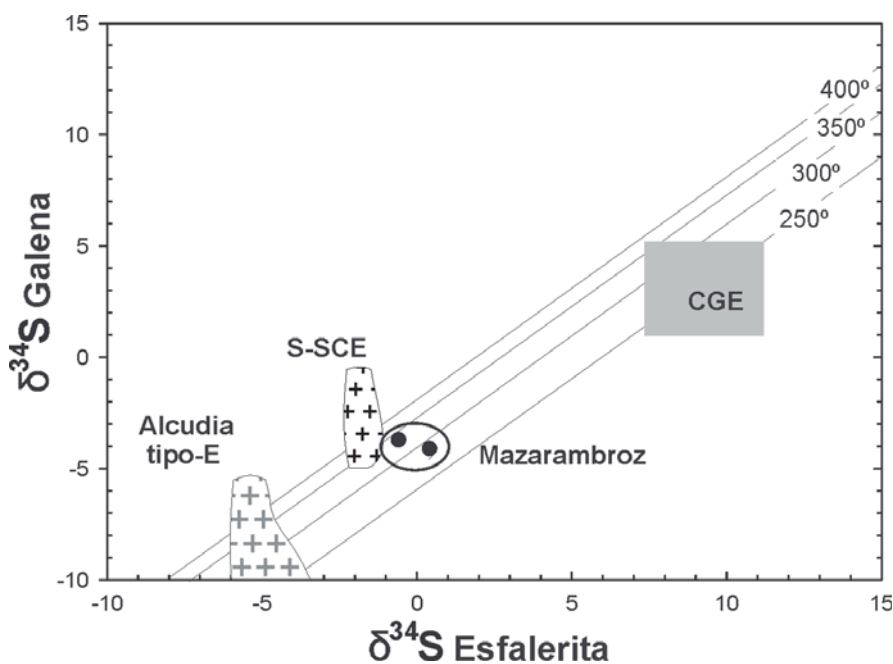


Fig. 3.- Diagrama de valores de $\delta^{34}\text{S}$ de pares esfalerita-galena de diferentes mineralizaciones Pb-Zn de la zona Centro-Ibérica. Los datos del Valle de Alcudia y del sector de Santa Elena (CGE) son de Lillo *et al.* (1992, 1996). Los datos de las mineralizaciones mesozoicas con fluorita-barita del sur del Sistema Central Español (S-SCE) son de Lillo *et al.* (1992, 1996) y Galindo *et al.* (1994). Isotermas de equilibrio tomadas de Lillo *et al.* (1996).

Fig. 3.- $\delta^{34}\text{S}$ plot of esphalerite-galena pairs in Pb-Zn mineralizations from Central Iberian Zone. Data from Valle de Alcudia and Santa Elena (CGE) sector are taken from Lillo *et al.* (1992, 1996). Data from mesozoic fluorite-barite mineralizations from southern Spanish Central System (S-SCE) are from Lillo *et al.* (1992, 1996) and Galindo *et al.* (1994). Equilibrium isotherms are from Lillo *et al.* (1996).

inclusiones fluidas de estos cuarzos (3.40 a 0.35 % de equivalentes en peso de NaCl) (López García *et al.*, 2005), apoyarían esta hipótesis.

El origen de las venas de fluorita-barita-sulfuros (Pb-Zn) del SCE es discutido. Algunos autores destacan su gran homogeneidad en isótopos de azufre, ligándolos más claramente a un origen ígneo de los fluidos (Lillo *et al.*, 1996), mientras que otros autores, con mayor diversidad de datos analíticos (inclusiones fluidas, isótopos de S-O-H), apuntan a un origen mixto de los fluidos tanto de interacción profunda con rocas metamórficas y graníticas, como fluidos más salinos y superficiales de origen marino (Galindo *et al.*, 1994), ó, más probablemente, meteóricos (Tornos *et al.*, 2000).

Las mineralizaciones Pb-Zn de Mazarambroz no parecen reflejar un origen tan complejo de los fluidos hidrotermales pues no hay evidencias claras de participación importante de fluidos acuosos superficiales. La percolación generalizada de fluidos a lo largo de la falla extensional de Toledo, durante sus últimas etapas de movimiento en condiciones frágiles, relativamente someras, pue-

de explicar la alta interacción roca (metamórfica y granítica)/agua que refleja el quimismo isotópico (Pb-S-O) de los distintos minerales (sulfuros, sulfatos y silicatos) que conforman esta mineralización.

Agradecimientos

Agradecemos a los responsables de la labor analítica isotópica de ambos laboratorios (José Manuel Fuenlabrada, CAI-UCM y Clemente Recio, Servicio Análisis de la USAL) su colaboración. El estudio se ha realizado con la ayuda económica de los proyectos del MEC: BTE2000-0575 y el actual CGL2004-02515.

Referencias

- Barbero, L., Glasmacher, U.A., Villaseca, C., López García, J.A. y Martín Romero, C. (2005). *International Journal of Earth Sciences*, 94, 193-203.
- Galindo, C., Tornos, F., Darbyshire, D.F.D. y Casquet, C. (1994). *Chemical Geology*, 112, 351-364.
- García de Medinabeitia, S. (2002). *Imple-*

mentación y aplicación de los análisis isotópicos de Pb al estudio y la geocronología del área Los Pedroches-Alcudia (Zona Centro-Ibérica). Tesis Doctoral, Univ. del País Vasco, 207p.

- García de Medinabeitia, S., Santos Zalduégui, J., Carracedo, M., Larrea, F.J. y Gil Ibarra, J.I. (2002). *Geogaceta*, 32, 239-242.
- García de Medinabeitia, S., Santos Zalduégui, J., Larrea, F.J., Carracedo, M. y Gil Ibarra, J.I. (2003). *Geogaceta*, 34, 31-34.
- IGME (1974). *Programa de Investigación Minera (Colección de Informes)*. 69 p.
- Lillo, J., Oyarzun, R., Lunar, R., Doblas, M., González, A. y Mayor, N. (1992). *Transactions of Institution of Mining and Metallurgy*, 101, 24-31.
- Lillo, J., Oyarzun, R. y Ortega, L. (1996). *Geogaceta*, 19, 59-62.
- López García, J.A., Villaseca, C. y Barbero, L. (2003). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26-A, 171-172.
- López García, J.A., Barbero, L. y Villaseca, C. (2005). *Abstracts ECROFI 2005* (en prensa).
- Ludwig (2000). *Isoplot/Ex v. 2. Special Publication*. Berkeley Geochronology Center.
- Michard-Vitrac, A., Albaredé, F. y Allegre, C.J. (1981). *Nature*, 291, 460-464.
- Munhá, J., Tassirini, C.C.G., Higuera, P., Ruiz, I.R. y Oyarzun, R. (2004). *Macla*, 2, 113-114.
- Nägler, T.F., Schäfer, H-J y Gebauer, D. (1993). *Chemical Geology (Isotope Geosciences Section)*, 107, 191-199.
- Palero, F.J. (1991). *Evolución geotectónica y yacimientos minerales del Valle de la Alcudia (sector meridional de la Zona Centroibérica)* Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca, 827 p.
- Palero, F.J., Both, R.A., Arribas, A., Boyce, A.J., Mangas, J. y Martín-Izard, A. (2003). *Economic Geology*, 98, 577-605.
- Stacey, J.S. y Kramers, J.D. (1975). *Earth Planetary Science Letters*, 26, 359-362.
- Subías, I., Billstrom, K., Fanlo, I. y Recio, C. (2004). *Macla*, 2, 23-24.
- Tornos, F. y Chiaradia, M. (2004). *Economic Geology*, 99, 965-985.
- Tornos, F., Delgado, A., Casquet, C. y Galindo, C. (2000). *Mineralium Deposita*, 35, 551-569.
- Tritlla, J. y Solé, J. (1999). *Ore Geology Reviews*, 15, 243-259.
- Zartman, R.E. y Doe, B.R. (1981). *Tectonophysics*, 75, 135-162.