

Universidad de Huelva

Departamento de Geología



Universidad
de Huelva

**Mineralogía y geoquímica de la alteración superficial de depósitos
de sulfuros masivos en la Faja Pirítica Ibérica**

**Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:**

María de los Ángeles Capitán Suárez

Fecha de lectura: 23 de mayo de 2006

Bajo la dirección de los doctores:

José Miguel Nieto Liñán
Gabriel Ruiz de Almodóvar

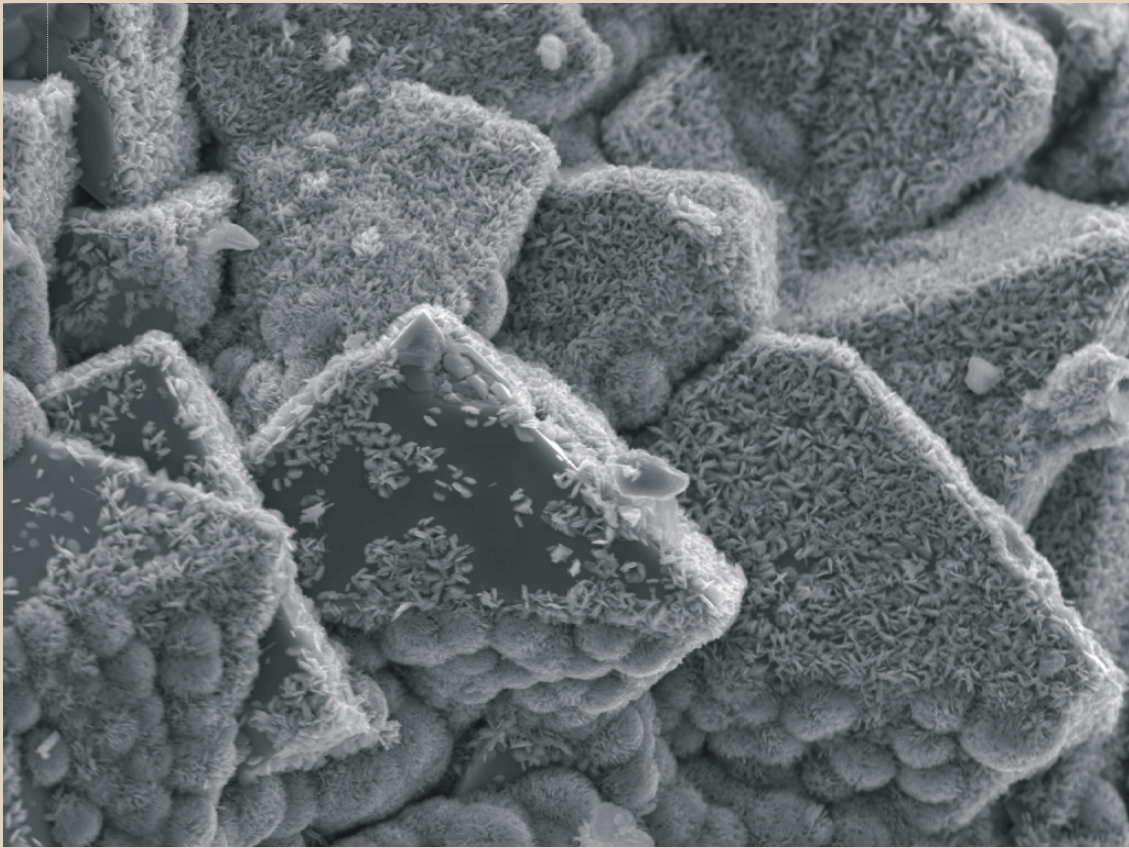
Huelva, 2014

ISBN: 978-84-16061-00-6

D.L.: H 26-2014

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LA ALTERACIÓN SUPERFICIAL DE DEPÓSITOS DE SULFUROS MASIVOS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Universidad de Huelva
Departamento de Geología



M. Ángeles Capitán Suárez

Tesis Doctoral

Huelva, 2006

Con todo mi cariño...

...a mis padres

...a mis hermanas

...a Ismael

*Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por los doctores **D. José Miguel Nieto Liñán**, Profesor Titular de Universidad, y **D. Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel**, Catedrático de Universidad, adscritos al Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva.*

Agradecimientos

Con estas líneas quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a aquellas personas que me prestaron su ayuda y su conocimiento, haciendo posible la realización de esta Tesis Doctoral.

En primer lugar a mis directores de Tesis, *José Miguel Nieto* y *Gabriel Ruiz de Almodóvar*, les agradezco la oportunidad de trabajar con ellos para llevar a cabo esta memoria de investigación y otros proyectos.

También quisiera darles las gracias a los miembros del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva, y entre ellos particularmente a *Reinaldo Sáez* por su ayuda y supervisión durante todos estos años y por su contribución en la dirección de esta memoria de tesis.

Y con especial cariño y por infinidad de razones a todos y cada uno de vosotros, **amigos y compañeros de grupo y de la Facultad de Ciencias Experimentales, “precarios incansables”** con los que he compartido y espero seguir compartiendo, trabajo y risas.

Un factor esencial para mi formación científica ha sido las estancias que he realizado en otros centros de investigación para el aprendizaje de técnicas analíticas y de caracterización con las que se han obtenido los resultados expuestos en esta memoria de tesis. Y en este sentido les doy las gracias a:

Antonio Ruiz Conde y *Pedro José Sánchez Soto*, del Instituto de Ciencias de los Materiales-CSIC de Sevilla, por su colaboración durante los meses que duró mi estancia en este centro y con posterioridad a ella.

Miguel Ángel Hidalgo Laguna, de los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada, por los análisis de microsonda y por las inagotables anécdotas que me contó mientras los realizábamos.

Antonio Delgado Huertas y a todo su Grupo de Investigación, “Biogeoquímica de Isótopos Estables” del departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental de la Estación Experimental del Zaidín de Granada. Les estoy muy agradecida por introducirme en la geoquímica de isótopos estables, así como por su cariñosa acogida.

Patrick Monie, de la Universidad de Montpellier II, por facilitarme la estancia en el Laboratorio de Dinámica de la Litosfera de esta universidad para realizar las dataciones isotópicas de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Miguel Ángel Respaldiza Galisteo, *Javier García López* y *Armando J. M. Ferrero*, del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla, por su interés en mi trabajo a pesar de ser tan diferente al que ellos desarrollan. Y por la inversión de tiempo que ha supuesto el obtener los resultados preliminares aquí expuestos.

Les agradezco su colaboración personal a:

M^a Carmen Nicasio, del Departamento de Química y Ciencia de los Materiales de la Universidad de Huelva, dispuesta a ayudarme desde el principio y en cualquier momento con el espectrómetro de infrarrojos.

Miguel Ángel Avilés Escaño, que aceptó desinteresadamente desde el primer momento en que contacté con él, realizar las medidas de espectrometría de infrarrojos que finalmente se hicieron en el Instituto de Ciencia de los Materiales-CSIC de Sevilla.

Michal Banás, del laboratorio de Geocronología K-Ar del Centro de Investigaciones de Cracovia, por las dataciones absolutas de jarosita.

Gloria y Cristóbal, de los Servicios Centrales de I + D de la Universidad de Huelva, por las agradables horas que hemos pasado juntos.

En lo que respecta al trabajo de campo no debo olvidarme de *Antonio Caraballo* que nos prestó su ayuda durante el muestreo en Filón Sur (Tharsis), ni tampoco de *Mike Doyle*, *Gobain Ovejero* y la empresa *Cobre Las Cruces* por permitirnos el acceso a sondeos de gossan de este yacimiento.

A mis *padres* y *hermanas* les agradezco su cariño, apoyo y sacrificio. Y como no, a *Ismael*, el haber soportado con paciencia todos los años de carrera y los que vinieron después.

... muchas gracias a todos.

Ángeles

Esta Tesis Doctoral ha sido posible gracias a una Beca FPD e I de la Junta de Andalucía y a las ayudas concedidas por este mismo organismo para realizar estancias en otras universidades y centros de investigación.

Parte del trabajo ha sido financiado por el Grupo de Investigación Tharsis (RNM-198) mediante los proyectos:

- “Procesos de atenuación de la oxidación de sulfuros en residuos mineros del SO de Iberia” (REN2000-1003-C03C03 HID).
- “Drenaje ácido de mina: prevención, atenuación natural y tratamiento pasivo” (REN2003-09590-C04-03).

Índice General

Índice General

<u>Introducción</u>	1
Capítulo 1.- INTRODUCCIÓN GENERAL.	3
1.1.- Planteamiento.	3
1.2.- Objetivos.	4
1.3.- Antecedentes.	4
1.3.1. Trabajos Litológicos y Mineralógicos.	5
1.3.2. Trabajos Basados en Modelizaciones Geoquímicas.	6
1.3.3. Trabajos Relacionados con la Fijación de Metales.	6
1.3.4. Trabajos Geocronológicos y Paleoambientales.	7
Capítulo 2.- CONTEXTO GEOLÓGICO.	9
2.1.- Geología de la Faja Pirítica Ibérica.	9
2.1.1.- Estratigrafía.	10
2.1.2.- Mineralizaciones.	13
2.1.3.- Deformación, Metamorfismo y Alteraciones.	14
2.1.4.- Geoquímica.	16
2.1.5.- Modelo Genético.	16
2.2.- Geología de Tharsis.	18
2.3.- Geología de Riotinto.	24
2.4.- Geología de Las Cruces.	30
<u>Metodología</u>	33
Capítulo 3.- METODOLOGÍA.	35
3.1.- Selección de Muestras.	35
3.2.- Metodología de Laboratorio.	36
3.2.1.- Disolución Selectiva de Jarosita.	36
3.2.2.- Precipitados de Barita.	37
3.2.3.- Disolución Selectiva de Goethita.	39

3.3.- Metodología Analítica.	41
3.3.1.- Microscopía Óptica de Luz Transmitida y Reflejada.	41
3.3.2.- Microscopía Electrónica de Barrido.	41
3.3.3.- Microsonda Electrónica.	42
3.3.4.- Difracción de Rayos-X.	43
3.3.5.- Emisión de Rayos-X Inducida por Protones.	45
3.3.6.- Espectroscopía de Infrarrojos.	46
3.3.7.- Geoquímica de Roca Total.	46
3.4.- Geoquímica Isotópica.	47
3.4.1.- Dataciones Absolutas: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	47
3.4.2.- Isótopos Estables de C-O y S.	51
<u>Resultados</u>	53
Capítulo 4.- THARSIS Y RIOTINTO. MODELO DE GOSSAN EXPUESTO.	55
4.1.- Litofacies.	55
4.2.- Mineralogía.	65
4.3.- Química Mineral.	73
4.3.1.- Hidróxi-sulfatos de Hierro.	73
4.3.2.- Óxi-hidróxidos de Hierro.	76
4.3.3.- Mapas Composicionales.	79
4.4.- Estudio Microtextural.	80
4.4.1.- Patrones Microtexturales.	80
4.4.2.- Paragénesis Minerales.	98
4.5.- Geoquímica de Roca Total.	100
4.5.1.- Abundancia y Distribución de Elementos por Litofacies.	100
4.5.2.- Análisis Factorial de Componentes Principales.	106
4.5.3.- Patrones de Distribución de Tierras Raras.	113
4.5.4.- Balance de Masas.	119
Capítulo 5.- LAS CRUCES. MODELO DE GOSSAN CUBIERTO.	127
5.1.- Litofacies.	128
5.2.- Mineralogía.	131

5.3.- Estudio Microtextural.	137
5.3.1.- Patrones Microtexturales.	137
5.3.2.- Paragénesis Minerales.	146
5.4.- Geoquímica de Roca Total.	147
5.4.1.- Abundancia y Distribución de Elementos por Litofacies.	148
5.4.2.- Análisis Factorial de Componentes Principales.	154
5.4.3.- Patrones de Distribución de Tierras Raras.	159
5.4.4.- Balance de Masas.	163
Capítulo 6.- GEOQUÍMICA ISOTÓPICA.	169
6.1.- Isótopos Estables.	169
6.1.1.- Isótopos de Carbono y Oxígeno en Siderita.	169
6.1.2.- Isótopos de Azufre en Beudantita.	171
6.2.- Geocronología.	173
6.2.1.- Sistema $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	173
6.2.2.- Sistema $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	179
<u>Discusión y Conclusiones</u>	181
Capítulo 7.- DISCUSIÓN.	183
7.1.- Mineralogía y Geoquímica de los Gossans de Tharsis y Las Cruces.	184
7.1.1.- Relaciones entre Mineralogía y Composición Química.	184
7.1.2.- Patrones de Distribución de Tierras Raras.	187
7.1.3.- Balance de Masas.	190
7.2.- Origen de los Gossans de la Faja Pirítica Ibérica: Contexto Geológico Regional.	191
7.3.- Génesis y Evolución de los Perfiles de Alteración de los Yacimientos de Sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica.	195
7.3.1.- Perfil de Alteración “Tipo Tharsis”.	196
7.3.2.- Perfil de Alteración “Tipo Las Cruces”.	206
Capítulo 8.- CONCLUSIONES.	215

Introducción

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1. PLANTEAMIENTO

La meteorización de los yacimientos de sulfuros comienza cuando éstos quedan expuestos en condiciones atmosféricas y las aguas superficiales circulan irregularmente a favor de fracturas y zonas de mayor permeabilidad, de tal forma que los frentes de oxidación descienden progresivamente desde la interfase roca-agua/atmósfera. Como resultado de estos procesos, que pueden durar millones de años, se forman perfiles complejos de edad invertida en los que a medida que cambian las condiciones físico-químicas del medio se favorece la formación de nuevos minerales y la inestabilidad de los que se formaron en etapas previas.

De este modo, son las asociaciones minerales las que aportan información sobre la evolución de los sistemas de alteración (Finkl, 1984; Tardy y Roquin, 1992). Así que al datar de forma absoluta las fases minerales correspondientes a las etapas de evolución reconocidas en un perfil de alteración, se puede determinar en qué momento de la historia se dieron las condiciones medioambientales y geoquímicas propicias para su formación (Vasconcelos, 1999).

En relación con los procesos anteriores, en la Faja Pirítica Ibérica la meteorización de los yacimientos de sulfuros masivos ha originado potentes monteras de oxidación conocidas con el nombre de gossans. Hasta la fecha en la región, la oxidación *in situ* de estos depósitos de sulfuros no se ha datado de forma absoluta ni se ha estudiado detalladamente.

Teniendo en cuenta lo anterior y tras haber realizado la caracterización mineralógica preliminar del gossan de Tharsis (Huelva), se comprobó la viabilidad de datar mediante métodos radiométricos la jarosita supergénica identificada en este perfil de oxidación. Por esta razón entre otras, se seleccionó este depósito como representativo de la típica montera de alteración expuesta en superficie que presentan la mayoría de los yacimientos de sulfuros de la Faja Pirítica Ibérica. Como parte del estudio se creyó conveniente incluir el gossan de Riotinto (Huelva), por ser el más estudiado con anterioridad en la región y tener características similares al gossan de Tharsis. Aunque en este otro depósito fue imposible acceder a un corte continuo de gossan, se recogieron muestras del gossan masivo con la finalidad de realizar comparaciones a partir del estudio de las mismas y de la información preexistente.

Actualmente en la Faja Pirítica Ibérica los gossans no sólo se localizan en superficie. Algunos de ellos se encuentran total o parcialmente cubiertos por sedimentos, como es el caso del gossan de Las Cruces (Sevilla) y del gossan de Lagoa Salgada (Portugal). Así que se seleccionó el perfil de alteración de Las Cruces como representativo de este otro tipo de formaciones, al poder realizar el muestreo en sondeos en muy buen estado de conservación y bien recuperados facilitados por la empresa Cobre Las Cruces. En este depósito no ha sido posible datar de forma absoluta los procesos de alteración, pero si su localización espacio-temporal dentro del contexto geológico regional al conocerse su edad mínima de formación (Moreno *et al.*, 2003).

1.2. OBJETIVOS

Como se ha planteado anteriormente, la finalidad última de esta investigación es llegar a establecer la evolución espacio-temporal dentro del contexto geológico regional de los procesos de alteración que dieron lugar a la formación de los gossans en la Faja Pirítica Ibérica.

Para alcanzar este propósito, se ha analizado la dinámica y evolución de los sistemas de alteración en cada uno de los depósitos seleccionados, Tharsis y Las Cruces, a partir de los siguientes objetivos:

- ◆ Caracterización litológica de las “actuales zonas de oxidación” de cada depósito.
- ◆ Estudio mineralógico y microtextural de los niveles diferenciados en cada tipo de perfil de alteración.
- ◆ Reconocimiento y diferenciación de las etapas genéticas existentes durante la evolución espacio-temporal de los procesos de alteración en cada yacimiento.
- ◆ Identificación de las condiciones físico-químicas existentes en las etapas genéticas reconocidas.
- ◆ Modelización geoquímica y balance de masas de los procesos de alteración en ambos depósitos.
- ◆ Determinación de la edad de formación de los depósitos y de los procesos de alteración.
- ◆ Ubicación de los procesos dentro del contexto geológico regional.

1.3. ANTECEDENTES

La mayoría de la información disponible sobre los gossans de la Faja Pirítica Ibérica trata de aspectos básicamente relacionados con la explotación de estos depósitos. No se ha comenzado a realizar investigaciones sobre el comportamiento y evolución de estos sistemas ni sobre su origen hasta hace poco tiempo, puesto que actualmente existe a nivel mundial un interés generalizado por todo lo relacionado con los procesos y mecanismos de oxidación de sulfuros (Taylor y Thornber, 1995), los cuales se explican de forma resumida en el anexo IV de esta memoria.

La actividad minera en la Faja Pirítica Ibérica se remonta al III Milenio a.C. (Sáez *et al.*, 2003; Nocete *et al.*, 2005), la cual tuvo un máximo de actividad entre los siglos I y III d.C. (Rothenberg y García Palomero, 1986).

En tiempos romanos y durante los siglos XIX y XX d.C. el gossan fue una importante guía para la exploración de los yacimientos de sulfuros, que fueron trabajados en general por sus contenidos en cobre y azufre. En la mayoría de los casos el gossan superficial fue removido y transportado a escombreras junto con otros materiales, aunque en determinados yacimientos se explotaron para la obtención de plata (García Palomero *et al.*, 1986).

Con posterioridad a esta época el primer intento serio de obtención de oro y plata de los gossans comenzó en 1967 con el proyecto Cerro Colorado, centrado en el stockwork de baja ley de cobre del núcleo del anticlinal de Riotinto. En 1982, la bajada del precio del cobre y la existencia de reservas totales para ocho o diez años de tratamiento, obligó a Riotinto Minera S.A. a considerar y reevaluar el potencial total de materiales gossanizados. Algunas de estas monteras limoníticas, especialmente la de Cerro Colorado, han sido la principal fuente del oro producido en España desde 1970 (Arribas, 1998).

Actualmente y a consecuencia de la importante actividad minera desarrollada en la región desde épocas prehistóricas (Pinedo Vara, 1963) los depósitos de gossan se encuentran desmantelados casi por completo.

1.3.1. TRABAJOS LITOLÓGICOS Y MINERALÓGICOS

Los estudios mineralógicos y geoquímicos que hasta el momento se han realizado sobre los gossans de la Faja Pirítica Ibérica se han centrado en la estimación de las reservas de oro y plata, o en el perfeccionamiento de las técnicas de recuperación de metales en planta (Checkland, 1967; Dutrizac y Jambor, 1983; Salkield, 1987; Morral, 1990).

Aunque las características mineralógicas, texturales y litológicas de estos depósitos se conocen con menor grado de detalle, existen también algunos trabajos.

En lo que respecta a litologías, se han descrito en Riotinto diferentes tipos de gossan considerando los materiales previos al proceso de alteración. En este sentido se han diferenciado “gossans masivos”, “pórfidos gossanizados” y “rocas gossanizadas”, que corresponden respectivamente a los productos de alteración *in situ* de sulfuros masivos, zonas de stockwork y rocas encajantes. A partir de la erosión de los materiales anteriores, el redepósito de los mismos y la precipitación simultánea de los elementos transportados en solución, se originaron las formaciones de “gossan transportado” (García Palomero *et al.*, 1986) conocidas también como “limonitas sedimentarias” (Arribas, 1998).

Se han realizado también estudios mineralógicos en Riotinto, concretamente en el gossan de Cerro Colorado (Williams, 1934 y 1950; Rambaud, 1969; Strauss, 1970). Los más completos son los de Williams (1934 y 1950), quien caracterizó goethita, hematites, escorodita, anglesita, cerusita, barita, jarosita, plumbojarosita, querargirita, beudantita, argentojarosita y selenojarosita. La microscopía puso de manifiesto la presencia de goethita, hematites y jarosita como minerales principales, junto con cuarzo y restos de roca de caja. La hematites se definió como el mineral más abundante, siendo en otras ocasiones la goethita el mineral principal (Martín, 1981).

Existen trabajos más recientes sobre el gossan de San Miguel y las áreas adyacentes al yacimiento de sulfuros original (Álvaro y Velasco, 2002; Velasco *et al.*, 2005). En este gossan, formado a partir del stockwork, se ha caracterizado la goethita como mineral más abundante junto con hematites, jarosita, cuarzo, barita, y minerales de las arcillas. Mediante el estudio textural de las asociaciones minerales representativas, estos autores han diferenciado tres etapas principales de evolución desde que comenzó la oxidación de los sulfuros: oxidación, alteración vadosa y erosión.

1.3.2. TRABAJOS BASADOS EN MODELIZACIONES GEOQUÍMICAS

A nivel mundial las investigaciones llevadas a cabo en relación más o menos directa con mineralizaciones de sulfuros oxidadas y los procesos físico-químicos que las originan son de diversa naturaleza. Así, mediante la modelización de los procesos de oxidación y de enriquecimiento supergénico se pueden evaluar las mineralizaciones primarias localizadas a mayor profundidad. En este sentido, destacan los trabajos realizados por Brimhall *et al.* (1985), basados en el principio del balance de masas. Analizando los procesos de oxidación y transporte de metales, reconstruyen la superficie topográfica de los yacimientos oxidados y erosionados. La aplicación de estos conceptos junto con criterios geomorfológicos y de geoquímica de isótopos estables y radiogénicos, ha servido para conocer las condiciones paleoclimáticas en áreas mineralizadas de Chile (Alpers y Brimhall, 1988). En esta línea, Ague y Brimhall (1989) han llegado a la simulación por ordenador de los procesos de oxidación y enriquecimiento supergénico.

1.3.3. TRABAJOS RELACIONADOS CON LA FIJACIÓN DE METALES

Continuamente se buscan nuevas técnicas que hagan más rentables los procesos de recuperación de metales en las plantas de tratamiento. Teniendo en cuenta que algunos de estos metales son fijados de forma natural en la zona de oxidación, conocer el comportamiento de los minerales de neoformación es una herramienta fundamental. En este sentido, destacan los trabajos realizados sobre los hidróxi-sulfatos férricos del tipo jarosita como aplicación en los procesos metalúrgicos (Dutrizac y Jambor, 1987; Dutrizac y Chen, 1988), ya que si precipitan estas fases durante los tratamientos en planta la recuperación de metales es poco efectiva.

En un sentido totalmente opuesto al anterior, la capacidad de retención de elementos que presentan los hidróxi-sulfatos férricos del tipo jarosita así como los óxi-hidróxidos de hierro, es muy interesante como proceso de atenuación natural de la contaminación por metales y por drenaje ácido de minas. Actualmente son muchas las líneas de investigación desarrolladas para dar aplicación a este hecho (Webster *et al.*, 1994; McGregor *et al.*, 1998; Domènech *et al.*, 2002a).

1.3.4. TRABAJOS GEOCRONOLÓGICOS Y PALEOAMBIENTALES

La geocronología de los procesos de alteración de los yacimientos de sulfuros consiste en la aplicación de técnicas de datación basadas en la desintegración de isótopos inestables para determinar con precisión y exactitud el momento de formación de los minerales supergénicos, aplicación que permite datar las reacciones químicas de interacción roca-agua/atmósfera a baja temperatura. El objetivo principal es conocer la evolución tanto de los procesos como del frente de alteración en cada perfil, lo que aporta información sobre las condiciones paleoclimáticas y geoquímicas del mismo.

Además, estos sistemas son análogos naturales, respecto a los procesos de alteración y los rangos de dispersión de elementos, a los sistemas contaminados por drenaje ácido de minas. Así, pueden establecerse modelos de dispersión de contaminantes a partir del estudio geocronológico de perfiles naturales (Vasconcelos, 1999).

Mediante el sistema isotópico $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ se dató por primera vez alunita de origen hidrotermal (Webb y McDougall, 1968), demostrando así la validez de este procedimiento para datar este tipo de alteraciones. Empleando el mismo método, Guftafson y Hunt (1975) dataron alunita supergénica en perfiles de alteración de El Salvador (Chile), y Ashley y Silberman (1976) dataron la alunita supergénica asociada a los depósitos de oro en Goldfield (Nevada).

Además de la posibilidad de la datación absoluta, los minerales del tipo alunita-jarosita presentan varias posiciones estructurales de las que se puede obtener información paleoambiental tras el análisis de isótopos estables. Estos minerales son los candidatos ideales para realizar estudios paleoambientales en sistemas de alteración y son muchos los estudios realizados en áreas diversas que combinan la geocronología con los isótopos estables, obteniendo información del paleoclima durante la formación de estos minerales. Así, Alpers y Brimhall (1988) determinaron las condiciones climáticas y medioambientales en las que se desarrollaron las zonas de enriquecimiento supergénico asociadas a sistemas *porphyry copper* en los Andes chilenos. Esta misma aplicación fue muy útil para conocer la historia climática de Australia durante el Cenozoico (Bird, 1988; Bird *et al.*, 1990).

A partir de los trabajos anteriores, se han realizado numerosos estudios sobre la geocronología de los sistemas de alteración mediante la datación de alunita o jarosita (Arehardt *et al.*, 1992; Arehardt y O'Neil, 1992; Rye *et al.*, 1993; Cook, 1994; Sillitoe y McKee, 1996; Itaya *et al.*, 1996; Virtue, 1996).

Sin embargo, a pesar de la demostrada utilidad del sistema isotópico $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ existe una limitación importante. Son necesarios entre 0,1 y 1 g de muestra pura para obtener resultados satisfactorios, y esto es una limitación puesto que las asociaciones minerales de los sistemas de alteración desarrollan normalmente cristales muy pequeños, de tamaño inferior a 10 μ , los cuales aparecen complejamente intercrecidos con otras fases. De modo que obtener separados minerales es realmente complejo. La solución fue propuesta por Vasconcelos (1992) y Vasconcelos *et al.* (1994) al datar cristales individuales de alunita y jarosita mediante el sistema isotópico $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ por calentamiento láser.

2. CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1. GEOLOGÍA DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

La Zona Sur Portuguesa se subdivide en tres dominios en función de sus características litológicas, estructurales y paleogeográficas. De norte a sur se diferencian el dominio septentrional o Pulo do Lobo, el dominio central o Faja Pirítica Ibérica y el dominio meridional o Suroeste Portugués (Figura 2-1). La Faja Pirítica Ibérica se extiende a lo largo de 230 Km con una anchura de 40 Km desde Sevilla (España) hasta el sur de Lisboa (Portugal), cambiando su orientación de E-O en la parte española a NO-SE en la zona portuguesa. Este dominio central incluye un elevado número de yacimientos gigantes y supergigantes y se considera la primera provincia a nivel mundial en reservas totales de sulfuros masivos, por el tamaño y la abundancia de depósitos así como por el tonelaje y la concentración de los mismos en relación a la superficie total de la provincia minera (Leistel *et al.*, 1998a). Riotinto, Neves Corvo, Aljustrel, Tharsis, Sotiel y Aznalcóllar, son algunos de los yacimientos más importantes (Figura 2-2).

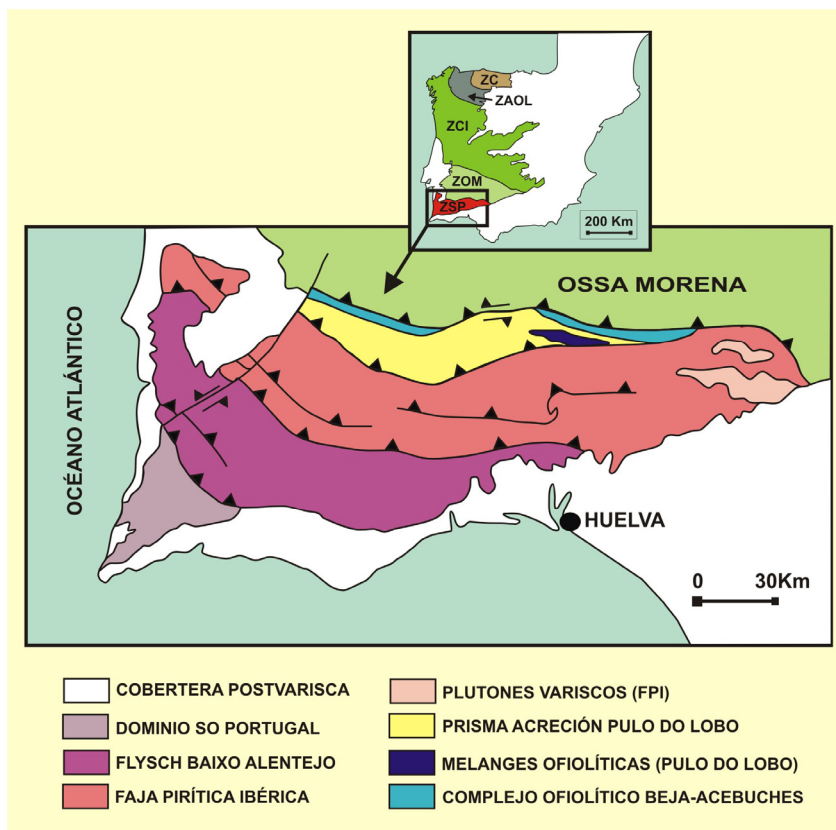


Figura 2-1

Mapa donde se muestran los cinco terrenos en los que se divide la Zona Sudportuguesa. Modificado de Oliveira, 1990; Quesada, 1998 y Soriano y Casa, 2002. En la parte superior se visualizan los dominios geológicos del Macizo Ibérico. ZC: Zona Cantábrica; ZAOL: Zona Asturoccidental-Leonesa; ZCI: Zona Centro Ibérica; ZOM: Zona de Ossa Morena y ZSP: Zona Sudportuguesa. Tomado de Julivert *et al.*, 1974.

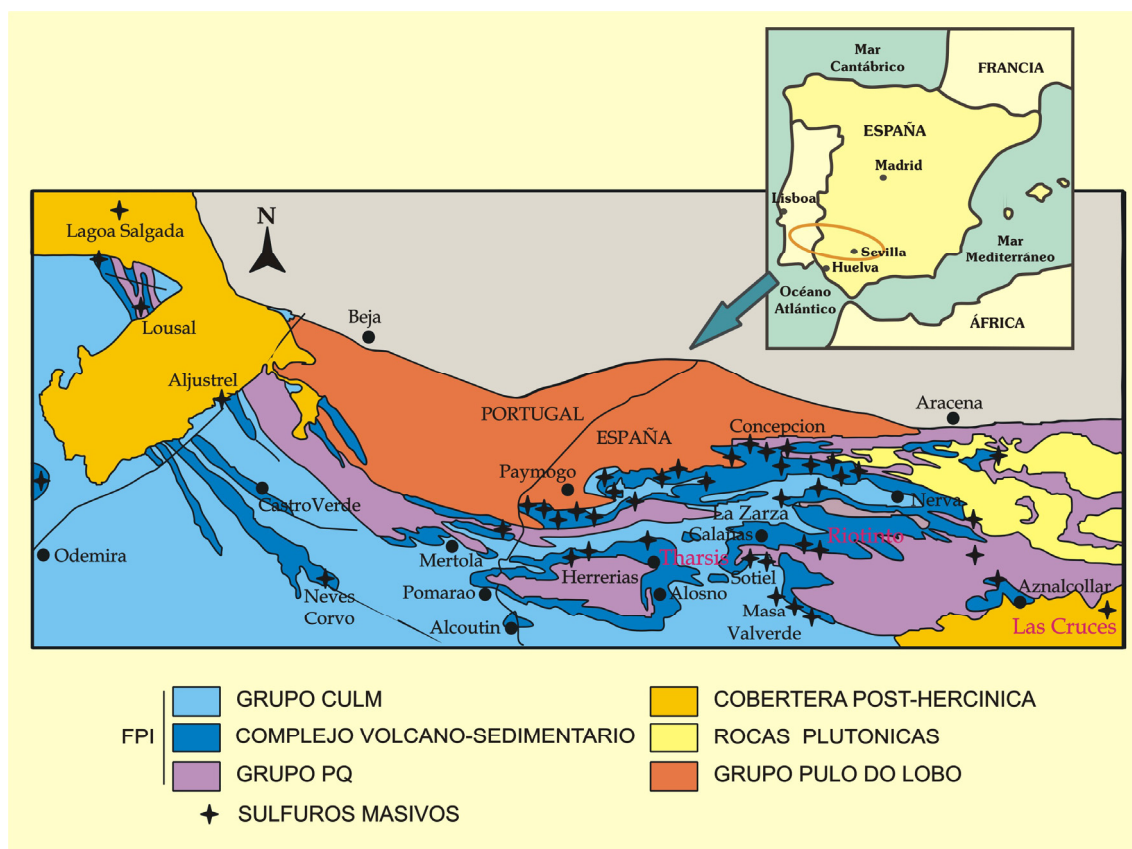


Figura 2-2

Mapa Geológico General de la Faja Pirítica. Modificado de Sáez *et al.*, 1996.

2.1.1. ESTRATIGRAFÍA DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

La serie estratigráfica establecida comprende diversas unidades con edades desde devónicas a carboníferas (Strauss, 1970; Carvalho *et al.*, 1976; Routhier *et al.*, 1978; Barriga, 1990; Sáez *et al.*, 1996), que se intercalan con varias unidades volcánicas ácidas y básicas de edad Devónico superior-Carbonífero inferior (Schermerhörn, 1971; Routhier *et al.*, 1978; Sáez *et al.*, 1996), y con los depósitos de sulfuros masivos. La serie se ha dividido clásicamente en tres unidades principales (Figura 2-3) que de muro a techo son el Grupo Pizarroso Cuarcítico (Grupo PQ), el Complejo Vulcanosedimentario (CVS) y Grupo Culm (Schermerhörn, 1971; Lécolle, 1971 y 1977; Routhier *et al.*, 1978). Los contactos entre estas unidades son concordantes aunque están enmascarados por estructuras de deformación. Dichos contactos los marcan dos paquetes de pizarras localmente discontinuos pero correlacionables a escala regional (Moreno y Sequeiros, 1989; Colmenero *et al.*, 2002). Todos estos materiales están afectados por la fase Astúrica de la Orogenia Hercínica (a la que nos referimos aquí como Orogenia Varisca), que originó la deformación de tipo *thin skinned* (Silva *et al.*, 1990) y el metamorfismo de grado bajo a muy bajo (Munhá, 1990) que caracterizan a esta región.

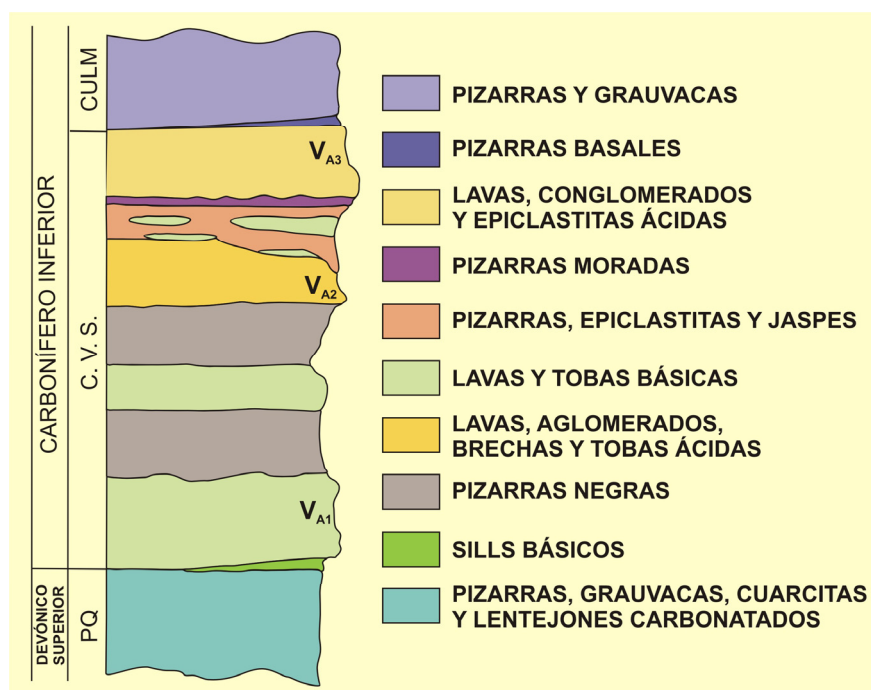


Figura 2-3

Columna estratigráfica definida en la Faja Pirítica Ibérica. Modificado de Lécalle, 1977.

La parte superior del Grupo Pizarroso Cuarcítico, datada como Fameniense superior (Van den Boogaard, 1967; Schermerhörn, 1971), aflora regionalmente en el núcleo de estructuras antiformes. Se describe como una secuencia monótona de pizarras y areniscas que se depositaron en un ambiente de plataforma siliciclástica (Moreno y Sáez, 1991), a la que se le calcula una potencia de 2000 m (Strauss, 1970). Hacia el techo, la sedimentación es más heterogénea y se reconocen facies exóticas (complejos calizos y *debris flows*) formadas en ambientes sedimentarios de alta energía y depositadas en el límite Fameniense-Tournaisiense (Moreno *et al.*, 1996). Estos sedimentos manifiestan el evento tectónico de compartimentación del cinturón devónico en subcuencas tipo *horst-graben* con diferente tasa de subsidencia (Sáez *et al.*, 1996).

Sobre el Grupo PQ se superpone concordante el Complejo Vulcanosedimentario, que incluye los depósitos de sulfuros y otras mineralizaciones de silicatos y óxidos. La edad de este complejo se estableció por criterios paleontológicos entre Fameniense terminal y Viseense medio (Oliveira, 1990). Su litología es muy heterogénea y está marcada por el carácter bimodal del vulcanismo (Schermerhörn, 1975; Mitjavila *et al.*, 1997; Thiéblemont *et al.*, 1998). Aunque se han descrito andesitas son muy escasas (Munhá, 1983a; Mitjavila *et al.*, 1997) y predominan las rocas ígneas de composición ácida (dacitas y riolitas) y básica (basaltos) (Munhá y Kerrich, 1980; Munhá, 1983a). En muchas localidades las rocas ácidas evolucionan temporalmente de piroclásticas a subvolcánicas (Pascual *et al.*, 1994; Almodóvar *et al.*, 1998), siendo esto una evidencia más del proceso de compartimentación de cuencas que se produjo a finales del Devónico (Sáez *et al.*, 1996). Todas estas rocas se intercalan con sedimentos vulcanodetríticos (Pascual *et al.*, 2004), con pizarras negras y con rocas sedimentarias químicas en las que se incluyen los sulfuros masivos y las mineralizaciones de manganeso (Sáez *et al.*, 1996).

Dentro de este complejo se han diferenciado a escala geológica tres episodios volcánicos ácidos y dos básicos (Schermerhörn, 1971) intercalados con secuencias sedimentarias (Strauss y Madel, 1974; Lécolle, 1977). A cada episodio ácido le continuó uno básico y una secuencia sedimentaria, aunque en algunas zonas están ausentes uno o más de estos episodios (Sáez *et al.*, 1996). El primer episodio volcánico ácido (VA_1), de naturaleza piroclástica, está representado irregularmente a escala regional y con frecuencia se describen como epiclastitas félsicas ricas en pómez. Por encima de estas rocas ácidas e intercaladas con ellas se encuentran los principales niveles de pizarras negras portadores de sulfuros de la región. Al primer episodio de magmatismo ácido le continuó otro de carácter básico (VB_1), que está representado por sills con extensiones a veces de varias decenas de kilómetros y potencias de cientos de metros. Ocasionalmente estas rocas máficas extruyeron formando lavas almohadilladas. El segundo episodio ácido (VA_2) fue mayoritariamente subvolcánico y está representado por sills de poca potencia que se intercalan con pizarras. El último episodio básico (VB_2) fue de carácter local, por lo que está escasamente representado en el registro estratigráfico. A techo aparecen niveles discontinuos de jaspes, a veces mineralizaciones de manganeso, y un nivel continuo de cineritas moradas conocido como el “nivel guía de pizarras moradas”. El tercer episodio de vulcanismo ácido (VA_3) lo componen pizarras y rocas vulcanodetríticas, con intercalaciones locales de rocas piroclásticas félsicas como últimas manifestaciones de vulcanismo en la Faja Pirítica Ibérica.

A techo del Complejo Vulcanosedimentario los depósitos pasan a formar parte gradualmente de la secuencia pizarrosa de la base del Grupo Culm (Moreno, 1987; Moreno y Sequeiros, 1989), de edad Carbonífero superior. Los materiales del Culm constituyen regionalmente secuencias transgresivas (Strauss *et al.*, 1981) que representan el relleno de cuencas subsidentes por corrientes turbidíticas, siendo Ossa-Morena y el Macizo Ibérico las áreas fuente (Moreno, 1993). En el Grupo Culm se distinguen tres unidades estratigráficas: la Serie Pizarrosa Basal, la formación turbidítica de facies Culm y la Unidad arenosa de plataforma somera (Moreno, 1987; 1993). La Serie Pizarrosa Basal está compuesta por rocas vulcanodetríticas y pizarrosas que se corresponden con el final del vulcanismo en la Faja Pirítica Ibérica, con la erosión de los materiales volcánicos en cuencas marinas someras y con el comienzo de la sedimentación pelágica. La formación turbidítica, que representa el flysch de la Orogenia Varisca en la región, está compuesta por una secuencia turbidítica de pizarras, litarenitas y escasos conglomerados. De acuerdo con los datos existentes se han reconocido la Zona de Ossa Morena y la propia Faja Pirítica como áreas fuente (Moreno 1987; 1988; Moreno y Sáez, 1989). La Unidad arenosa representa episodios de sedimentación detrítica en medios marinos de plataforma somera y litorales (Moreno 1987; 1993). Las pizarras y areniscas cuarzosas que componen esta unidad procederían de la erosión de los materiales del complejo Vulcanosedimentario tras su emersión.

Hacia los extremos oriental y occidental, la Faja Pirítica Ibérica está cubierta por los sedimentos neógeno-cuaternarios de las cuencas del Guadalquivir y Sado respectivamente (Strauss y Madel, 1974). El relleno neógeno de la cuenca consiste en margas marinas con intercalaciones arenosas depositadas sobre una “calcarenita basal” que se dispone discordante sobre el basamento pre-mioceno (Fernández *et al.*, 1998).

2.1.2. MINERALIZACIONES

En la Faja Pirítica Ibérica se conocen más de ochenta depósitos de sulfuros (Figura 2-2) que muestran una gran variedad en lo que respecta a su morfología, leyes y tonelaje.

Las mineralizaciones consisten en cuerpos estratiformes concordantes de geometría tabular a lenticular, por debajo de los cuales se desarrollan extensas zonas de stockwork donde los sulfuros aparecen como venas y disseminaciones (Roscoe, 1965; Williams *et al.*, 1975). En general, se acepta que los depósitos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica están asociados a horizontes sedimentarios, básicamente pizarras negras y tuffitas, próximos al techo de los dos primeros episodios volcánicos ácidos (Routhier *et al.*, 1978; Barriga, 1990) o a niveles estratigráficos equivalentes (Lécolle y Roger, 1973; Aye, 1974; Strauss y Madel, 1974; Routhier *et al.*, 1978; Barriga, 1990; Ruiz de Almodóvar y Sáez, 1992; Sáez *et al.*, 1999). También es frecuente la aparición de niveles silíceos a techo de los depósitos masivos (Barriga y Fyfe, 1988; Tornos *et al.*, 1998; Relvas, 2000).

En determinadas áreas se han descrito varios cuerpos de sulfuros masivos superpuestos. En Sotiel estas superposiciones se consideraron estratigráficas (Santos *et al.*, 1993), pero en general son de origen tectónico (Pons *et al.*, 1993; Almodóvar *et al.*, 1998). Aunque se han descrito zonas de stockwork sin relación aparente con los sulfuros masivos, es mucho más frecuente encontrar cuerpos de sulfuros relacionados con más de una zona de stockwork. Este es el caso de los yacimientos considerados supergigantes como son Riotinto, Neves-Corvo, Aljustrel, Aznalcóllar, Sotiel y Tharsis (Sáez *et al.*, 1999).

La mineralogía de los depósitos masivos está dominada por pirita, junto con proporciones variables de esfalerita, calcopirita, galena, arsenopirita, tetraedrita y pirrotita. Como minerales accesorios destacan sulfosales de bismuto-antimonio-plomo-arsénico, bismutinita, bismuto nativo, casiterita, barita, estannita, magnetita, electrum y cobaltita (Strauss, 1970; Aye y Picot, 1976; Routhier *et al.*, 1978; Sierra, 1984; Mitsuno *et al.*, 1988; Kase *et al.*, 1990; García de Miguel, 1990; Marcoux y Moëlo, 1993; Gaspar y Pinto, 1994; Ruiz de Almodóvar *et al.*, 1994; Marcoux *et al.*, 1996; Leistel *et al.*, 1998a; Almodóvar *et al.*, 1998; Gaspar, 2002; Relvas *et al.*, 2002). Las mineralizaciones en stockwork se caracterizan por la presencia de sulfuros de cobalto (Strauss *et al.*, 1981; Marcoux y Moëlo, 1993; Ruiz de Almodóvar *et al.*, 1994; Marcoux *et al.*, 1996) y por cuarzo, calcita, dolomita, clorita, sericita y en menor proporción barita y yeso como minerales de la ganga.

La abundancia de texturas de reemplazamiento es característica de la mayoría de los cuerpos de sulfuros. De este modo, muchos depósitos aparentemente no relacionados con pizarras negras, sí lo estuvieron en su origen (Sáez *et al.*, 1999). En los cuerpos de sulfuros masivos predominan texturas de grano fino, principalmente framboidal y coliforme, y la estructura brechoide. Los análisis estructurales y texturales ponen de manifiesto que los depósitos de sulfuros se formaron en varias etapas (Carvalho y Ferreira, 1993; Leistel *et al.*, 1994; Marcoux *et al.*, 1996) debido al carácter episódico de los sistemas hidrotermales. A las texturas y estructuras primarias se superponen las desarrolladas durante la deformación y el metamorfismo (Velasco *et al.*, 1998).

Además de las mineralizaciones de sulfuros existen otras mineralizaciones que aunque tienen interés económico no se explotan en la actualidad. Así por ejemplo, son frecuentes las mineralizaciones estratiformes de manganeso en las mismas sucesiones vulcanosedimentarias que albergan los depósitos de sulfuros masivos (Pinedo Vara, 1963; Strauss, 1970; Möller *et al.*, 1983; Routhier *et al.*, 1978; Leistel *et al.*, 1998b). Estos cherts siempre aparecen a techo de secuencias volcánicas o de los sedimentos equivalentes. Son mineralizaciones de origen hidrotermal formadas en condiciones marinas someras, según los resultados vulcanológicos, sedimentológicos y geoquímicos aportados por Leistel *et al.* (1998b). Datos que ponen de manifiesto que los eventos hidrotermales que desencadenaron la formación de los cherts fueron totalmente independientes de los que formaron los sulfuros masivos.

En la Faja Pirítica Ibérica también existen mineralizaciones hidrotermales post-hercínicas de tipo filoniano (Sáez *et al.*, 1987 y 1988; Sáez y Almodóvar, 1991; Sáez y Alonso-Chaves, 1998; Germann *et al.*, 2003). Algunas de las asociaciones mineralógicas principales son cuarzo-galena-esfalerita, cuarzo-antimonita, cuarzo-arsenopirita-casiterita-scheelita, fluorita-galena-esfalerita-calcopirita y cuarzo-pirita \pm calcopirita y cobres grises. Aunque desde el punto de vista económico son de poco interés, su estudio permite comprender la evolución de la Faja Pirítica Ibérica a partir del Carbonífero superior (Sáez *et al.*, 1996).

También cabe destacar la existencia de mineralizaciones filonianas de cobalto-níquel compuestas principalmente por sulfuros de hierro-cobalto-níquel-cobre. De su estudio se deduce que su génesis debió estar relacionada con las mineralizaciones que constituyen los stockworks de los depósitos de sulfuros masivos en la Faja Pirítica Ibérica (Almodóvar *et al.*, 2000).

2.1.3. DEFORMACIÓN, METAMORFISMO Y ALTERACIONES

La estructura del Macizo Ibérico es el resultado de la Orogénesis Varisca y se divide en cinco dominios geológicos en función de su edad, litología y tectónica (Lotze, 1945; Julivert *et al.*, 1974).

La Zona Sudportuguesa es uno de estos dominios, compuesto a su vez por cinco terrenos tectonoestratigráficos entre los que se encuentra la Faja Pirítica, limitada al norte por el prisma de acreción de Pulo do Lobo y al sur por el flysch del Baixo Alentejo (Figura 2-1). El límite entre la Zona Sudportuguesa (ZSP) y la Zona de Ossa Morena (ZOM) es un contacto tectónico complejo en el que se encuentran elementos de procedencia oceánica. Las primeras interpretaciones apoyaban la existencia de una zona de subducción entre ambas placas (Carvalho, 1972; Bard *et al.*, 1973; Vegas y Muñoz, 1976). Bard (1977) mostró la composición afín de las Anfibolitas de Acebuches en la Región de Aracena con basaltos tipo MORB, pero estimó poco probable que indicaran un cierre oceánico. Andrade (1977, 1979) interpretó el magmatismo básico de la región de Beja como una ofiolita y más tarde se señaló la existencia de basaltos tipo MORB al sur de las Anfibolitas de Beja-Acebuches (Munhá, 1983a; Giese y Bün, 1993), en la unidad de Pulo do Lobo (Carvalho *et al.*, 1976). Estudios posteriores identificaron rocas ofiolíticas en unidades alóctonas sobre el borde meridional de la Zona de Ossa Morena (Fonseca, 1997; Fonseca *et al.*, 1999) y se localizó un complejo de acreción entre esta zona y la Zona Sudportuguesa.

Actualmente, se acepta que el contexto tectónico estuvo dominado por extensión intracontinental (Schermerhörn, 1975; Munhá, 1979; 1983a y b; Simancas y Rodríguez Gordillo, 1982; Oliveira, 1990; Mitjavila *et al.*, 1997; Leistel *et al.*, 1998a; Thiéblemont *et al.*, 1998). Así, la evolución de la FPI comenzó con la fragmentación y compartimentación de la plataforma devónica (Sáez *et al.*, 1996) durante la etapa de colisión lateral en el Devónico superior (Tornos *et al.*, 2002).

La deformación hercínica fue polifásica y las evidencias de la primera fase de deformación que tuvo lugar durante el Westfaliense medio están presentes en todas las unidades estratigráficas definidas en la Faja Pirítica Ibérica (Schermerhörn, 1971; Silva *et al.*, 1990; Quesada, 1998; Abad *et al.*, 2004). El resultado fue el desarrollo de importantes cabalgamientos y pliegues de escala cartográfica (Ribeiro y Silva, 1983), la estructura imbricada con vergencia sur, el incremento de la deformación hacia el norte y el metamorfismo regional de bajo grado. La intensidad del metamorfismo muestra localmente variaciones significativas en relación con zonas de cizalla (Fernández-Caliani y Galán, 1992). Estas estructuras fueron modificadas por dos etapas de deformación posteriores de menor intensidad. El metamorfismo se superimpuso a la alteración hidrotermal de baja y alta temperatura asociada al depósito de los sulfuros (Barriga, 1990; Munhá, 1990).

Las rocas paleozoicas de la Faja Pirítica Ibérica están afectadas por un metamorfismo hidrotermal, regional y en ocasiones de contacto. El metamorfismo regional de bajo grado, al igual que el de contacto, fue sincrónico con la deformación varisca (Namuriense-Westfaliense) (Simancas, 1986; Munhá, 1990; Silva *et al.*, 1990; Giese *et al.*, 1994). De naturaleza sin y post-cinemática respecto a la deformación varisca (Simancas, 1986; De la Rosa *et al.*, 1993), se han identificado algunos cuerpos intrusivos de composiciones graníticas, tonalíticas, gabroicas y dioríticas en la parte noreste de la Zona Sudportuguesa y hacia el sur de la Zona de Ossa Morena.

Las rocas volcánicas del Complejo Vulcanosedimentario fueron alteradas por los fluidos hidrotermales de origen marino dentro del contexto metamórfico (Munhá y Kerrich, 1980; Munhá *et al.*, 1980, Munhá, 1990). A escala regional, el desarrollo del metamorfismo hidrotermal (Munhá y Kerrich, 1980) o alteración hidrotermal regional (Barriga y Carvalho, 1983; Barriga, 1990), cambió la composición original de las rocas volcánicas. Así, las rocas básicas experimentaron procesos de oxidación, hidratación, carbonización e intercambio iónico. Las rocas ácidas estuvieron afectadas por procesos metasomáticos como albitización, sericitización, cloritización, silicificación y excepcionalmente adularización (Munhá y Kerrich, 1980; Barriga y Kerrich, 1981 y 1984; Barriga, 1983 y 1990). También se produjo una alteración hidrotermal a escala local asociada a los stockworks (García Palomero, 1980; Strauss *et al.*, 1981; Sáez *et al.*, 1999).

La alteración hidrotermal jugó un importante papel a escala regional en lo que respecta a la puesta en solución de metales y a los procesos mineralizadores (Munhá y Kerrich, 1980; Barriga 1983 y 1990). La circulación convectiva del agua del mar a través de las rocas volcánicas y dentro del sistema hidrotermal favoreció la precipitación de los metales lixiviados, la formación de los depósitos de sulfuros y la mineralización de los sedimentos asociados.

Finalmente y tras la exposición de los depósitos en condiciones superficiales, se desencadenaron los procesos de oxidación que dieron lugar a los gossans y a las zonas de enriquecimiento supergénico, objetivo de estudio.

2.1.4. GEOQUÍMICA

Las firmas isotópicas de H, O y S indican que los fluidos hidrotermales fueron mayoritariamente de origen marino (Williams *et al.*, 1975; Barriga y Kerrich, 1984; Mitsuno *et al.*, 1988), con una participación menor de fluidos magmáticos y de aguas connatas (Munhá *et al.*, 1986). Para producir esta gran acumulación de sulfuros fueron necesarios un reservorio y un aporte de calor mayor de lo habitual.

La naturaleza de la fuente de metales se ha reconocido a partir de la firma isotópica del plomo. Se han analizado muestras de los sulfuros polimetálicos, del gossan y de las rocas volcánicas asociadas (Marcoux *et al.*, 1992; Leistel *et al.*, 1994; Marcoux, 1998). Todos los depósitos de sulfuros masivos, excepto Neves-Corvo, y todas las rocas volcánicas asociadas muestran composiciones isotópicas de plomo homogéneas. Para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en torno a 18,183; para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 15,622; y para $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ de 38,191. Estos valores indican que la mayor parte del plomo de estos yacimientos derivó del mismo entorno cortical que las rocas volcánicas asociadas, con una edad modelo de 368 ± 26 Ma (Marcoux *et al.*, 1992). De hecho, la firma obtenida es característica de los materiales que constituían la corteza del sur de Iberia entre el Devónico y el Carbonífero inferior (Marcoux, 1998).

Las dataciones palinológicas realizadas en las pizarras negras asociadas a los sulfuros masivos de Aznalcóllar (Pereira *et al.*, 1996), de Neves Corvo (Oliveira *et al.*, 1997) y de Tharsis (González *et al.*, 2002), indican una edad correspondiente a la última Biozona del Devónico (Fameniense superior) equivalente a 360 Ma. También se han realizado dataciones de U-Pb en circones magmáticos de las rocas infrayacentes a las mineralizaciones (Barrie *et al.*, 2002) y se ha obtenido una edad de entre 353 ± 2 Ma y 350 ± 1 Ma. La datación directa de las mineralizaciones, o mejor dicho del sistema hidrotermal que las originó, se ha realizado por U-Pb en circones hidrotermales de Aznalcóllar (Almodóvar *et al.*, 1995; Nesbitt *et al.*, 1999). También por Rb-Sr en muestras de sulfuros y casiterita de Neves Corvo (Relvas *et al.*, 2002), y por Re-Os en muestras de sulfuros masivos de Tharsis, Riotinto y Aznalcóllar (Mathur *et al.*, 1999; Nieto *et al.*, 2000). En todos estos casos se han obtenido edades comprendidas entre 356 y 346 Ma.

De los resultados expuestos se resume que tanto los depósitos de sulfuros como las rocas volcánicas asociadas derivan del mismo ambiente geológico y que los fluidos mineralizadores debieron homogeneizarse antes de que comenzara el depósito de los sulfuros.

2.1.5. MODELO GENÉTICO

Los modelos geológicos y metalogénicos propuestos para los depósitos de la Faja Pirítica Ibérica son aún objeto de discusión.

El modelo clásico se basó en la circulación convectiva del agua del mar dentro del sistema hidrotermal (Munhá *et al.*, 1986; Barriga y Fyfe, 1988; Carvalho *et al.*, 1999), en el que se transformaron en fluidos ricos en metales al interactuar con las rocas encajantes.

Según este modelo la precipitación de los sulfuros se produjo en el fondo oceánico, o cerca de él, durante estadios de inactividad volcánica. Sin embargo, de esta forma no se explica por qué se formaron tantos yacimientos, muchos de ellos supergigantes, en un área “tan reducida”. Quedan también sin explicación muchas otras peculiaridades a nivel regional, como la signatura isotópica continental del plomo, el carácter bimodal del vulcanismo, la importante participación de los procesos sedimentarios y las características propias de cada yacimiento dentro de la misma provincia metalogénica.

A partir de este modelo se han propuesto numerosas alternativas para explicar las peculiaridades anteriores. Las más recientes, propuestas por Sáez *et al.* (1996 y 1999) y por Tornos (2005), incluyen la participación de fluidos de la propia cuenca y considera diversos factores para explicar la singularidad de estos yacimientos a los que define como de “Tipo Ibérico”. Según este modelo las condiciones físico-químicas durante el depósito de los sulfuros fueron muy variables y existió, al menos durante algunos estadios, actividad bacteriana. Considera que a escala regional la fuente de metales debió ser la misma, y que se formó una “corteza exterior de sulfuros” que evitó la dispersión de los fluidos salinos de baja densidad hasta el colapso cíclico de la estructura por procesos hidráulicos o tectónicos. La estrecha relación de los sulfuros masivos con las pizarras negras y la importancia de la actividad bacteriogénica, revelan que los procesos sedimentarios fueron determinantes dentro del sistema hidrotermal. Las pizarras negras y eventualmente niveles silíceos, actuaron como barrera impermeable que favoreció la circulación lateral de los fluidos hidrotermales y permitió que la alteración hidrotermal se extendiera a escala regional (Sáez *et al.*, 1999). De este modo, la formación de los sulfuros tuvo lugar principalmente por depósito y reemplazamiento entre pizarras negras no consolidadas (Almodóvar *et al.*, 1998). Con esta conclusión se explica por qué los valores de $\delta^{34}\text{S}$ son sistemáticamente más bajos en los cuerpos masivos que en los stockworks y por qué predominan las texturas bandeadas coliformes y framboidales de grano fino.

Del carácter de plataforma de los materiales del Grupo PQ (Moreno *et al.*, 1996), de la naturaleza del vulcanismo y de las asociaciones de sedimentos terrígenos dentro del Complejo Vulcanosedimentario, se deduce que los depósitos de sulfuros no se formaron en un ambiente puramente oceánico. Las interpretaciones geodinámicas realizadas a partir de los datos disponibles son coherentes con un ambiente geológico distensivo entre el Devónico terminal y el Carbonífero basal, que favoreció el desarrollo de un vulcanismo típicamente bimodal (Mitjavila *et al.*, 1997; Sáez *et al.*, 1996 y 1999) y de sistemas hidrotermales (Tornos *et al.*, 2002). El proceso de rifting comenzó probablemente en el límite Devónico-Carbonífero, tal y como se deduce del cambio drástico en la sedimentación y del inicio del vulcanismo durante el Devónico (Barrie *et al.*, 2002). De hecho, los depósitos estarían relacionados con zonas de falla producto de la compartimentación de la cuenca original, a través de las cuales se focalizaron los fluidos.

La fuente de calor que indujo la circulación convectiva de los fluidos percolantes pudo ser el ascenso de las isotermas por el adelgazamiento cortical (Moreno *et al.*, 1996). El colapso de la cuenca produjo el cambio de ambientes deposicionales de plataforma siliciclástica a ambientes deposicionales en subcuencas con diferente tasa de subsidencia (Moreno *et al.*, 1996).

Esta situación tectónica proporcionó el ambiente paleogeográfico ideal para el depósito de los sulfuros masivos en subcuencas menores (Sáez *et al.*, 1996), así como la distribución de las pizarras negras. El ascenso episódico del magma y su emplazamiento pudo prolongar la transferencia de calor y la actividad del sistema hidrotermal. Grandes volúmenes de agua marina junto con aguas connatas atrapadas en la pila volcánica y en los sedimentos devónicos, aportaron los fluidos necesarios para el transporte y depósito de metales. Las rocas devónicas pudieron ser una fuente adicional de metales, lo que explicaría el tamaño de muchos de los yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica.

Se formó así un sistema hidrotermal a gran escala, un único reservorio isotópicamente homogéneo.

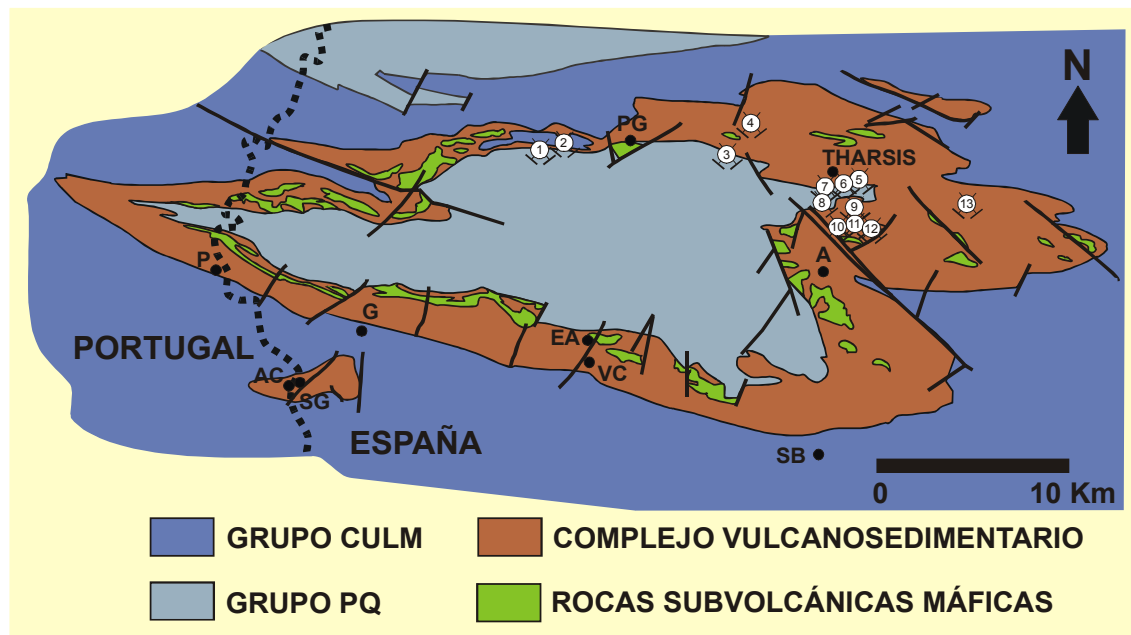
2.2. GEOLOGÍA DE THARSIS

Junto con Riotinto, el área minera de Tharsis, localizada aproximadamente a 50 Km al norte de Huelva, ha sido uno de los mayores focos mineros de la parte española de la Faja Pirítica. Los recursos estimados superaron los 130 Mt en lo que respecta a cuerpos masivos, junto con cantidades inciertas de cobre, cobalto y oro asociadas a las mineralizaciones en stockwork (Strauss y Madel, 1974).

La sucesión litoestratigráfica establecida en el distrito de Tharsis ha servido tradicionalmente como la sección regional de referencia (Strauss y Madel, 1974; Routhier *et al.*, 1978). Las rocas más antiguas son las pizarras y areniscas silíceas del Grupo PQ. Dentro del Complejo Vulcanosedimentario se diferenciaron tres fases de vulcanismo ácido (Strauss *et al.*, 1977), la primera de ellas relacionada con las mayores mineralizaciones de sulfuros. A la segunda fase de vulcanismo ácido sólo se asocian pequeñas mineralizaciones y con la tercera, compuesta por rocas piroclásticas en contacto con las pizarras del Culm, no se relacionan mineralizaciones. El vulcanismo ácido formado por las riolitas y dacitas calco-alcalinas que predominan en la zona norte-noreste (Munhá y Kerrich, 1980; Munhá, 1983a; Mitjavilla *et al.*, 1997; Thiéblemont *et al.*, 1998), muestra alteración hidrotermal de carácter regional (Munhá y Kerrich, 1980; Barriga y Kerrich, 1984). Estas rocas están intercaladas con rocas volcano-sedimentarias, pizarras, cherts, sulfuros masivos y depósitos de manganeso. Por encima del Complejo Vulcanosedimentario se localizan los depósitos de flysch del Grupo Culm, resultado de la sedimentación turbidítica relacionada con la Orogenia Varisca.

Como en el resto de la región, toda la secuencia está afectada por la deformación Varisca (Visense superior- Westfaliense).

En todo el distrito, las mineralizaciones de sulfuros importantes económicamente son cuerpos de morfología estratiforme encajados en pizarras negras ricas en materia orgánica. En total se conocen dieciséis mineralizaciones asociadas a una estructura antiformal conocida como Anticlinal de Tharsis. Esta estructura constituye el cierre oriental del Anticlinorio de Puebla de Guzmán (Figura 2-4), en cuyo flanco norte se localiza la mineralización de Filón Norte-San Guillermo, interestratificada en pizarras negras y rocas piroclásticas de grano muy fino. A su vez, este flanco tiene una estructura sinclinal-anticlinal, en cuya parte sinclinal se localiza Filón Norte. San Guillermo forma parte de la rama norte de la zona anticlinal. El yacimiento de Filón Centro se ubica en un sinclinal apretado del flanco norte del Anticlinal de Tharsis, entre pizarras y tufitas ácidas, mientras que en el flanco meridional de esta gran estructura se encuentra Filón Sur encajado también en pizarras negras.



Leyenda:

Depósitos de sulfuros masivos:



1) Cabezas de Pasto. 2) Herrerías. 3) Pozo San Jorge. 4) Lagunazo. 5) Filón Norte. 6) Sierra Bullones. 7) Poca Pringue. 8) Filón Centro. 9) Filón Sur. 10) Vulcano. 11) Almagrera. 12) La Lapilla. 13) Prado Vicioso.

Figura 2-4

Mapa geológico del Anticlinorio de La Puebla de Guzmán. En él se localizan las mineralizaciones de sulfuros masivos del distrito minero de Tharsis y otras próximas a éste. También las localidades de Alosno (A); Alcoutim (AC); El Almendro (EA); El Granado (G); Pomarão (P); Puebla de Guzmán (PG); San Bartolomé de la Torre (SB); Sanlúcar de Gadiana (SG); Villanueva de los Castillejos (VC). Modificado de Almodóvar *et al.*, 1997.

La edad tanto de los cuerpos de sulfuros masivos como de las mineralizaciones en stockwork de este distrito minero, se calculó inicialmente mediante la relación isotópica Re-Os en 353 ± 44 Ma (Mathur *et al.*, 1999). Posteriormente esta edad ha sido recalculada en 348.6 ± 12.3 Ma por el mismo procedimiento (Nieto *et al.*, 2000). Se cuenta también con resultados palinológicos correspondientes a las series de pizarras negras en las que encajan los cuerpos de sulfuros masivos. Las asociaciones de la Biozona LN Miospora de las pizarras negras de Filón Norte y San Guillermo, indican una edad Devónico terminal (González *et al.*, 2002) coherente con dataciones preexistentes.

En Filón Norte existen importantes evidencias de actividad minera tartesia y romana tanto en el gossan como en la zona de cementación. Tras varios siglos de inactividad este depósito fue redescubierto en 1848, explotado a partir de 1866 por “The Tharsis Sulphur and Copper Co. Ltd.” y posteriormente por “Compañía Española de Minas de Tharsis S.A.”

Este depósito es el mayor de los yacimientos conocidos en Tharsis y uno de los depósitos de sulfuros masivos más grandes del mundo. Junto con San Guillermo y Sierra Bullones, constituye un cuerpo con una extensión lateral de 1500 m y una potencia media de 80 m, lo que representa más de 100 Mt de reservas originales (Strauss y Gray, 1986).

Los primeros trabajos realizados destacaron particularidades como su relación espacial con las pizarras negras y la abundancia de estructuras sedimentarias en los sulfuros masivos (Strauss y Madel, 1974; Strauss y Beck, 1990). Por las características anteriores y porque no se localizaron ni el stockwork ni evidencias de alteración hidrotermal asociada (Strauss y Beck, 1990; Barriga, 1990; Kase *et al.*, 1990; Yamamoto *et al.*, 1993), este depósito se interpretó originalmente como alóctono distal. Posteriormente se reinterpretó como de tipo proximal, al demostrar que la mineralización en stockwork se desarrollaba en las pizarras y en rocas del PQ infrayacentes (Strauss y Beck, 1990).

En Filón Norte se diferencian de muro (S) a techo (N) tres unidades estructurales, Unidad Inferior, Intermedia y Superior (Tornos *et al.*, 1998), separadas por dos bandas de deformación (Figura 2-5). Sólo en la Unidad Inferior puede reconstruirse la serie estratigráfica original, a causa de las superposiciones tectónicas. Esta unidad, que constituye el autóctono relativo de la secuencia, la componen una sucesión continua de los materiales de la parte superior del Grupo PQ y de los materiales del muro del Complejo Vulcanosedimentario. Los materiales del PQ son pizarras con intercalaciones de areniscas en las que se desarrolla de forma discontinua un stockwork de pirita. El Complejo Vulcanosedimentario está representado por una potente secuencia de pizarras negras que incluye dos masas de sulfuros masivos de grandes dimensiones, Filón Norte (850 m de longitud y en torno a 60 m de espesor) y San Guillermo (380 m de longitud y entre 2 y 30 m de potencia). Ambos cuerpos tienen una morfología estratiforme-lenticular, en parte controlada por la morfología original de los depósitos y en parte consecuencia de una estructura tipo *pinch and swell* desarrollada durante la deformación varisca. Como resultado, la estructura de la mineralización consiste en un sistema imbricado de cabalgamientos de bajo ángulo con numerosas cizallas que en ocasiones cortan y trasladan estas masas de sulfuros.

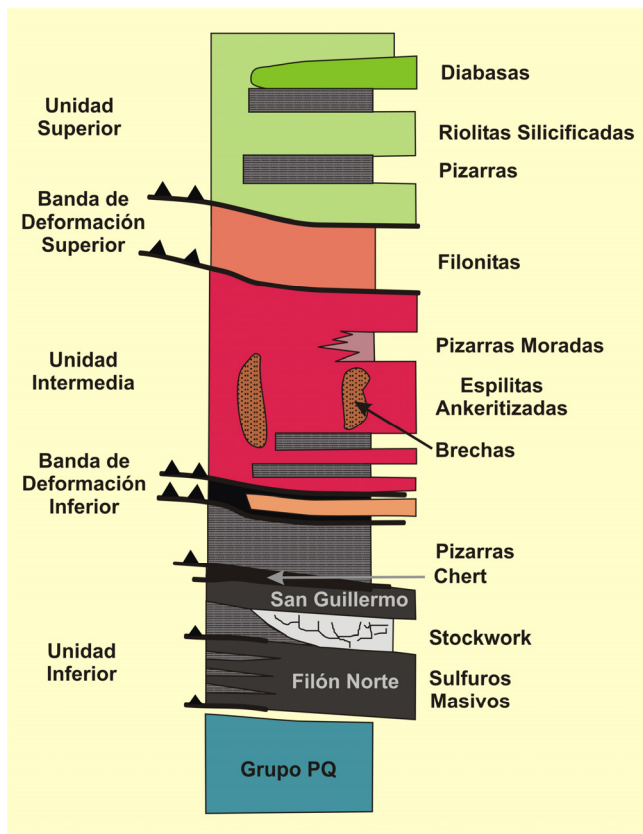


Figura 2-5

Esquema de la Columna Geológica de Filón Norte (Tharsis). Modificado de Tornos *et al.* (1998).

Sobre la secuencia inferior se localizan dos escamas tectónicas principales, que no contienen depósitos de sulfuros, denominadas por Tornos *et al.* (1998) como Unidades Intermedia y Superior (Figuras 2-5 y 2-6).

La Unidad Intermedia es muy diferente de la infrayacente y está compuesta por pizarras y basaltos y abundantes brechas hidrotermales. Ambos tipos de rocas presentan una carbonatación intensa, marcada por el reemplazamiento gradual de la mineralogía original por ankerita y siderita. Es en las rocas básicas y en menor proporción en las pizarras, donde se desarrolla el stockwork cuyas venas tienen un espesor que varía entre centimétrico y métrico (Tornos *et al.*, 1998). Las venas de mayor espesor son las que pueden estar rellenas por las brechas poligénicas que constituirían los diques clásticos (Sáez *et al.*, 2005), las cuales se enraízan en las pizarras infrayacentes y atraviesan las rocas básicas.

La Unidad Superior tiene una estructura similar a la de la Unidad Intermedia pero presenta menor grado de alteración hidrotermal, cuya distribución es muy irregular y se caracteriza por una intensa silicificación y una alteración filítica menos importante. Esta Unidad está formada por dacitas silicificadas y sills de diabasas. Las diabasas presentan contactos intrusivos con el encajante y textura ofítica. En las rocas ácidas la alteración hidrotermal que afecta al stockwork es de tipo clorítico (Tornos *et al.*, 1998).

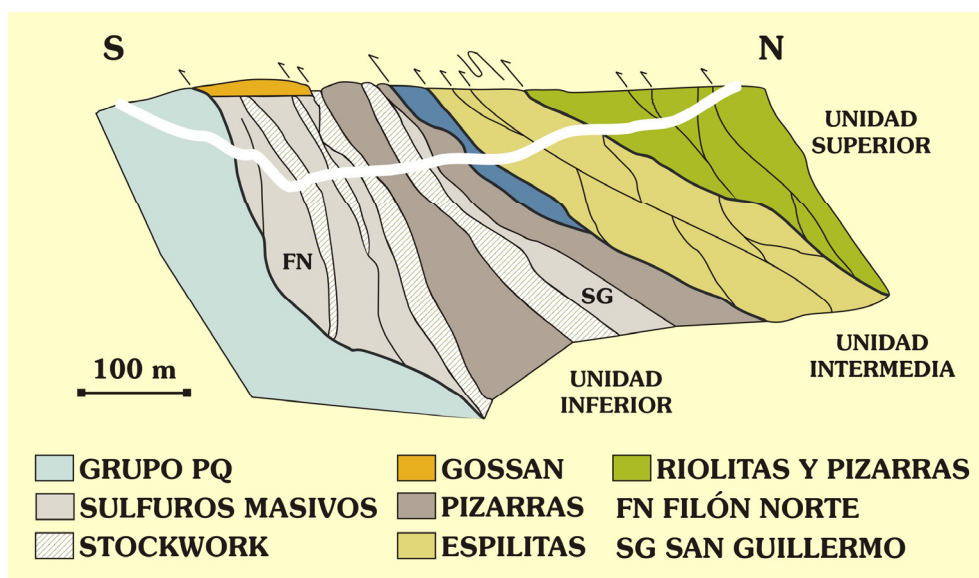


Figura 2-6

Corte Geológico que muestra la posición de las tres unidades tectónicas principales de Filón Norte (Tharsis). Modificado de Tornos *et al.* (1998).

Entre las tres unidades tectónicas identificadas en Filón Norte la mayoría de los contactos litológicos aparecen marcados por la presencia de rocas de falla, básicamente filonitas. De hecho, la disposición actual de los materiales está condicionada por la tectónica convergente que originó los sistemas de cabalgamientos con vergencia sur dentro del Complejo Vulcanosedimentario. La individualización y superposición de dichas unidades es posible a través de dos zonas de cizalla inversas de carácter frágil a frágil-dúctil, la Zona de Cizalla Norte y la Zona de Cizalla Sur (Mantero y Alonso-Chaves, 2004). Estos cabalgamientos los integran sistemas de superficies de cizalla con morfología anastomosada que definen *duplex* tectónicos a todas las escalas, desde cartográfica a microscópica (Mantero y Alonso-Chaves, 2004).

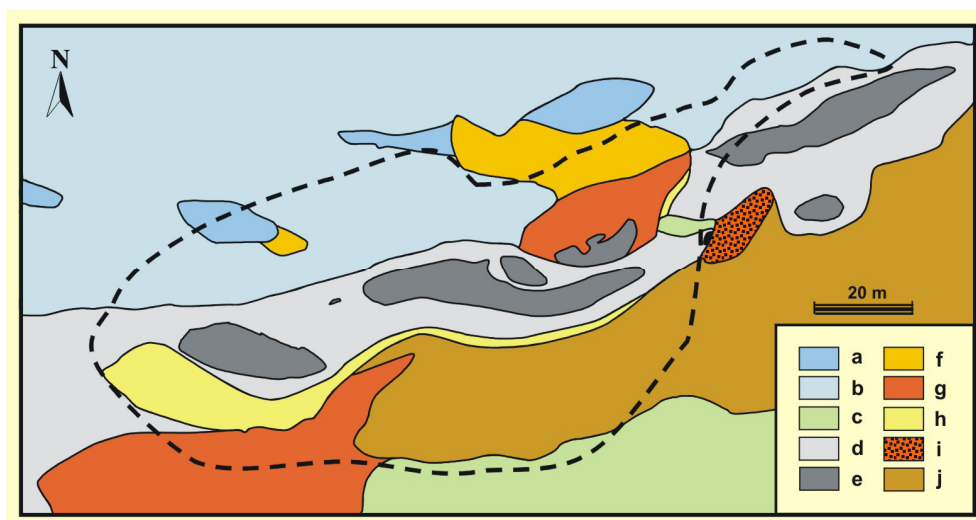
La mineralogía de los sulfuros masivos está compuesta casi en el 95% por pirita, junto con calcopirita y esfalerita. La galena aparece como sulfuro accesorio y esporádicamente casiterita, magnetita, bourmonita, meneghinita, arsenopirita, tetraedrita-tenantita, bismutinita, hematites, ilmenita, cubanita, estannita, famatinita, pirrotita, mackinawita y bornita. Los minerales de la ganga, cuarzo, siderita, calcita, sericita, clorita y rutilo, aparecen como accesorios irregularmente distribuidos (Tornos *et al.*, 1998). Algunas zonas del depósito presentan cierto enriquecimiento en metales base o siderita, y se conocen respectivamente como yacimiento complejo y yacimiento carbonatado. Otras zonas están intercaladas con pizarras y presentan texturas sedimentarias, son los denominados yacimientos bandeados.

En el stockwork los sulfuros se presentan en venas de mineralogía más compleja y diversa que en los cuerpos masivos (Strauss y Beck, 1990; Kase *et al.*, 1990; Marcoux *et al.*, 1996). La pirita muestra cristales idiomorfos o subidiomorfos (0,1 y 2 mm) intercrecidos con minerales de cobalto-arsénico-hierro-azufre (cobaltina, lollingita, arsenopirita, allocalasita) y con inclusiones de oro (1-5 μ). Además, la mineralogía del stockwork la componen calcopirita, esfalerita, galena, pirrotita, bismutinita, bismuto nativo, bournonita, tetraedrita, marcasita, estannita, laitakarita y ocasionalmente hematites. Sulfosales complejas de bismuto-plomo-cobre-estaño (Marcoux *et al.*, 1996), así como inclusiones de casiterita en esfalerita son también frecuentes.

Los isótopos de carbono, oxígeno (Tornos *et al.*, 1998) y azufre (Mitsuno *et al.*, 1988; Kase *et al.*, 1990; Yamamoto *et al.*, 1993; Tornos *et al.*, 1998) de los sulfuros masivos, las asociaciones y paragénesis minerales, así como las características de las rocas hidrotermalizadas sugieren que los sulfuros precipitaron a baja temperatura (por debajo de los 150 °C) en el fondo marino. El modelo genético propuesto por Tornos *et al.* (1998), admite que la presencia de brechas hidrotermales y la gran amplitud del stockwork son el resultado de un evento esporádico y profundo de ebullición en el fondo marino. Así explican también el enriquecimiento en cobalto y oro del stockwork. La mineralización original fue una extensa pero delgada lámina de sulfuros, que precipitó por efecto del enfriamiento instantáneo y por influencia de actividad bacteriogenética entre otros factores. El modelo propuesto por Sáez *et al.* (2005) descarta la interpretación freatomagmática en sentido estricto. Sugieren que tanto los diques como el stockwork ankerítico están relacionados con grandes explosiones freáticas en las pizarras infrayacentes a los sills, pero que el detonante fue la actividad sísmica asociada a la crisis paleogeográfica de la cuenca suribérica a finales del Devónico y no el emplazamiento magmático propiamente.

El yacimiento de Filón Sur, al igual que el de Filón Norte, está encajado en pizarras negras (Figura 2-7). Las mineralizaciones de este sector las constituyen pequeñas masas de sulfuros masivos de morfología lenticular, que alcanzan longitudes entre 100 y 150 m y potencias de 20 a 30 m. Las mineralizaciones diseminadas se vinculan también a pizarras, oscilando el grado de mineralización de muy intenso a débil. Este conjunto de materiales, sería equivalente a la Unidad Inferior diferenciada en Filón Norte por Tornos *et al.* (1998). La Unidad Intermedia descrita en Filón Norte por los mismos autores, estaría también representada en Filón Sur principalmente por pizarras.

Los procesos de oxidación *in situ* de los yacimientos de sulfuros masivos, originaron los gossans masivos, que hacia la parte más baja se caracterizan por la presencia de niveles jarosíticos continuos. En Filón Sur la actividad minera se centró en el gossan en épocas prehistóricas e históricas. Durante las épocas antiguas, se explotaron las zonas de oxidación para la obtención de oro y plata, y también la zona de enriquecimiento supergénico para la explotación de cobre (Sáez *et al.*, 2003). Filón Sur ha destacado por su llamativa montera de hierro y por los continuos niveles jarosíticos localizados hacia la parte baja de esta zona de oxidación, más que por sus depósitos de sulfuros.



Leyenda:

a) Cuarzitas del PQ. b) Pizarras del PQ. c) Rocas volcánicas. d) Pizarras negras. e) Sulfuros masivos. f) Pizarras gossanizadas. g) Gossan masivo. h) Niveles de sulfatos. i) Gossan transportado. j) Pizarras meteorizadas. La línea discontinúa representa la situación actual de la corta.

Figura 2-7

Mapa geológico del entorno de la corta de Filón Sur. Modificado del mapa realizado por la Compañía de Azufre y Cobre de Tharsis para el proyecto Filón Sur (anterior a la explotación).

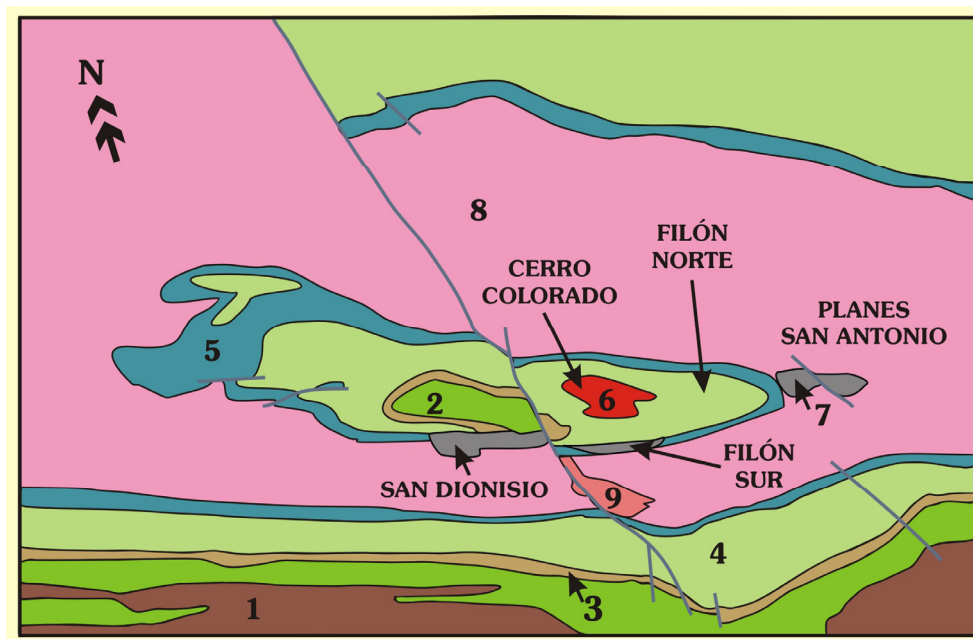
2.3. GEOLOGÍA DE RIOTINTO

El yacimiento de Riotinto se localiza en la Comarca del Andévalo, a unos 70 Km al noreste de Huelva (Figura 2-2).

Estas mineralizaciones se conocen desde épocas prehistóricas. Las primeras labores mineras de las que se tiene constancia se remontan a la séptima y sexta centuria a.C., aunque el máximo desarrollo tuvo lugar entre la tercera y la primera centuria a.C. en relación con las mineralizaciones de plata y oro (García Palomero, 1993). Desde la Época Romana hasta la quinta centuria d.C., Riotinto fue el principal foco minero del SO de Europa. Desde la Edad Media hasta la decimosexta centuria d.C. no hubo actividad minera en la región y fue discontinua hasta el siglo XIX. En 1873, estas explotaciones pasaron a la compañía inglesa “Rio Tinto” que las mantuvo activas hasta la segunda mitad del siglo XX. Desde el siglo XIX las labores mineras se centraron en la obtención de cobre de la zona de cementación, y después en la explotación de la piritita para elaborar ácido sulfúrico. A consecuencia de la caída de precios de la piritita a finales de la década de los sesenta la explotación se centró de nuevo en el cobre, pero de los stockworks sobre todo, y en el oro y la plata de los gossans (García Palomero, 1993). Hasta hace pocos años, “Minas de Riotinto S.A.L.” continuó con la explotación de los gossans y de algunas zonas ricas en cobre en el stockwork de Cerro Colorado.

Las minas de Riotinto han sido a lo largo de su historia la principal fuente de cobre, plata, oro y pirita en España. De hecho, los depósitos de Riotinto constituyen las mayores concentraciones de sulfuros masivos del mundo. Consisten en varios cuerpos lenticulares de sulfuros interconectados por un gran stockwork. Se piensa que originalmente formaron un único cuerpo de en torno a 500 Mt de sulfuros, incluyendo las mineralizaciones oxidadas y erosionadas (Williams *et al.*, 1975; García Palomero, 1993), a lo que se debe sumar más de 2000 Mt de mineralización en stockwork de baja ley en cobre (García Palomero, 1993).

Las mineralizaciones de sulfuros más conocidas de este distrito minero son San Dionisio (Corta Atalaya y la mina de interior de Pozo Alfredo), Filón Norte (Cortas Dehesa, Salomón y Lago), Filón Sur (Corta Filón Sur) y San Antonio. La mineralización San Dionisio se localiza en el flanco sur del anticlinal de Riotinto y un poco hacia el este, separada por la falla Eduardo, Filón Sur. Filón Norte se ubica en el flanco norte de esta misma estructura (Figura 2-8). Estas dos últimas masas están conectadas por un potente gossan que corresponde a una masa de sulfuros subhorizontal parcialmente oxidada y erosionada, Cerro Colorado (Figura 2-9). En la parte más oriental del anticlinal de Riotinto se localiza Planes-San Antonio (Figura 2-8).

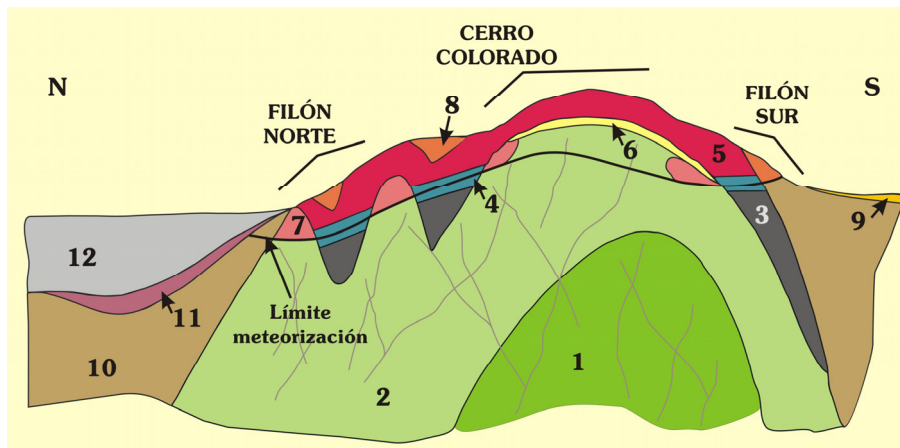


Leyenda:

1: Pizarras devónicas; **2:** Complejo básico; **3:** Horizonte sedimentario-piroclástico; **4:** Complejo ácido; **5:** Serie de transición; **6:** Gossan in situ; **7:** Sulfuros masivos; **8:** Grupo Culm; **9:** Gossan transportado.

Figura 2-8

Mapa geológico del área de Riotinto. Modificado de García Palomero *et al.* (1986).



Legenda:

1: Rocas volcánicas básicas con mineralización en stockwork; **2:** Rocas volcánicas ácidas con mineralización en stockwork; **3:** Sulfuros masivos; **4:** Enriquecimiento supergénico; **5:** Gossan de sulfuros masivos; **6:** Capa de metales; **7:** Gossan de stockwork; **8:** Gossan de pizarras y piroclastos mineralizados; **9:** Gossan transportado; **10:** Pizarras carboníferas; **11:** Escorias; **12:** Escombreras.

Figura 2-9

Corte Geológico de la zona de oxidación y enriquecimiento supergénico de Cerro Colorado (Riotinto). Modificado de García Palomero *et al.* (1986).

García Palomero (1980) describió en Riotinto una secuencia litoestratigráfica similar a la establecida en otras zonas de la Faja Pirítica Ibérica, en la que diferenció el Grupo Pizarroso Cuarcítico, el Complejo Vulcanosedimentario y el Grupo Culm. En este caso el Complejo Vulcanosedimentario está representado por rocas volcánicas máficas y félsicas y por las denominadas series de transición, compuestas principalmente por pizarras y tuffitas (pizarras negras, pizarras moradas y jaspes). Esta serie presenta las características propias del estadio final de actividad volcánica y tránsito a facies flysch. A techo del Grupo PQ se diferencia la primera secuencia volcánica ácida regional (VA₁), seguida de un horizonte detrítico depositado entre este primer episodio volcánico ácido y el primer episodio volcánico básico (VB₁).

De forma general, los sulfuros masivos se localizan próximos al techo de las rocas ígneas del segundo episodio regional de magmatismo ácido (Sáez y Almodóvar, 1993; Sáez *et al.*, 1996; Almodóvar *et al.*, 1997). Según García Palomero (1980), en Riotinto se localizan entre la serie de transición y pasan lateralmente a pizarras y rocas volcánicas félsicas (Figura 2-10). Todas las mineralizaciones de sulfuros masivos son cuerpos estratiformes cuya mineralogía está compuesta por pirita como mineral mayoritario y por calcopirita, esfalerita y galena como minerales menos abundantes. Como minerales traza se han descrito una gran diversidad de sulfuros, sulfosales y óxidos (García de Miguel, 1990; Marcoux *et al.*, 1996). Por debajo de estos cuerpos se desarrollan las zonas de stockwork, donde la mineralización que reemplaza a las rocas encajantes es principalmente diseminada y en venas (Figuras 2-10 y 2-11).

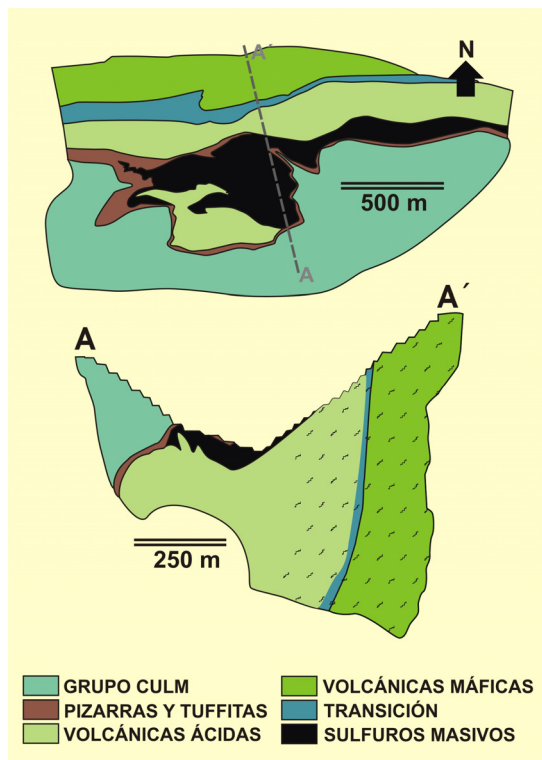


Figura 2-10

Sección de Corta Atalaya (Riotinto), en la que se muestra la geometría y disposición de la mineralización masiva y de la zona de stockwork. La mineralización masiva está intercalada entre la serie de transición y las rocas volcánicas ácidas. Modificado de García Palomero (1980).

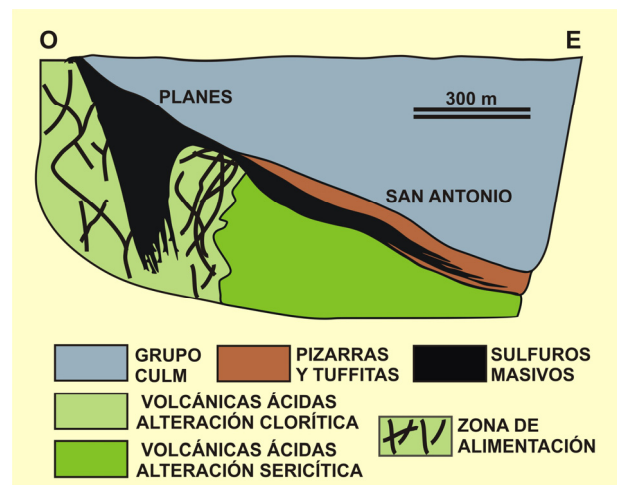


Figura 2-11

Sección del depósito Planes - San Antonio (Riotinto), en la que se muestra la geometría y disposición de la mineralización del stockwork. Modificado de García Palomero (1980).

La roca encajante además de estar casi completamente reemplazada por pirita, ha experimentado una intensa alteración hidrotermal que de forma característica muestra una zonación concéntrica. En la parte más interna, la alteración es clorítica y el tipo de mineralización es pirítica y rica en cobre. Existen mineralizaciones polimetálicas relacionadas con la alteración sericítica que presentan las zonas más periféricas (García Palomero, 1980). Además se han descrito otros tipos de alteración hidrotermal como silicificación, sulfidización y carbonatización.

Se dispone de pocos datos isotópicos de H y O en Riotinto (Munhá *et al.*, 1986; Halsall y Sawkins, 1989), pero de ellos puede deducirse cierta información acerca de la temperatura y el origen de los fluidos hidrotermales. El rango de temperatura obtenido de los isótopos de ^{18}O a partir del par mineral cuarzo-clorita, oscila entre 210 y 230 °C (Munhá *et al.*, 1986). En el stockwork de la mineralización de San Dionisio la temperatura calculada a partir del par mineral cuarzo-magnetita es de unos 350 °C (Halsall y Sawkins, 1989). Los valores $\delta^{18}\text{O}$ y δD aportados por Munhá *et al.* (1986) son coherentes con el origen marino de los fluidos, modificados durante los procesos hidrotermales por la interacción con las rocas encajantes.

En cambio, existen numerosos estudios de isótopos de azufre (Rimbaud, 1969; Williams *et al.*, 1975; Lécolle, 1977; Routhier *et al.*, 1978; Eastoe *et al.*, 1986; Mitsuno *et al.*, 1988). La mayoría de los autores están de acuerdo en que el azufre de los sulfuros procede mayoritariamente de la reducción de sulfatos marinos, porque los valores $\delta^{34}\text{S}$ son coherentes con los valores isotópicos del agua del mar durante el Carbonífero inferior. Pero además, existió aporte de azufre por reducción bacteriogénica y por participación de aguas connatas en menor proporción.

De lo expuesto anteriormente se deduce que el sistema hidrotermal original desarrolló una mineralización de sulfuros masivos compuesta al menos por cinco cuerpos lenticulares interconectados con sus zonas de alimentación respectivas. De esta forma, el modelo genético más aceptado para Riotinto es el que se propone de forma general para los depósitos de sulfuros masivos vulcanosedimentarios, aunque con algunas modificaciones (Williams *et al.*, 1975; García Palomero, 1980; Solomon *et al.*, 1980).

Como resultado de la oxidación superficial de las mineralizaciones masivas, de las zonas de stockwork y de las rocas encajantes, se formaron potentes coberteras de alteración compuestas sobre todo por óxi-hidróxidos de hierro. De todas las mineralizaciones de Riotinto, Cerro Colorado (Figura 2-9) ha sido la más afectada por estos procesos, sobre todo los sulfuros masivos, por su posición en el núcleo del anticlinal. Se ha calculado que entre un 70 y 90% de la mineralización original se ha visto afectada por estos procesos (García Palomero *et al.*, 1986). En estas monteras de oxidación se han concentrado de forma residual determinados elementos, y simultáneamente parte de los elementos lavados se han concentrado por debajo del límite de oxidación donde se han formado depósitos de enriquecimiento supergénico. La zona de sulfuros secundarios de cobre tuvo originalmente 20 ó 30 m de potencia, con mayores concentraciones de cobre hacia la parte superior. La transición desde los sulfuros secundarios a los sulfuros primarios es gradual y casi imperceptible. Calcosina y covellina, que constituyen esencialmente la mineralogía de la zona de enriquecimiento, reemplazan a la calcopirita, la esfalerita y la galena del yacimiento primario. Entre el gossan y los sulfuros de cobre secundarios se localiza una banda de oxidación en la que abundan los sulfatos, carbonatos y silicatos de cobre (Pryor *et al.*, 1974).

En Riotinto se han descrito diferentes tipos de gossan en función de los materiales oxidados. El "Gossan Masivo" es un tipo de gossan formado por la oxidación *in situ* de cuerpos de sulfuros masivos (García Palomero *et al.*, 1986). Durante la oxidación, el yacimiento original experimentó una importante disminución de volumen y densidad a consecuencia de la pérdida de S, Cu y Zn principalmente y un enriquecimiento residual en Fe, Au, Ag, Pb, As, Hg y Ba (Pryor *et al.*, 1974).

De este modo, el gossan masivo estaría formado en un 70-90% por óxi-hidróxidos de hierro, principalmente goethita y hematites. El plomo aparece sobre todo como anglesita y ocasionalmente como cerusita. Como mineral mayoritario de arsénico se ha descrito escorodita. En los gossans de Riotinto es muy abundante la barita supergénica (Kosakevitch *et al.*, 1993) que se presenta en cristales pequeños y bien formados, y la jarosita sólo aparece en los niveles inferiores donde aumenta la concentración de Au, Ag, Pb, Sb, Bi y Se. En realidad las fases analizadas corresponden a composiciones intermedias entre plumbojarosita y beudantita. La plata, más soluble que los otros elementos, tiende a reprecipitar hacia el límite inferior del gossan como argentojarosita (Martín, 1981) y cerargirita (Williams, 1950). Inmediatamente por debajo del límite de oxidación se localiza la zona de enriquecimiento secundario en cobre, con altos contenidos en oro y plata.

Dentro del gossan masivo se han descrito intercalaciones lenticulares altamente silíceas. Afloramientos de rocas similares, conocidos localmente como “silica chert” (Williams, 1950), se han definido también en la zona oriental de Cerro Salomón y sobre el mineral masivo de Filón Norte (Williams, 1934). Junto a estas rocas se han definido brechas del mismo material cementadas por el gossan. Brechas de este tipo fueron reconocidas e interpretadas como producto de la fracturación de la roca silícea por efecto de las presiones surgidas durante la gossanización, por pérdida de volumen (Williams, 1950).

Las rocas del stockwork, las rocas piroclásticas y las pizarras próximas a las mineralizaciones de sulfuros, se han visto afectadas por los mismos procesos superficiales. Las rocas meteorizadas equivalentes se denominan “Pórfidos Gossanizados”, “Piroclásticas Gossanizadas” y “Pizarras Gossanizadas” (García Palomero *et al.*, 1986). En muchos casos, a pesar de la ausencia de mineralización, estos materiales han experimentado una transformación total tras el proceso de gossanización.

Además se han diferenciado importantes formaciones de “Gossan Transportado”, como la del Alto de la Mesa, conocidas también como “Limonitas Sedimentarias” (Arribas, 1998). Las características estructurales de estos depósitos, su posición estratigráfica y su composición permiten diferenciarlos de los depósitos de gossan masivo. Este gossan se localiza en terrazas fluviales y mesas horizontales, en niveles comprendidos entre la cota más alta del gossan *in situ* y el nivel actual del río Tinto. El origen de estos depósitos está por tanto relacionado con la evolución de este río (García Palomero, 1974). Se formaron por erosión de materiales previamente gossanizados mientras continuaban dichos procesos de oxidación, ya que están formados por capas delgadas de óxi-hidróxidos de hierro que cementan fragmentos de gossan masivo y de otras rocas. Y la disposición de los clastos sugiere que las soluciones ferruginosas procedentes de las zonas de oxidación llegaron a la cuenca de forma esporádica y repentina (Kosakevitch *et al.*, 1993). La erosión de las formaciones gossanizadas tuvo lugar en el Mioceno terminal (Phillips, 1881; Kosakevitch *et al.*, 1993). Por esta razón, la edad de los procesos de oxidación y cementación es al menos Miocena, cuando el clima era casi subtropical y de marcada estacionalidad (Leistel *et al.*, 1994).

2.4. GEOLOGÍA DE LAS CRUCES

El depósito de sulfuros masivos vulcanosedimentarios de Las Cruces se descubrió en 1994 a partir de testigos de sondeos. Este yacimiento se localiza a unos 15 Km al N-NO de Sevilla, entre las localidades de Santiponce, Guillena y Gerena (Figura 2-12), zona que constituye el extremo oriental de la Faja Pirítica Ibérica (Figura 2-2) y que coincide con el margen erosivo del Valle del Guadalquivir.

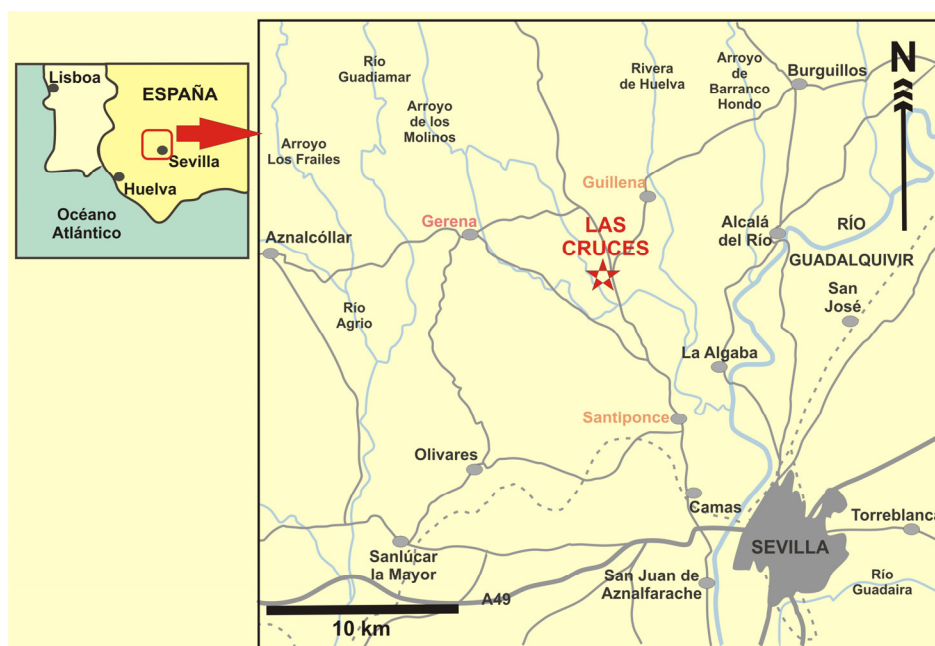


Figura 2-12

Localización geográfica del yacimiento de Las Cruces. Tomado de Knight (2000).

La secuencia estratigráfica de Las Cruces es similar a la del resto de yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica (Figura 2-3). En la base el Grupo PQ, seguido por el Complejo Vulcanosedimentario y por el Grupo Culm. El yacimiento de sulfuros está encajado en una secuencia de rocas volcánicas y pizarras negras interestratificadas de edad incierta entre el Devónico superior y el Carbonífero inferior. Esta secuencia se localiza por debajo de los sedimentos Terciarios de la Cuenca del Guadalquivir, que yacen discordantes sobre la secuencia paleozoica. Este recubrimiento subhorizontal de sedimentos del Tortonense tiene un espesor aproximado de 150 m y en él se diferencian dos formaciones principales. A muro, una formación transgresiva deltaica conocida como “Mioceno Transgresivo de Base”, que presenta entre 5 y 15 m de potencia y que se acuña hacia el sur. A su vez está compuesto por conglomerados fosilíferos, calcarenitas y margas con glauconita semiconsolidadas. Y a techo, la formación de “Margas Azules del Guadalquivir”, de entre 100 a 150 m de potencia en esta zona. El “Mioceno de Base” y los primeros metros meteorizados del Paleozoico infrayacente, constituyen el acuífero regional confinado “Niebla-Posadas” (Ovejero, 2004).

El yacimiento de Las Cruces se concentra en un cuerpo de sulfuros de unos 100 m de espesor que se extiende a lo largo de 1 Km en dirección E-O. La mineralización primaria está compuesta por sulfuros masivos y semimasivos polimetálicos (pirita, esfalerita, galena y calcopirita) y por un stockwork pirítico-cuprífero encajado en las rocas vulcanosedimentarias paleozoicas. Los sulfuros masivos se encuentran generalmente en la base de una secuencia de 80 m de potencia de pizarras negras y material volcánico (Figuras 2-13 y 2-14). El yacimiento es predominantemente de grano fino y muestra una zonación primaria de metales base, preciosos y de algunos elementos como arsénico y antimonio. El patrón de zonación, que es tanto vertical como lateral, es el resultado de la evolución de las soluciones mineralizadoras desde la zona de stockwork hasta la zona de depósito.

Tanto la mineralización primaria como las rocas encajantes están intensamente deformadas. A la deformación, interpretada a partir de testigos de sondeos, se asocian una foliación milonítica local y evidencias de metamorfismo poco intenso. A consecuencia de esta deformación se han formado concentraciones locales de cobre, plomo y otros elementos removilizados previamente de los sulfuros masivos y de las mineralizaciones del stockwork.

La singularidad de este yacimiento es que presenta intacta la zona de enriquecimiento secundario en cobre (Figuras 2-13 y 2-14), típica de muchos de los antiguos yacimientos aflorantes en la Faja Pirítica Ibérica. La zona de cementación constituye la reserva cuprífera económica del yacimiento de Las Cruces (Ovejero, 2004). El contenido en cobre metal del yacimiento considerando todas las zonas mineralizadas y una ley de corte de 1% en cobre es de 1, 272,502 t. Pero si se tienen en cuenta sólo determinadas subzonas dentro de la zona de cementación (HCH, HCL y C4) es de 941,100 t. Las reservas consideradas en el proyecto a cielo abierto son de 15,875 Mt con una ley media del 5,94% en cobre. La mineralogía de esta zona está compuesta por sulfuros de cobre y de cobre-hierro. Calcosina, covellina y bornita reemplazan intensamente a los sulfuros primarios. Además de estos sulfuros existen en proporciones variables pirita, tetraedrita-tenantita, enargita, galena, calcopirita y esfalerita.

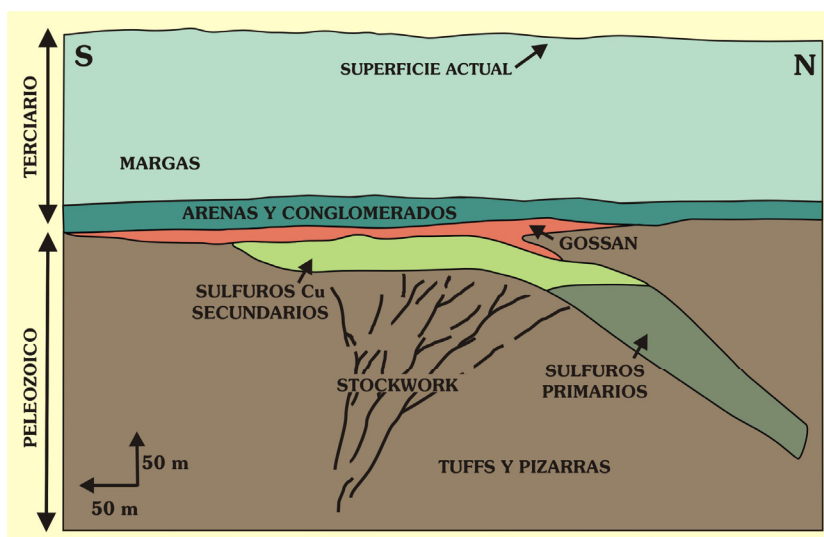


Figura 2-13

Esquema de la Corta diseñada para el yacimiento de Las Cruces. Modificado de Knigh (2000).

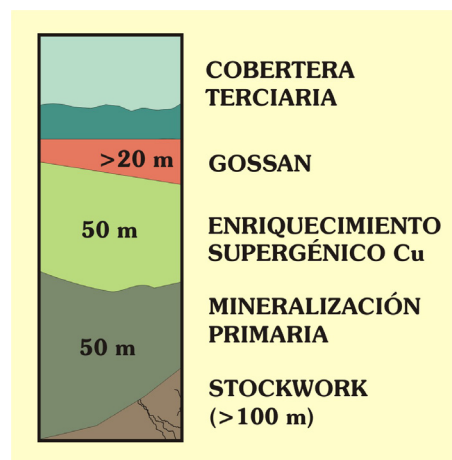


Figura 2-14

Columna estratigráfica establecida para el yacimiento de sulfuros y la zona de oxidación y enriquecimiento supergénicos en Las Cruces (Sevilla). A partir de Knight (2000).

La mineralización primaria está cubierta por una potente zona de oxidación localizada en la base de la superficie paleo-topográfica pre-Tortonense, por debajo de las arenas y conglomerados terciarios. Tiene un espesor de entre 0 y 20 m a lo largo de toda la zona de enriquecimiento supergénico (Figuras 2-13 y 2-14).

El estudio detallado de testigos de sondeos puso de manifiesto la existencia de cantos de gossan en las formaciones basales de cobertera, clara evidencia de que la zona de oxidación se formó y fue erosionada antes del depósito mioceno. Esta evidencia es coherente con el carácter transgresivo de la formación basal, por lo que la edad mínima del gossan es al menos anterior a la de los sedimentos suprayacentes (Moreno *et al.*, 2003).

Según Knight (2000) las zonas de oxidación y enriquecimiento secundario comenzaron a formarse probablemente en condiciones submarinas a finales del Carbonífero, durante los estadios finales del sistema hidrotermal. Con el descenso de la temperatura del sistema hidrotermal, pudieron desencadenarse reacciones a la temperatura ambiente del agua del mar. Durante este estadio se habría producido la oxidación por la mezcla de los fluidos hidrotermales y los marinos, generándose condiciones de pH ácido. A bajo pH y a temperaturas inferiores a los 250 °C, muchos metales y especialmente el cobre son muy solubles y móviles. Uno de los eventos finales de precipitación mineral muy frecuente tras el enfriamiento de los fluidos hidrotermales es el depósito de sílice. En este sentido, se explicaría la asociación local de niveles silíceos con las zonas de enriquecimiento supergénico del yacimiento de Las Cruces.

Esta interpretación se discutirá en esta tesis en función de los resultados obtenidos con la investigación desarrollada.

Metodología

3. METODOLOGÍA

En este capítulo se describen los procedimientos de muestreo y las técnicas empleadas para la caracterización mineralógica, la identificación de las fases y las paragénesis minerales, el estudio microtextural, los análisis cualitativos y cuantitativos, la obtención de separados minerales y los análisis geoquímicos de roca total. Así, como los métodos utilizados para el estudio geoquímico de isótopos estables y radiogénicos.

3.1. SELECCIÓN DE MUESTRAS

Los resultados expuestos en esta memoria de Tesis corresponden a depósitos de gossan formados por la alteración en condiciones supergénicas de yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica, concretamente Filón Sur y Filón Norte de Tharsis, Riotinto y Las Cruces. En cada uno de estos yacimientos se ha llevado a cabo un tipo de muestreo dependiendo de las características y de las posibilidades que ofrecen los respectivos depósitos de gossan en la actualidad.

En Tharsis y Riotinto, las formaciones de gossan expuestas en superficie, están cubiertas por suelos poco desarrollados y de escasa potencia. En ellas el muestreo se ha realizado directamente en los taludes de las cortas. En Tharsis, en las cortas Filón Sur y Filón Norte, se ha muestreado en la vertical de perfiles de oxidación conservados *in situ* y en contacto directo con los sulfuros masivos precursores. Por problemas de accesibilidad a determinadas zonas ha sido imposible realizar un muestreo en continuo. Sin embargo, el número de muestras recogidas en cada uno de los niveles diferenciados es representativo teniendo en cuenta la potencia y la heterogeneidad de los mismos.

En Riotinto, el muestreo ha sido necesariamente incompleto y muy irregular. En la actualidad, los depósitos de gossan de este yacimiento están dismantelados casi por completo y sólo se conservan parcialmente en zonas próximas a las cortas. A pesar de ello se han recogido muestras correspondientes al producto de la oxidación *in situ* del yacimiento de sulfuros masivos original, para establecer a partir de su estudio y de la información preexistente comparaciones entre este gossan y el de Tharsis.

Tras obtener los primeros resultados isotópicos sobre la edad mínima de formación de las zonas de oxidación de Tharsis y Riotinto se consideró oportuno muestrear también las “formaciones de gossan transportado.” Estos depósitos se localizan en las terrazas fluviales del río Tinto y su edad varía entre Plioceno y Holoceno (Phillips, 1881; Fernández-Remolar *et al.*, 2005). La formación muestreada, “Alto de la Mesa” (Riotinto), corresponde a la terraza superior de edad Plioceno.

En el gossan de Las Cruces, cubierto por sedimentos miocenos, sí se ha realizado un muestreo en continuo sobre testigos de sondeos facilitados por la Compañía *Cobre Las Cruces*. Para ello se escogieron sondeos bien recuperados, representativos y que cortaban el gossan en toda su potencia junto con la zona de sulfuros supergénicos, los sulfuros primarios y la cobertera sedimentaria suprayacente.

3.2. METODOLOGÍA DE LABORATORIO

Para aplicar determinadas técnicas se han preparado separados minerales a partir de las muestras originales. En algunos casos la separación ha sido posible de forma manual y en otros ha sido necesario realizar disoluciones selectivas, analizando las fracciones residuales por difracción de rayos-X para comprobar la eficacia del procedimiento.

Para caracterizar adecuadamente la hematites identificada en las muestras de gossan de Tharsis mediante espectroscopía de infrarrojos y comprobar su origen, ha sido necesario obtener separados de este mineral. Para ello, se han disuelto selectivamente jarosita y/o goethita en muestras en las que la mineralogía original era jarosita \pm goethita \pm hematites.

Tras disolver selectivamente la jarosita en determinadas muestras y poner en solución los grupos sulfatos de esta fase mineral, se aprovecharon las disoluciones para reprecipitar dichos grupos aniónicos como barita y analizar en ella los isótopos de azufre.

Los procedimientos analíticos seguidos para las disoluciones selectivas y para la reprecipitación de sulfatos como barita, se exponen a continuación.

3.2.1. DISOLUCIÓN SELECTIVA DE JAROSITA

Para disolver selectivamente la jarosita frente al resto de las fases minerales presentes en las muestras se ha seguido el procedimiento analítico propuesto por Roca *et al.* (1999), según el cual son necesarios como mínimo 500 ml de disolución 0,5 M de Na(OH) por cada 5 g de sulfato en muestra total o por cada 5 g de muestra pura.

Las condiciones de tiempo y temperatura que garantizan la disolución completa de la beudantita, término caracterizado en estos perfiles de gossan, son diferentes de las necesarias para disolver por completo jarosita o alunita. La beudantita es mucho más resistente y precisa estar como mínimo 24 horas a una temperatura entre 90 y 100 °C para ser disuelta. Para ello, los matraces cerrados herméticamente se colocan sobre una estufa a la temperatura indicada. El pH de las soluciones debe permanecer durante todo el proceso entre 11 y 12, añadiendo si fuera necesario pequeños volúmenes de disolución 2 M de Na(OH) (Alpers *et al.*, 1992; Cruells *et al.*, 2000).

Tras disolver la beudantita se conserva el sólido residual de cada muestra, lavándolo las veces necesarias hasta eliminar la materia en suspensión y los restos de disolución. Por último, se seca en la estufa a una temperatura siempre inferior a 50 °C para evitar transformaciones de fases entre los óxi-hidróxidos de hierro.

Los residuos sólidos se han analizado mediante difracción de rayos-X para comprobar que efectivamente se ha disuelto la beudantita sin alterar al resto de los minerales presentes en las muestras (Figura 3-1).

3.2.2. PRECIPITADOS DE BARITA

El procedimiento consiste de forma simplificada en la disolución selectiva de la jarosita para poner en solución los grupos (SO_4^{2-}) en los que se pretende medir las razones isotópicas de azufre. Estos grupos se reprecipitan como barita (Figura 3-2), siendo este otro mineral el que se analiza directamente en el espectrómetro de masas.

En trabajos anteriores según la bibliografía consultada, este procedimiento se ha realizado con muestras puras de sulfatos, concretamente con muestras puras de alunita y jarosita (Wasserman *et al.*, 1990). Pero en este caso las muestras tratadas no son puras en lo que respecta a la mineralogía, de modo que para salvar este inconveniente se han seleccionado sólo las muestras en las que las únicas fases con grupos sulfatos son minerales de la serie jarosita (beudantita o corkita). Por ello y porque se reproducen las condiciones de disolución selectiva de estos hidróxi-sulfatos férricos respecto al resto de los minerales presentes en las muestras, se ha considerado completamente viable el procedimiento seguido.

Para poner en solución los grupos sulfatos de este tipo de minerales, primero se disuelven selectivamente respecto a las otras fases (Roca *et al.*, 1999). Pasadas las 24 horas en las condiciones necesarias para ello e indicadas en el apartado anterior, se retiran los matraces de la estufa y se dejan enfriar. Se filtran las soluciones y se pasan a vasos de precipitado, tamponando el pH de las mismas entre 3 y 4 con disolución 6 M de HCl. Cuando se alcanza el pH indicado se añaden los mg de Cl_2Ba necesarios en función de los mg de hidróxi-sulfatos que contenga cada muestra (Wasserman *et al.*, 1990). Las proporciones de muestra, disolución y Cl_2Ba se calculan inicialmente para que al final se obtengan como mínimo unos 25 mg de barita. Es conveniente añadir un poco más de Cl_2Ba que el calculado para garantizar la completa precipitación del sulfato disuelto, evitando así el fraccionamiento isotópico.

Las disoluciones se homogeneizan hasta disolver todo el Cl_2Ba y se dejan precipitar en completo reposo a temperatura ambiente. Los vasos de precipitado deben permanecer cerrados herméticamente durante el proceso de precipitación. El tiempo de precipitación varía en función de la concentración de sulfatos en disolución, de los mililitros de disolución empleados para cada muestra y de la cantidad de Cl_2Ba añadida.

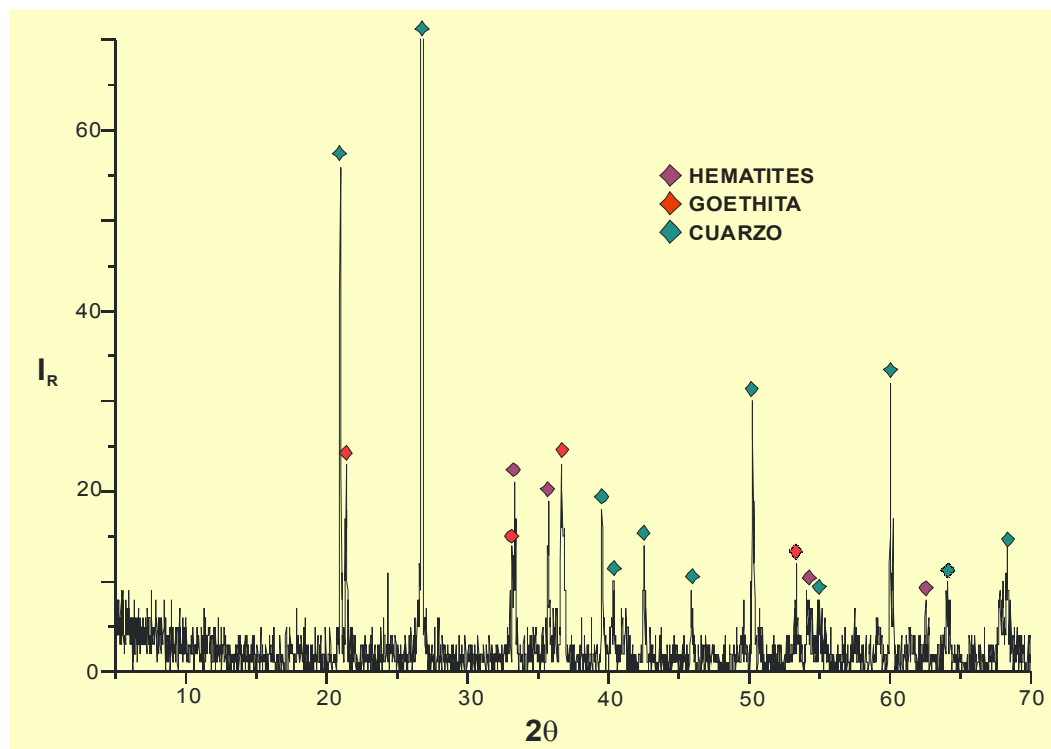
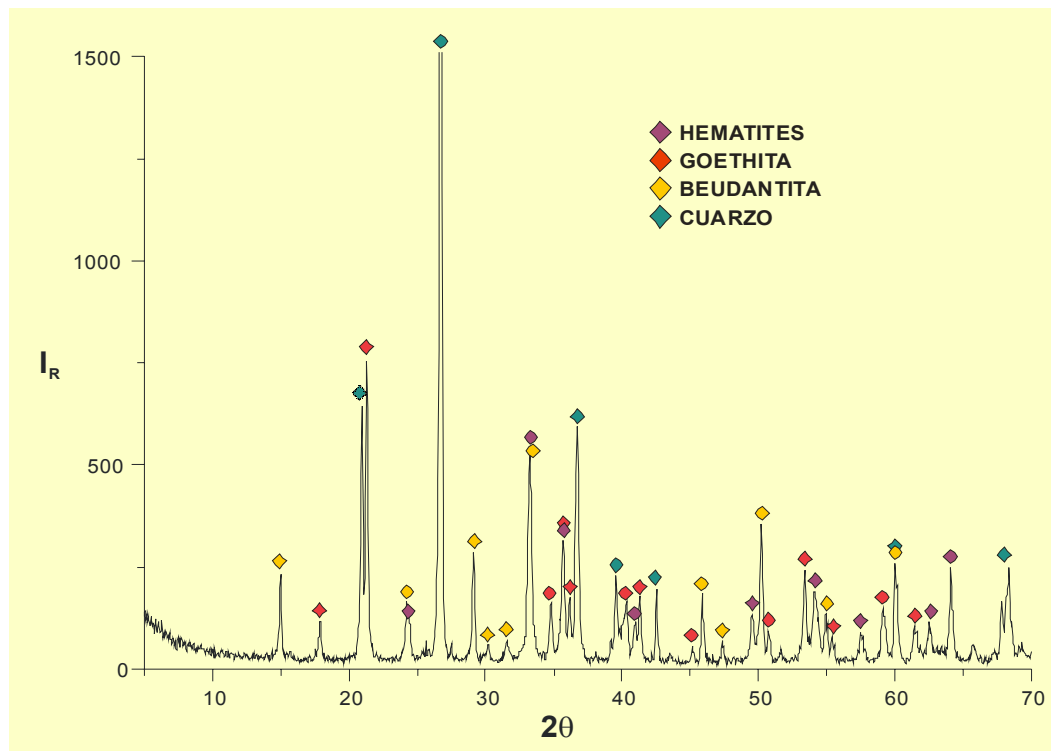


Figura 3-1

a). Difractograma de una muestra compuesta originalmente por cuarzo, goethita, hematites y beudantita como fases mayoritarias. **b).** Tras la disolución de beudantita se ha analizado por difracción de rayos-X el residuo obtenido, compuesto mayoritariamente por cuarzo, goethita y hematites.

**Figura 3-2**

Cristales de barita precipitados a partir de la disolución selectiva de jarosita (Roca *et al.*, 1999) para análisis de isótopos de azufre y oxígeno (Wasserman *et al.*, 1990).

3.2.3. DISOLUCIÓN SELECTIVA DE GOETHITA

Los residuos sólidos de goethita y hematites obtenidos tras la disolución selectiva de la jarosita, son tratados de nuevo para obtener los separados de hematites. Para disolver selectivamente la goethita sin alterar a la hematites se emplea una disolución 0,2 M de oxalato de amonio ajustada a pH 3,3 con HCl (6 M), según el procedimiento propuesto por Cardoso Fonseca y Ferreira da Silva (1998) y Dold (1999b). Como mínimo son necesarios 40 ml de disolución por cada 0,25 g de goethita en muestra total. Las muestras en disolución se agitan durante 1 hora a temperatura ambiente, se dejan decantar y se lavan los residuos sólidos hasta eliminar la materia en suspensión y los restos de disolución. Finalmente se seca a una temperatura inferior a 50 °C y se obtienen los separados de hematites.

Analizando mediante difracción de rayos-X los residuos de este procedimiento, se comprueba que los resultados son satisfactorios y que efectivamente se ha disuelto la goethita sin alterar la hematites (Figura 3-3).

Los residuos sólidos finales de hematites son los que se han empleado para analizar mediante espectroscopía de infrarrojos la hematites existente en estos depósitos de gossans.

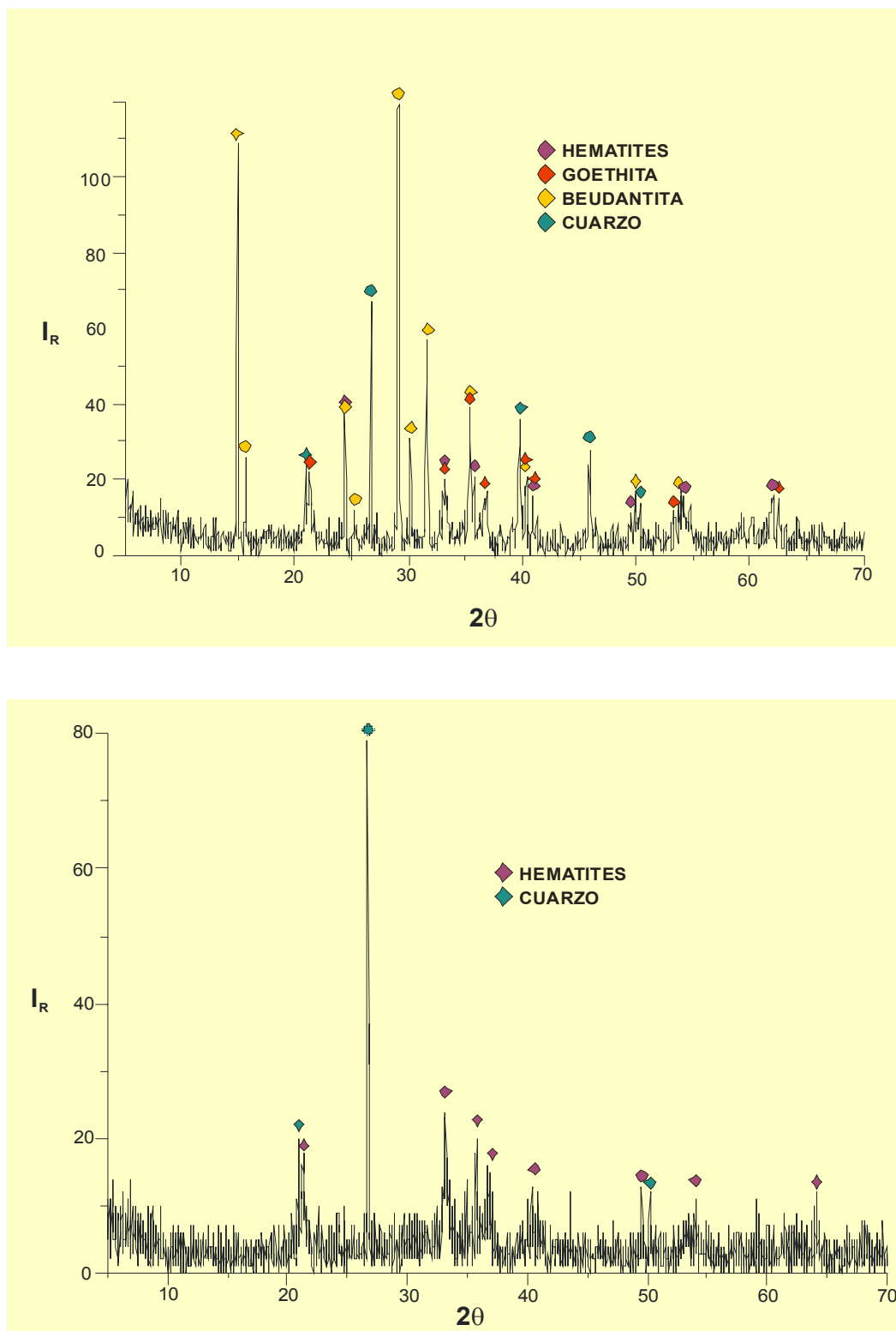


Figura 3-3

a). Difractograma de una muestra compuesta originalmente por cuarzo, goethita, hematites y beudantita como fases mayoritarias. **b).** Tras la disolución de beudantita y con posterioridad de goethita, se ha analizado por difracción de rayos-X el residuo obtenido comprobando que está compuesto mayoritariamente por cuarzo y hematites.

3.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA

3.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ TRANSMITIDA Y REFLEJADA

Las asociaciones minerales y las relaciones texturales presentes en las muestras de gossan se han estudiado mayoritariamente en probetas pulidas mediante microscopía óptica de luz reflejada. Aunque en menor proporción, también se han estudiado láminas delgadas por microscopía óptica de luz transmitida. Se ha empleado para ello un microscopio binocular modelo Nikon del Departamento de Geología de la Universidad de Huelva. Las texturas más características y representativas que se observan a esta escala, se han tomado empleando una cámara fotográfica digital acoplada a este microscopio.

Con este primer reconocimiento se ha identificado la mineralogía mayoritaria en cada uno de los gossans estudiados, así como las texturas y estructuras dominantes en cada uno de ellos. A partir de estos datos, se han seleccionado las muestras más interesantes para su posterior estudio por microscopía electrónica de barrido.

3.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica ha permitido la caracterización química preliminar de las fases minerales mayoritarias, la identificación de las fases minerales minoritarias y el estudio microtextural en detalle de las probetas pulidas y las láminas delgadas seleccionadas previamente por microscopía óptica.

Para dicha caracterización se realizaron análisis cualitativos y semicuantitativos con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), empleando un voltaje de aceleración de electrones de 20 Kv y los siguientes patrones: Jadeita (Na); Corindón (Al); ScPO₄ (P); Barita (S); Ortosa (K); Titanio (Ti); Hierro (Fe); InAs (As); Estaño (Sn); Antimonio (Sb); PbTe (Pb); KCl (Cl); Plata (Ag); Wollastonita (Si, Ca).

Debido a la superposición de la línea espectral K α del azufre con la K α del plomo, y de esta última con la K α del arsénico, se establecen dos rutinas analíticas en condiciones diferentes para las fases más interesantes. En la primera de estas rutinas se cuantifican los porcentajes de azufre y plomo seleccionando las líneas espectrales SK α , AsK α y PbM α . Con la segunda obtenemos el porcentaje de arsénico seleccionando las líneas espectrales SK α , AsK α y PbL α .

El estudio textural se ha realizado a partir de microfotografías de electrones retrodispersados y secundarios que muestran las relaciones microtexturales más características y dominantes de cada muestra.

El modelo del microscopio electrónico de barrido empleado es JMS-5410 Jeol equipado con un microanalizador Link Oxford (Figura 3-4). Los análisis y microfotografías se han realizado en los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva.



Figura 3-4

Microscopio Electrónico de Barrido JMS-5410 Jeol equipado con un microanalizador Link Oxford. Servicios Centrales de I + D de la Universidad de Huelva.

3.3.3. MICROSONDA ELECTRÓNICA

Con esta técnica se han obtenido análisis cuantitativos de las fases mayoritarias presentes en los gossans estudiados, óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos, con la finalidad de contrastarlos con los resultados obtenidos mediante SEM-EDS.

Este estudio se ha llevado a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, con una microsonda CAMECA SX 50 equipada con cuatro espectrómetros de dispersión de longitud de onda de rayos-X (Figura 3-5). Se han seguido dos rutinas de análisis, una para óxi-hidróxidos férricos y otra para hidróxi-sulfatos férricos, trabajando con un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente de sonda de 30 nA. Las líneas espectrales analizadas en la rutina de óxidos son: $PbM\alpha$, $TiK\alpha$, $SnL\beta$, $SbL\alpha$, $FeK\alpha$, $MnK\alpha$, $ZnK\alpha$, $CuK\alpha$, $AsL\beta$, $AlK\alpha$ y $MgK\alpha$. Y los estándares empleados en esta rutina: PbS (Pb), $MnTiO_3$ (Ti), SnO_2 (Sn), Sb_2S_3 (Sb), Fe_2O_3 (Fe), $MnTiO_3$ (Mn), ZnS (Zn), Cu (Cu), $AsGa$ (As), Al_2O_3 (Al) y Periclusa (Mg). En la rutina de sulfatos se han considerado las líneas espectrales: $KK\alpha$, $SK\alpha$, $PK\alpha$, $PbM\alpha$, $AgL\alpha$, $FeK\alpha$, $NaK\alpha$, $AsL\beta$ y $AlK\alpha$. Y los estándares: Sanidina (K), $CaSO_4$ (S), $Ca_5P_3O_{12}$ (P), PbS (Pb), Ag (Ag), Fe_2O_3 (Fe), $AsGa$ (As), Albita (Na) y Al_2O_3 (Al).

Aunque la microsonda electrónica es la metodología analítica idónea para realizar análisis puntuales, en este tipo de muestras los resultados no son muy diferentes de los obtenidos mediante SEM-EDS. El reducido tamaño de los cristales y sobre todo los complejos intercrecimientos entre fases no permiten obtener resultados analíticos correspondientes a cristales únicos. Sólo en determinados casos ha sido posible realizar análisis individuales y obtener resultados cuantitativos de la composición de los hidróxi-sulfatos y óxi-hidróxidos férricos. A partir de estos datos se ha calculado un factor de corrección de interferencias aplicable a los valores de azufre, arsénico y plomo analizados previamente para estas fases mediante SEM-EDS combinando las dos rutinas analíticas a las que se ha hecho referencia con anterioridad.



Figura 3-5

EPMA modelo CAMECA SX 50 equipada con cuatro espectrómetros de dispersión de longitud de onda de rayos-X, del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

3.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Por difracción de rayos-X se ha comprobado la mineralogía mayoritaria de las muestras y se ha calculado la abundancia relativa de estas fases. También se han medido las fracciones residuales de muestras sometidas a varios pasos de disoluciones selectivas, comprobando así que se han disuelto efectivamente los minerales deseados y no otros.

La caracterización mineralógica se ha realizado en las muestras más representativas de cada perfil de gossan empleando el método del polvo cristalino, para lo cual se molieron y tamizaron las muestras hasta alcanzar un tamaño de grano homogéneo e inferior a $63\ \mu$.

Las muestras de gossan masivo de Filón Sur (Tharsis) y Riotinto se han analizado en el Servicio de Difracción de Rayos-X del Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (CICIC), adscrito al Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE). El aparato de este centro es un difractómetro Siemens modelo D-501 con radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada por Ni y monocromador de grafito. Las condiciones de análisis fueron 40 Kv y 20 mA, en un barrido 2θ entre 2° y 70° . El resto de las muestras se han medido con un difractómetro de rayos-X Bruker D8 Advance (Figura 3-6) de los Servicios Centrales de I+D de la Universidad de Huelva. Se ha barrido un rango 2θ entre 5° y 70° con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ a 40 Kv y 30 mA.

La identificación de las fases se ha realizado a partir de ficheros JCPDF (Joint Committee For Powder Diffraction File).



Figura 3-6

Difractómetro de Rayos-X Broker D8 Advance. Servicios Centrales de I + D de la Universidad de Huelva.

DETERMINACIONES SEMICUANTITATIVAS

Una vez determinada la mineralogía mayoritaria, se han seleccionado algunas muestras para estimar la abundancia relativa de las fases identificadas en ellas por el método del patrón interno.

Como patrón interno se ha elegido una muestra natural muy pura de fluorita. Este mineral no forma parte de la mineralogía de las muestras a analizar, sus picos de difracción están comprendidos en nuestro rango de barrido 2θ y no interfieren con los picos de los minerales previamente identificados. El patrón de fluorita se ha medido por separado para comprobar su pureza, garantizar que cumple los requisitos anteriores, identificar todos sus picos de difracción y calcular la intensidad relativa de su pico de difracción principal. Dicha intensidad corresponde a la intensidad absoluta ya que representa el 100% de abundancia de fluorita. En las muestras seleccionadas se introduce este patrón interno, cuyo tamaño de grano es también inferior a $63\ \mu$, en una abundancia del 10% en peso (Bryant *et al.*, 1983) y se homogenizan al mortero de ágata. En los difractogramas obtenidos se identifican los picos de difracción principales, el más importante de cada fase, y se calcula la intensidad relativa de los mismos. Comparando la intensidad absoluta del pico que corresponde al 100% de fluorita en la muestra pura con la intensidad relativa del pico que corresponde al 10% como patrón interno dentro de las muestras de gossan, se calcula un factor de corrección de la refracción de la fluorita (Wells *et al.*, 1992). A partir de este dato se corrigen los valores de intensidad de la fluorita y se calculan las abundancias relativas de las otras fases. Por último, estas abundancias relativas se recalculan al 100% de la muestra restando el 10% de la fluorita introducida.

3.3.5. EMISIÓN DE RAYOS-X INDUCIDA POR PROTONES

En el Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla se han analizado por emisión de rayos-X inducida por protones (Figura 3-7), muestras correspondientes a fragmentos de probetas pulidas y láminas delgadas estudiadas previamente en detalle mediante microscopía y microsonda electrónica.

Las medidas se realizaron en la línea de la microsonda con un haz de protones de 3 MeV, un tamaño de haz de 3 por 4 μ y una intensidad de 300 pA. Se ha usado un detector PIXE de silicio-litio situado a 45° con respecto a la dirección del haz incidente, con un área activa de 12,5 mm² y una resolución de 170 eV. Los filtros utilizados fueron de 1050 μ y de 50 μ de mylar según la medida. Con el filtro de 1050 μ de mylar se atenúa la señal del hierro en un 90%, disminuyendo casi por completo el “*pile-up*” en el sistema electrónico y obteniendo una mayor sensibilidad para la detección de elementos minoritarios. Con el filtro de 50 μ de mylar aumenta el fondo para bajas energías y la sensibilidad es menor para elementos minoritarios. En zonas localizadas se realizó un barrido de 1 mm por 1 mm para obtener mapas elementales de hierro, plomo, manganeso, cobre, zinc, arsénico, estaño, antimonio, selenio y galio.

Esta técnica se empleó *a priori* con la finalidad de analizar elementos traza no detectados por otros procedimientos, pero hasta el momento ha sido imposible llevar a cabo este propósito por causa nuevamente de superposiciones entre las líneas espectrales de los elementos mayoritarios y de los supuestos trazas. Sin embargo, a partir de los análisis y mapas elementales realizados se ha obtenido información complementaria que ha permitido realizar otra serie de interpretaciones.



Figura 3-7

PIXE del Centro Nacional de Aceleradores de Sevilla.

- a: línea microsonda;
- b: otras líneas;
- c: tanque;
- d: cámara universal.

3.3.6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS

Mediante espectroscopía de infrarrojos se han caracterizado muestras de gossan de Tharsis compuestas únicamente por hematites correspondientes a fracciones residuales de las muestras sometidas a disoluciones selectivas para aislar este mineral.

Se ha empleado la espectroscopía de infrarrojos para comprobar la existencia de grupos (OH) en la estructura de la hematites, determinar que variedad de hematites es (Wolska y Schwertmann, 1989) y demostrar con ello parte de la hipótesis genética apoyada en evidencias texturales que se expuso anteriormente a esta memoria de Tesis (Capitán *et al.*, 2003).

Estos análisis se han realizado en el Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja (CICIC), adscrito al Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla (ICMSE). El espectrómetro de infrarrojos empleado es un Nicolet modelo 510 FT-IR, con fuente global y detector DTGS. El rango de medida se ha establecido entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución de 1 cm^{-1} a 200 barridos. Las muestras analizadas se han preparado en discos de 13 mm de diámetro a partir de una mezcla en polvo de muestra y KCl en proporción 1:300 (Bishop y Murad, 2002; Ruan *et al.*, 2002a). El KCl se deja una noche en la estufa a 150 °C y se conserva en el desecador antes de hacer los discos para garantizar su estado anhidro. La mezcla en proporción de muestra y KCl se homogeniza al mortero, se introduce en el contenedor de muestras de la prensa y se prensa a unas 10 toneladas durante varios minutos.

Las medidas se han analizado tras ser tratados los discos a 60° durante 24 horas y a 110° durante 24 horas, para eliminar la posible agua absorbida. Los resultados en ambos casos no muestran diferencias significativas con los espectros de estas mismas muestras sin tratamiento térmico.

3.3.7. GEOQUÍMICA DE ROCA TOTAL

Los análisis geoquímicos de roca total se han realizado en los laboratorios Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canadá) acreditados por ISO 9002, combinando ICP-ES (“inductively coupled plasma-emission spectrometry”), ICP-MS (“inductively coupled plasma-mass spectrometry”) y LECO. Los niveles trazas y ultratrazas (< 100 ppm) se determinan con un ICP-MS modelo Perkin Elmer Elan 6000. Las concentraciones superiores (> 100 ppm) con un ICP-ES modelo Jarrel Ash Atomcomp 975. Carbono y azufre se analizan por LECO, y por pérdida en ignición se obtiene el contenido en volátiles.

Se han introducido estándares de calibración dentro de cada secuencia analítica para comprobar la fiabilidad de los análisis, siendo la precisión del $\pm 10\%$ para concentraciones iguales o superiores a cincuenta veces el límite de detección. Los límites de detección de los elementos analizados son los que se muestran en la tabla 3-1. Para realizar estos análisis se preparan perlas fundiendo inicialmente las muestras con LiBO_2 y enfriando esta mezcla. Las perlas se digieren por completo durante una hora a 90 °C empleando 45 ml de agua regia por cada 15 g de muestra. Tras la digestión se añade ácido clorhídrico al 5% hasta alcanzar un volumen final de 300 ml.

Mayores y Menores				Trazas					
SiO₂	0,04 %	S	0,01 %	Au	0,5 ppb	Ni	0,1 ppm	Zr	0,5 ppm
Al₂O₃	0,03 %	Ba	5 ppm	Ag	0,1 ppm	Pb	0,1 ppm	La	0,5 ppm
Fe₂O₃	0,04 %	Co	20 ppm	As	1 ppm	Rb	0,5 ppm	Ce	0,5 ppm
CaO	0,01 %	Cu	20 ppm	Ba	0,5 ppm	Sb	0,1 ppm	Pr	0,02 ppm
MgO	0,01 %	Nb	20 ppm	Be	1 ppm	Se	0,5 ppm	Nd	0,4 ppm
Na₂O	0,01 %	Ni	30 ppm	Bi	0,1 ppm	Sn	1 ppm	Sm	0,1 ppm
K₂O	0,04 %	Sc	1 ppm	Cd	0,1 ppm	Sr	0,5 ppm	Eu	0,05 ppm
MnO	0,01 %	Sr	10 ppm	Co	0,5 ppm	Ta	0,1 ppm	Gd	0,05 ppm
TiO₂	0,01 %	Ta	20 ppm	Cs	0,1 ppm	Th	0,1 ppm	Tb	0,01 ppm
P₂O₅	0,01 %	Y	10 ppm	Cu	0,1 ppm	Tl	0,1 ppm	Dy	0,05 ppm
Cr₂O₃	0,001 %	Zn	20 ppm	Ga	0,5 ppm	U	0,1 ppm	Ho	0,05 ppm
LOI	0,1 %	Zr	10 ppm	Hf	0,5 ppm	V	5 ppm	Er	0,05 ppm
C	0,01 %	Ce	20 ppm	Hg	0,1 ppm	W	0,1 ppm	Tm	0,05 ppm
				Mo	0,1 ppm	Y	0,1 ppm	Yb	0,05 ppm
				Nb	0,5 ppm	Zn	1 ppm	Lu	0,01 ppm

Tabla 3-1

Límites de detección de los elementos analizados mediante ICP-ES, ICP-MS y LECO.
Acme Analytical Laboratories Ltd (Vancouver, Canadá).

3.4. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

3.4.1. DATACIONES ABSOLUTAS

FUNDAMENTO DE LOS SISTEMAS ISOTÓPICOS ⁴⁰Ar/³⁹Ar y ⁴⁰K/⁴⁰Ar

El sistema de datación ⁴⁰Ar/³⁹Ar es una variante del método ⁴⁰K/⁴⁰Ar. Ambos se basan en la desintegración radioactiva del ⁴⁰K al isótopo estable ⁴⁰Ar, que queda atrapado mecánicamente en el mismo cristal (Dalrymple y Lanphere, 1969; Faure, 1986; McDougall y Harrison, 1988). La edad del mineral es proporcional a la abundancia relativa del ⁴⁰Ar radiogénico respecto del ⁴⁰K (1).

$$t = 1/\lambda ({}^{40}\text{Ar} / {}^{40}\text{K} (\lambda / \lambda_e) + 1) \quad (1)$$

t = edad del mineral o roca

λ = constante de desintegración total

λ_e = constante de desintegración del ⁴⁰K al ⁴⁰Ar

El ⁴⁰K de las muestras se mide mediante análisis de activación neutrónica, irradiándolas con neutrones acelerados en un reactor nuclear. Tras esta irradiación las muestras se calientan en condiciones de ultravacío y se analiza el gas liberado por espectrometría de masas para obtener la relación ⁴⁰Ar/³⁹Ar.

El ^{39}Ar es inestable y se desintegra a ^{39}K por emisión beta con una vida media de 269 años, pero como su tasa de desintegración es muy baja se considera estable para el período de análisis. El ^{39}Ar producido es proporcional al ^{39}K que contienen las muestras, así que se puede establecer una relación fija entre ambos. Si la relación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ es proporcional a la relación $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ se puede calcular la edad de la muestra (2).

$$t = 1/\lambda \ln [(^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}) (J) + 1] \quad (2)$$

El parámetro J es la medida de la conversión del ^{39}K al ^{39}Ar y se establece irradiando simultáneamente un estándar de edad $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ conocida (3).

$$J = (e^{\lambda t_m} - 1) / (^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar})_s \quad (3)$$

$t_m =$ edad del estándar
 $(^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar})_s =$ relación medida en el estándar

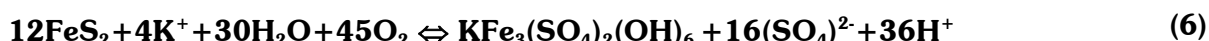
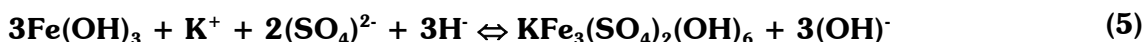
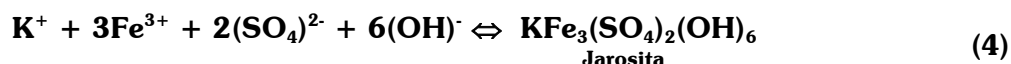
Con el método tradicional se analizan ^{40}K y ^{40}Ar en cámaras separadas. Este problema de heterogeneidad se resuelve con el método alternativo $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, en el que las muestras se irradian con neutrones en un reactor nuclear para convertir el ^{39}K en ^{39}Ar y luego se funden en una cámara de ultravacío para analizar por espectrometría de masas la relación $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en el gas liberado. Este método aporta varias ventajas respecto al primero. La edad se determina midiendo la relación entre los isótopos de argón y no las abundancias absolutas de potasio y argón, lo que permite una datación más precisa incluso en muestras con bajo contenido en potasio (Hanes *et al.*, 1985). Se precisa menor cantidad de muestra para obtener buenos resultados. Se consigue una mejor resolución espacial gracias al desarrollo de la microsonda láser. Si las muestras presentan problemas de pérdida o ganancia de ^{40}Ar puede emplearse la técnica de calentamiento progresivo, que permite realizar medidas a diferentes temperaturas para determinar la edad del mineral, su historia térmica y si realmente ha existido pérdida o ganancia de ^{40}Ar .

ANÁLISIS DE JAROSITA SUPERGÉNICA

Los hidróxi-sulfatos del grupo alunita-jarosita son junto con los óxi-hidróxidos de manganeso del grupo de la hollandita, los minerales más abundantes en los perfiles de alteración susceptibles de ser datados mediante $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ (Vasconcelos *et al.*, 1994). Dichos sulfatos pueden formarse en diferentes ambientes, aunque generalmente desarrollan cristales de tamaño muy reducido (inferior a 100 μ), por lo que es mucho más útil el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$.

Es fundamental que los minerales a datar se hayan comportado como sistemas cerrados respecto a potasio y argón desde su formación (Dalrymple y Lanphere, 1969). Estudios detallados han demostrado que en condiciones supergénicas estos minerales no experimentan intercambio entre el potasio estructural y el argón atmosférico (Vasconcelos, 1992), ya que una vez formados son relativamente estables respecto a las interacciones con aguas meteóricas.

Concretamente en ambientes de alteración supergénica caracterizados por la presencia de minerales del supergrupo alunita, lo que se data son las reacciones químicas de precipitación directa a partir de las soluciones (4) y las reacciones de transformación entre minerales (5 y 6). La interpretación de los resultados geocronológicos requiere la identificación previa de la reacción datada. Para ello es imprescindible determinar las relaciones paragenéticas entre las fases minerales identificadas mediante el estudio petrográfico.



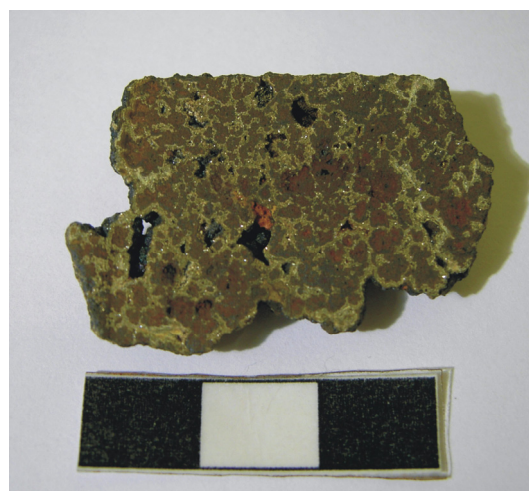
CONDICIONES ANALÍTICAS

Se han datado muestras de gossan de Tharsis y Riotinto gracias a la presencia de jarosita supergénica (beudantita). En el gossan de Las Cruces no se ha identificado ningún término de este grupo mineral y no es viable datar otros minerales como por ejemplo la nontronita por este procedimiento.

Para estos análisis se han preparado diferentes tipos de muestras. Manualmente se han obtenido separados minerales de jarosita para analizarlos por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$. Además, se han preparado tacos pulidos de muestras en las que se diferencian *de visu* los agregados jarosíticos (Figura 3-8) para analizarlos mediante microsonda láser. Esto último es totalmente viable puesto que la jarosita es el único mineral con potasio que existe en estas muestras.

Figura 3-8

Fotografía digital de un taco pulido de una muestra del gossan de Tharsis, en la que se distinguen *de visu* los agregados de jarosita (color amarillo).



Las dataciones $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se han realizado en el Laboratorio de Dinámica de la Litosfera de la Universidad de Montpellier II. Las muestras y los estándares se han irradiado durante 40 horas a 80 MW/h en un reactor nuclear McMaster (Canadá). Se ha empleado el estándar MMhb-1 ($520,4 \pm 1,7$ Ma) para calibrar el flujo de neutrones (Samson y Alexander, 1987). Tras la irradiación neutrónica de las muestras, se han analizado los isótopos de argón mediante el procedimiento de calentamiento progresivo en un espectrómetro de masas VG3600 (Figura 3-9). Las edades “plateau” y las isocronas se han calculado siguiendo los criterios de Dalrymple *et al.* (1981) y Roddick *et al.* (1980).

Los análisis de $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ se han realizado con un espectrómetro MS-20 del laboratorio de Geocronología K-Ar del Centro de Investigaciones de Cracovia. El procedimiento seguido es similar al descrito por Costa *et al.* (1975).

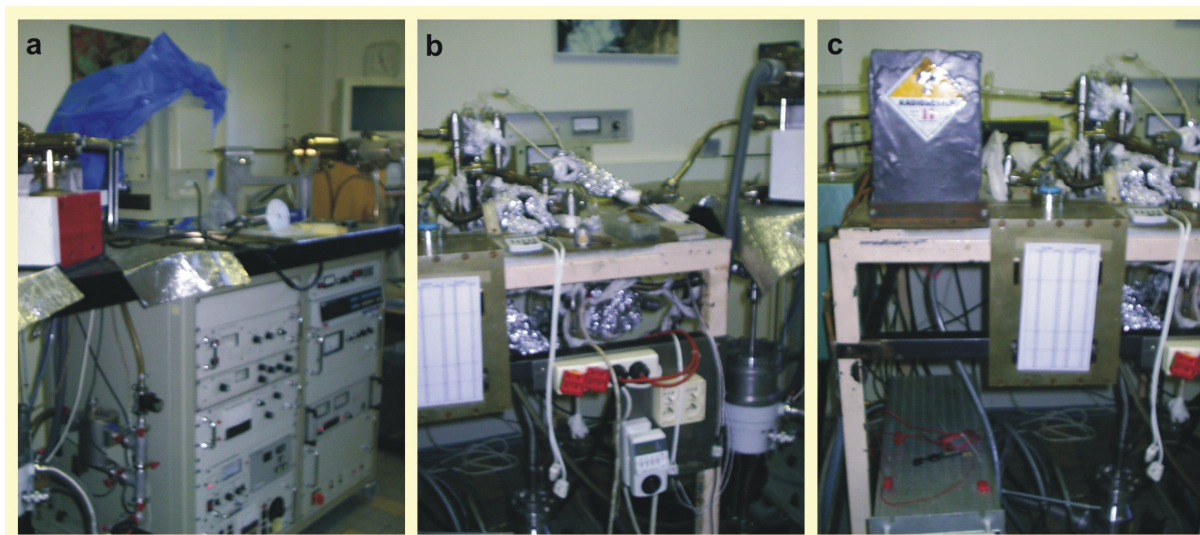


Figura 3-9

Espectrómetro de masas VG3600. Laboratorio Dinámica de la Litosfera, Universidad de Montpellier II (Francia). a: cámara donde se colocan las muestras y se procede a la transformación en estado gaseoso. b: serie de válvulas con las que se obtienen condiciones de vacío al eliminar gradualmente el exceso de humedad de las muestras. El potasio presente en las muestras es transformado en argón, cuyos cinco isótopos son diferenciables en función de su masa. c: cámara en la que se aplica un campo magnético para discriminar y separar los isótopos de argón. Las condiciones de este campo magnético se establecen manualmente en función de los isótopos que se vayan a medir. Los isótopos discriminados se dirigen hacia el colector o receptor, cuya señal es interpretada y representada por el software del ordenador.

3.4.2. ISÓTOS ESTABLES DE C-O y S

Se han analizado los isótopos de carbono-oxígeno en siderita y de azufre en jarosita en el laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín de Granada (Figura 3-10). Este laboratorio está equipado con un espectrómetro de masas de razones isotópicas Finnigan MAT 251 para analizar dióxido de carbono, hidrógeno, dióxido de azufre y nitrógeno. Y cuenta con tres líneas de carbonatos, una de silicatos y dos de reducción para hidrógeno.

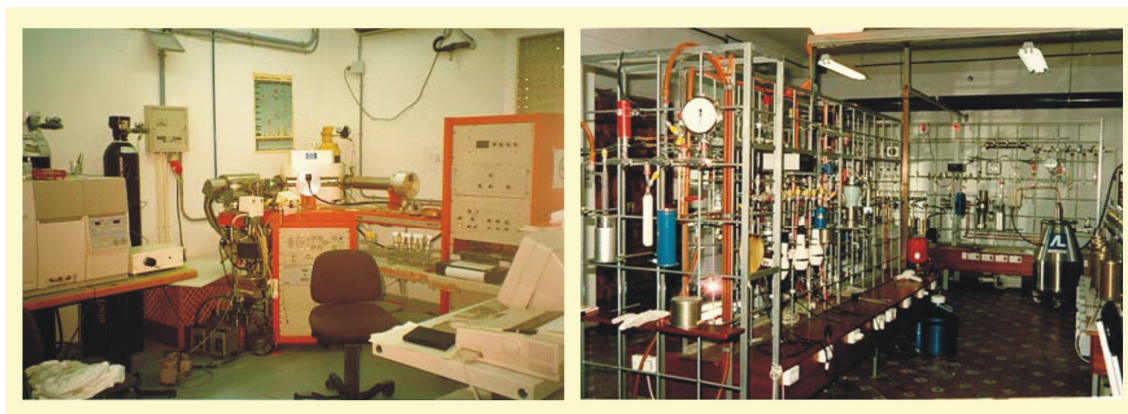


Figura 3-10

Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables de la Estación Experimental del Zaidín de Granada (derecha). Analizador Elemental y Espectrómetro de Masas Finnigan MAT 251 (izquierda).

ISÓTOPOS DE CARBONO Y OXÍGENO EN SIDERITA

Se han analizado de forma simultánea los isótopos de carbono y oxígeno en la siderita del gossan de Las Cruces.

En este perfil se han reconocido siderita y calcita como minerales carbonatados, pero se han seleccionado aquellas muestras en las que sólo se ha identificado siderita. Al no haber otros minerales de carbono ni materia orgánica no es necesario realizar un tratamiento previo para eliminarlos, directamente se trabaja con las muestras reducidas a polvo. La cantidad de muestra total a emplear debe garantizar un mínimo de 0,5 mg de carbonatos en muestra para obtener resultados satisfactorios. Antes de realizar las medidas isotópicas es necesario que la muestra reaccione con ácido fosfórico ultrapuro (100%). El tiempo y la temperatura de reacción dependen del tipo de carbonato (Al-Aasm *et al.*, 1990). En el caso de la siderita la reacción completa se realiza a 50° C durante 14 días. Transcurrido este tiempo, deben medirse las muestras inmediatamente. Los isótopos de oxígeno y carbono se miden a partir del CO₂ derivado.

La composición isotópica de carbono y oxígeno se expresan en términos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ y los resultados se normalizan al estándar PDB (Peedee Formation Belemnites).

ISÓTOPOS DE AZUFRE EN JAROSITA

Se han analizado los isótopos de azufre en muestras de gossan de Tharsis y Riotinto por dos procedimientos.

Para el primero, basado en el método de Coleman y Moore (1978) como variante del método de Robinson y Kusakabe (1975), se necesitan entre 10 ó 20 mg de muestra pulverizada que se mezclan con 200 mg de Cu_2O y con 600 mg de polvo de cuarzo. La mezcla se calienta a 1125 °C durante 20 minutos. Se forman SO_2 , CO_2 y pequeñas cantidades de SO_3 que son reducidas a SO_2 . Los isótopos de azufre se determinan a partir de este gas en el espectrómetro de masas. Además se han analizado los isótopos de azufre de los grupos SO_4^{2-} de dichos sulfatos, disolviéndolos previamente y re-precipitándolos como barita. Con la barita se procede como en el caso anterior y se determina el valor de $\delta^{34}\text{S}$ a partir del SO_2 derivado de su descomposición térmica en presencia de polvo de cuarzo.

Los resultados isotópicos de azufre se expresan en relación al estándar CDT (Canyon Diablo Troilite) para calcular el $\delta^{34}\text{S}$.

Resultados

4. THARSIS Y RIOTINTO MODELO DE GOSSAN EXPUESTO

Los resultados obtenidos tras el estudio de las zonas de oxidación de los yacimientos de Tharsis y Riotinto se presentan de forma conjunta, por ser estos depósitos similares en lo que a litofacies, mineralogía y características geoquímicas se refiere. A partir del estudio de estos depósitos se propone al final de esta memoria un modelo de evolución “Tipo Tharsis” al que responden de forma general aquellas formaciones de gossan que han permanecido expuestas en condiciones atmosféricas desde la exhumación de los yacimientos de sulfuros.

4.1. LITOFACIES

La secuencia de litofacies de la zona de oxidación de Tharsis se ha establecido tras la caracterización de dos perfiles completos de gossan masivo, uno localizado en el yacimiento de Filón Sur y el otro en el de Filón Norte. El muro de cada uno de estos perfiles está en contacto directo con los sulfuros masivos precursores y no existen materiales suprayacentes a dichas monteras de oxidación. Este estudio se ha completado con muestras del gossan masivo de Cerro Colorado, equivalentes a una de las litofacies descritas en Tharsis. Junto con estas muestras también se han estudiado otras correspondientes a la formación de gossan transportado de Riotinto “Alto de la Mesa”, en las que se ha prestado especial interés a la matriz y a los cantos de gossan cementados por ella, cuyo origen está relacionado con la erosión de los gossans formados *in situ*.

En el perfil de gossan de Tharsis se han diferenciado de techo a muro las litofacies hematítica, goethítica y jarosítica (Capitán *et al.*, 2003). Estas litofacies, definidas cada una de ellas en base a criterios mineralógicos, texturales y estructurales, se disponen normalmente siguiendo el orden secuencial anterior y mostrando importantes variaciones laterales de potencia (Figura 4-1). Entre ellas los contactos son graduales y están marcados por cambios mineralógicos, de tal forma que cada litofacies corresponde a un nivel del gossan que se diferencia de los otros por la mayor concentración de un determinado mineral supergénico. La hematites es el mineral más abundante en la litofacies hematítica, la goethita lo es en la litofacies goethítica, y en la litofacies jarosítica lo son los minerales del grupo de la jarosita, concretamente la beudantita.

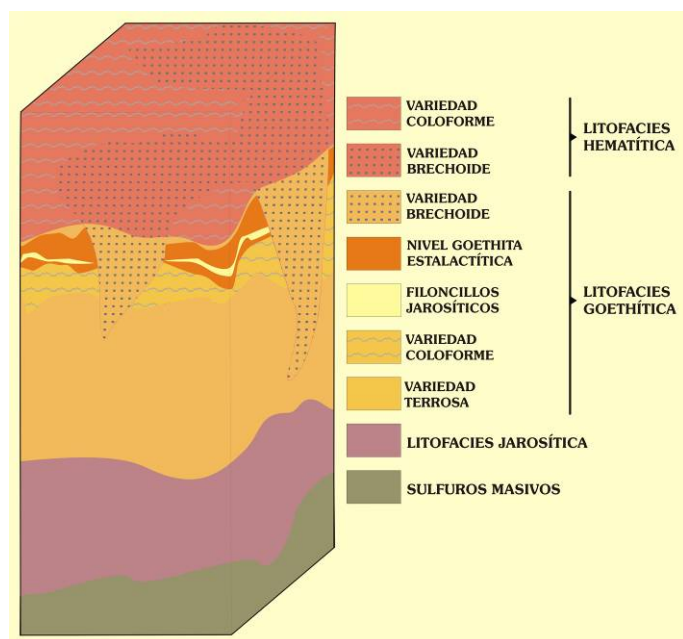


Figura 4-1

Perfil tipo de gossan expuesto en la Faja Pirítica Ibérica. Propuesto tras el estudio y caracterización de los perfiles de oxidación de sulfuros masivos de los yacimientos de Filón Sur y Filón Norte (Tharsis) y de muestras de gossan masivo de Cerro Colorado (Riotinto). En él se muestra la distribución general de las litofacies definidas y las relaciones entre ellas.

Dentro de la **litofacies hematítica** se distinguen en base a criterios estructurales y texturales dos variedades, hematítica brechoide (Figura 4-2) y hematítica coloforme (Figura 4-3). Ambos “tipos” de gossan también se han descrito en la **litofacies goethítica** como variedades goethítica brechoide (Figura 4-4) y goethítica coloforme (Figura 4-5).



Figura 4-2

Variedad brechoide intercalada en la litofacies hematítica del gossan de Filón Sur (Tharsis).



Figura 4-3

Muestra de mano correspondiente a la variedad hematítica coloforme del gossan de Filón Sur (Tharsis).

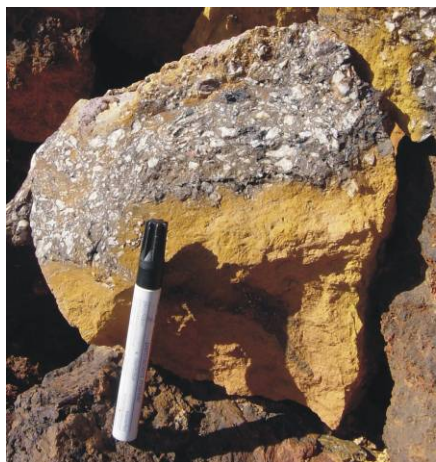


Figura 4-4
Muestra de mano correspondiente a la variedad goethítica brechoide del gossan de Filón Norte (Tharsis).

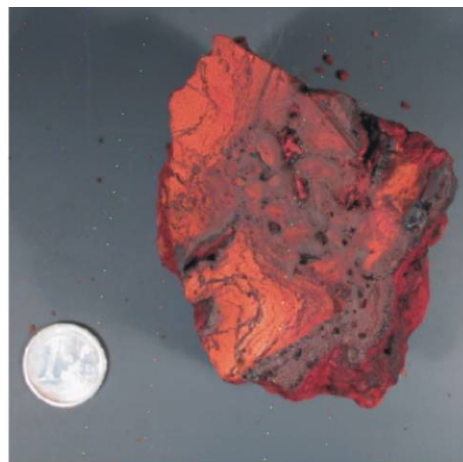


Figura 4-5
Muestra de mano correspondiente a la variedad goethítica coliforme del gossan de Filón Sur (Tharsis).

Las estructuras brechoides están claramente condicionadas por texturas y estructuras heredadas formadas con anterioridad a los procesos de oxidación. La presencia de esta variedad estructural se ha interpretado como el resultado de la fracturación producida por el desplome que debió experimentar la parte superior del perfil de gossan una vez formada, a consecuencia de la importante pérdida de volumen que debió producirse durante la oxidación de los sulfuros originales.

Las *variedades hematítica brechoide* y *goethítica brechoide* muestran una distribución muy irregular en el perfil de oxidación, la cual comprende todo el espesor de la litofacies hematítica y la parte superior de la litofacies goethítica. Los fragmentos de cuarzo que componen la brecha, tienen una morfología que varía desde angular a subredondeada y un tamaño desde micrométrico a centimétrico (Figura 4-6). La matriz que los cementa, que está compuesta por óxi-hidróxidos de hierro mayoritariamente, muestra verticalmente la misma variación mineralógica que las litofacies en las que se intercala, de hematítica a goethítica. Estos cambios mineralógicos se aprecian *de visu* según las variaciones de tonalidad y brillo, sin embargo no pueden observarse a esta escala las texturas desarrolladas por los minerales mayoritarios. El grado de compactación entre la matriz y los fragmentos de brecha es muy alto.

Las texturas coliformes que suelen desarrollar los óxi-hidróxidos de hierro son las más características en este tipo de depósitos secundarios y las que predominan en las variedades coliformes reconocidas en el perfil de oxidación del yacimiento de Tharsis.

La *variedad hematítica coloforme*, que ocupa la parte superior del gossan de Tharsis, se caracteriza fundamentalmente por su alto grado de compactación, por su homogeneidad textural y mineralógica y por el desarrollo de texturas botroidales y coloformes a macro y microescala. Esta variedad de gossan tiene una tonalidad que cambia entre gris oscuro mate y tornasol irisado según se observen las secciones internas o externas del bandeado. Superficialmente está cubierta por una pátina de color rojo intenso que es indicativa de la presencia de hematites (Figura 4-7). Entre los huecos de la matriz férrica se distribuyen agregados microcristalinos de jarosita de color amarillo brillante, cuyos cristales presentan ocasionalmente un tamaño milimétrico.



Figura 4-6

Detalle de la variedad brechoide en muestras de Filón Norte (Tharsis). La fotografía muestra la variación gradual de la matriz de hematítica (color más oscuro) a goethítica (color ocre).



Figura 4-7

Muestra de mano correspondiente a la variedad hematítica coloforme del gossan de Filón Sur (Tharsis). En ella se muestra la pátina color rojo intenso que presentan las zonas más superficiales de este nivel. También los agregados de jarosita.

Por debajo de la litofacies hematítica aparece un nivel de goethita estalactítica que marca el tránsito entre esta litofacies y la inmediatamente inferior, la goethítica. En esta parte del gossan la goethita ha cristalizado verticalmente desarrollando formas similares a estalactitas (Figura 4-8). Asociados a este nivel abundan los filoncillos de cuarzo, de entre medio y un centímetro de espesor, los cuales están completamente sellados por hidróxi-sulfatos férricos. Por la gran abundancia de este tipo de minerales, estos filoncillos se han considerado jarosíticos (Figura 4-9).



Figura 4-8

Nivel de goethita estalactítica que marca el tránsito entre las litofacies hematítica y goethítica en el gossan de Tharsis.

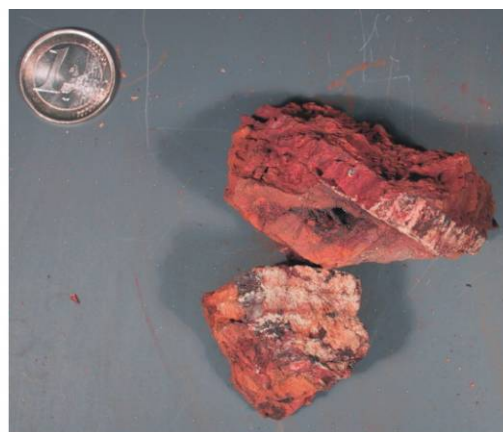


Figura 4-9

Muestra de mano del nivel de goethita estalactítica del gossan de Tharsis. Detalle de los filoncillos de hidróxi-sulfatos férricos (jarosita-beudantita) que abundan en dicho nivel.

La litofacies goethítica es la más heterogénea desde el punto de vista textural y la que desarrolla las mayores potencias en el perfil de gossan de Tharsis. En ella predomina una matriz ocre y de composición limonítica, puesto que está formada por una mezcla heterogénea de cuarzo y diferentes óxi-hidróxidos de hierro (Arribas, 1998). Como se ha dicho anteriormente, en este nivel del gossan se han diferenciado las variedades brechoide y coloforme, y además de éstas una tercera denominada terrosa.

La *variedad goethítica coloforme* se localiza justo por debajo del nivel estalactítico. En ella son muy abundantes las costras coloformes de goethita que aportan un mayor grado de compactación a la matriz limonítica (Figura 4-10), en cuyos huecos han cristalizado en ocasiones agregados cristalinos de jarosita. La abundancia de la jarosita en esta variedad de gossan es mucho mayor en Filón Norte que en Filón Sur, donde *de visu* se distinguen bandas externas formadas por este mineral como parte de las texturas coloformes (Figuras 4-10 y 4-11). El aspecto de la matriz limonítica es completamente masivo y el grado de compactación variable en función de la mayor o menor abundancia de costras goethíticas.

En los niveles inferiores de esta misma litofacies, el gossan muestra un aspecto mucho más deleznable y terroso debido a la ausencia de costras de óxi-hidróxidos férricos que cementen la matriz. El color ocre característico de la matriz limonítica de la parte intermedia de este perfil de oxidación, es mucho más intenso en la *variedad goethítica terrosa* (Figura 4-12). En ella, el tamaño de grano de la matriz es en general más grueso ($> 1 \mu$) que en el resto de las variedades descritas.

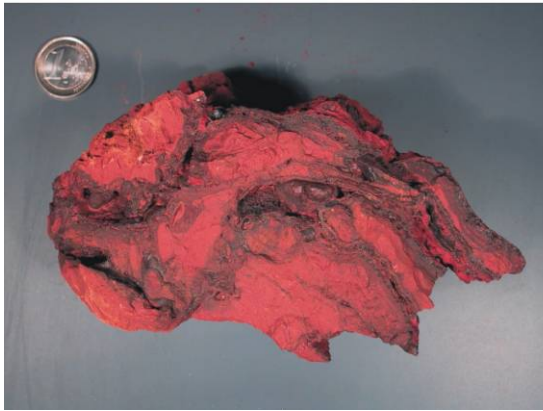


Figura 4-10

Muestras de mano correspondientes a la variedad goethítica coloforme que predomina en la parte superior de la litofacies goethítica. Derecha: Filón Sur (Tharsis); Izquierda: Filón Norte (Tharsis).

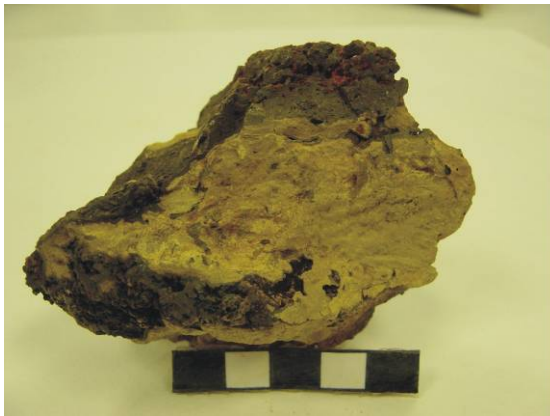


Figura 4-11

Muestras de mano correspondientes a la variedad goethítica coloforme del perfil de gossan de Filón Norte (Tharsis). Como se aprecia, los agregados de jarosita-beudantita (color amarillo dorado) en este perfil son muy abundantes.



Figura 4-12

Muestra de mano correspondiente a la parte inferior de la litofacies goethítica del gossan de Filón Norte (Tharsis), cuya matriz limonítica cementa granos de cuarzo de distribución y morfología irregular.

A muro del perfil de oxidación y en contacto directo con los sulfuros masivos se localiza la **litofacies jarosítica**, cuyo nombre hace referencia a la abundancia de hidróxi-sulfatos férricos de este grupo mineral. Estos minerales se distinguen a escala macroscópica como agregados de color amarillo brillante dentro de una matriz terrosa, muy densa, de grano medio a grueso y tonalidad abigarrada (Figura 4-13). La alta densidad que la caracteriza se debe a la abundancia de minerales de plomo como la anglesita, la cerusita y la beudantita. En la parte inferior del gossan el grado de compactación es muy bajo y la diversidad mineralógica mayor que en el resto del perfil, por ser éste el nivel más inmaduro y de más reciente formación.



Figura 4-13

Muestra de mano correspondiente a la litofacies jarosítica del gossan de Filón Sur (Tharsis). Los dominios de color amarillo brillante son los agregados jarosíticos.

Mediante el estudio realizado en la zona de oxidación de Riotinto no es posible configurar un perfil de alteración tipo para este yacimiento, puesto que el muestreo ha sido necesariamente incompleto y a pesar de que existen trabajos relacionados con este gossan (Williams, 1934 y 1950; Rambaud, 1969; Strauss, 1970; Martín, 1981; García Palomero *et al.*, 1986; Arribas, 1998), no se dispone de la información suficiente para ello.

A pesar de la limitación anterior, se han realizado comparaciones litológicas entre las zonas de oxidación de Tharsis y Riotinto. En Riotinto están representadas las tres variedades descritas en Tharsis dentro de la litofacies goethítica: brechoide, coloforme y terrosa. Por supuesto esta equivalencia no se ha establecido atendiendo sólo a las características observadas *de visu*. También se han considerado los aspectos mineralógicos, microtexturales y geoquímicos, que se expondrán en los apartados siguientes. Teniendo en cuenta las características anteriores y las descripciones existentes sobre las formaciones de gossan de Riotinto, los otros dos “tipos de gossan” diferenciados en Tharsis no están representados, al menos en los perfiles *in situ*, en la zona de oxidación de este otro yacimiento.

“Al menos *in situ*”, puesto que los cantos de gossan erosionados de perfiles de oxidación de sulfuros preexistentes en esta zona, que componen entre otros la formación de gossan transportado del “Alto de la Mesa”, tienen características mineralógicas y texturales equivalentes a las de la litofacies hematítica descrita en Tharsis.

La **litofacies goethítica** está representada al completo en el gossan de Riotinto por las variedades brechoide, coloforme y terrosa, que muestran en general las mismas características mineralógicas y texturales que en el perfil de Tharsis.

La **variedad goethítica brechoide** se caracteriza por la abundancia del cuarzo como fragmentos de brecha, los cuales son de tamaño entre milimétrico y centimétrico y tienen morfología muy irregular (Figura 4-14). El cuarzo está cementado por una matriz férrica compuesta por goethita como mineral principal y en una proporción inferior por hematites, ambos minerales identificados *de visu*. A esta escala los óxi-hidróxidos de hierro no desarrollan texturas características, ni se aprecia la presencia de otros agregados minerales.

Otra de las variedades identificadas es la **goethítica coloforme**, en la que la goethita como mineral más abundante desarrolla este tipo de texturas a escala macro y microscópica. El bandeo coloforme no es tan evidente y el espesor de las costras es menor que en la variedad goethítica de Tharsis (Figura 4-15). Entre las bandas de óxi-hidróxidos de hierro, en las que se puede intuir la presencia de hematites por cambios de tonalidad y brillo, se distribuye una matriz limonítica de aspecto terroso y tamaño de grano superior a $1\ \mu$. En determinadas muestras se distinguen agregados de cristales micrométricos de color amarillo brillante dentro de la matriz, muy abundantes *de visu* y con una distribución regular. Tras el estudio petrográfico se han confirmado como agregados de jarosita (Figura 4-16).



Figura 4-14

Muestra de mano representativa de la variedad goethítica brechoide del gossan de Riotinto. El cuarzo está cementado por una matriz férrica de color pardo compuesta mayoritariamente por goethita.



Figura 4-15

Muestra de mano de la variedad goethítica coloforme del gossan de Riotinto. Las texturas coloformes que cementan la matriz limonítica terrosa no son tan evidentes salvo en sección.

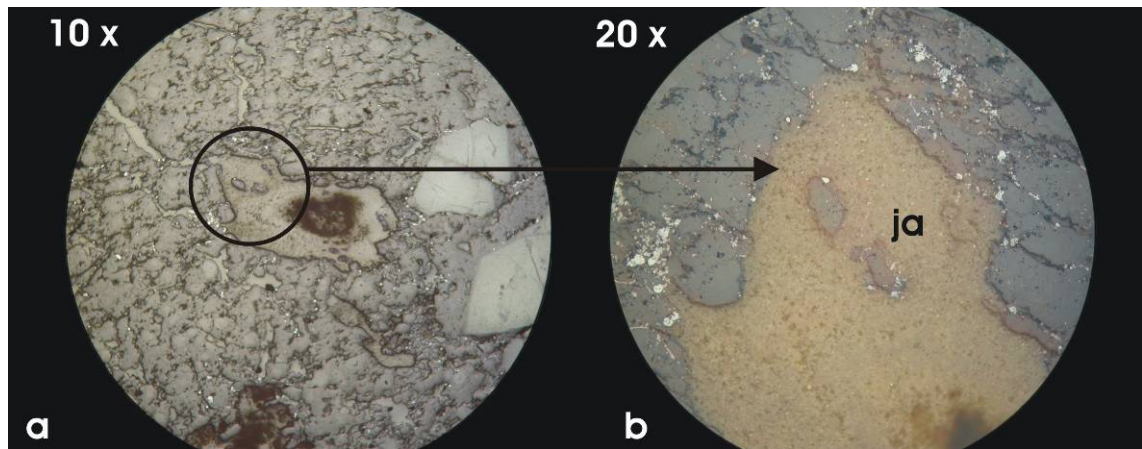


Figura 4-16

Fotografías realizadas mediante microscopía óptica empleando luz transmitida y reflejada simultáneamente. **a:** muestra la distribución de los agregados de jarosita dentro de la matriz limonítica de la variedad goethítica coliforme. **b:** detalle de los agregados donde se aprecian los microcristales de aspecto acicular.

La última de las variedades de gossan masivo descritas en Riotinto es la *goethítica terrosa*, compuesta por una matriz limonítica (cuarzo microcristalino y óxi-hidróxidos de hierro) de aspecto masivo y poco compacta puesto que no está cementada por costras de goethita. En ninguna de las muestras estudiadas correspondientes a esta variedad se han reconocido *de visu* los agregados jarosíticos caracterizados en la matriz de las otras dos variedades goethíticas.



Figura 4-17

Muestra de mano de la variedad goethítica terrosa del gossan de Riotinto. No se aprecian costras coliformes ni otras texturas.

El ***gossan transportado*** se ha descrito como un conglomerado, compuesto por fragmentos de diferentes litologías muy heterogéneos en tamaño y forma. Entre estos fragmentos destacan los de pizarras y cuarzo completamente limonitizados, así como los cantos de gossan (Figura 4-18). El tamaño de los fragmentos de pizarras, bastante angulares en general, es de varios centímetros. Los fragmentos de cuarzo tienen un tamaño inferior, son más variables en forma y están mucho más fracturados. Los cantos de gossan pueden tener hasta varios centímetros de diámetro y en ellos se aprecian las texturas coloformes y botroidales desarrolladas por los óxi-hidróxidos de hierro. Estos cantos son equivalentes por su homogeneidad, grado de compactación, texturas y mineralogía a la variedad hematítica coloforme descrita en el perfil de gossan de Tharsis. En la mayoría de las muestras la matriz cementa estructuras esferulíticas muy fracturadas con un bandeo concéntrico cuyo núcleo es equivalente a la matriz limonítica de la litofacies goethítica. Dicha matriz es aparentemente masiva, aunque se intuyen finos bandeados desarrollados por los óxi-hidróxidos de hierro que la componen.

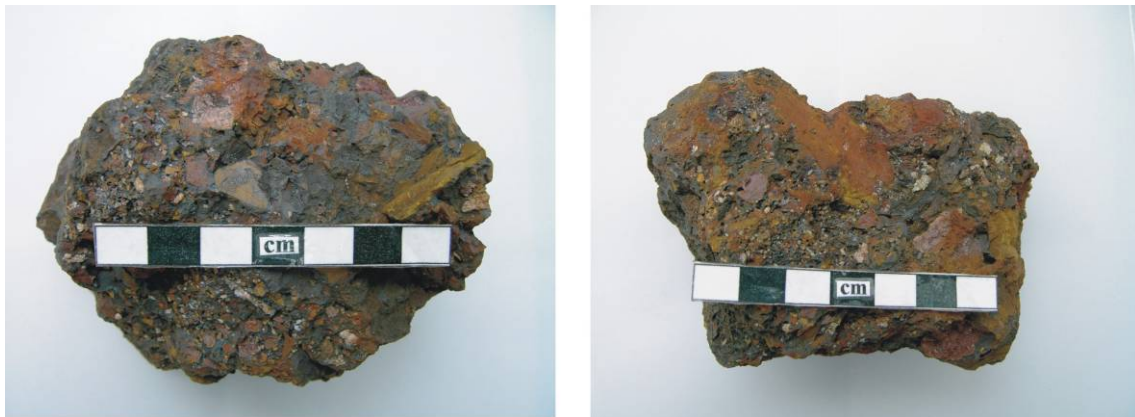


Figura 4-18

Muestras de mano correspondientes a la formación de gossan transportado “Alto de la Mesa” (Riotinto). Se aprecian los fragmentos de pizarras limonitizadas (color ocre) y los fragmentos de gossan (tonalidades grises y rojizas) dentro de la matriz abigarrada compuesta por óxi-hidróxidos de hierro principalmente.

4.2. MINERALOGÍA

En la zona de oxidación del yacimiento de Tharsis la mineralogía está compuesta exclusivamente por minerales supergénicos de neoformación y por varias fases de naturaleza residual, pero no se conservan sulfuros residuales del yacimiento original.

En todo este perfil de gossan los minerales mayoritarios son cuarzo, óxi-hidróxidos de hierro e hidróxi-sulfatos de la familia de la jarosita. Dentro de estos últimos, el término caracterizado en todo el depósito es la beudantita aunque en la litofacies hematítica se ha identificado además el término corkita. La presencia de beudantita y corkita en el perfil se ha determinado adecuadamente por difracción de rayos-X, pero también aplicando los criterios composiciones de clasificación para este grupo de minerales (Anexo III) propuestos por Scott (1987) y por Dutrizac y Jambor (2000).

Entre los minerales mayoritarios, los óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos se formaron durante los procesos de oxidación supergénica, mientras que el cuarzo es de origen residual.

Dentro de la mineralogía minoritaria también se han diferenciado las fases residuales de las de neoformación. Iodargirita, clorargirita, plata, oro, cerusita, anglesita, barita, caolinita y óxi-hidróxidos de hierro-titanio-estaño-antimonio, son los minerales minoritarios cuya formación estuvo relacionada de alguna forma con la oxidación de los sulfuros. Mientras que rutilo, circón y casiterita como parte de la mineralización primaria, no han sido afectados significativamente por los procesos de alteración.

Las diferencias mineralógicas entre las litofacies de los gossans de Tharsis se establecen por cambios en la abundancia relativa de los minerales supergénicos mayoritarios (Tabla 4-1).

Así, en la litofacies hematítica se ha comprobado mediante difracción de rayos-X que el mineral más abundante, como su nombre indica, es la hematites (Figura 4-19). Su abundancia relativa se ha calculado por el procedimiento del patrón interno, de tal forma que en la variedad hematítica coloforme la abundancia relativa de este mineral varía entre el 70-90%. Otros minerales supergénicos presentes en cantidad menor pero significativa en esta misma variedad del gossan son la beudantita y la corkita, que conjuntamente constituyen el 10-30% del total de las muestras, y la goethita que no supera el 10%. El resto de las fases, iodargirita, rutilo, circón y casiterita, aparecen como minerales accesorios. De forma general la abundancia relativa del cuarzo en este nivel es siempre inferior al 5%.

En cambio, en las variedades brechoides hematítica y goethítica es el cuarzo el mineral más abundante (80-90%), junto con la hematites (9%) o la goethita (5-12%) respectivamente. La abundancia de la beudantita varía entre el 1-5%, siendo mayor en la litofacies goethítica en la que también se han analizado iodargirita, clorargirita, plata y óxi-hidróxidos de hierro-titanio-antimonio. Rutilo y circón se han analizado en ambas litofacies y la casiterita sólo en la hematítica.

LITOFACIES	VARIEDAD	MINERALOGÍA MAYORITARIA		MINERALOGÍA MINORITARIA	
		SUPERGÉNICOS	RESIDUALES	SUPERGÉNICOS	RESIDUALES
HEMATÍTICA	COLOFORME	hematites (70-90%) beudantita-corkita (10-30%) goethita (0-10%)	cuarzo (0-5%)	iodargirita	rutilo circón casiterita
	BRECHOIDE	hematites (9%) beudantita-corkita (1%)	cuarzo (90%)	iodargirita	
GOETHÍTICA	Nivel Goethita Estalactítica	goethita (95%) hematites (5%)	--	--	--
	Filonillos Jarosíticos	beudantita (40%)	cuarzo (60%)	--	--
	BRECHOIDE	goethita (5-12%) hematites (< 5%) beudantita (1-5%)	cuarzo (80-90%)	iodargirita clorargirita plata OOHFeTiSb	rutilo circón
	COLOFORME	goethita (10-50%) hematites (5-25%) beudantita (1-5%)	cuarzo (20-80%)	iodargirita clorargirita plata oro OOHFeTi	rutilo circón casiterita
	TERROSA	goethita (10 %) hematites (< 1 %) beudantita (< 5%)	cuarzo (85-90%)	iodargirita clorargirita plata OOHFeTi caolinita	rutilo circón
JAROSÍTICA		beudantita (15-50%) hematites (5-65%) goethita (0,5-25%) cerusita (0-50 %) anglesita (0-2 %) barita (0-10 %)	cuarzo (5-60%)	iodargirita OOHFeTiSbSn caolinita	rutilo circón casiterita

Tabla 4-1

Mineralogía de las litofacies descritas en los perfiles de gossan de Tharsis. Se diferencian en cada litofacies los minerales mayoritarios de los accesorios y dentro de estos grupos los minerales supergénicos de los residuales.

En la variedad goethítica coliforme el óxi-hidróxido de hierro más abundante es la goethita, como muestra la figura 4-20. Las abundancias relativas de las fases mayoritarias, calculadas también por el método del patrón interno, son del 10-50% para la goethita, del 5-25% para la hematites, e inferior al 5% para la beudantita. El cuarzo está presente en todo este nivel del perfil de alteración, pero de forma muy irregular (20-80%). Como minerales accesorios se han analizado iodargirita, clorargirita, plata, oro, óxi-hidróxidos de hierro-titanio, rutilo, circón y casiterita.

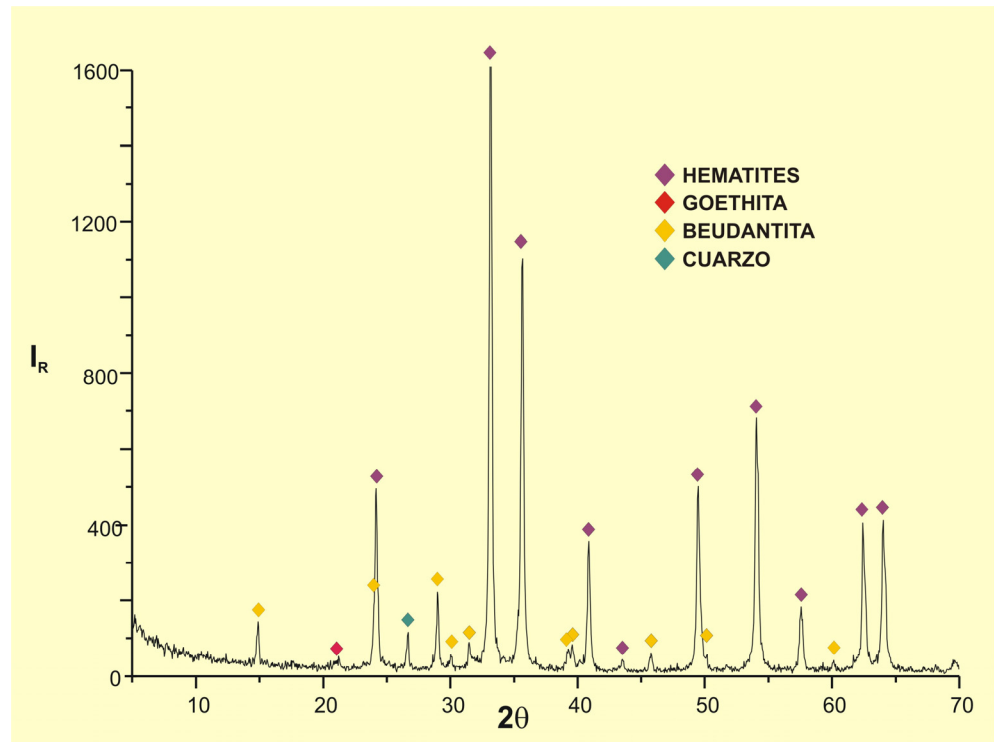


Figura 4-19

Difractograma de una muestra representativa de la variedad hematítica coloforme del gossan de Tharsis, donde se aprecia la mineralogía mayoritaria.

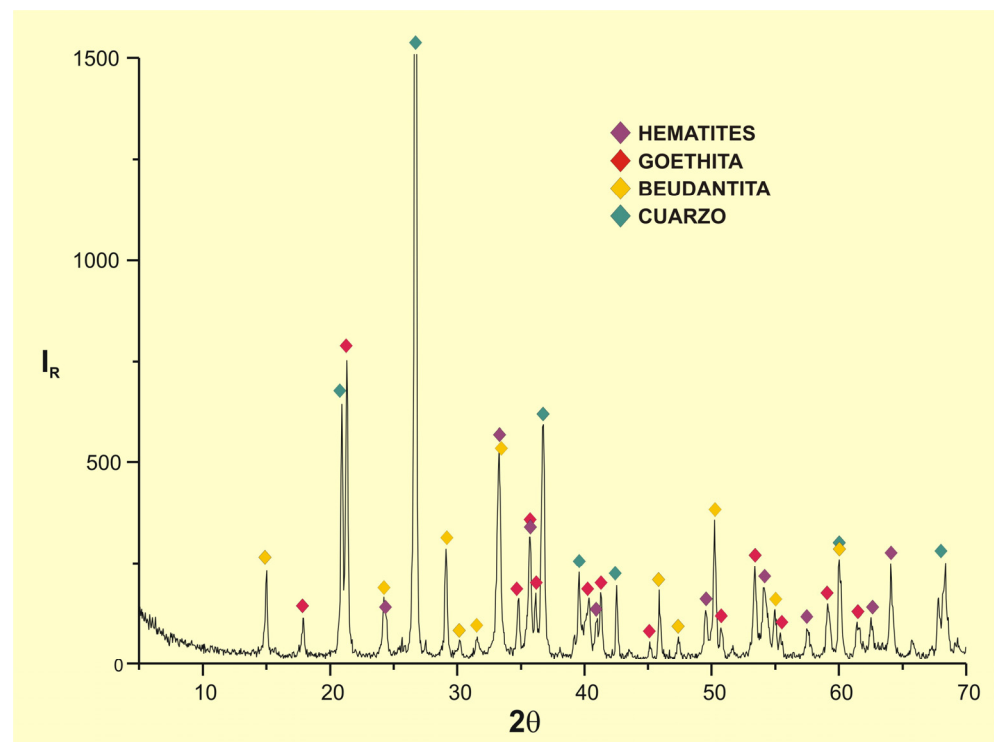


Figura 4-20

Difractograma de una muestra representativa de la variedad goethítica coloforme del gossan de Tharsis. La mineralogía mayoritaria la componen goethita, hematites, beudantita y cuarzo.

La mineralogía mayoritaria de la litofacies jarosítica (Figura 4-21) está compuesta por beudantita (15-50%), hematites (5-65%), goethita (0,5-25%), cuarzo (5-60%), cerusita (0-50%), anglesita (0-2%) y barita (0-10%). Como se puede comprobar, existe mayor diversidad de fases minerales que a la vez muestran mayor heterogeneidad en cuanto a su abundancia relativa. En todo el perfil es en este nivel donde la beudantita tiene mayor concentración. Los minerales accesorios son esencialmente los mismos que se han identificado en el resto del gossan, iodargirita, óxi-hidróxidos de hierro-titanio-estaño-antimonio, rutilo, circón y casiterita. La caolinita, aunque poco abundante, aparece sobre todo en la parte baja de estos perfiles.

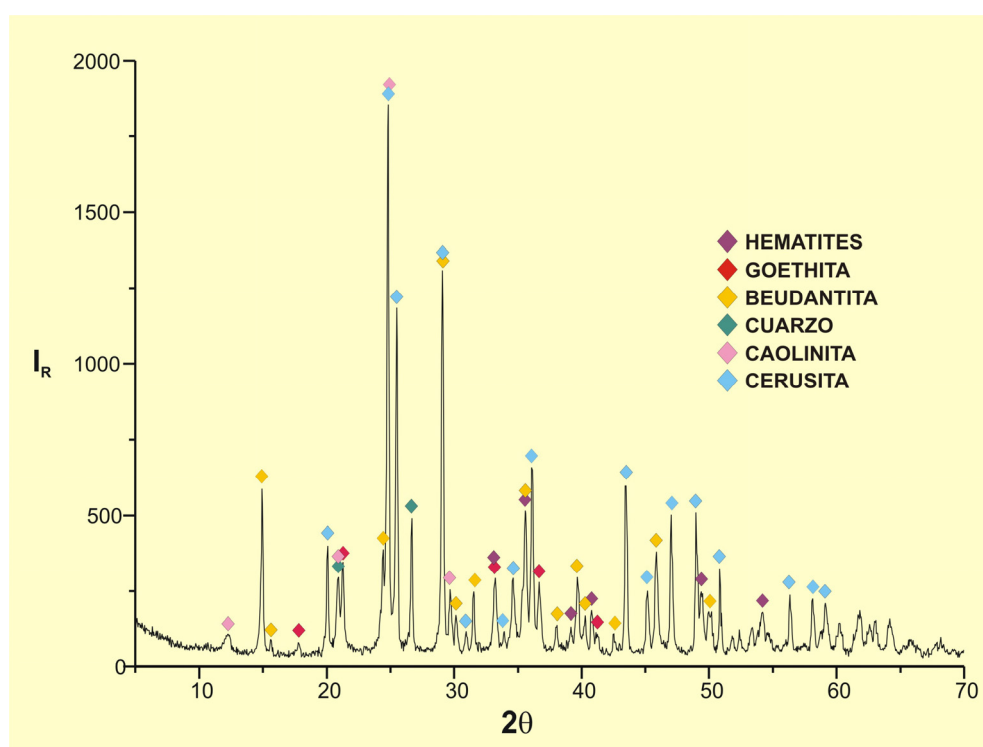


Figura 4-21

Difractograma de una muestra representativa de la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis, en el que se han identificado hematites, goethita, beudantita, cuarzo, caolinita y cerusita.

La mineralogía de la litofacies goethítica del gossan de Riotinto es aún más simple que la que presenta esta misma litofacies en Tharsis, tal y como muestra la tabla 4-2. La mineralogía mayoritaria la componen cuarzo, goethita y beudantita. El cuarzo es de origen residual y la goethita y la beudantita son de naturaleza supergénica. Estas tres fases minerales se han identificado mediante difracción de rayos-X en las variedades brechoide (Figura 4-22), coloforme (Figura 4-23) y terrosa (Figura 4-24).

LITOFACIES	VARIEDAD	MINERALOGÍA MAYORITARIA		MINERALOGÍA MINORITARIA	
		SUPERGÉNICOS	RESIDUALES	SUPERGÉNICOS	RESIDUALES
GOETHÍTICA	BRECHOIDE	goethita beudantita	cuarzo	hematites iodargirita	circón barita
	COLOFORME	goethita beudantita	cuarzo	hematites	circón barita
	TERROSA	goethita beudantita	cuarzo	hematites	rutilo barita
GOSSAN TRANSPORTADO (cantos gossan y matriz)		goethita hematites	cuarzo	beudantita	-

Tabla 4-2

Mineralogía de la litofacies goethítica del gossan de Riotinto y de los cantos de gossan y la matriz de las muestras de la formación de gossan transportado “Alto de la Mesa” (Riotinto). Se diferencian los minerales mayoritarios de los accesorios, y dentro de estos grupos los minerales supergénicos de los residuales.

A pesar de que la beudantita sólo se había identificado *de visu* en la matriz de la variedad coloforme, es también muy abundante en las otras dos. Se ha comprobado mediante microscopía electrónica de barrido que este mineral está distribuido de forma más o menos homogénea como constituyente de la matriz limonítica en estas variedades. Por el mismo procedimiento se han identificado otros minerales en cantidades minoritarias, como hematites y barita. En este caso la barita es de origen residual a diferencia de la descrita en la litofacies jarosítica de Tharsis, que es de naturaleza supergénica. Se ha caracterizado circón en las variedades brechoide y coloforme, y rutilo en la terrosa. Entre las fases minoritarias de neoformación la iodargirita sólo se ha analizado en la variedad brechoide siempre asociada a la beudantita (Tabla 4-2).

La mineralogía de las muestras de la formación de gossan transportado “Alto de la Mesa” a la que se hace referencia en la tabla 4-2 corresponde exclusivamente a los cantos de gossan y a la matriz férrica que los cementa. El cuarzo se ha caracterizado dentro de los cantos de gossan y como fragmentos del propio conglomerado, siempre de origen residual. Entre los minerales de neoformación, la goethita y la hematites son los más abundantes tanto en la matriz como en los cantos de gossan (Figura 4-25). Aunque en menor proporción, en ambos casos se han reconocido cristales de beudantita entre la goethita de tamaño de grano más fino mediante microscopía óptica (Figuras 4-26 y 4-27).

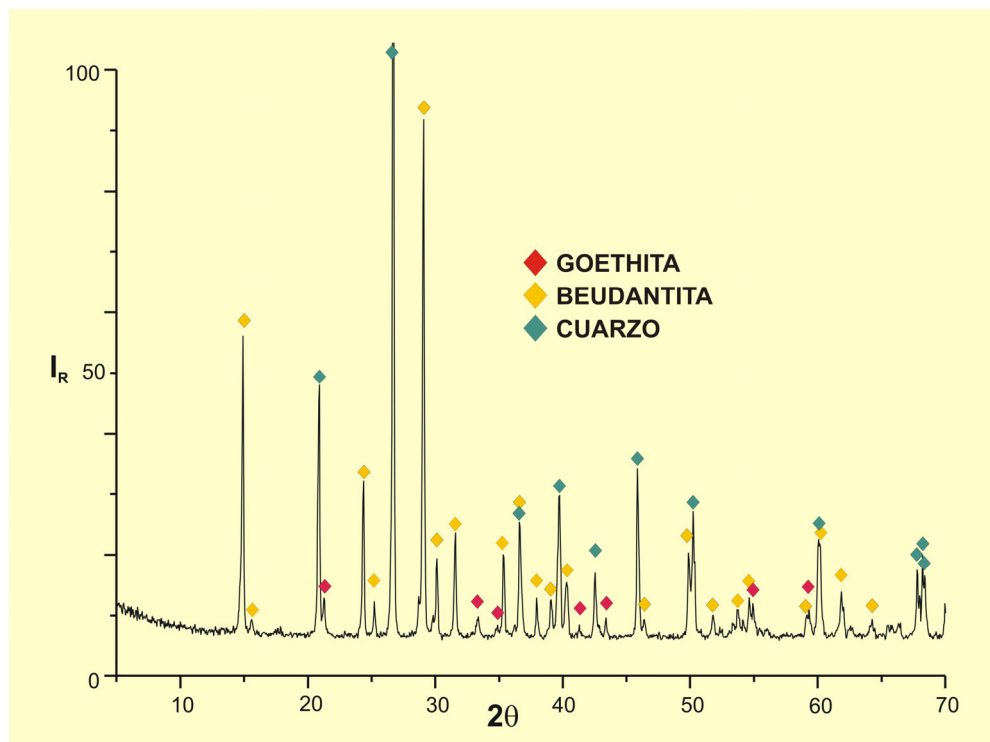


Figura 4-22

Difractograma de una muestra representativa de la variedad goethítica brechoide del gossan de Riotinto. La mineralogía mayoritaria está formada por cuarzo, goethita y beudantita.

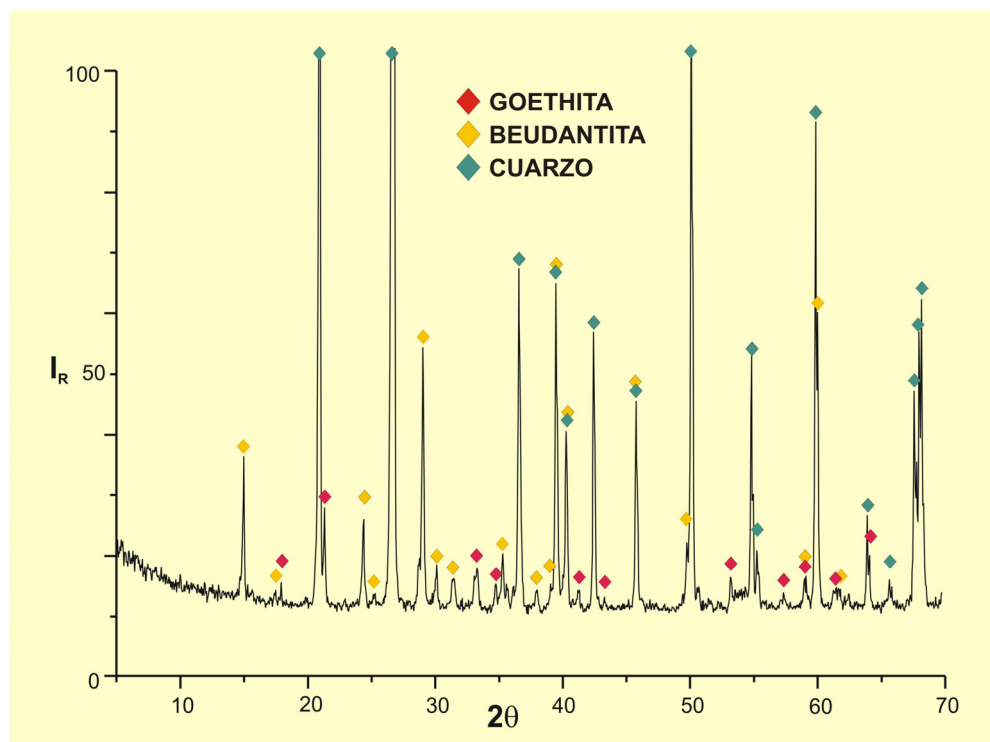


Figura 4-23

Difractograma de una muestra representativa de la variedad goethítica coloforme del gossan de Riotinto. La mineralogía mayoritaria está formada por cuarzo, goethita y beudantita.

Figura 4-24

Difractograma de una muestra representativa de la variedad goethítica terrosa del gossan de Riotinto. La mineralogía mayoritaria está formada por cuarzo, goethita y beudantita.

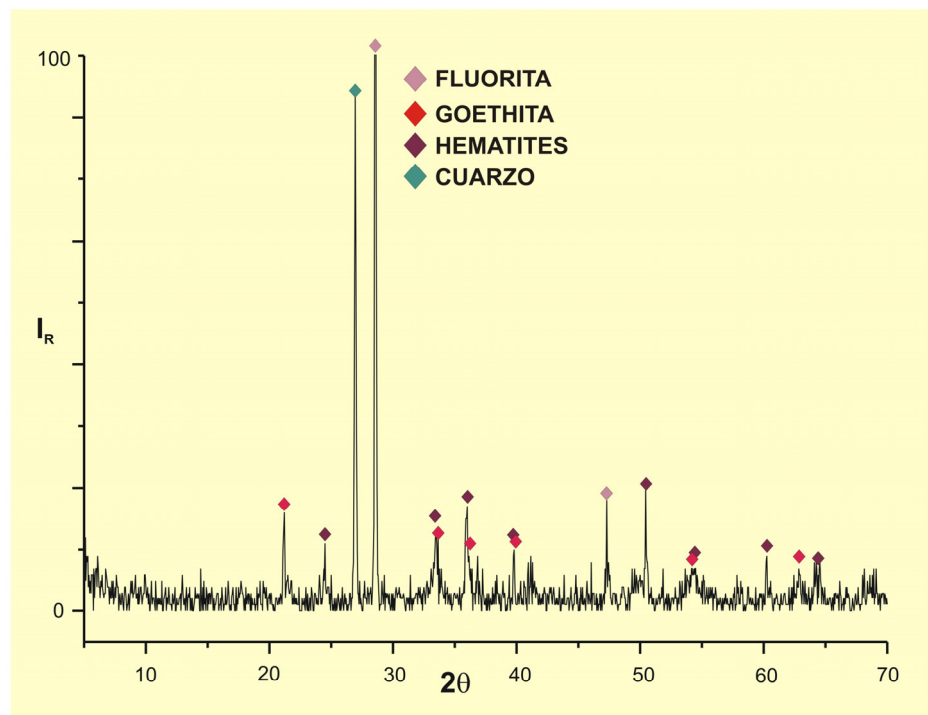
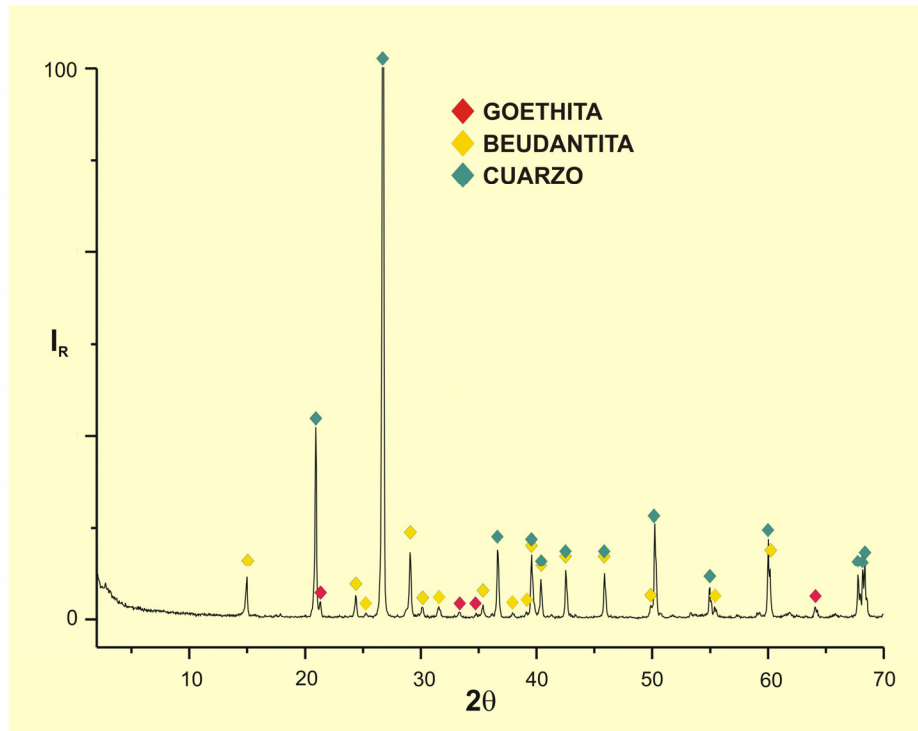


Figura 4-25

Difractograma correspondiente a los cantos de gossan incluidos como fragmentos en la muestras de gossan transportado del "Alto de la Mesa" (Riotinto). La mineralogía mayoritaria está formada por cuarzo, goethita y hematites. La fluorita no es original de la muestra, sino el mineral introducido como patrón interno.

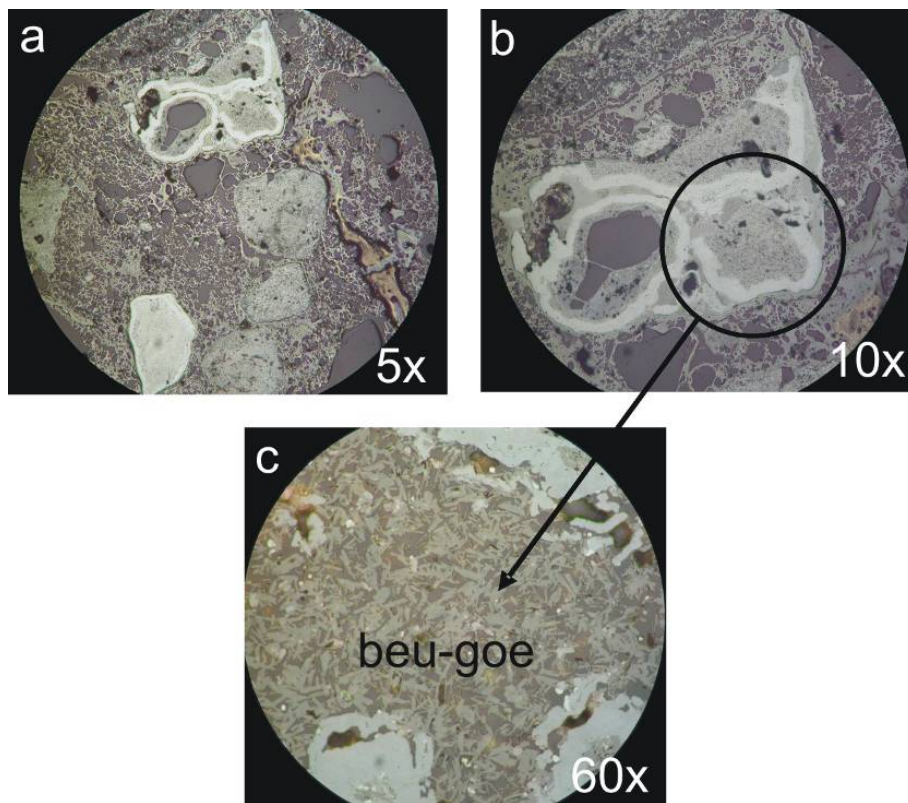


Figura 4-26

Fotografías realizadas mediante microscopía óptica empleando luz transmitida y reflejada simultáneamente. **a:** muestra el aspecto general de una muestra representativa de gossan transportado. **b:** detalle de un canto de gossan en el que se aprecian los óxi-hidróxidos de hierro con textura coliforme que cementan dominios masivos. Fotografía c: detalle de los dominios masivos donde se aprecian los microcristales de beudantita entre goethita de tamaño de grano más fino.

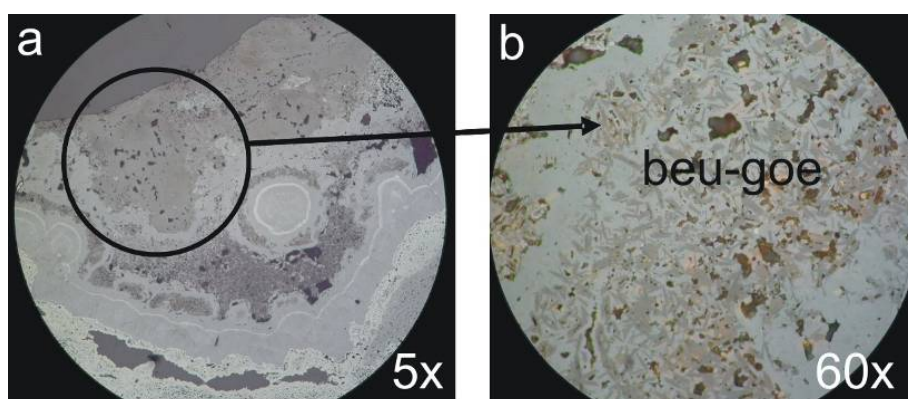


Figura 4-27

Fotografías realizadas mediante microscopía óptica empleando luz transmitida y reflejada simultáneamente. **a:** muestra el aspecto general de la matriz del gossan transportado. **b:** detalle de la matriz donde se aprecian los microcristales de beudantita entre goethita de tamaño de grano más fino.

4.3. QUÍMICA MINERAL

Los óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos, minerales secundarios más abundantes en las formaciones de gossan de Tharsis y Riotinto, se caracterizan por su variabilidad composicional y por la capacidad para fijar determinados metales y elementos tóxicos durante su formación.

Por esta razón, estos minerales se han analizado puntualmente mediante SEM-EDS y EPMA, precisando qué óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos de hierro existen realmente en ambos perfiles de oxidación. A partir de los datos composicionales los hidróxi-sulfatos férricos se han clasificado según criterios composicionales (Anexo III). Por otra parte, la hematites se ha medido mediante espectroscopía de infrarrojos para determinar la variedad presente en estos perfiles. Finalmente y en relación con la capacidad de fijación que tienen estas fases, se han realizado mapas composicionales mediante PIXE para detectar elementos traza no analizados por SEM-EDS ni EPMA y establecer las relaciones estructurales entre dichos elementos y los minerales a los que se asocian.

4.3.1. HIDRÓXI-SULFATOS DEL GRUPO DE LA JAROSITA

Los minerales de la familia alunita-jarosita son muy variables composicionalmente, existiendo entre ellos “infinitas” posibilidades de soluciones sólidas catiónicas y aniónicas (Anexo III). Otra peculiaridad de estos minerales es la cantidad de vacancias estructurales que pueden llegar a tener, sobre todo en las posiciones catiónicas monovalentes.

En los perfiles de gossan de Tharsis y en las muestras tanto de gossan masivo como en las de gossan transportado de Riotinto, el hidróxi-sulfato mejor caracterizado por difracción de rayos-X es la beudantita. También se ha identificado corkita en la parte superior del perfil de Tharsis. Atendiendo a los criterios de clasificación, empleados por Scott (1987) y Dutrizac y Jambor (2000) que se explican detalladamente en el anexo III, se comprueba que los hidróxi-sulfatos analizados pertenecen al grupo de la jarosita porque siempre tienen un contenido en hierro muy superior al de aluminio. El porcentaje máximo de aluminio en estos minerales es del 10% en peso únicamente en la parte alta de estos perfiles.

En las figuras 4-28 y 4-30 se han representado los resultados analíticos expresados en proporciones molares de los hidróxi-sulfatos férricos de Tharsis y Riotinto respectivamente. En estos diagramas de clasificación ($A^{2+} + A^{3+}$) vs. $(XO_4)^{3-}$ (Scott, 1987), los puntos proyectados quedan en el campo composicional del subgrupo de la beudantita que incluye a su vez varios términos (Anexo III). Para concretar el término dentro del grupo de la beudantita se siguen los criterios de clasificación empleados por Dutrizac y Jambor (2000) para los minerales ricos en plomo del grupo jarosita (Anexo III). Aunque el límite PO_4-AsO_4 no está establecido, la mayor parte de las fases analizadas son más próximas composicionalmente al término beudantita (Figuras 4-29 y 4-31) y sólo algunas de ellas lo son al término corkita (Figura 4-29). Este último mineral está presente en proporciones menores que la beudantita sólo en la litofacies hematítica de Tharsis, mientras que la beudantita es el término dominante en todas las litofacies diferenciadas.

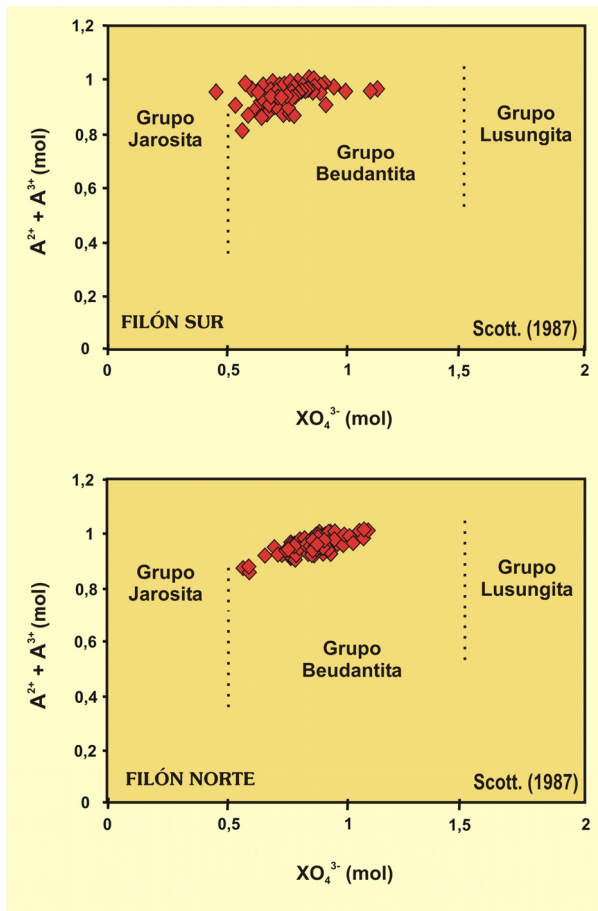


Figura 4-28

Diagrama $A^{2+} + A^{3+}$ vs. XO_4^{3-} (mol). Criterios de clasificación de Scott, 1987. Proyección de los datos composicionales de los minerales del grupo de la jarosita analizados en los perfiles de gossan de Filón Sur y Filón Norte (Tharsis).

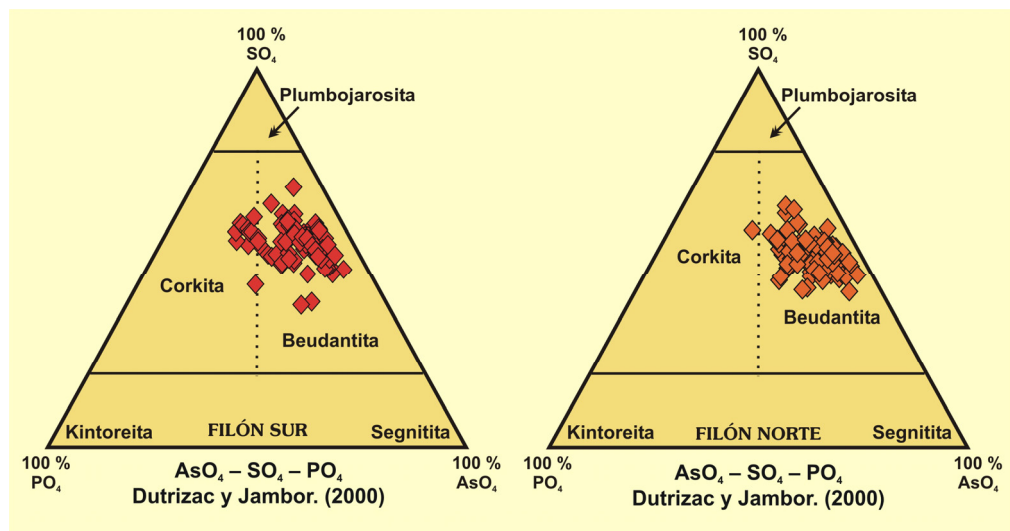


Figura 4-29

Variaciones composicionales entre los grupos aniónicos $AsO_4-SO_4-PO_4$, para los miembros ricos en plomo del supergrupo jarosita de las muestras de gossan de Filón Sur y Filón Norte (Tharsis). Modificado de Dutrizac y Jambor, 2000. Nomenclatura y límites composicionales según Birch *et al.*, 1992 y Pring *et al.*, 1995.

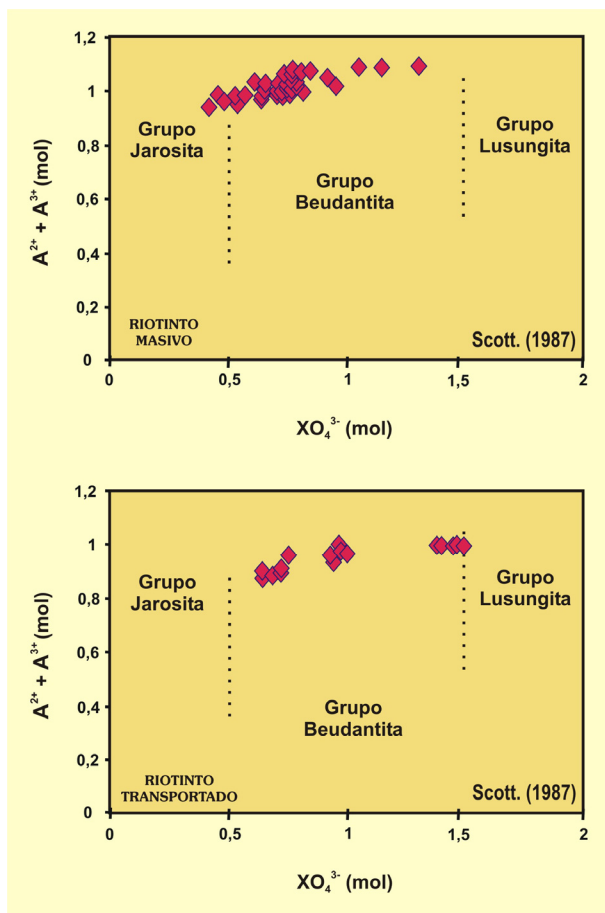


Figura 4-30
Diagrama $A^{2+} + A^{3+}$ vs. XO_4^{3-} (mol). Criterios de clasificación de Scott, 1987. Proyección de los datos composicionales de los minerales del grupo de la jarosita analizados en las muestras de gossan masivo y transportado de Riotinto.

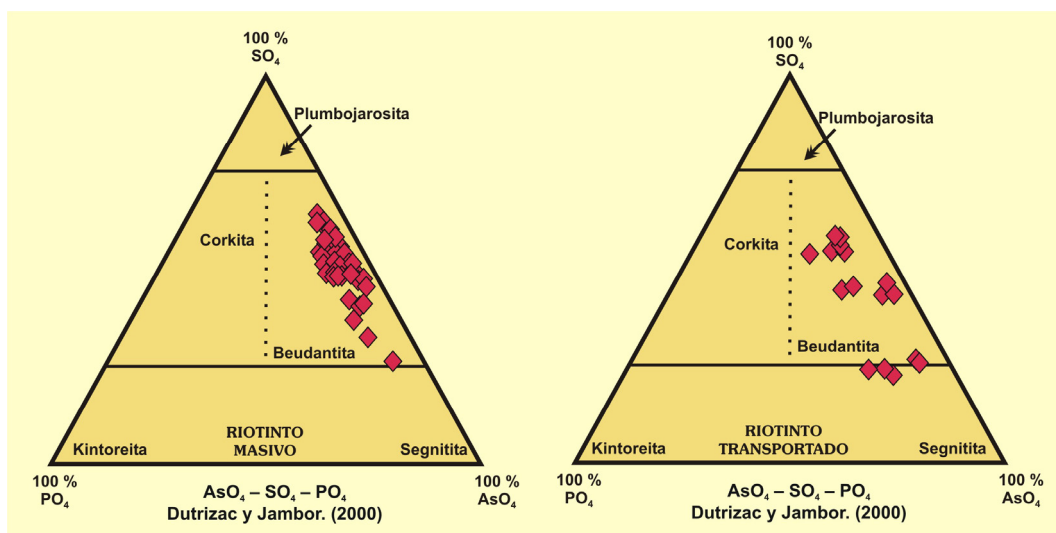


Figura 4-31
Variaciones composicionales entre los grupos aniónicos $AsO_4-SO_4-PO_4$, para los miembros ricos en plomo del supergrupo jarosita de las muestras de gossan masivo y transportado de Riotinto. Modificado de Dutrizac y Jambor, 2000. Nomenclatura y límites composicionales según Birch *et al.*, 1992 y Pring *et al.*, 1995.

La beudantita ha sido caracterizada por diversos autores en el gossan de Riotinto dentro de las series beudantita-plumbojarosita y jarosita-beudantita (Viñals *et al.*, 1995). El término argentojarosita, descrito en numerosos trabajos sobre los gossans de la región y sobre todo en Riotinto (Amorós *et al.*, 1981), no se ha identificado en las muestras de gossan estudiadas ni en Riotinto ni en Tharsis. Los únicos minerales de plata presentes en ambos casos son la iodargirita y en menor proporción la clorargirita, asociados siempre a los agregados de jarosita-beudantita. Otros autores han comprobado que no existe correlación entre el contenido total de plata en muestra y la composición y abundancia de la jarosita (Roca *et al.*, 1999).

Además de los elementos asociados composicionalmente a estos minerales, no se han analizado mediante SEM-EDS y EPMA otros que pudieran haber sido fijados por estas fases durante su formación (Anexo II, Tabla I), pero sí mediante PIXE como se expone más adelante.

4.3.2. ÓXI-HIDRÓXIDOS DE HIERRO

El grupo de los óxi-hidróxidos de hierro lo componen minerales no estequiométricos que tienen contenidos variables en hierro debido a la existencia de imperfecciones estructurales y/o a la sustitución parcial de este metal por otros elementos (Cornell y Schwertmann, 1996). A todo lo anterior se añade la alta capacidad de adsorción de cationes y aniones que poseen dichas fases en función de las condiciones de pH, de modo que en condiciones ligeramente ácidas la carga superficial de los óxi-hidróxidos de hierro favorece la adsorción de aniones y en condiciones alcalinas la de cationes (Dzombak y Morel, 1990; Howell *et al.*, 2000).

Se han realizado análisis químicos puntuales de goethita y hematites mediante microsonda electrónica y espectrometría de dispersión de energía en numerosas muestras de gossan de Tharsis y Riotinto (Anexo II) y se ha comprobado que efectivamente estos minerales tienen contenidos de hierro muy variables, siempre inferiores a los que deberían tener según su estequiometría y que presentan un grado de hidratación superior al de sus composiciones ideales.

Como fase pura, la **goethita** (α -FeOOH) debería tener aproximadamente un 90% de Fe₂O₃ y un 10% de H₂O. En todos los análisis obtenidos los porcentajes de Fe₂O₃ varían entre 70% y 90% (Anexo II, Tabla III), a partir de los cuales se ha calculado una composición aproximada [Fe_{0.85}OOH] para la goethita. El déficit de hierro no está compensado con la entrada de aluminio o/y titanio, únicos elementos analizados normalmente en estos minerales que podrían sustituir estructuralmente al hierro, por lo que o existe un exceso de grupos (OH)⁻ o/y agua en su estructura, o se trata simplemente de vacancias catiónicas. Además de aluminio y titanio se han analizado en cantidades significativas arsénico y plomo.

Si se considera la fase pura **hematites** (α -Fe₂O₃), su composición debería ser 100% Fe₂O₃. En las muestras estudiadas la hematites tiene contenidos de hierro entre 90-98% (Anexo II, Tabla II), estando este déficit de hierro compensado por la sustitución parcial de (O²⁻) por grupos (OH)⁻, ya que como se expone a continuación se trata en realidad de una variedad hidratada de hematites.

La variabilidad composicional que presenta la hematites en los gossans de Tharsis y Riotinto, radica en el origen de la misma. No es una hematites formada por precipitación directa a partir de fluidos, sino por procesos de deshidratación y/o deshidroxilación de goethita a baja temperatura.

Experimentalmente se ha comprobado que incluso la goethita sintetizada en laboratorios contiene cantidades variables de agua que puede ser liberada de forma natural o provocada. Este proceso comienza a temperatura ambiente y causa cambios irreversibles en su estructura y propiedades. Cuando el grado de hidroxilación decrece hasta la mitad, la estructura original se colapsa y se forma otra hexagonal pura como la de la hematites, que contiene aproximadamente la mitad de agua estequiométrica (Yapp, 1983; Hirokawa *et al.*, 1986; Wolska, 1988). La nueva estructura, que hereda los grupos $(OH)^-$ de la goethita, presenta un patrón de difracción de rayos-X particular y poco uniforme, ya que la intensidad de sus picos de difracción depende del grado de hidroxilación y de la existencia de vacancias catiónicas (Wolska y Schwertmann, 1989).

En relación con estos procesos se han identificado dos fases: protohematites e hidrohematites, para las que la fórmula general establecida es $[Fe_{2-x/3}(OH)_xO_{3-x}]$ (Wolska y Schwertmann, 1989). La protohematites ($x=1$) se forma directamente tras la transformación y la hidrohematites ($x=0,5$) en un estadio posterior. Esta última es termodinámicamente más estable que la hematites pura porque su celdilla unidad es más pequeña (Wolska y Sajad, 1985; Ruan *et al.*, 2002b). Los valores de x se establecieron mediante espectroscopía de infrarrojos (Cornell y Schwertmann, 1996), puesto que estas variedades tienen espectros de infrarrojos diferentes al de la hematites pura.

En todas las muestras de gossan estudiadas en Tharsis y Riotinto se observan claramente anomalías en los patrones de difracción de rayos-X de la hematites, similares a las descritas anteriormente. La intensidad de los picos característicos es completamente aleatoria incluso comparando muestras de un mismo nivel y además, los análisis puntuales ponen de manifiesto un déficit de hierro significativo en todos los casos.

Para comprobar la presencia de alguna de estas variedades de hematites y demostrar lo expuesto en trabajos anteriores (Capitán, 2002), se han medido mediante espectroscopía de infrarrojos separados minerales compuestos exclusivamente por "hematites" (Figura 4-32). En ellos las bandas de absorción de infrarrojos correspondientes a las posiciones aniónicas se localizan aproximadamente a $3371,86\text{ cm}^{-1}$, $1652,19\text{ cm}^{-1}$, $1360,29\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas corresponden a las posiciones de los grupos $(OH)^-$ estequiométricos en la variedad hidrohematites (Ruan *et al.*, 2002a y b), mientras que otras bandas localizadas a $537,55\text{ cm}^{-1}$ y $465,02\text{ cm}^{-1}$ son las equivalentes a los enlaces Fe-O de la hematites formada a partir de goethita (Ruan *et al.*, 2002a y b). Las bandas de absorción de infrarrojos identificadas a $1084,69\text{ cm}^{-1}$ y $800,48\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con la existencia de grupos aniónicos $(SO_4)^{2-}$ y $(AsO_4)^{3-}$ respectivamente (Lefèvre, 2004) en la estructura de esta fase, heredados de la goethita precursora.

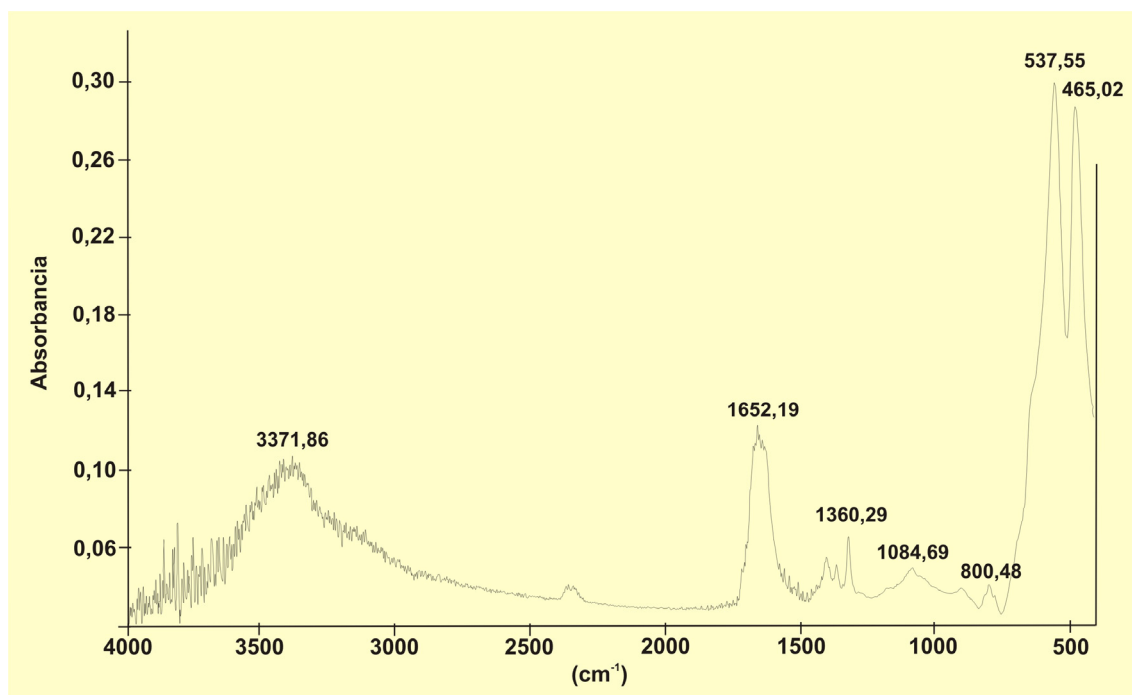


Figura 4-32

Bandas de absorción de infrarrojos de la variedad hidratada de hematites “hidrohematites” identificada en las muestras de gossan de Tharsis.

Los elementos analizados mediante SEM-EDS y EPMA en los óxi-hidróxidos de hierro son titanio, aluminio, plomo, cobre, zinc, manganeso, magnesio, estaño, arsénico y antimonio (Anexo II, Tablas II y III). Como se ha dicho con anterioridad titanio y aluminio pueden sustituir estructuralmente al hierro, pero también lo hacen magnesio y manganeso. Estos dos últimos elementos se han analizado en proporciones inferiores junto con plomo, cobre, zinc y estaño, así como los grupos aniónicos $(AsO_4)^{3-}$ y $(SbO_4)^{3-}$, elementos que han sido fijados bien como elementos adsorbidos o como elementos coprecipitados por estas fases.

Entre los elementos anteriores sólo el plomo y el arsénico presentan abundancias significativas. El plomo varía entre 0 y 9,15% en la composición de la goethita y entre 0 y 3,5% en la hematites. Lo mismo ocurre con el arsénico, que es más abundante en la goethita (0-5,7%) que en la hematites (0-3,92%). Los demás elementos traza analizados en estos minerales muestran en general la misma tendencia que el plomo y el arsénico (Anexo II, Tablas II y III).

4.3.3. MAPAS COMPOSICIONALES

Con la finalidad de obtener datos composicionales más precisos y detectar otros elementos traza no analizados mediante SEM-EDS y EPMA en los óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos, se han medido estas fases mediante emisión de rayos-X inducida por protones (PIXE) y se han obtenido mapas de distribución para elementos diferenciados respecto a la matriz.

Los mapas elementales de hierro y plomo (Figuras 4-33 y 4-34) son equivalentes a la distribución espacial de las fases principales. La mayor densidad de hierro corresponde a la presencia de goethita y/o hematites, mientras que la mayor concentración de plomo corresponde a la de la beudantita. Manganeso y cobre están claramente relacionados con los óxi-hidróxidos de hierro y muestran una distribución homogénea en relación con estas fases (Figuras 4-33 y 4-34). El manganeso ocuparía las posiciones estructurales del hierro junto con titanio y aluminio, en la goethita y la hematites.

Los mapas de galio y selenio ponen de manifiesto su asociación con los hidróxi-sulfatos férricos (Figura 4-34), puesto que tienen una distribución uniforme en los dominios correspondientes a estas fases. En base a su distribución, galio y selenio habrían sido fijados por la beudantita como elementos adsorbidos y no como coprecipitados.

El resto de elementos analizados no muestran una señal claramente diferenciable de la matriz.

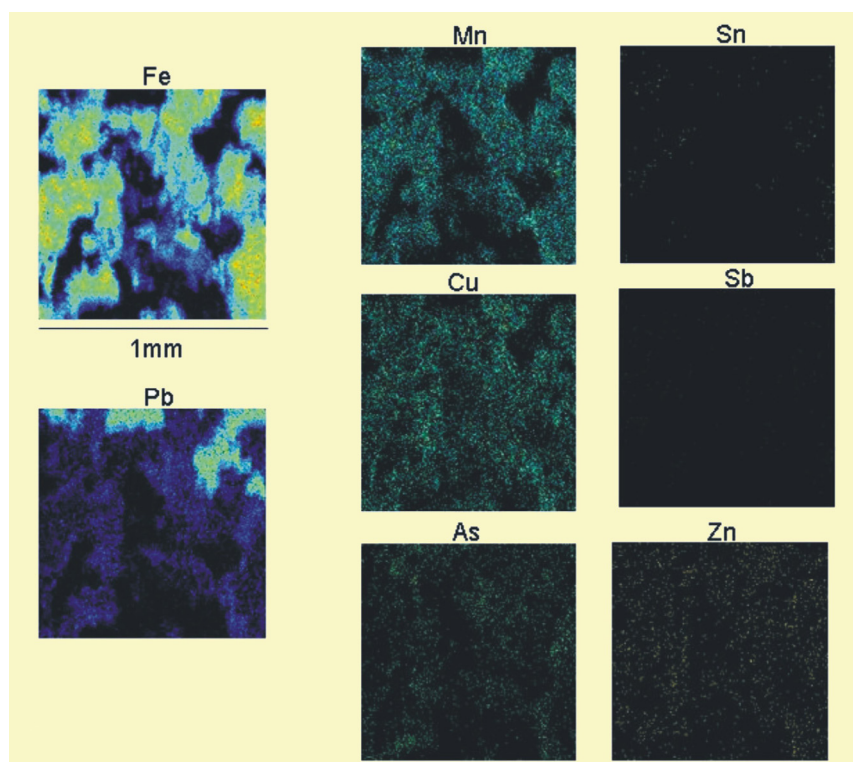


Figura 4-33
Mapas elementales de Fe, Pb, Mn, Cu, Zn, As, Sn y Sb realizados mediante emisión de rayos-X inducida por protones con un filtro grueso de mylar.

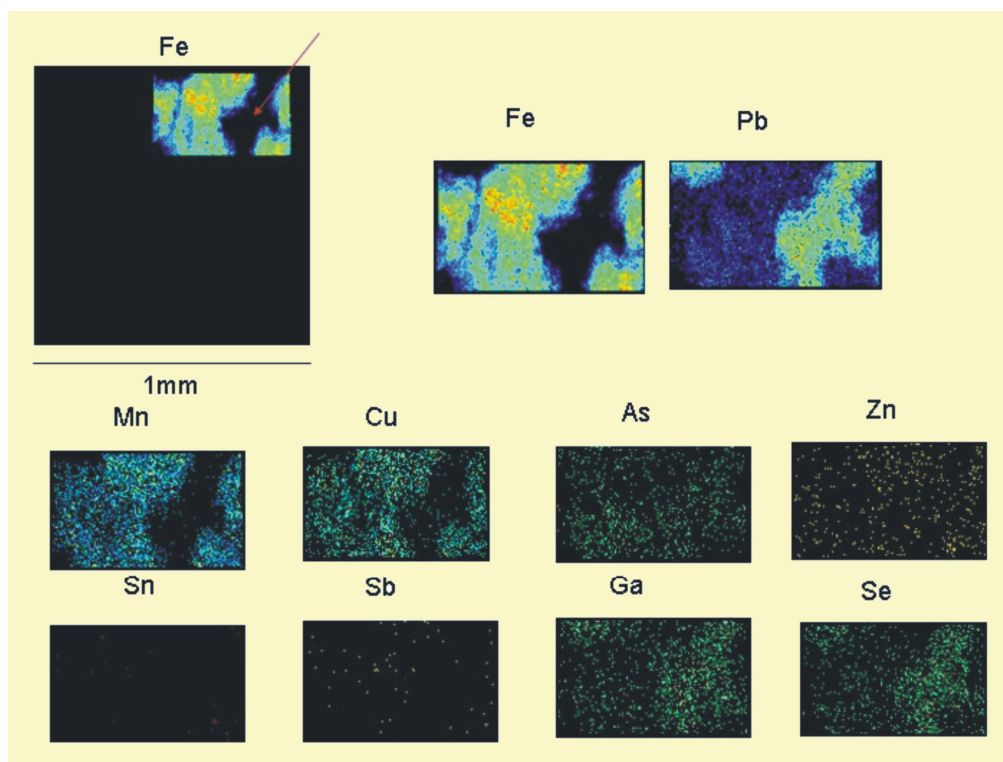


Figura 4-34

Mapas elementales de Fe, Pb, Mn, Cu, As, Zn, Sn, Ga y Se realizados mediante emisión de rayos-X inducida por protones con un filtro grueso de mylar.

4.4. ESTUDIO MICROTTEXTURAL

Esta parte del estudio tiene como objetivo diferenciar las paragénesis minerales presentes en los niveles de gossan descritos en Tharsis y Riotinto, y por tanto reconocer posibles estadios o etapas durante la formación del perfil de oxidación a medida que fueron evolucionando las condiciones del medio.

En este apartado sólo se exponen los resultados obtenidos del estudio microtextural así como las paragénesis minerales presentes, pero las etapas genéticas diferenciadas y la evolución del perfil se discuten en el capítulo 7 de esta memoria de tesis.

4.4.1. PATRONES MICROTTEXTURALES

En los depósitos de gossan de Tharsis y Riotinto los patrones texturales desarrollados por los minerales de neoformación mayoritarios, óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos, son similares. Predominan de forma general las texturas bandeadas y coliformes, pero en este tipo de texturas se conservan evidencias de transformación y reemplazamiento entre las mismas fases que las desarrollan.

En las *variedades coliformes* de las litofacies *hematítica* y *goethítica* de Tharsis son estas texturas las más características. En ellas los minerales supergénicos mayoritarios configuran un microbandeado cuyas bandas más externas están ocupadas por la beudantita, mientras que la distribución de hematites y goethita es más irregular (Figuras 4-35, A-B).

La hematites se ha formado preferentemente en zonas de borde, fracturas y huecos entre las bandas de goethita (Figuras 4-35, C-D), siendo su abundancia menor en la litofacies goethítica (Figuras 4-35, A-D) que en la hematítica (Figuras 4-35, E y 4-36, A). Es en la distribución y morfología de estas bandas donde mejor se aprecian las evidencias de reemplazamiento de goethita por hematites, al haberse formado esta última por deshidroxilación de la goethita a baja temperatura.

La beudantita no sólo ocupa las bandas externas de las texturas anteriores (Figuras 4-35, F y 4-36, A), también aparece como agregados de cristales subidiomorfos (Figuras 4-36, B-C-D) entre los huecos de la matriz férrica. Independientemente de su ubicación, este mineral está parcialmente transformado a goethita (Figura 4-36, E) y en menor proporción a hematites (Figura 4-36, F). En la matriz los procesos de transformación y reemplazamiento entre la beudantita y los óxi-hidróxidos de hierro están más evolucionados que en las texturas bandeadas (Figura 4-37, A), pero es en estas últimas donde mejor se conservan las evidencias (Figura 4-37, B). Ocasionalmente los cristales idiomorfos de beudantita que configuran las bandas más externas del microbandeado coliforme están tapizados por cristales aciculares de goethita de tamaño micrométrico que desarrollan a su vez textura botroidal (Figuras 4-37, C-D). En estos casos es la goethita la que ocupa las bandas externas, ya que se ha formado tras la desestabilización de la beudantita (Figuras 4-37, E-F).

La iodargirita, único mineral de plata caracterizado en estos niveles del gossan, se asocia comúnmente a la beudantita en los agregados cristalinos que rellenan la matriz (Figura 4-38, B), aunque con menor frecuencia aparece como cristales idiomorfos entre los huecos de las texturas coliformes (Figura 4-35, C).

Según las relaciones texturales descritas entre los óxi-hidróxidos y los hidróxi-sulfatos de hierro en las variedades coliformes, la secuencia general de desestabilización y transformación entre estas fases es beudantita a goethita y esta última a hematites. Sin embargo, por superposición de estos procesos es más frecuente encontrar reemplazamientos de beudantita por goethita y de ambos minerales por hematites (Figura 4-38, A).

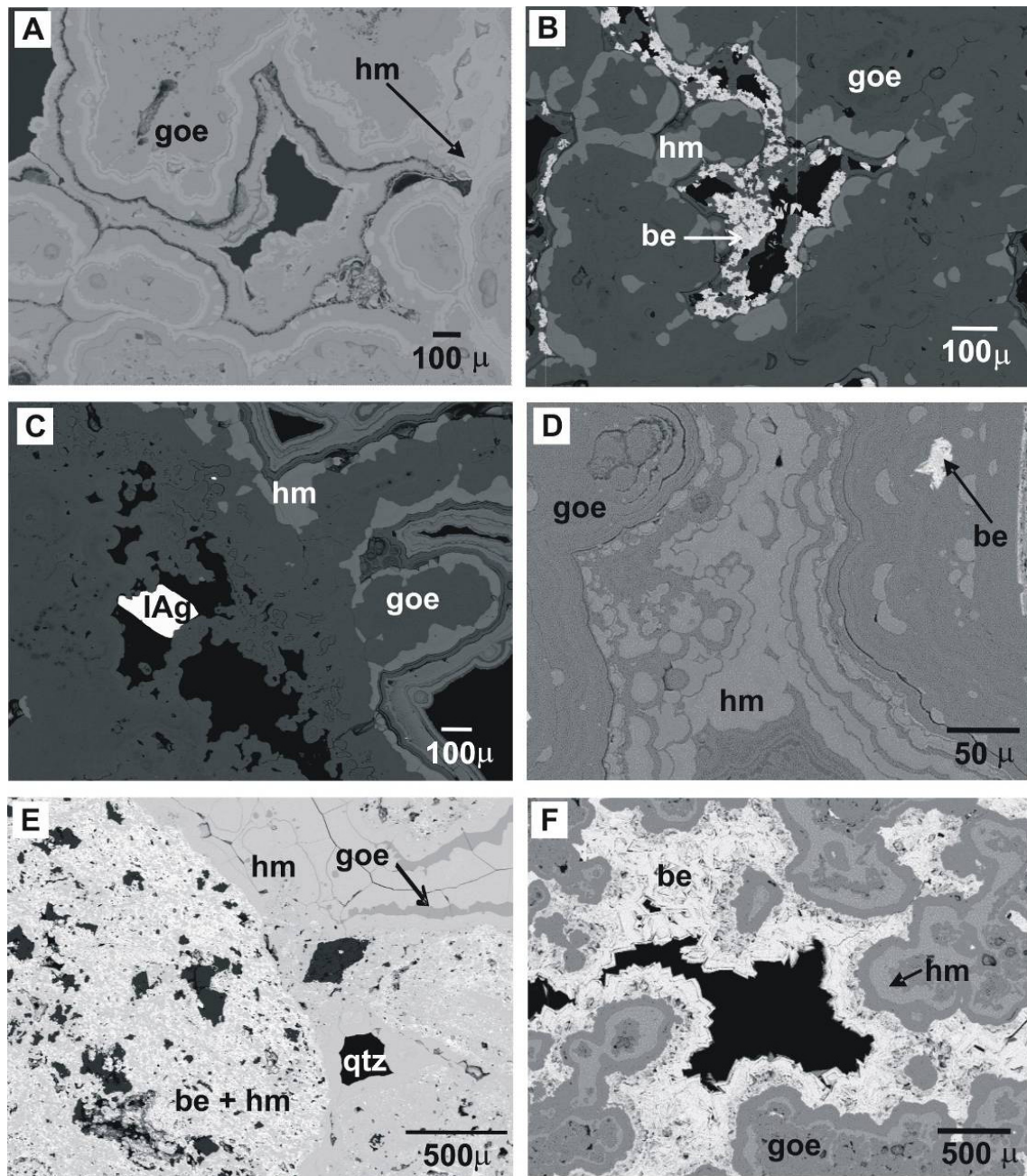


Figura 4-35

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a las variedades coloformes hematítica y goethítica del gossan de Tharsis. **A:** Textura botroidal-coloforme entre goethita y hematites; **B:** Microbandeado de la textura coloforme entre goethita, hematites y beudantita; **C** y **D:** Evidencias de reemplazamiento-transformación entre goethita y hematites dentro del bandeado; **E:** Textura coloforme en la que predomina la hematites; **F:** Secuencia bandeada más frecuente con beudantita en las bandas externas.

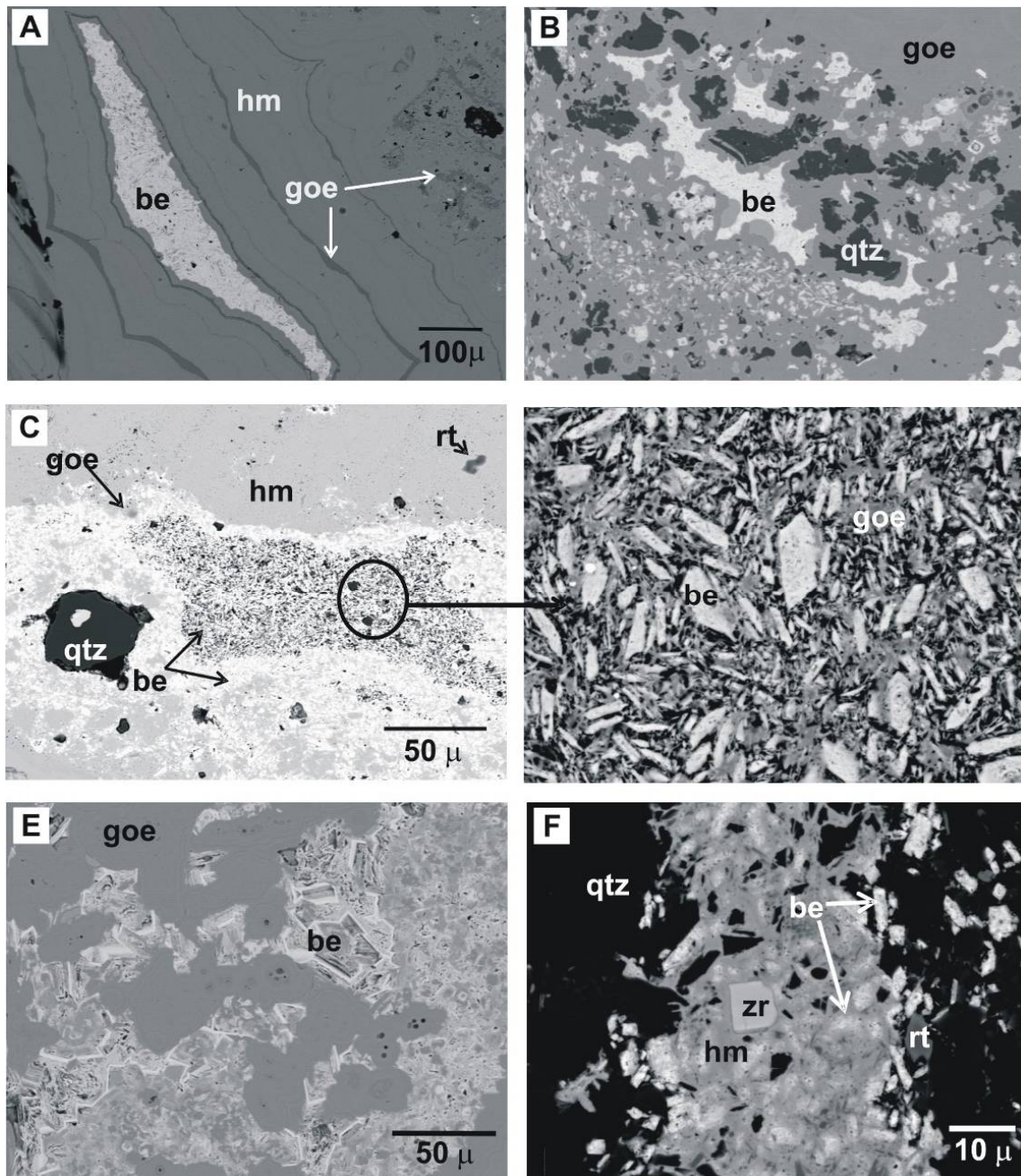


Figura 4-36

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a las variedades coloformes hematítica y goethítica del gossan de Tharsis. **A:** Bandas externas de beudantita dentro de la textura botroidal-coloforme entre goethita y hematites; **B y C:** Agregados de cristales subidiomorfos dentro de la matriz; **D:** Detalle de la microfotografía anterior donde se aprecia la morfología de los cristales de beudantita; **E:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita dentro de la matriz; **F:** Evidencias de transformación de beudantita en hematites dentro de la matriz.

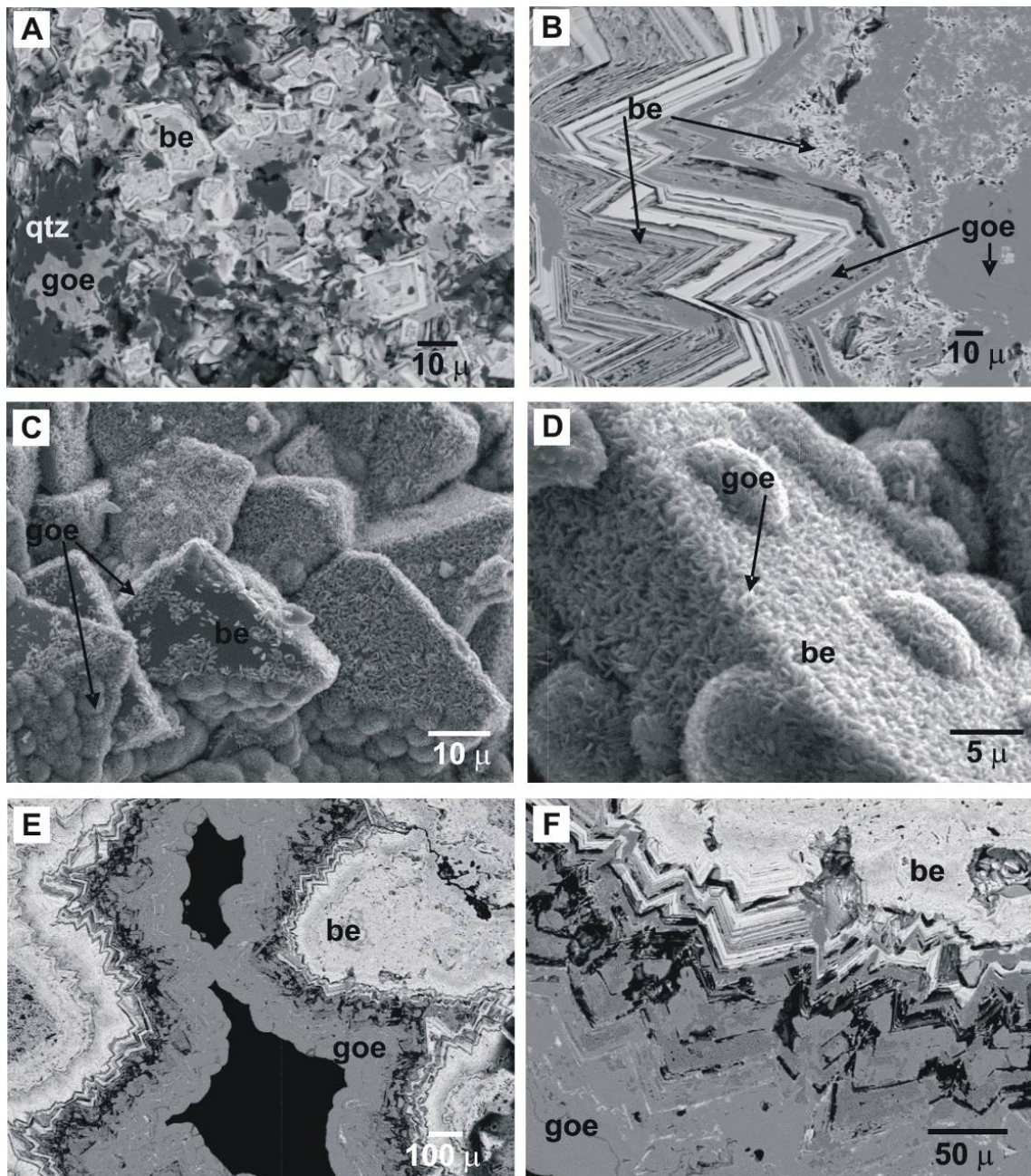


Figura 4-37

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a las variedades coliformes hematítica y goethítica del gossan de Tharsis. **A:** Evidencias de transformación de los cristales dispersos de beudantita en goethita; **B:** Evidencias de transformación de las bandas internas de beudantita en goethita; **C y D:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita en las bandas externas.

En las *variedades brechoides* de las litofacies anteriores, los fragmentos de brecha están cementados por una matriz masiva compuesta por cristales de tamaño inferior a $1\ \mu$ (Figura 4-38, C). De forma dispersa los huecos de esta matriz están sellados por iodargirita, y en ella son también muy abundantes los cristales relictos de rutilo y circón. Hacia el contacto con los granos de cuarzo la textura deja de ser masiva y los óxi-hidróxidos de hierro, goethita y/o hematites, desarrollan formas botroidales (Figura 4-38, D). Las evidencias de reemplazamiento de beudantita por goethita y de goethita por hematites se conservan tanto en las texturas botroidales que contornean los fragmentos de cuarzo como en la matriz (Figuras 4-38, E-F y 4-39, A-B-C). Aunque la beudantita no es muy abundante en este nivel del gossan, ocasionalmente se aprecian cristales idiomorfos de tamaño milimétrico en los huecos existentes entre la matriz y los fragmentos de cuarzo (Figura 4-39, D).

Los filoncillos jarosíticos asociados al *nivel de goethita estalactítica*, son en realidad filones de cuarzo que la beudantita ha sellado casi por completo. En ellos, este mineral aparece al igual que en las variedades anteriores parcialmente reemplazado por goethita (Figura 4-39, E), y su vez ambos por hematites (Figuras 4-39, E y F).

La ausencia de las costras que desarrollan los óxi-hidróxidos de hierro en los niveles superiores en la *variedad goethítica terrosa* hace que en ella predomine la textura masiva. Sólo se han formado texturas botroidales en los contornos de los agregados microgranulares que constituyen la matriz (Figura 4-40, A), compuestos por cuarzo, minerales relictos, goethita acicular, óxi-hidróxidos de hierro-titanio y beudantita. En estas texturas, tan poco desarrolladas que no llegan a constituir costras propiamente, se aprecia un microbandeado entre goethita y hematites, con evidencias de formación de hematites a partir de goethita (Figura 4-40, B). Evidencias que también están presentes en la matriz, en los cristales aciculares de goethita de tamaño superior a $1\ \mu$ (Figura 4-40, C). La beudantita como componente de la matriz limonítica, aparece en un estado de desestabilización avanzado y reemplazada casi por completo por la goethita (Figuras 4-40, D-E). La iodargirita, que forma también parte de la matriz, se asocia siempre a la beudantita (Figuras 4-40, D-E). En algunas muestras la disposición de los cristales aciculares de los óxi-hidróxidos de hierro ha generado formas nodulares que se asemejan a framboides de pirita (Figura 4-40, F).

El desarrollo de texturas características entre los minerales mayoritarios de neoformación disminuye progresivamente desde la parte superior del perfil de oxidación de Tharsis hacia el muro del mismo. De modo, que el aspecto de la *litofacies jarosítica* es completamente masivo y desde el punto de vista textural sólo se aprecian evidencias de desestabilización y reemplazamiento entre los minerales de neoformación mayoritarios, las descritas hasta ahora en los niveles superiores.

Entre los huecos de la matriz férrica, compuesta mayoritariamente por goethita, son muy abundantes los cristales de barita supergénica (Figura 4-41, A) así como los cristales relictos de rutilo, circón y casiterita. Asociados al aumento del contenido en cuarzo de la matriz limonítica, se han concentrado agregados de beudantita como cristales subidiomorfos de tamaño inferior a $5\ \mu$ (Figuras 4-41, B-C). Es en estos dominios donde este mineral aparece parcialmente transformado a goethita (Figura 4-41, E) y hematites (Figuras 4-41, D-F). Otros minerales como la anglesita, la cerusita o la caolinita, rellenan los huecos existentes entre las fases anteriores (Figura 4-41, D).

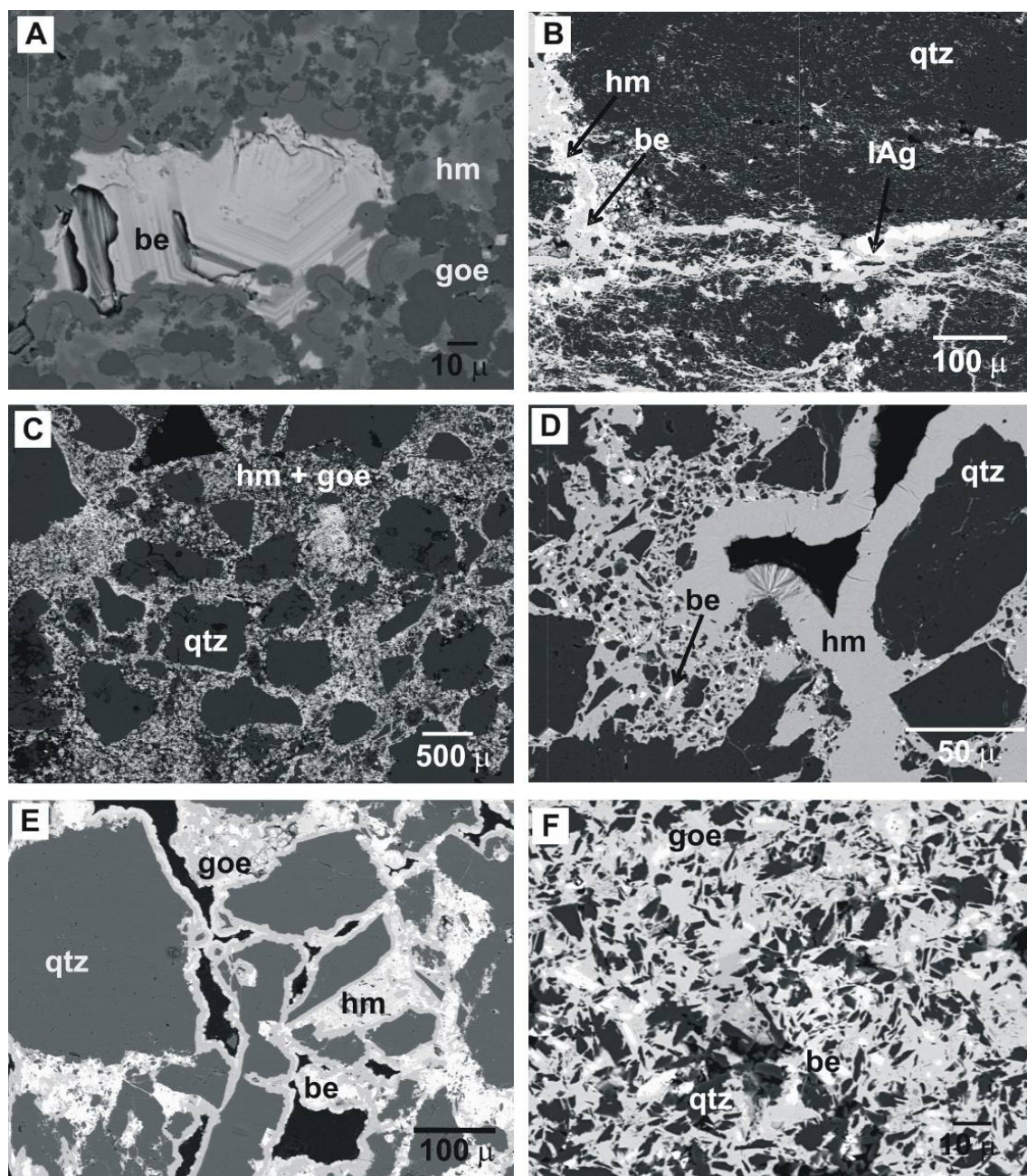


Figura 4-38

Microfotografías de SEM-EDS, de la variedad goethítica coliforme (A y B) y de las variedades brechoides (C a F) del gossan de Tharsis. **A:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita y hematites y de goethita en hematites simultáneamente; **B:** Iodargirita asociada a beudantita. **C:** Fragmentos de brecha cementados por una matriz masiva de óxi-hidróxidos de hierro; **D:** Textura botroidal hacia el contacto con los granos de cuarzo; **E:** Detalle de la textura anterior con evidencias de reemplazamiento de beudantita por goethita y de ésta por hematites; **F:** Detalle de la matriz con evidencias de reemplazamiento de beudantita por goethita.

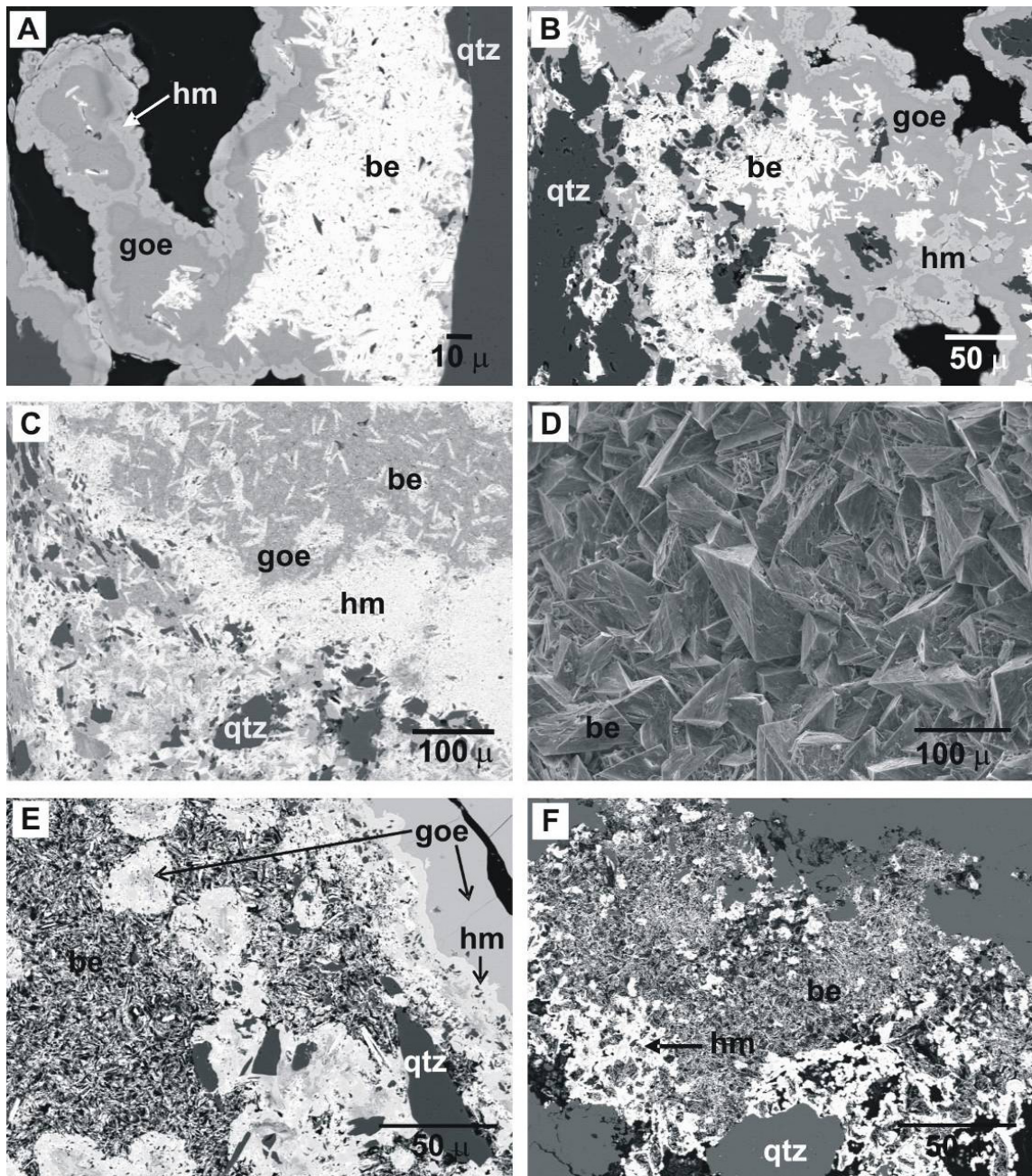


Figura 4-39

Microfotografías de SEM-EDS, de las variedades brechoides (A-D) y del nivel de goethita estalactítica (E y F) del gossan de Tharsis. **A:** Evidencias de transformación de goethita en hematites dentro de las texturas botroidales que se forman hacia el contacto con los fragmentos de brecha; **B:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita y de goethita en hematites dentro de las texturas botroidales que se forman hacia el contacto con los fragmentos de brecha; **C:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita y de goethita en hematites dentro de la matriz de las variedades brechoides; **D:** Cristales idiomorfos de beudantita de tamaño milimétrico en muestras de las variedades brechoides; **E y F:** Filoncillos jarosíticos del nivel de goethita estalactítica con evidencias de reemplazamiento.

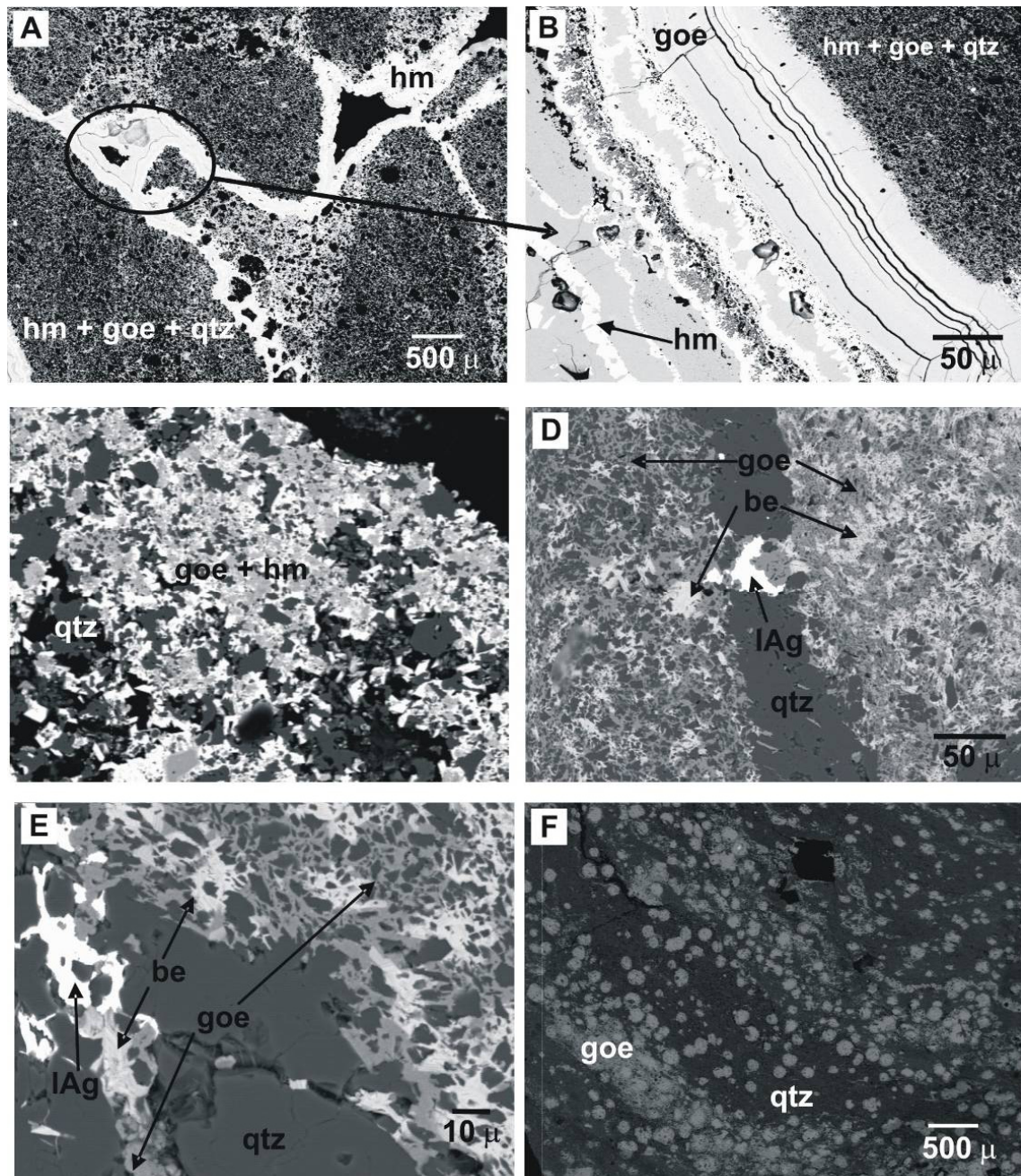


Figura 4-40

Microfotografías de SEM-EDS de la variedad goethítica terrosa del gossan de Tharsis. **A:** Matriz de agregados microgranulares cementados por texturas botroidales; **B:** Detalle del bandeo de la microfotografía anterior; **C, D y E:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita y de goethita en hematites dentro de la matriz; **F:** Texturas nodulares similares a framboides de pirita.

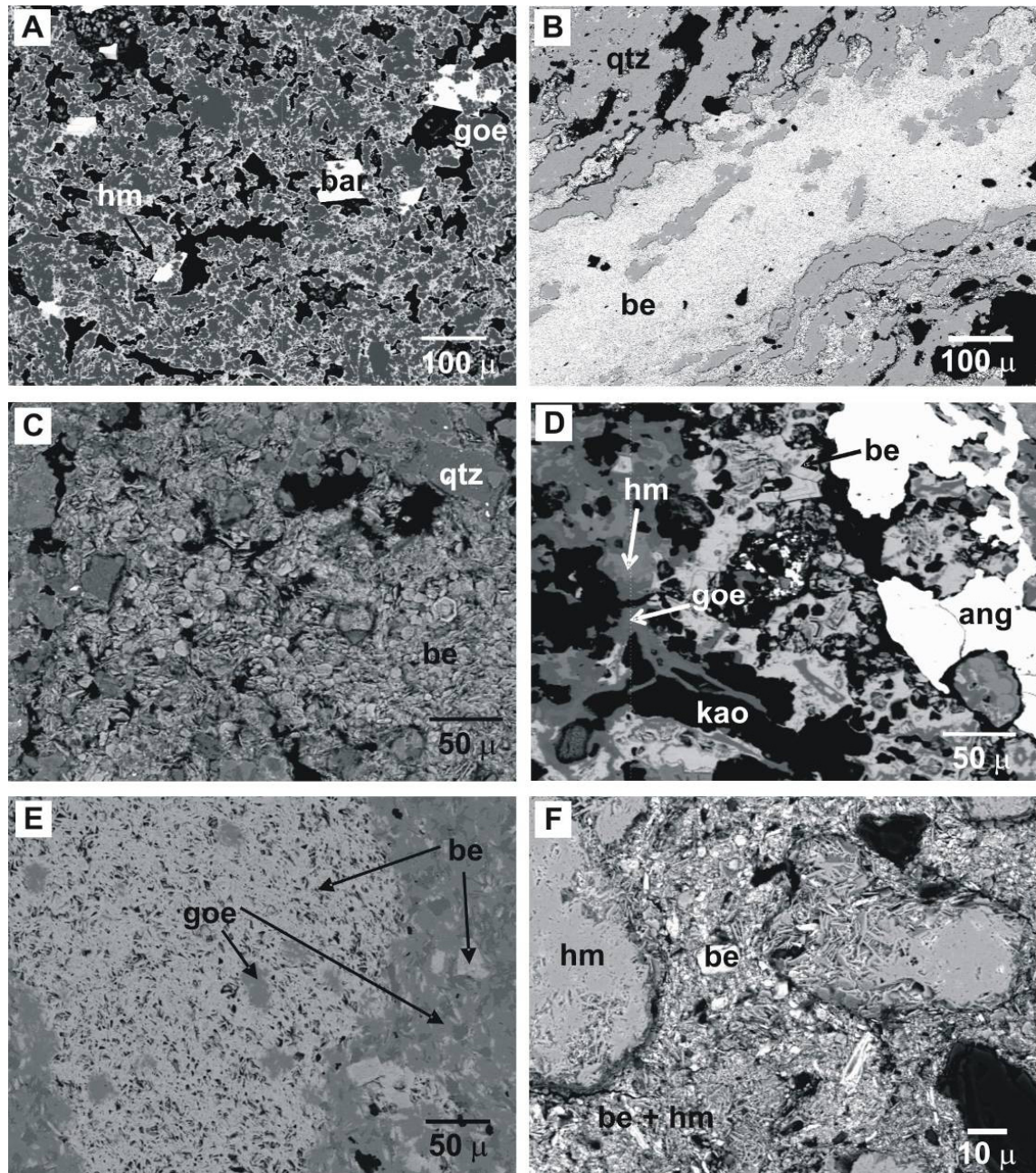


Figura 4-41

Microfotografías de SEM-EDS de la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis. **A:** Cristales idiomorfos de barita en los huecos de la matriz de óxi-hidróxidos de hierro de la parte superior del gossan jarosítico; **B:** Abundancia de la beudantita en este nivel; **C:** Detalle de la microfotografía anterior; **D:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita y de goethita en hematites; **E:** Evidencias de transformación de beudantita en goethita; **F:** Evidencias de transformación de beudantita en hematites.

En la litofacies goethítica del gossan de Riotinto la asociación goethita-beudantita prevalece ante las asociaciones goethita-hematites o hematites-beudantita, estando también relacionados espacialmente los hidróxi-sulfatos férricos con barita y cuarzo de naturaleza residual. Las texturas botroidales y coloformes no son tan abundantes como en Tharsis pero abundan las de transformación y reemplazamiento entre los minerales de neoformación.

En Riotinto, la *variedad goethítica brechoide* se describe a grandes rasgos como una “brecha” compuesta por fragmentos de cuarzo que están cementados por óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos, ya que tras estudiar en detalle la mineralogía de la matriz se ha comprobado que ambas fases están presentes en ella en proporciones similares. En torno a los fragmentos de cuarzo se disponen agregados de cristales idiomorfos de beudantita de tamaño entre 1 y 10 μ , cementados a su vez por goethita con textura botroidal (Figura 4-42, A). No puede decirse propiamente que estos dos minerales configuren un bandeo coloforme porque la goethita no tiene una distribución uniforme (Figura 4-42, B). Las texturas de transformación y/o reemplazamiento entre ellos son muy abundantes aunque no se aprecian de forma tan clara como en la variedad coloforme (Figuras 4-42, C-D). La hematites está presente en las texturas botroidales como producto de la deshidroxilación de la goethita (Figura 4-42, D).

Los intercrecimientos entre goethita y beudantita se aprecian mejor cuando se estudian en superficie muestras sin pulir. Se observan de este modo la textura botroidal característica de la goethita y las maclas polisintéticas que desarrollan los cristales tabulares y/o pseudocúbicos de beudantita (Figura 4-42, E). Tanto en este tipo de fotografías como en las anteriores, puede verse en sección la zonación de la beudantita (Figuras 4-42, C-E). Por SEM-EDS se ha comprobado que esta zonación no responde a cambios composicionales, tal como muestran trabajos realizados con anterioridad (Viñals *et al.*, 1995; Roca *et al.*, 1999).

Dentro de los dominios de beudantita son muy frecuentes los cristales relictos de barita, originalmente idiomorfos (Figura 4-42, F), que presentan bordes corroídos y están parcialmente disueltos en su interior. La barita tiene un origen residual, a diferencia de la barita neoformada de los niveles inferiores del perfil de Tharsis. Asociada también a los agregados de beudantita, aunque con menor abundancia, la iodargirita se aparece como disseminaciones de tamaño inferior a 1 μ (Figura 4-43, A).

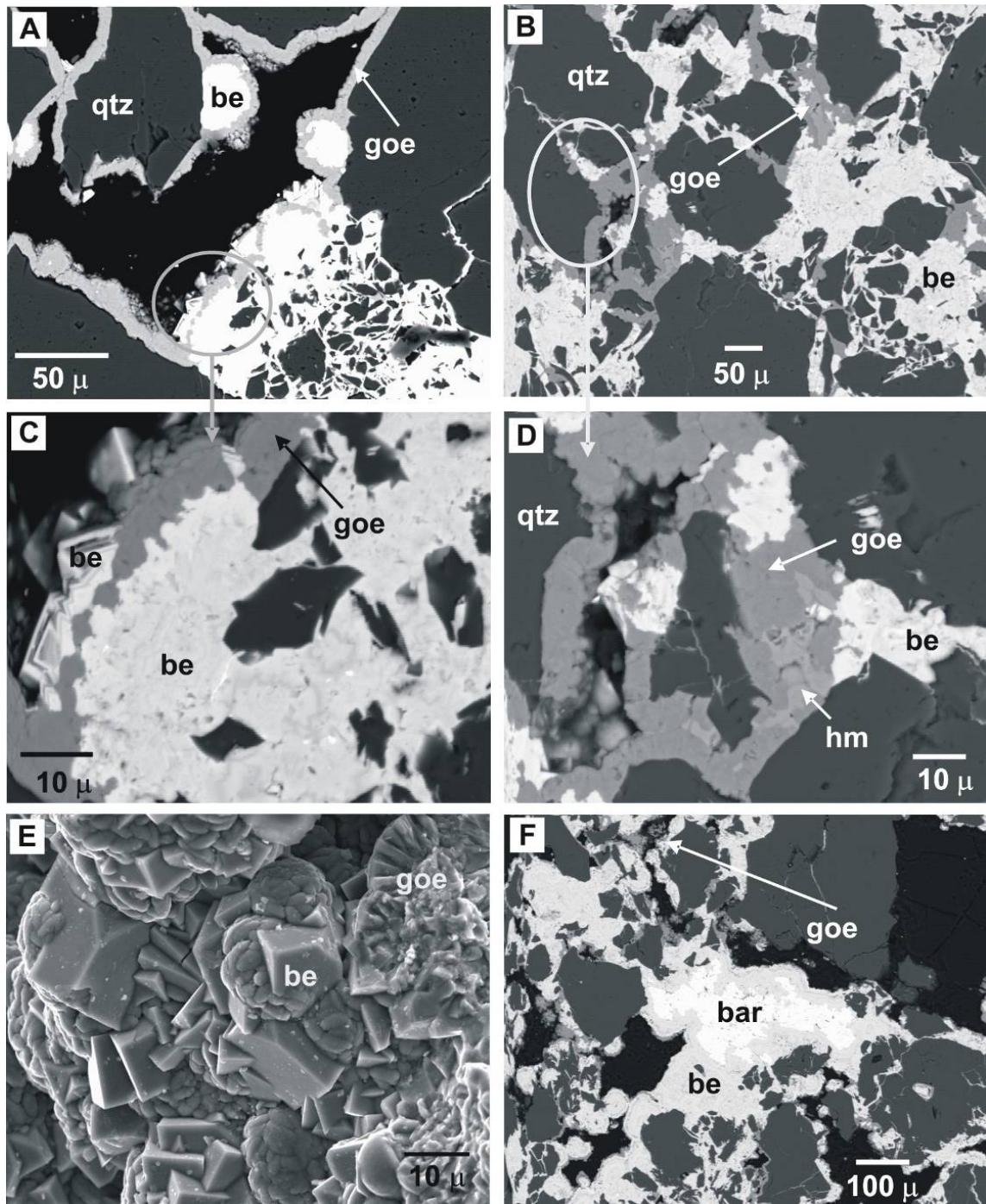


Figura 4-42

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la variedad goethítica brechoide del gossan de Riotinto. **A:** Fragmentos de cuarzo cementados por hidróxi-sulfatos y estos a su vez por óxi-hidróxidos de hierro; **B:** Goethita con textura botroidal en los huecos entre los fragmentos de cuarzo; **C:** Evidencias de reemplazamiento-transformación entre goethita-beudantita; **D:** Evidencias de reemplazamiento-transformación entre goethita-beudantita y entre goethita-hematites. También muestra la zonación de los cristales de beudantita vistos en sección; **E:** Microfotografía de muestra sin pulir donde se aprecian claramente la textura botroidal de la goethita y las maclas y la zonación de los cristales de beudantita; **F:** Cristal relicto de barita muy corroído y rodeado de beudantita.

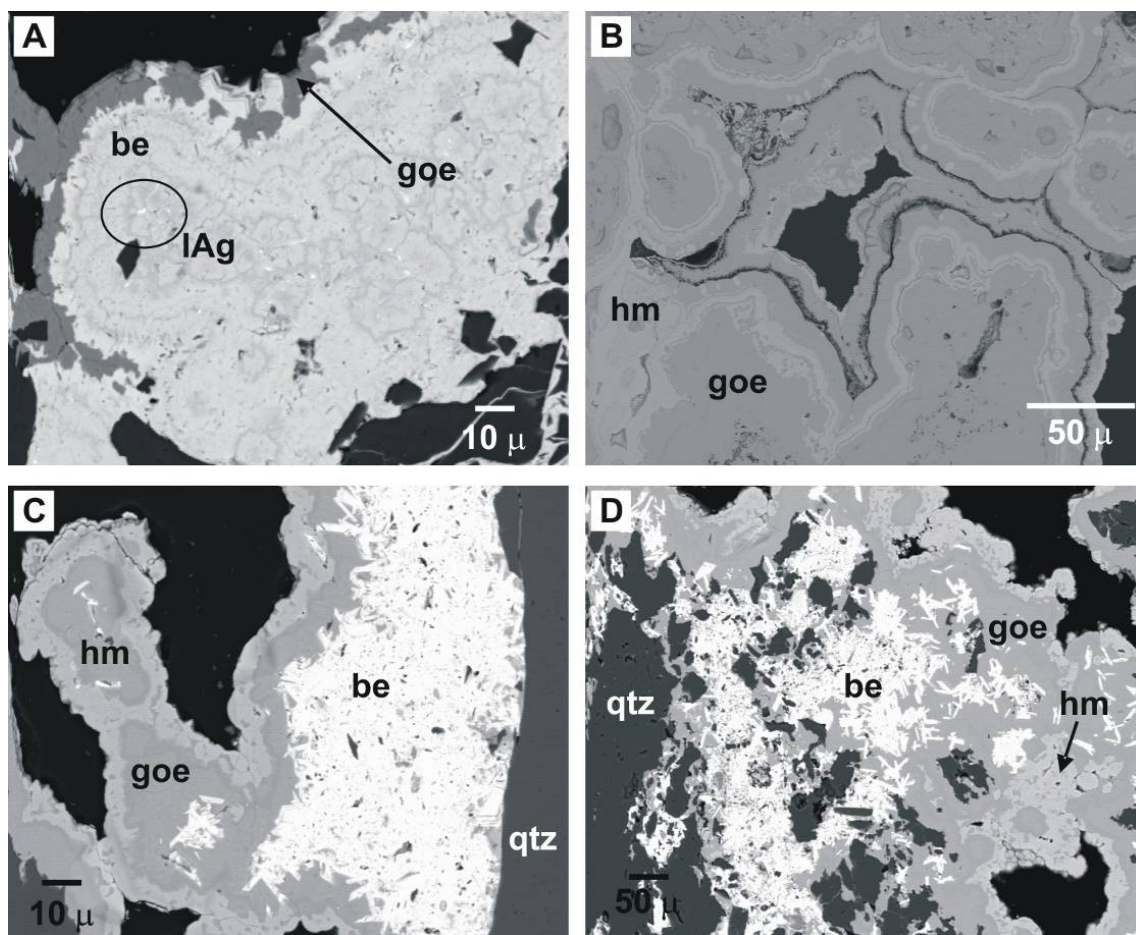


Figura 4-43

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a las variedades goethítica brechoide y coloforme del gossan de Riotinto. **A:** Iodargirita (color blanco) siempre asociada a la beudantita; **B:** Textura botroidal-coloforme de la goethita, donde se aprecia un bandeo entre ésta y la hematites; **C:** Desarrollo de hematites por los bordes de la goethita conservando la textura original. La beudantita ocupa la zona más interna del bandeo; **D:** Evidencias de formación de goethita a expensas de la desestabilización de la beudantita.

Las texturas botroidales y coloformes están más desarrolladas en la *variedad goethítica coloforme* que en el resto. Como parte de estas texturas se aprecia un microbandeado entre la goethita y la hematites como resultado del proceso de maduración de la primera (Figura 4-43, B). La hematites se ha desarrollado preferentemente por los bordes de las diferentes bandas de goethita conservando la textura original (Figura 4-43, C). Quedan evidencias de que la formación de la goethita ha sido a expensas de la desestabilización de una fase previa, la beudantita. De forma puntual este mineral compone las texturas botroidales y ocupa siempre la zona más interna de las mismas (Figuras 4-43, C-D). En cambio, es muy abundante dentro de la matriz limonítica (Figura 4-44, A), como agregados cristalinos de tamaño inferior a 10 µ (Figura 4-44, B) a partir de los cuales se han formado los óxi-hidróxidos de hierro (Figuras 4-44, C-D).

La beudantita tiene un crecimiento zonado, una morfología pseudo-hexagonal y desarrolla maclas simples (Figuras 4-45, A-B). Los cristales residuales de barita idiomorfa en un estado avanzado de corrosión se localizan dentro de los agregados de beudantita (Figuras 4-45, C-D).

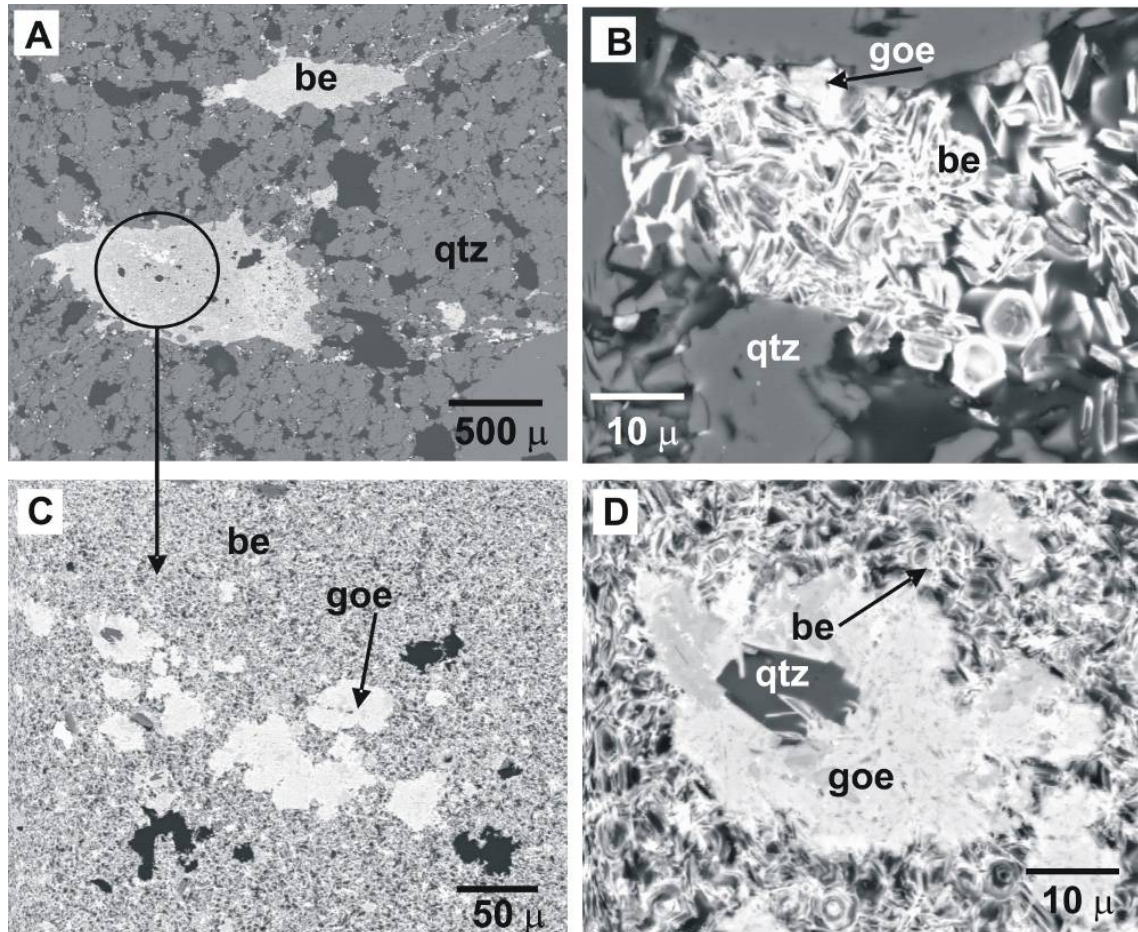


Figura 4-44

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la variedad goethítica coliforme del gossan de Riotinto. **A:** Agregados de beudantita dentro de la matriz limonítica; **B:** Detalle de la microfotografía anterior. Cristales idiomorfos de beudantita de tamaño inferior a 10 μ; **C:** Presencia de óxi-hidróxidos de hierro dentro de los agregados de beudantita; **D:** Detalle de la microfotografía anterior. Evidencias de desestabilización de la beudantita y formación de goethita.

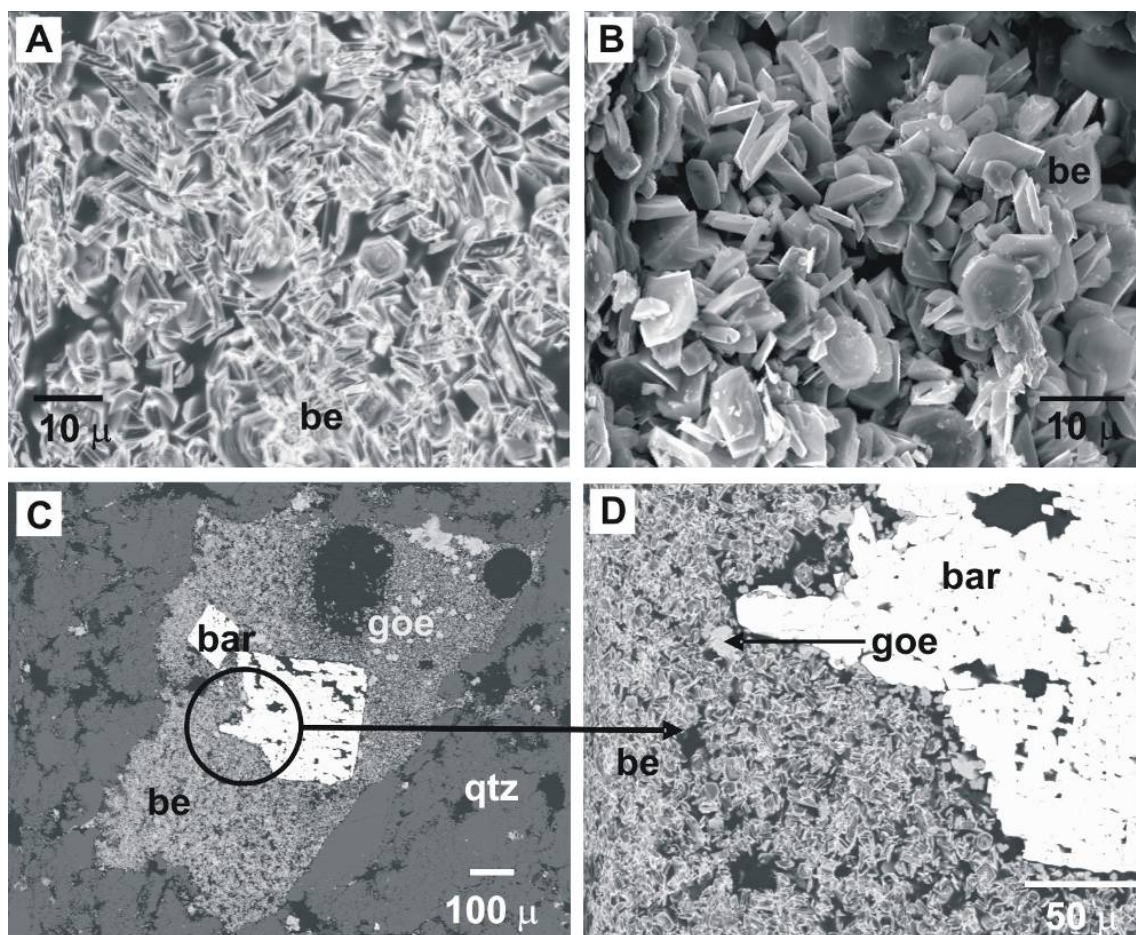


Figura 4-45

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la variedad goethítica coloforme del gossan de Riotinto. **A** y **B**: Cristales de beudantita: maclas, morfología y crecimiento zonado; **C**: Cristales relictos de barita idiomorfa dentro de los agregados de beudantita; **D**: Detalle de la microfotografía anterior.

La *variedad goethítica terrosa* es equivalente texturalmente a la matriz de la variedad goethítica coloforme, ya que la diferencia entre ambos niveles del gossan es la ausencia de costras goethíticas en el primero de ellos. Aunque la matriz limonítica está compuesta mayoritariamente por cuarzo, son muy abundantes los agregados de beudantita acicular (Figuras 4-46, A-B-C) y los óxido-hidróxidos de hierro con morfología nodular (Figura 4-46, D). Las evidencias de desestabilización descritas en las variedades anteriores no son tan claras en esta matriz terrosa. Tampoco las texturas de transformación o reemplazamiento entre ellas. Pero sí los cristales relictos de barita parcialmente disueltos y con bordes corroídos, entre los que beudantita aparece intercrecida (Figuras 4-46, E-F).

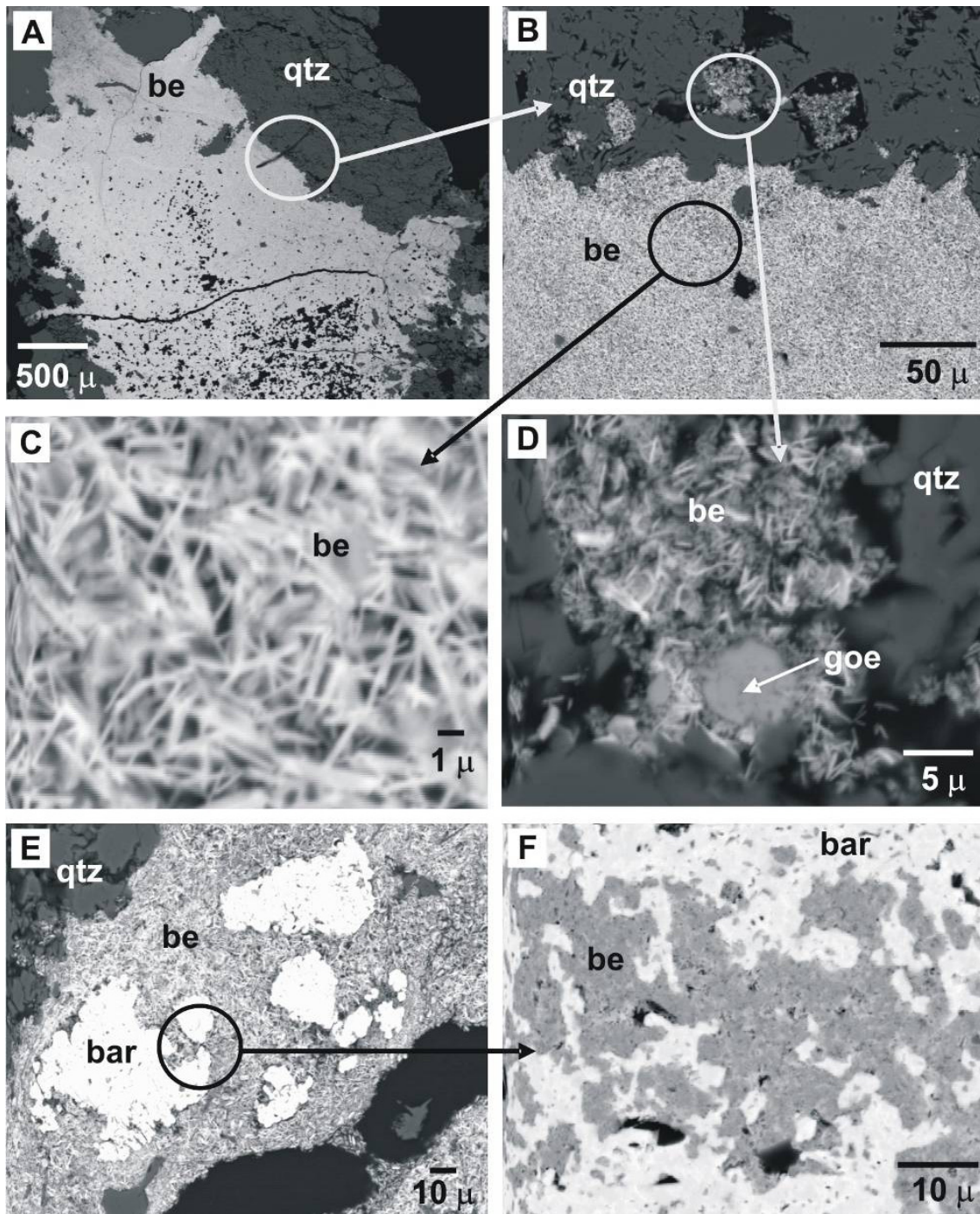


Figura 4-46

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la variedad goethítica terrosa del gossan de Riotinto. **A y B:** Agregados de beudantita que forman parte de la matriz limonítica terrosa; **C:** Detalle de los cristales de beudantita donde se aprecia su morfología acicular; **D:** Óxi-hidróxidos de hierro amorfos que componen la matriz; **E:** Cristales relictos de barita dentro de los agregados de beudantita; **F:** Detalle de la microfotografía anterior donde se aprecian los contornos corroídos de la barita y los huecos donde ha cristalizado la beudantita.

La matriz de las muestras de *gossan transportado* está compuesta por goethita, hematites y beudantita, minerales que configuran el microbandedado coloforme que cementa dominios de aspecto masivo con la misma mineralogía (Figura 4-47, A), entre cuyos huecos ha cristalizado la beudantita (Figura 4-47, B). A partir de estos cristales, de tamaño inferior a $10\ \mu$ y morfología acicular, se favoreció la formación de goethita cuando las condiciones comenzaron a ser desfavorables para la beudantita debido a los cambios de pH y Eh (Figuras 4-47, C-D).

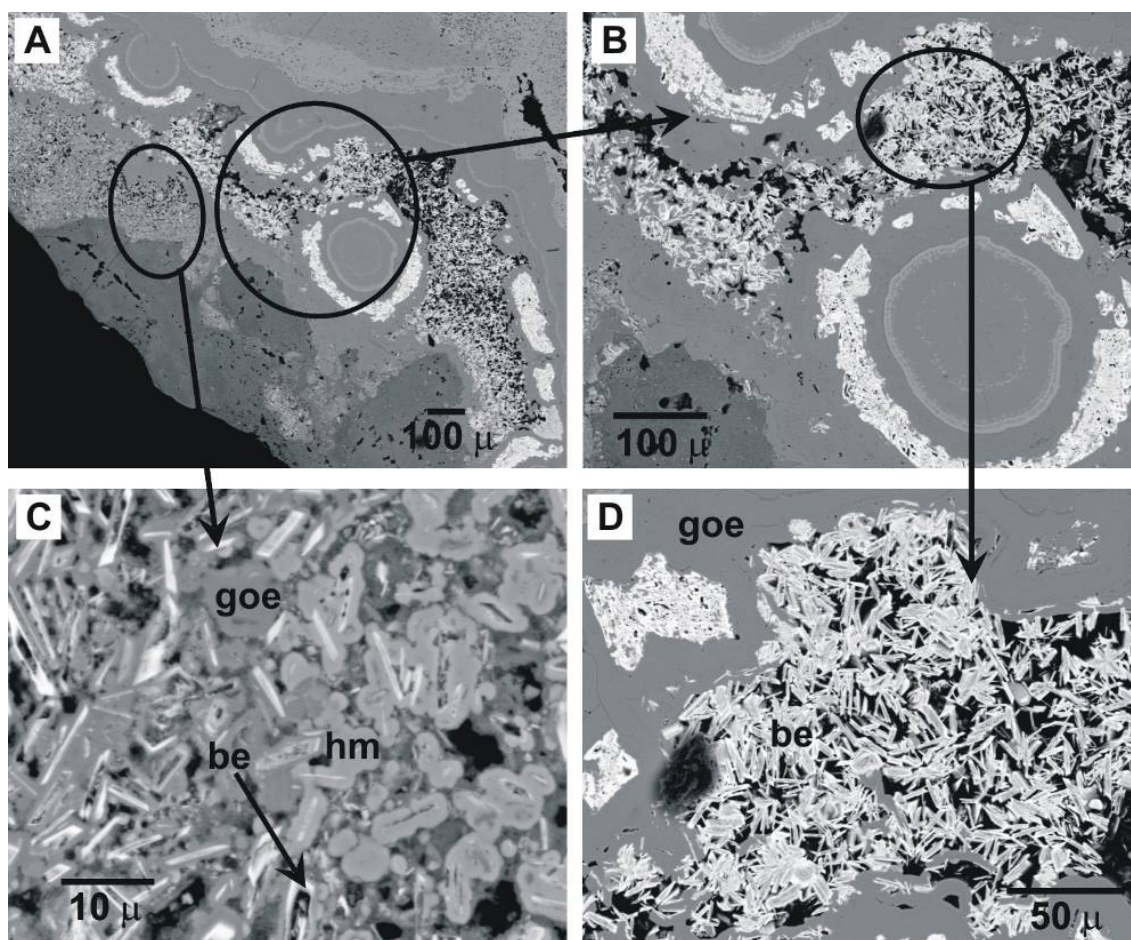


Figura 4-47

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a muestras del gossan transportado del “Alto de la Mesa” (Riotinto). **A**: Microbandedado coloforme entre beudantita, goethita y hematites cementando dominios masivos dentro de la matriz; **B**: Cristalización de beudantita entre los huecos de la textura anterior; **C** y **D**: Evidencias de destabilización y formación de nuevas fases minerales. De beudantita a goethita y de goethita a hematites.

Estas evidencias de desestabilización de un mineral ya formado y formación de una nueva fase más estable en las nuevas condiciones se conservan en el bandeo coloforme entre beudantita y goethita, y entre goethita y hematites (Figura 4-48, B). Y también en la matriz, entre beudantita y goethita (Figura 4-48, A) y entre goethita y hematites (Figura 4-48, C). De hecho, los dominios masivos compuestos por óxi-hidróxidos de hierro, en su origen lo estuvieron por hidróxi-sulfatos férricos. Estos mismos procesos son los que se observan de forma incipiente entre los huecos de las costras coloformes que aparecen cementadas por la beudantita. En ocasiones, se conservan dentro de las texturas microbandeadas las morfologías relictas de los originales cristales de beudantita que han sido completamente reemplazados por hematites en las zonas internas y más antiguas, mientras que los bordes de estos cristales están parcialmente transformados en goethita (Figura 4-48, D).

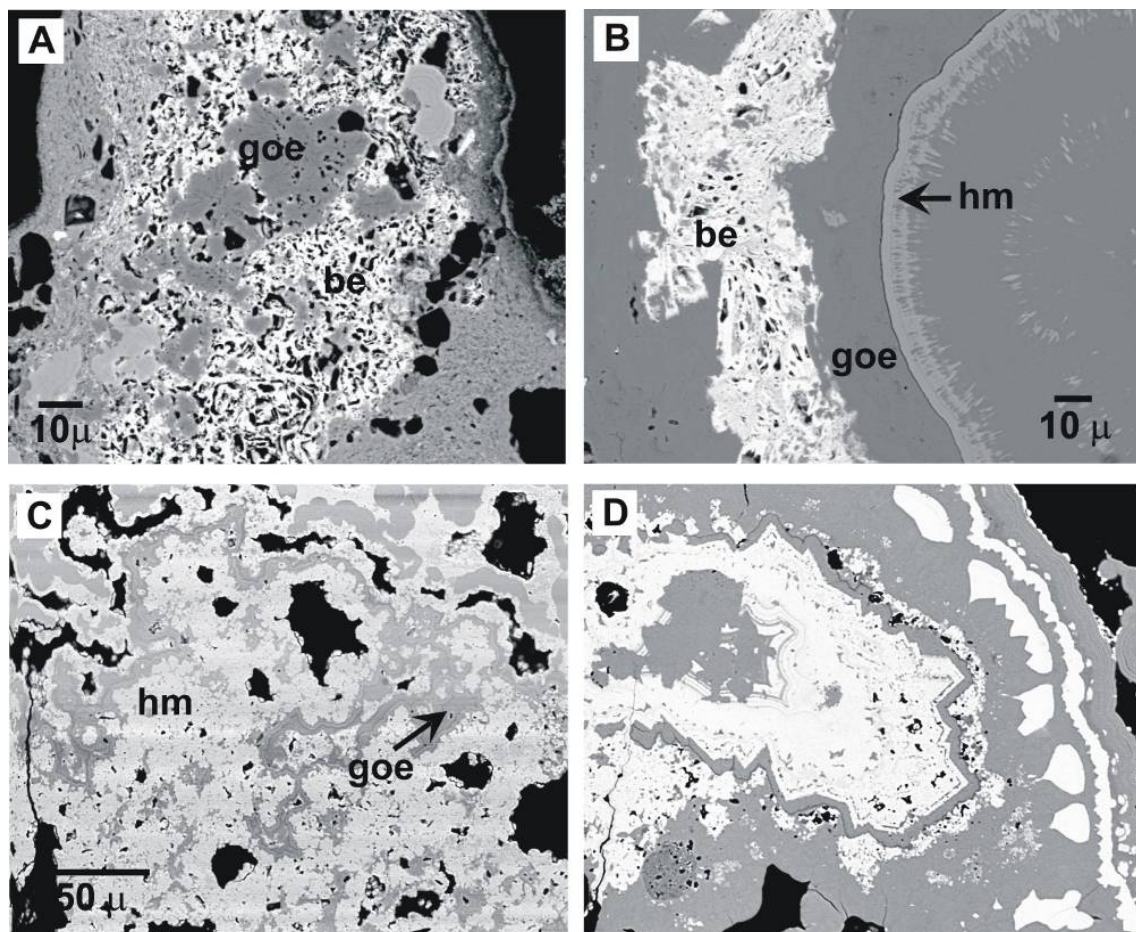


Figura 4-48

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a muestras de la formación de goossan transportado del “Alto de la Mesa” (Riotinto). **A:** Evidencias de desestabilización de beudantita a goethita dentro de la matriz; **B:** Evidencias de desestabilización de beudantita a goethita y de goethita a hematites dentro de las texturas coloformes. **C:** Evidencias de formación de hematites a partir de goethita en la matriz; **D:** Morfología relictas de cristales de beudantita en el microbandeado coloforme totalmente reemplazados por hematites y parcialmente reemplazados por goethita.

4.4.2. PARAGÉNESIS MINERALES

Según los patrones texturales descritos en las variedades de gossan estudiadas en Tharsis y Riotinto y considerando las relaciones de estabilidad entre los minerales de neoformación que los desarrollan, se han diferenciado cinco paragénesis minerales (Figura 4-49) en el perfil de oxidación que configuran ambos depósitos.

Paragénesis 1: goethita I

Esta primera generación de goethita es la que ocupa los núcleos de las texturas coloformes (Figura 4-49). Inicialmente, cuando comenzaron los procesos de oxidación de sulfuros, la goethita pudo formarse directamente a partir de soluciones moderadamente ácidas desarrollando la textura botroidal que la caracteriza. Pero también pudieron formarse a partir de estas soluciones óxi-hidróxidos de hierro poco estables, como la ferrihidrita o la lepidocrocita, de naturaleza metaestable respecto a la goethita, siendo por tanto esta fase el producto final.

Esta paragénesis está presente en todas las variedades en las que se han descrito las texturas coloformes es decir, en todas las litofacies excepto en la jarosítica. En las muestras de gossan transportado estudiadas, la paragénesis “goethita I” se describe en los cantos de gossan pero no en la matriz.

Paragénesis 2: goethita I + beudantita-corkita

La goethita no sólo aparece en el núcleo de las texturas coloformes, también ocupa bandas más externas de estas texturas y forma parte de la matriz junto con los hidróxi-sulfatos de hierro. En condiciones de pH próximas al límite de estabilidad entre jarosita y goethita, pudieron formarse ambas fases simultáneamente en función de la concentración de sulfatos y de la disponibilidad de cationes en las soluciones (Figura 4-49). Por esta razón se sigue considerando esta goethita como “goethita I”, porque se formó directamente a partir de las soluciones.

La paragénesis “goethita I + corkita + beudantita” sólo está presente en la litofacies hematítica del gossan de Tharsis, mientras que la paragénesis “goethita I + beudantita” es la que predomina en los otros tipos de gossan, así como en la matriz y en los cantos de gossan de la formación “Alto de la Mesa”.

Paragénesis 3: beudantita-corkita + iodargirita-clorargirita ± Ag ± Au

Iodargirita y en menor proporción clorargirita, se asocian normalmente a los agregados microcristalinos de hidróxi-sulfatos férricos que rellenan los huecos existentes entre las texturas bandeadas y la matriz (Figura 4-49).

En la litofacies hematítica, esta paragénesis está definida por la asociación “corkita + beudantita + iodargirita”, mientras que en la litofacies jarosítica lo está por la asociación “beudantita + iodargirita”. Pero en la litofacies goethítica además de beudantita e iodargirita, forman parte de esta paragénesis clorargirita y puntualmente plata y oro. La fijación de estas dos últimas fases se produjo en las mismas condiciones en las que se formaron los otros minerales de plata.

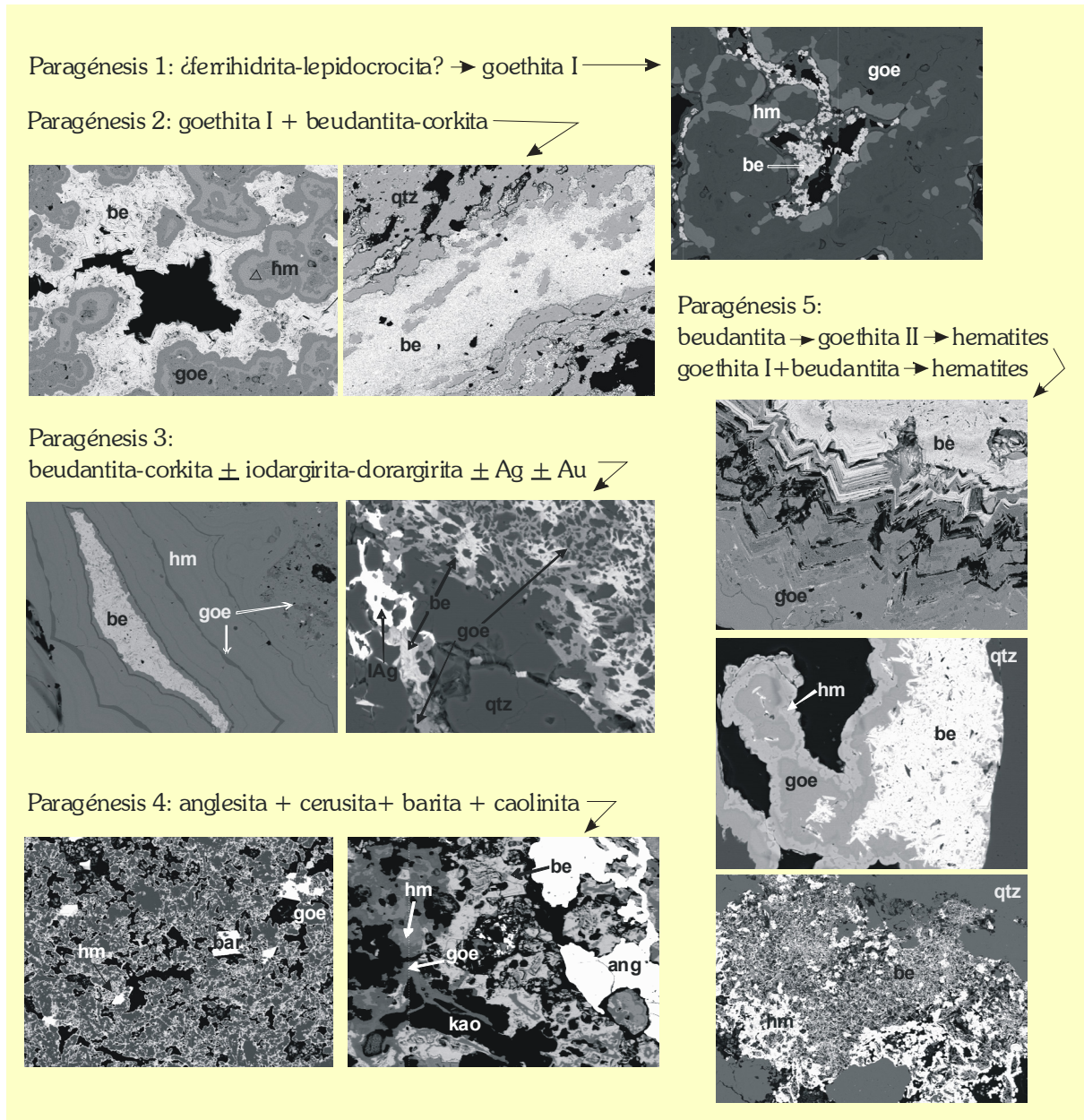


Figura 4-49

Paragénesis minerales reconocidas en las variedades de gossan estudiadas en los depósitos de Tharsis y Riotinto y evidencias texturales de ellas.

Paragénesis 4: cerusita + anglesita + caolinita + barita

Independientemente de las fases residuales, cuarzo, circón, rutilo y casiterita, que aparecen incluidas o cementadas por las texturas anteriores, el resto de minerales caracterizados han precipitado con posterioridad rellenando los huecos existentes en la matriz (Figura 4-49). Estos minerales son los que forman la paragénesis 4, que sólo está presente en la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis.

Paragénesis 5: goethita II + hematites

La última paragénesis es la que definen los óxi-hidróxidos de hierro que se han formado por desestabilización de otros minerales, concretamente de la beudantita y de la goethita I (Figura 4-49). A diferencia de la goethita I, esta segunda generación de goethita no se ha formado a partir de las soluciones, sino por reemplazamiento parcial de beudantita. La hematites se ha formado a partir de goethita (goethita I y II), y en menor proporción a partir de beudantita. Las texturas de transformación y reemplazamiento están presentes en todas las litofacies de gossan masivo, así como en la matriz y en los cantos de gossan de la formación “Alto de la Mesa”.

Las interpretaciones relacionadas con la formación y evolución espacio-temporal de las paragénesis minerales anteriores, se realiza al final de esta memoria en función de las etapas genéticas reconocidas a partir de los resultados isotópicos obtenidos.

4.5. GEOQUÍMICA DE ROCA TOTAL

Los resultados analíticos de roca total correspondientes a las tres litofacies diferenciadas en los perfiles de gossan y a los sulfuros precursores de Tharsis y Riotinto se exponen en el anexo II. Estos datos se expresan en porcentaje en peso de óxidos para los elementos mayores Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Cr, C y S (Anexo II, Tabla IV), en ppm para los elementos menores y trazas Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Hg, Tl, Se, Sc, Ba, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, y en ppb para el Au (Anexo II, Tablas V y VI). En esta parte del estudio no se ha incluido el gossan transportado.

4.5.1. ABUNDANCIA Y DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS POR LITOFACIES

En las tablas 4-3 y 4-4 se muestra resumidamente las concentraciones de los elementos analizados en las litofacies de los perfiles de gossan de Tharsis y Riotinto.

El porcentaje en peso de Fe_2O_3 varía aproximadamente entre el 30 y el 75, siendo la litofacies hematítica la que muestra los valores más altos. Tanto en Tharsis como en Riotinto es la litofacies goethítica la que tiene menor contenido en este metal, mientras que la jarosítica muestra concentraciones intermedias y en general próximas a las analizadas en el sulfuro original. La abundancia del hierro y en menor proporción la del resto de elementos mayores, varía de forma inversa en función de la de silicio que aparece mayoritariamente como cuarzo. Así, la litofacies goethítica que es la que mayor contenido en cuarzo presenta, es la que menor proporción de minerales de hierro contiene. Excepto las concentraciones de azufre, potasio, fósforo, aluminio y titanio, que en algunas muestras superan el 1% en peso de óxidos, para los demás elementos de este grupo se han analizado concentraciones poco significativas y constantes (Tabla 4-3; Anexo II, Tabla IV).

COMPOSICIÓN PROMEDIO DE ELEMENTOS MAYORES EN ROCA TOTAL POR LITOFACIES				
YACIMIENTO LITOFACIES	Hematítica	THARSIS Goethítica	Jarositica	RIOTINTO Goethítica
SiO₂ (%)	13,83	38,81	15,19	50,97
Al₂O₃ (%)	0,67	0,88	2,23	2,63
Fe₂O₃ (%)	74,47	46,43	57,52	27,63
MgO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01
CaO (%)	0,01	0,02	0,01	0,00
Na₂O (%)	0,01	0,02	0,01	0,01
K₂O (%)	0,09	0,20	0,10	0,68
TiO₂ (%)	0,68	0,68	0,09	0,16
P₂O₅ (%)	0,12	0,34	0,01	0,03
MnO (%)	0,01	0,01	0,01	0,01
Cr₂O₃ (%)	0,01	0,01	0,00	0,00
TOT/C (%)	0,11	0,07	0,04	0,03
TOT/S (%)	0,60	0,91	0,82	0,40

Tabla 4-3

Concentraciones promedio de elementos mayores en las litofacies de gossan de Tharsis y Riotinto. Datos calculados a partir de los resultados analíticos de muestras individuales correspondientes a las diferentes litofacies (Anexo II, Tabla IV).

Entre los elementos menores y trazas, son plomo y arsénico los que presentan las concentraciones más altas, entre 5600-9500 ppm y 4300-6800 ppm respectivamente, siendo estos elementos más abundantes en el gossan de Tharsis que en el de Riotinto.

Por el contrario, el bario es mucho más abundante en Riotinto mientras que en Tharsis su distribución es muy irregular.

Con valores de concentración entre 100 y 1000 ppm se han analizado cinc, estaño, cobre, antimonio y circonio. De forma general, los dos primeros elementos son más abundantes en Tharsis, aunque la concentración de cinc disminuye de forma significativa en la litofacies jarositica y la de estaño en la goethítica. Los valores correspondientes a cobre y antimonio son más elevados en la litofacies goethítica del gossan de Riotinto. El circonio tiene una distribución más homogénea en ambos depósitos y su concentración oscila entre 100 y 200 ppm.

Plata, selenio, vanadio y bismuto muestran concentraciones próximas a los 50 ppm. Selenio y vanadio son algo más abundantes en Tharsis, el bismuto lo es en Riotinto y la plata tiene una abundancia similar en ambos perfiles.

Los valores de oro están próximos a los 3000 ppb en Tharsis y los 1000 ppb en Riotinto.

Las abundancias de molibdeno y mercurio son significativas en la litofacies goethítica de Riotinto, pero las de galio, hafnio y volframio lo son en Tharsis. Las concentraciones de níquel, cobalto, niobio, rubidio, tantalio, torio y uranio son similares en ambos depósitos. Todos estos elementos muestran abundancias que oscilan entre 1 y 10 ppm. El estroncio, supera los 800 ppm en las litofacies jarositica de Tharsis y goethítica de Riotinto.

Con abundancias inferiores a 1 ppm se han analizado cadmio, talio y cesio. El resto de elementos que aparecen en la tabla 4-4 corresponden al grupo de las tierras raras junto con las que se incluyen itrio y escandio. El itrio, el lantano y el cerio son lo más abundantes, con concentraciones algo superiores en el gossan de Riotinto.

COMPOSICIÓN PROMEDIO DE ELEMENTOS MAYORES EN ROCA TOTAL POR LITOFACIES				
YACIMIENTO LITOFACIES	Hematítica	THARSIS Goethítica	Jarositica	RIOTINTO Goethítica
Mo (ppm)	2,53	7,97	9,47	48,04
Cu (ppm)	459,20	517,86	375,90	774,19
Pb (ppm)	6910,98	9565,09	7008,67	5625,96
Zn (ppm)	262,25	247,33	26,00	119,00
Ni (ppm)	8,15	7,86	2,33	4,73
As (ppm)	4740,70	6322,33	6832,00	4295,11
Cd (ppm)	0,13	0,58	0,07	0,37
Sb (ppm)	177,98	319,17	315,50	480,84
Bi (ppm)	74,83	40,81	63,60	322,94
Ag (ppm)	47,33	23,20	43,33	56,46
Au (ppb)	3746,25	2644,19	2142,20	1152,30
Hg (ppm)	0,61	2,41	0,82	13,89
Tl (ppm)	0,20	0,88	0,37	0,50
Se (ppm)	53,10	59,13	25,57	17,41
Sc (ppm)	2,25	4,22	1,00	0,43
Ba (ppm)	29,73	203,86	1184,60	3089,99
Co (ppm)	8,23	3,98	2,17	4,79
Cs (ppm)	0,10	0,30	0,07	0,09
Ga (ppm)	14,30	12,57	2,47	1,19
Hf (ppm)	4,08	3,69	0,33	1,34
Nb (ppm)	14,55	14,77	1,17	8,86
Rb (ppm)	0,78	2,90	0,57	1,83
Sn (ppm)	391,25	33,22	962,33	346,14
Sr (ppm)	7,88	21,60	822,60	860,14
Ta (ppm)	1,03	1,01	0,07	0,23
Th (ppb)	4,85	8,14	0,23	2,44
U (ppm)	2,30	3,54	0,40	0,91
V (ppm)	65,25	73,33	47,67	41,86
W (ppm)	5,60	2,98	1,87	1,66
Zr (ppm)	134,75	120,06	91,07	229,54
Y (ppm)	15,78	15,57	8,43	24,50
La (ppm)	9,70	12,53	17,47	26,17
Ce (ppm)	16,13	21,91	32,33	55,39
Pr (ppm)	1,61	2,00	0,36	1,15
Nd (ppm)	5,48	7,10	0,80	4,39
Sm (ppm)	0,93	1,21	0,10	0,83
Eu (ppm)	0,37	0,29	0,03	0,07
Gd (ppm)	1,37	1,29	0,07	0,66
Tb (ppm)	0,30	0,31	0,01	0,13
Dy (ppm)	2,14	2,13	0,10	0,92
Ho (ppm)	0,52	0,49	0,03	0,23
Er (ppm)	1,53	1,52	0,06	0,78
Tm (ppm)	0,27	0,26	0,03	0,13
Yb (ppm)	1,75	1,76	0,07	0,97
Lu (ppm)	0,29	0,27	0,02	0,17

Tabla 4-4

Concentraciones promedio de elementos menores y trazas en las litofacies de gossan de Tharsis y Riotinto. Datos calculados a partir de los resultados analíticos de muestras individuales correspondientes a las diferentes litofacies (Anexo II, Tablas V y VI).

Al representar los datos anteriores en diagramas de distribución vertical se ponen de manifiesto las relaciones existentes entre las características geoquímicas de las litofacies de gossan diferenciadas y su localización en perfil de oxidación. Estas representaciones corresponden sólo al gossan de Tharsis, puesto que para el de Riotinto no se ha definido un perfil de oxidación tipo. Aunque para el análisis de los datos geoquímicos se han considerado cada una de las litofacies descritas en los gossans de Tharsis y Riotinto, para que este tipo de gráficos fueran más representativos ha sido conveniente tener también en cuenta las variedades diferenciadas en ellas.

Se han representado de forma conjunta aquellos elementos con patrones de distribución similares en la vertical del gossan de Tharsis. Como se expone a continuación, la relación que existe entre las variables representadas es de naturaleza básicamente mineralógica. Este control es tan evidente para determinados elementos, que reflejan claramente las diferencias mineralógicas entre los niveles equivalentes de los perfiles de gossan de Filón Norte y Filón Sur en Tharsis.

Hierro y aluminio se distribuyen de forma similar en el perfil de oxidación (Figura 4-50). Las litofacies con mayor contenido en hierro son las que tienen mayor abundancia de óxi-hidróxidos férricos. La variedad hematítica coloforme es la que muestra las concentraciones más altas de hierro y donde más abundantes son la goethita y sobre todo la hematites respecto al resto de los minerales. En la variedad goethítica coloforme y en la litofacies jarosítica los valores de concentración de hierro son similares, pero no ocurre lo mismo con la mineralogía. En ambos casos la distribución del hierro estaría condicionada además de por los óxi-hidróxidos férricos por la presencia de hidróxi-sulfatos de hierro. La relación entre estos últimos y el hierro no es tan evidente, por lo que este elemento está principalmente controlado por goethita y hematites.

El aluminio tiene una distribución muy similar a la del hierro, aunque con valores de concentración inferiores en todo el perfil de gossan. Mientras que en el nivel de sulfuros la concentración de hierro disminuye levemente, la de aluminio lo hace de forma mucho más significativa. Este elemento se asocia a las mismas fases minerales que el hierro, lo cual es lógico considerando su valencia y radio iónico, puesto que ocupan las mismas posiciones estructurales en una amplia lista de minerales entre los que se encuentran las fases anteriormente citadas. De la relación entre goethita-hematites y aluminio que se pone de manifiesto en este perfil, así como de las concentraciones de aluminio analizadas puntualmente mediante SEM-EDS y EPMA en cada uno de estos minerales (Anexo II, Tablas II y III), se deduce que el aluminio queda fijado en la estructura de los óxi-hidróxidos de hierro incluso durante la desestabilización de goethita a baja temperatura.

No tienen el mismo comportamiento elementos como cobre y cinc (Figura 4-51). Las concentraciones más altas de estos dos elementos se dan en la litofacies goethítica, en la que como su nombre indica es la goethita el mineral de neoformación más abundante. La mayor concentración de Cu corresponde al nivel goethítico terroso, vinculado a los óxi-hidróxidos de hierro amorfos de la matriz limonítica. El cinc en cambio, es más abundante en la variedad coloforme donde la goethita es más cristalina. Cobre y cinc se han analizado mediante SEM-EDS y EPMA asociados a los óxi-hidróxidos férricos (Anexo II, Tablas II y III), pero en concentraciones siempre superiores en la goethita respecto a la hematites.

La distribución del Rb está condicionada básicamente por minerales con potasio, de modo que en todo el perfil este elemento estaría asociado a los hidróxi-sulfatos de hierro. Sin embargo, la máxima concentración de Rb en la litofacies goethítica terrosa (Figura 4-51) posiblemente se deba a la presencia de caolinita en este nivel.

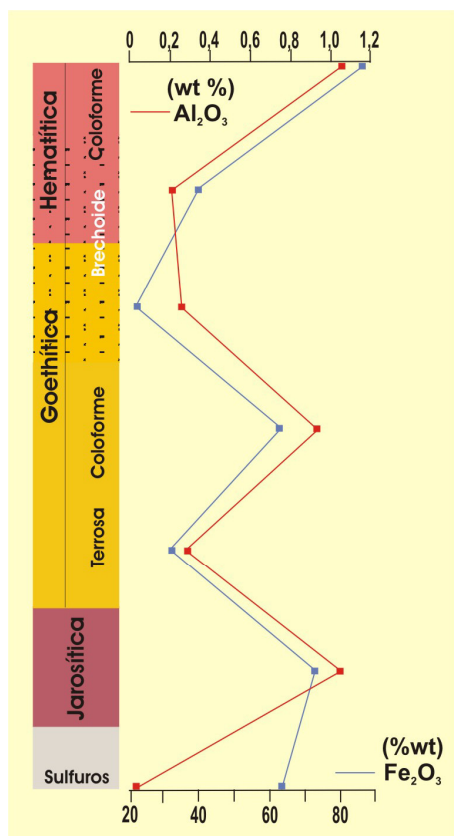


Figura 4-50
Variación vertical de la concentración de hierro y aluminio en el gossan de Tharsis.

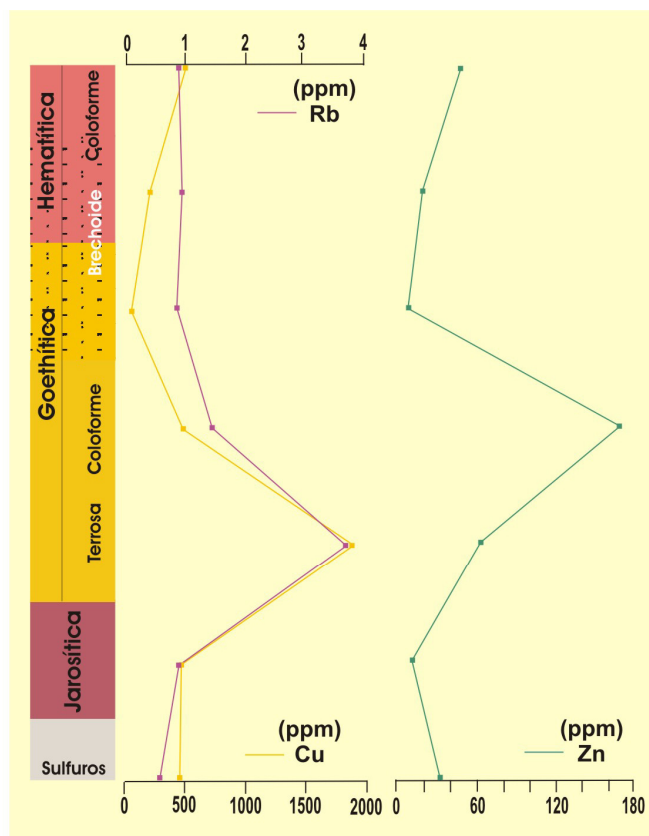


Figura 4-51
Variación vertical de la concentración de cobre, rubidio y cinc en el gossan de Tharsis.

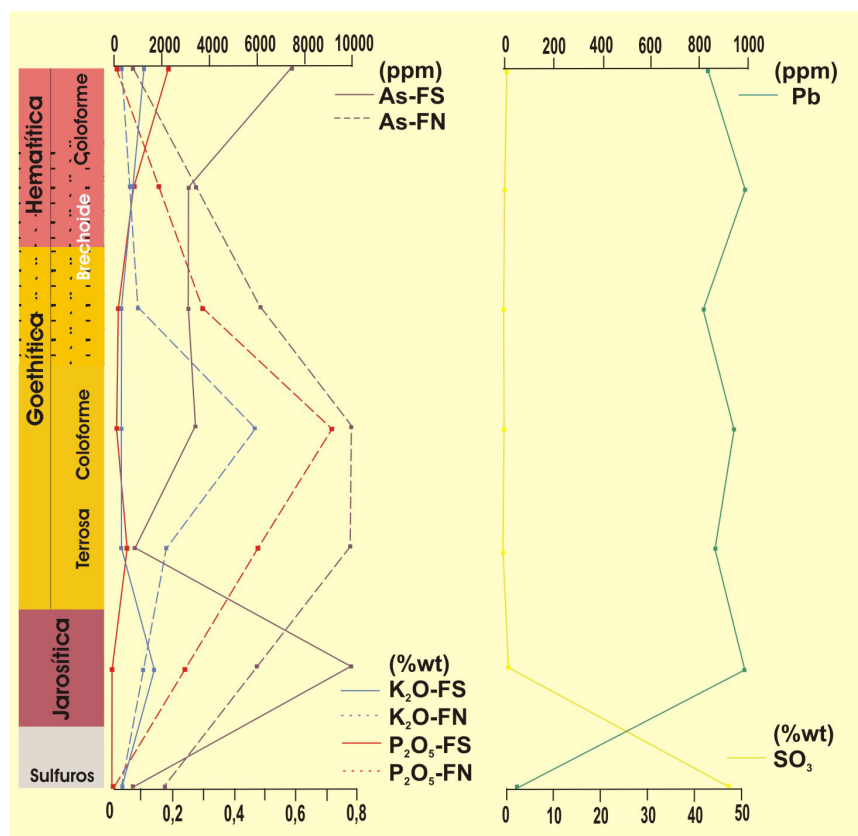
Los patrones de distribución de potasio, fósforo y arsénico reproducen las variaciones de abundancia y de composición de los hidróxi-sulfatos férricos entre los perfiles de gossan de Filón Sur y Filón Norte. El fósforo es mucho más abundante en la corkita, por lo que las mayores concentraciones de este elemento en el perfil de Filón Sur coinciden con la presencia de dicho mineral en la variedad hematítica coloforme. En el resto del perfil la distribución del fósforo es relativamente uniforme pero con valores inferiores a los de la litofacies hematítica. En Filón Norte no se ha caracterizado la corkita, pero como el fósforo se ha analizado siempre en porcentajes significativos en la beudantita, la mayor concentración de este elemento corresponde al nivel de mayor abundancia de este mineral en el perfil de Filón Norte.

Los patrones de arsénico y potasio muestran la misma distribución vertical. Ambos elementos muestran una mayor abundancia en los niveles del perfil donde el mineral mayoritario es la beudantita (Nieto *et al.*, 2003), por lo tanto en la litofacies jarosítica de Filón Sur y en la goethítica de Filón Norte (Figura 4-52).

Plomo y azufre deberían mostrar el mismo comportamiento que los elementos anteriores puesto que se asocian a las mismas fases, pero no es así. Al proyectar las composiciones de ambos elementos se obtienen patrones relativamente constantes a lo largo del perfil (Figura 4-52). Mientras la concentración de azufre aumenta en los sulfuros, la de plomo disminuye. En este caso si existe algún tipo de control mineralógico, no se aprecia con claridad.

Figura 4-52

Variación vertical de la concentración de arsénico, potasio y fósforo en los perfiles de oxidación de Filón Sur y Filón Norte (Tharsis). Variación vertical de la variación de plomo y azufre de forma general en el gossan de Tharsis. Las concentraciones de estos elementos se dan en porcentaje en peso de óxidos, excepto las de arsénico y plomo que se expresan en ppm.



Patrones similares muestran algunos elementos menores y traza, que según su distribución podrían también estar relacionados con la beudantita. Estos elementos son talio, bismuto, antimonio y estaño (Figura 4-53). En Filón Sur son más abundantes en la variedad hematítica coloforme y en la litofacies jarosítica, mientras que en Filón Norte lo son en la variedad goethítica coloforme. Para talio y antimonio se aprecia más claramente esta relación, de hecho, otros autores han comprobado experimentalmente que estos dos elementos son eficazmente fijados en la estructura de los términos del grupo de la jarosita (Domènech *et al.*, 2002a).

También se han representado las variaciones de elementos mayores asociados a las fases residuales circón y rutilo, circonio y titanio. Se han representado las distribuciones de estos elementos porque estadísticamente se han obtenido altos valores de correlación entre ellos y las tierras raras (datos que se exponen más adelante). Y esta misma relación puede observarse en los patrones de distribución de la figura 4-54, en la que se han representado titanio y circonio junto con lantano, europio e iterbio como tierras raras ligera, intermedia y pesada respectivamente.

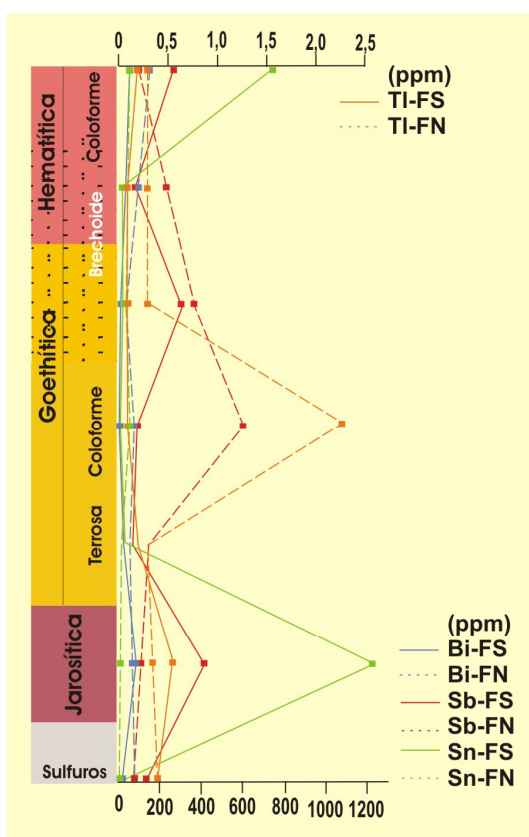


Figura 4-53

Variación vertical de la concentración de talio, bismuto, estaño y antimonio en los perfiles de oxidación de Filón Sur y Filón Norte (Tharsis).

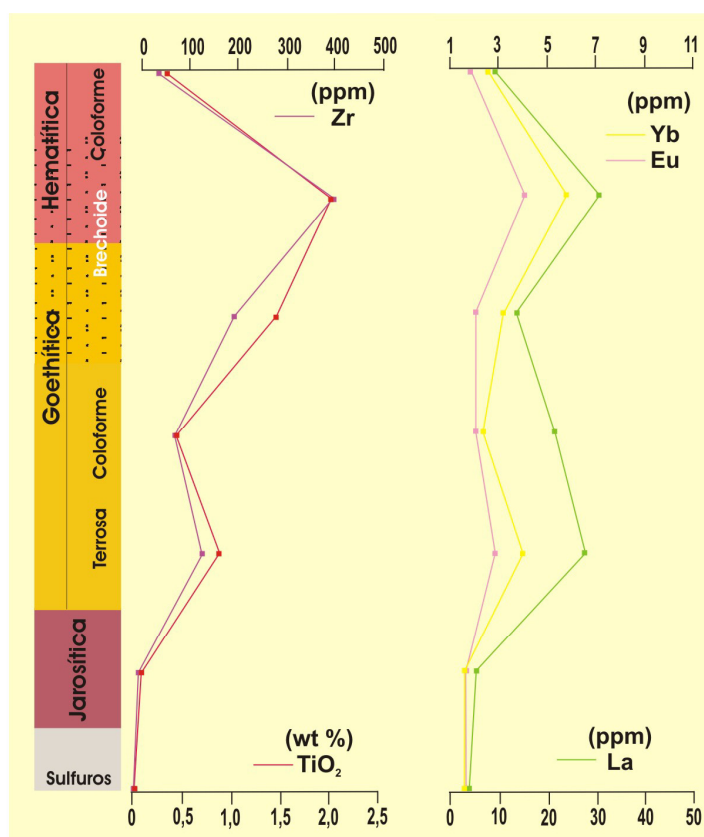


Figura 4-54

Variación vertical de la concentración de titanio, circonio, lantano, europio e iterbio de forma general en el gossan de Tharsis.

4.5.2. ANÁLISIS FACTORIAL DE COMPONENTES PRINCIPALES

Las relaciones observadas en el perfil de gossan de Tharsis entre la mineralogía y las características geoquímicas de las litofacies, se aprecian también mediante el análisis factorial de componentes principales.

Este estudio estadístico se ha realizado sobre las 58 variables analizadas en cada una de las litofacies de los gossans de Tharsis y Riotinto (Tablas 4-3 y 4-4) aplicando el método de rotación varimax (Kaiser, 1985), lo que ha permitido establecer las relaciones elemento-mineral existentes en los niveles diferenciados.

Según los resultados correspondientes a litofacies hematítica del gossan de Tharsis, los dos primeros factores explican el 82% de la varianza (Tabla 4-5). Al primer autovalor le corresponde el 62% de la varianza total y al segundo autovalor en torno al 20% de la misma.

Tabla 4-5

Autovalores de la matriz de correlación de la litofacies hematítica del gossan de Tharsis.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	34,05884	61,92516	34,05884	61,92516
2	11,04822	20,08768	45,10706	82,01284

Al proyectar los valores de carga que cada autovalor ejerce sobre cada una de las variables consideradas (Tabla 4-6; Figura 4-55), se comprueba que el primer factor en su parte positiva representa la asociación de elementos relacionados con los minerales residuales presentes en este nivel del perfil de oxidación. Dentro de este grupo, el factor 1 ejerce una carga superior sobre Zr, Ti, REEs, Y, Si, Hf, Nb, U, Ta, Th y Sr que sobre los demás elementos. De hecho, determinados elementos asociados con los anteriores en la figura 4-55, no lo estarían realmente si comprobamos los valores de carga del factor 1 sobre ellos en la tabla 4-6. Estos elementos son Sc, W, Cr y Au. La Ag a pesar de que claramente no forma parte de la mineralogía residual muestra una estrecha relación con estas fases.

En el extremo opuesto se distribuyen Fe, Cu, Co, Bi, Tl, Hg, Zn y Cd, aunque los cuatro últimos elementos muestran cierta dispersión respecto a los otros. Todas estas variables pueden estar asociadas con la formación de óxi-hidróxidos férricos, aunque es más probable que se trate de elementos cuya distribución está controlada por más de una fase mineral, o por ninguna.

El segundo factor relaciona los elementos claramente asociados a los hidróxi-sulfatos de hierro, discriminando entre aquellos cuya distribución está principalmente controlada por la corkita de aquellos otros que lo están por la beudantita. Así, en la zona de valores positivos del diagrama aparecen los elementos potencialmente asociados a la corkita: Al, Ga, Na, P y V. Mientras que en la parte negativa se distribuyen los que están condicionados por la beudantita: As, K, S, Sn, Sb, Mn, Mo, Se, Pb, Ni y Rb. Entre estos elementos, los cuatro últimos muestran cierta dispersión respecto a los demás.

FACTOR	Si	Al	Fe	Na	K	Ti	P	Mn
1	0,830105	0,063781	-0,81395	0,191514	-0,151523	0,952911	0,343204	-0,368606
2	-0,074034	0,477559	0,129301	0,479887	-0,986317	-0,001518	0,4106	-0,907431
	Cr	C	S	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni
1	0,704719	0,886143	-0,254691	0,090654	-0,975641	0,640631	-0,674323	0,58328
2	0,017389	-0,270784	-0,905056	-0,989993	0,176785	-0,722564	0,548319	-0,544819
	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl
1	-0,074349	-0,668126	-0,400017	-0,845536	0,956392	0,469727	-0,751052	-0,897836
2	-0,832246	0,520541	-0,914046	0,035265	0,251015	0,253523	0,510134	-0,335057
	Se	Sc	Ba	Co	Ga	Hf	Nb	Rb
1	0,378665	0,754993	0,998328	-0,909858	0,154343	0,938445	0,930307	0,655317
2	-0,863091	0,417889	0,016487	0,280199	0,360073	0,019724	-0,032354	-0,676728
	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr
1	-0,386435	0,917461	0,925686	0,987734	0,96041	0,51434	0,644717	0,935314
2	-0,891188	0,198436	-0,000121	0,139947	-0,068053	0,664397	0,394923	-0,006217
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
1	0,984551	0,970773	0,948071	0,945096	0,92536	0,948987	0,877361	0,981547
2	0,171469	0,005448	0,000919	0,005299	-0,019954	0,038311	0,334476	0,191193
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
1	0,979708	0,978624	0,97591	0,985759	0,982198	0,983721	0,988112	
2	0,199687	0,197539	0,212683	0,168159	0,181869	0,118921	0,108406	

Tabla 4-6
Factores que controlan las variables analizadas y carga que ejercen sobre cada una de ellas para la litofacies hematítica del gossan de Tharsis.

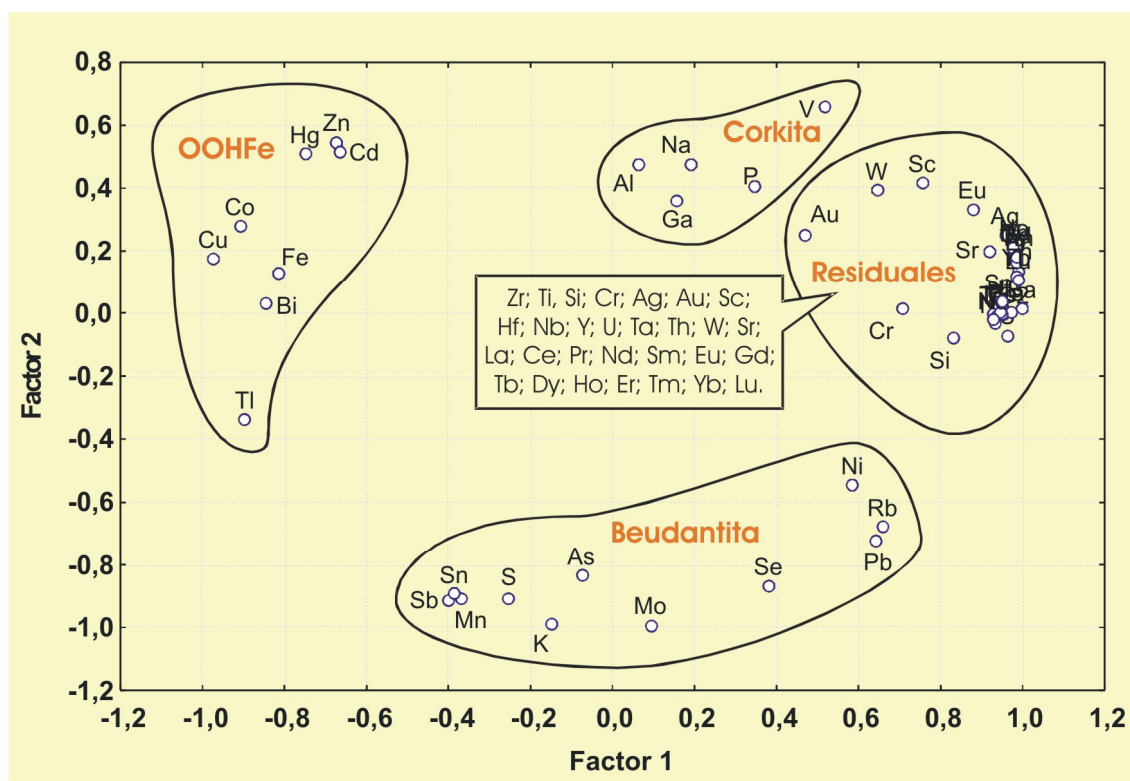


Figura 4-55
Proyección de las variables empleadas para el estudio estadístico de la litofacies hematítica del gossan de Tharsis mediante análisis factorial de componentes principales en el plano Factor 1 vs. Factor 2.

En las tablas 4-7 y 4-8 se recogen los resultados obtenidos para la litofacies goethítica del gossan de Tharsis mediante el análisis factorial de componentes principales, los cuales se han representado en la figura 4-56.

En este nivel del perfil el control mineralógico es menos evidente, posiblemente a causa de que esta litofacies es menos homogénea desde el punto de vista mineralógico y textural que la anterior. Los dos primeros autovalores analizados explican casi el 71% de la varianza total. Aunque este porcentaje no es demasiado elevado, no se han incluido más autovalores porque no se mejora con ello los resultados.

Tabla 4-7

Autovalores de la matriz de correlación de la litofacies goethítica del gossan de Tharsis.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	26,02671	46,47627	26,02671	46,47627
2	13,69102	24,44826	39,71774	70,92453

El primero de los factores representa el 46,5% de la varianza y diferencia entre los elementos asociados a las fases residuales y los que componen la mineralogía de neoformación o que de alguna forma han experimentado cambios químicos durante la oxidación de los sulfuros.

La carga que ejerce este primer factor sobre los elementos “no alterados” es superior que la que ejerce sobre el resto. Sin embargo, puede comprobarse tanto en la figura 4-56 como en la tabla 4-8, que existen diferencias entre la distribución de La, Ce, Pr, Nd y Sm respecto al resto de las REEs, sobre todo en el caso del La. Y lo mismo sucede con elementos como W, Mo, Th y U.

En función de las agrupaciones de elementos que se establecen a partir del segundo factor, el cual explica casi el 24,5 de la varianza total, se podrían interpretar ciertas diferencias de comportamiento entre los elementos no relacionados genéticamente con la mineralogía residual.

Así, con valores negativos de carga se agrupan por un lado los elementos posiblemente asociados a fases sulfatadas como la beudantita. A diferencia de lo que ocurre en la litofacies superior, aquí no se pone de manifiesto el control mineralógico sobre los elementos asociados a corkita y beudantita respectivamente, porque no se ha caracterizado corkita en esta litofacies. Todos los elementos que se asociaban a este mineral, lo están ahora con la beudantita.

En la zona positiva de los valores de carga del segundo factor quedan proyectados con gran dispersión el resto de elementos, los que no están asociados ni a los minerales residuales ni exclusivamente a los sulfatos. Esta dispersión se debe en parte a que la distribución de muchos de ellos está condicionada por más de un mineral, como es el caso del Fe y el Al.

FACTOR	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Ti	P
1	0,779594	-0,424459	-0,834184	-0,250932	0,044258	-0,138783	0,740566	0,0161
2	-0,335074	-0,079893	0,341165	0,065909	0,094661	-0,019541	-0,405508	-0,025952
	Cr	C	S	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni
1	-0,23929	0,559394	-0,205228	0,75992	0,21119	0,043881	-0,548625	-0,062225
2	0,149352	0,223597	0,246259	0,363689	-0,094877	0,658972	0,439929	0,829929
	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl
1	0,056276	-0,254927	-0,110613	-0,029958	-0,145769	-0,439746	0,470491	-0,119072
2	0,618452	-0,01038	0,37181	0,861123	-0,319273	0,495011	0,855077	-0,038767
	Se	Sc	Ba	Co	Cs	Ga	Hf	Nb
1	0,71575	-0,020798	0,130574	-0,464719	-0,162124	-0,37261	0,824348	0,718028
2	-0,175679	-0,256348	-0,006353	0,069015	-0,220034	0,467589	-0,305036	-0,438542
	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W
1	-0,328277	-0,104826	-0,006756	0,684891	0,680618	0,594497	-0,453662	0,793469
2	-0,029749	0,807864	-0,149824	-0,493667	-0,008615	-0,144091	0,344032	-0,357895
	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
1	0,809604	0,972635	0,759924	0,848797	0,952528	0,947472	0,945044	0,949618
2	-0,319179	0,047197	-0,106873	-0,077146	0,17591	0,219739	0,235582	0,120759
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	0,943446	0,972344	0,979119	0,983405	0,977204	0,989097	0,973078	0,950468
2	0,083689	0,041581	0,05802	0,022053	0,017115	-0,050439	-0,076574	-0,177078

Tabla 4-8

Factores que controlan las variables analizadas y carga que ejercen sobre cada una de ellas para la litofacies goethítica del gossan de Tharsis.

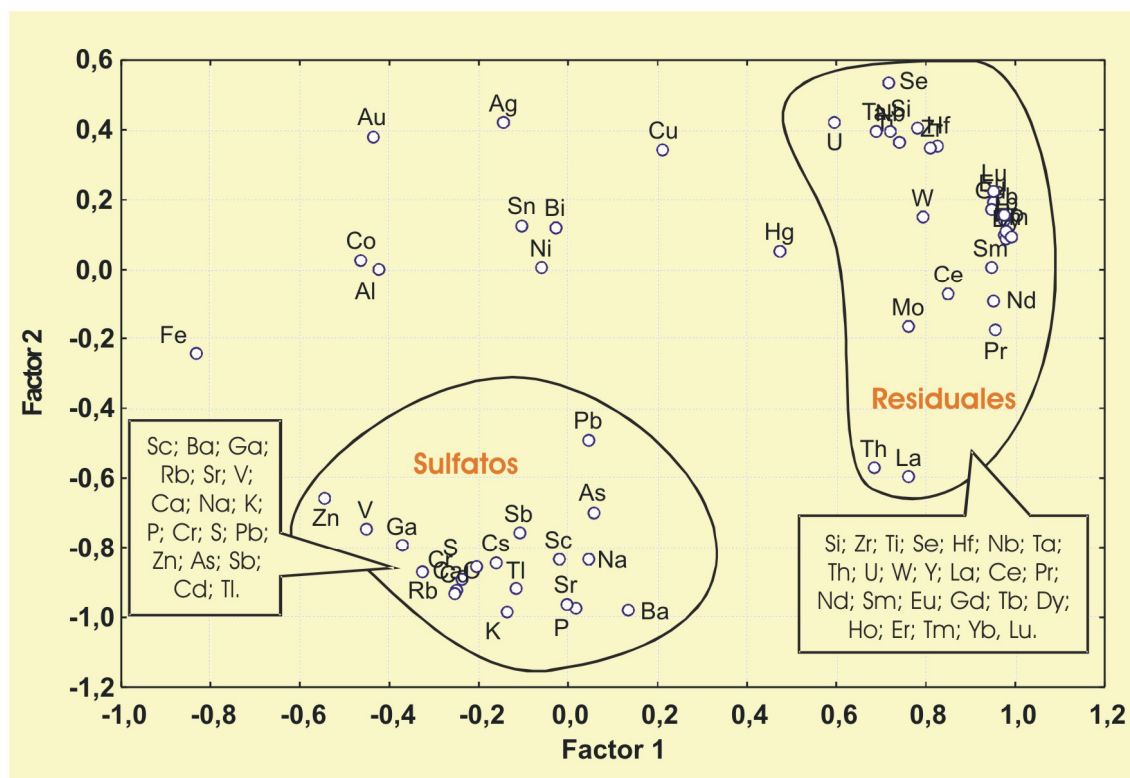


Figura 4-56

Proyección de las variables empleadas para el estudio estadístico de la litofacies goethítica del gossan de Tharsis mediante análisis factorial de componentes principales en el plano Factor 1 vs. Factor 2.

Los resultados del análisis factorial realizado en la litofacies goethítica del gossan de Riotinto no son fácilmente interpretables, a pesar de que con los dos primeros factores explican el 100% de la varianza total (Tabla 4-9).

Estos dos autovalores representan respectivamente el 70% y el 30% de la varianza, con valores de carga sobre cada una de las variables (Tabla 4-10) que explican la distribución de elementos que se muestra en la figura 4-57.

Tabla 4-9

Autovalores de la matriz de correlación de la litofacies goethítica del gossan de Riotinto.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	36,60741	67,79151	36,60741	67,7915
2	17,39259	32,20849	54,00000	100,0000

FACTOR	Si	Al	Fe	Mg	Na	K	Ti	P
1	0,922828	0,247675	-0,903311	0,320026	0,660467	0,229721	0,804395	-0,904579
2	-0,385212	0,968843	0,428987	-0,947409	0,750855	0,973257	0,594095	0,426307
	C	S	Mo	Cu	Pb	Zn	Ni	As
1	-0,209238	-0,930853	-0,995881	-0,990344	-0,320026	-0,999952	-0,825061	-0,868832
2	0,977865	0,365394	-0,090665	0,138635	0,947409	0,009756	0,565044	0,495107
	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg	Tl	Se
1	-0,196554	-0,995335	0,856286	-0,978078	-0,982709	-0,98425	-0,262973	-0,962555
2	-0,980493	0,096476	0,516502	0,208239	-0,185158	0,17678	0,964803	0,271085
	Ba	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn
1	-0,904128	-0,750855	0,947409	-0,999495	0,996933	0,914443	0,997644	-0,980493
2	-0,427262	0,660467	0,320026	0,031763	0,078261	0,404714	-0,068608	0,196554
	Sr	Ta	Th	U	V	W	Zr	Y
1	-0,999357	0,990816	0,969914	0,997208	-0,980493	0,541274	0,965795	0,999823
2	0,035865	0,135216	-0,243446	-0,07468	0,196554	0,840846	0,259308	-0,018818
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
1	-0,332877	0,12093	0,200621	0,279753	0,320026	-0,276485	0,583605	0,784441
2	-0,94297	-0,992661	-0,979669	-0,960072	-0,947409	-0,961018	-0,812038	-0,620204
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
1	0,908864	0,995602	0,999392	0,990816	0,999996	0,997863		
2	-0,417092	0,093681	0,034874	0,135216	0,002677	-0,065341		

Tabla 4-10

Factores que controlan las variables analizadas y carga que ejercen sobre cada una de ellas para la litofacies goethítica del gossan de Riotinto.

En base al primero de estos factores se pueden separar aquellos elementos cuyo origen está relacionado directamente con la oxidación de los sulfuros originales de aquellos otros que bien proceden de la alteración de las rocas encajantes o están relacionados con minerales residuales. Así, por un lado se agrupan respecto a su procedencia de la mineralización primaria S, Fe, Pb, As, Sb, Cu, Zn, Ni, Mo, Au, Ag, Hg, Tl, Co, V, Se y Ba. Mientras que Al, K, Na, Ti, Zr, Mg, REEs, Si, U, Th, Ta, W, Y, Hf y Nb se agrupan en el extremo opuesto (Figura 4-57).

Por un lado están aquellos elementos sobre los que el factor ejerce un valor de carga positivo: Si, Al, Zn, Ag, Hg, Sc, Ba, Ga, Sn, V, W, Nd y Gd. En la parte opuesta del diagrama, los que tienen valor de carga negativa: Fe, K, Ti, C, S, Mo, Cu, Ni, Sb, Bi, Au, Ta, Se, Co, Nb, Rb, Sr, Th, Zr, Y, La, Ce, Pr, Sm, Dy, Er, Yb y Lu.

Según estos resultados se asocian aquellos elementos relacionados composicionalmente con minerales que no ejercen un fuerte control mineralógico sobre otros elementos menores y trazas, tales como el cuarzo, la casiterita, la barita, la iodargirita y la caolinita. Mientras que la otra asociación responde a los criterios opuestos, elementos que forman parte de la composición química de minerales que sí ejercen este control mineralógico de algún modo, como son los óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos, el rutilo y el circón. Así como los elementos asociados a ellos.

Respecto a las REEs, todas excepto Nd y Gd aparecen en el mismo grupo que Ti y Zr.

Tabla 4-11

Autovalores de la matriz de correlación de la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	41,00000	100,0000	41,00000	100,0000

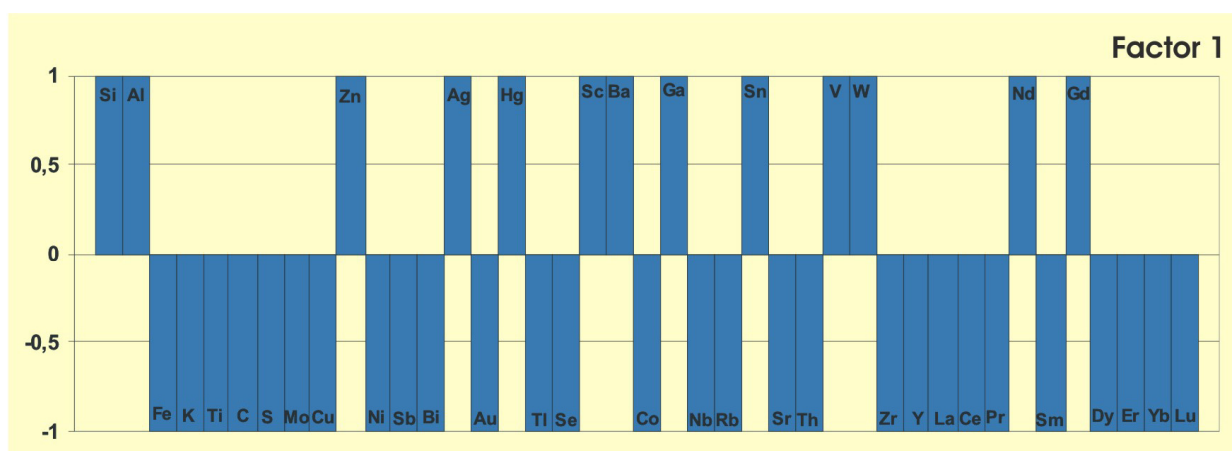


Figura 4-58

Representación de la carga que ejerce el único factor determinado mediante el análisis de componentes principales en la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis sobre cada una de las variables analizadas.

4.5.3. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE TIERRAS RARAS

La distribución de las tierras raras en las litofacies de los gossans de Tharsis y Riotinto está claramente controlada por minerales residuales, concretamente por el circón y el rutilo (Tablas 4-12 y 4-13).

LITOFACIES HEMATÍTICA																		
	Ti	Sc	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ti	1,00																	
Sc	0,99	1,00																
Zr	1,00	1,00	1,00															
Y	1,00	1,00	1,00	1,00														
La	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00													
Ce	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00												
Pr	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00											
Nd	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00										
Sm	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00									
Eu	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00								
Gd	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00							
Tb	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00						
Dy	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00					
Ho	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00				
Er	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			
Tm	0,99	1,00	1,00	1,00	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		
Yb	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Lu	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

LITOFACIES GOETHÍTICA																		
	Ti	Sc	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ti	1,00																	
Sc	-0,11	1,00																
Zr	1,00	-0,13	1,00															
Y	0,76	-0,11	0,75	1,00														
La	0,31	0,67	0,30	0,58	1,00													
Ce	0,71	0,18	0,75	0,63	0,67	1,00												
Pr	0,59	0,22	0,58	0,89	0,85	0,75	1,00											
Nd	0,68	0,08	0,67	0,95	0,76	0,73	0,98	1,00										
Sm	0,76	-0,01	0,74	0,96	0,64	0,67	0,93	0,98	1,00									
Eu	0,84	-0,21	0,83	0,98	0,45	0,61	0,82	0,90	0,95	1,00								
Gd	0,81	-0,16	0,77	0,96	0,43	0,48	0,78	0,87	0,93	0,98	1,00							
Tb	0,84	-0,12	0,82	0,99	0,52	0,62	0,85	0,92	0,96	0,99	0,98	1,00						
Dy	0,78	-0,08	0,76	1,00	0,59	0,63	0,90	0,95	0,97	0,98	0,97	0,99	1,00					
Ho	0,81	-0,06	0,79	0,99	0,58	0,63	0,88	0,94	0,97	0,99	0,98	1,00	1,00	1,00				
Er	0,78	-0,09	0,77	1,00	0,58	0,63	0,89	0,95	0,97	0,98	0,96	0,99	1,00	1,00	1,00			
Tm	0,83	-0,03	0,81	0,99	0,61	0,70	0,90	0,95	0,97	0,98	0,96	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00		
Yb	0,88	-0,05	0,86	0,97	0,54	0,65	0,84	0,90	0,95	0,98	0,97	0,99	0,98	0,99	0,98	0,99	1,00	
Lu	0,90	-0,11	0,89	0,97	0,52	0,71	0,83	0,90	0,93	0,98	0,94	0,98	0,97	0,98	0,97	0,99	0,99	1,00

LITOFACIES JAROSÍTICA																	
	Ti	Zr	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Ti	1,00																
Zr	1,00	1,00															
La	-0,27	-0,23	1,00														
Ce	1,00	1,00	-0,26	1,00													
Pr	1,00	1,00	-0,25	1,00	1,00												
Nd	1,00	1,00	-0,22	1,00	1,00	1,00											
Sm	1,00	1,00	-0,24	1,00	1,00	1,00	1,00										
Eu	0,73	0,70	-0,46	0,72	0,72	0,67	0,74	1,00									
Gd	0,93	0,92	-0,37	0,93	0,93	0,90	0,94	0,93	1,00								
Tb	0,93	0,91	-0,38	0,92	0,92	0,90	0,93	0,93	1,00	1,00							
Dy	0,91	0,89	-0,40	0,91	0,91	0,88	0,92	0,94	1,00	1,00	1,00						
Ho	0,91	0,89	-0,39	0,91	0,91	0,88	0,92	0,94	1,00	1,00	1,00	1,00					
Er	0,94	0,92	-0,39	0,93	0,93	0,91	0,94	0,92	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00				
Tm	0,95	0,93	-0,35	0,95	0,94	0,92	0,95	0,91	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00			
Yb	0,98	0,97	-0,33	0,98	0,97	0,96	0,98	0,86	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00		
Lu	0,97	0,96	-0,35	0,97	0,97	0,95	0,98	0,87	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	

Tabla 4-12

Índices de correlación entre las tierras raras, el titanio y el circonio en las tres litofacies de gossan diferenciadas en el perfil de oxidación de Tharsis.

En el gossan de Tharsis, para cada litofacies las tierras raras ligeras muestran índices de correlación similares respecto al Ti y al Zr, mientras que las tierras raras pesadas y medias tienen valores de correlación ligeramente más altos con el Zr que con el Ti. Pero a nivel de litofacies se han observado otras diferencias respecto al comportamiento de determinados elementos.

En la litofacies hematítica, los valores de correlación son siempre superiores a 0,98 para Ti y Zr respecto al resto de los elementos. Sin embargo, en la litofacies goethítica la variabilidad es mayor. El Sc no se asocia al resto de elementos considerados. El Y en cambio lo está con todos ellos, aunque con valores inferiores a 0,75 para La y Ce. Los índices de correlación de Zr y Ti son siempre superiores a 0,8 para la mayoría de los elementos, excepto para Sc, La, Ce, Pr y Nd. El La sólo estaría asociado con Pr y Nd, mientras que el Ce no lo estaría con ninguno de los elementos anteriores. Los resultados correspondientes a la litofacies jarosítica no incluyen datos de Y y Sc. Aunque los índices de correlación no son tan altos como los obtenidos para la litofacies hematítica, en general todos los elementos están relacionados entre sí a excepción del La.

Teniendo en cuenta las apreciaciones anteriores, en el gossan de Tharsis son Ce y La las tierras raras que presentan peor correlación con el Ti, con el Zr y con el resto de los elementos de este grupo, excepto en la litofacies hematítica.

En la litofacies goethítica del gossan de Riotinto la variabilidad de los valores de correlación obtenidos entre REEs, Y, Zr y Ti (Tabla 4-13) es equivalente a la del nivel goethítico de Tharsis. El Ti se correlaciona negativamente con La y Eu, pero positivamente con Y y HREEs (Ho-Lu). En cambio, no muestra relación con el resto de REEs a excepción de La y Eu. El Zr está exclusivamente correlacionado con las HREEs, mientras que el Y lo está con Ti, Zr y HREEs. Por último y considerando sólo las REEs, se correlacionan entre sí La-Ce-Pr-Nd-Sm-Eu, Gd-Tb-Dy y Ho-Er-Tm-Yb-Lu, sin que exista relación entre ambos grupos.

LITOFACIES GOETHÍTICA																	
	Ti	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ti	1,00																
Zr	0,93	1,00															
Y	0,79	0,96	1,00														
La	-0,83	-0,57	-0,30	1,00													
Ce	-0,49	-0,14	0,10	0,90	1,00												
Pr	-0,42	-0,06	0,20	0,86	1,00	1,00											
Nd	-0,35	0,02	0,30	0,81	0,99	1,00	1,00										
Sm	-0,31	0,06	0,30	0,79	0,98	1,00	1,00	1,00									
Eu	-0,79	-0,52	-0,30	1,00	0,92	0,90	0,80	0,80	1,00								
Gd	-0,01	0,35	0,60	0,57	0,88	0,90	0,90	1,00	0,60	1,00							
Tb	0,26	0,60	0,80	0,32	0,71	0,80	0,80	0,80	0,40	0,96	1,00						
Dy	0,48	0,77	0,90	0,09	0,52	0,60	0,70	0,70	0,10	0,87	0,97	1,00					
Ho	0,86	0,99	1,00	-0,42	0,03	0,10	0,20	0,20	-0,40	0,50	0,72	0,90	1,00				
Er	0,82	0,97	1,00	-0,37	0,09	0,20	0,20	0,30	-0,30	0,55	0,76	0,90	1,00	1,00			
Tm	0,88	0,99	1,00	-0,46	-0,01	0,10	0,10	0,20	-0,40	0,47	0,69	0,80	1,00	0,99	1,00		
Yb	0,81	0,97	1,00	-0,34	0,12	0,20	0,30	0,30	-0,30	0,58	0,78	0,90	1,00	1,00	0,99	1,00	
Lu	0,76	0,95	1,00	-0,27	0,19	0,30	0,30	0,40	-0,20	0,64	0,82	0,90	1,00	0,99	0,98	1,00	1,00

Tabla 4-13

Índices de correlación entre las tierras raras, el titanio y el circonio en la litofacies goethítica del gossan de Riotinto.

Al analizar los contenidos absolutos y relativos en tierras raras en el gossan de Tharsis se ponen de manifiesto nuevamente las diferencias existentes entre las litofacies, especialmente si se comparan las de los niveles superiores con la de la parte inferior del perfil de oxidación, y todas respecto al sulfuro original (Tabla 4-14). El gossan de Riotinto no se ha incluido en este apartado porque no se dispone de datos equivalentes para el yacimiento de sulfuros.

Tabla 4-14

Abundancias relativas de las tierras raras en los sulfuros precursores y en las diferentes litofacies que definen el perfil de gossan de Tharsis.

	Tharsis Hematítico	Tharsis Goethítico	Tharsis Jarosítico	Tharsis Sulfuros
Σ REE	42,355	53,068	12,740	4,290
Σ LREE	34,198	45,042	12,145	3,637
Σ HREE	8,158	8,026	0,595	0,653
L/HREE	4,192	5,612	20,412	5,566
$(\text{Ce/Yb})_{\text{NASC}}$	0,391	0,528	2,123	1,224
$(\text{Ce/Yb})_{\text{CONDrito}}$	2,388	3,224	12,957	7,469

Las litofacies hematítica y goethítica muestran respecto al nivel de sulfuros un aumento significativo en todos los elementos del grupo de las tierras raras, tanto en ligeras como en pesadas. La abundancia total de LREEs es también superior en la litofacies jarosítica que en los sulfuros, aunque no tanto como en las anteriores. En cambio, los valores totales de HREEs son similares en los sulfuros y en la parte baja del perfil de oxidación, e incluso algo menores en esta última zona (Tabla 4-14).

De forma general, tanto el gossan como los sulfuros tienen contenidos superiores en LREEs que en HREEs, de modo que la relación L/HREE mantiene un valor relativamente constante excepto en la litofacies jarosítica que es superior. En base a lo anterior, en las litofacies hematítica y goethítica todas las tierras raras habrían experimentado un enriquecimiento similar respecto a la roca original durante la oxidación de la misma. Sin embargo, en la parte inferior del gossan el enriquecimiento ha sido diferente para LREEs y HREEs.

Mediante los parámetros $(\text{Ce/Yb})_{\text{NASC}}$ y $(\text{Ce/Yb})_{\text{CONDrito}}$, obtenidos a partir de las abundancias normalizadas al NASC y al condrito respectivamente, se puede determinar la relación existente entre los tipos de rocas estudiadas y ambos reservorios. Según el primero de estos parámetros, la parte superior del gossan de Tharsis cierto empobrecimiento respecto al NASC en LREEs, mientras que la parte inferior y los sulfuros lo estarían en HREEs. Respecto a los valores medios del condrito los sulfuros y todo el gossan presentan enriquecimiento en LREEs, siendo la litofacies jarosítica la que presenta el mayor valor de enriquecimiento (Tabla 4-14).

Las concentraciones de los elementos del grupo de las REEs analizadas en los sulfuros y en el gossan se han representado como valores normalizados al condrito (Taylor y McLennan, 1985). Como se deduce a partir del parámetro $(\text{Ce/Yb})_{\text{CONDrito}}$, en todo el gossan las concentraciones de las LREEs son superiores a las de las M-HREEs respecto al condrito (Figura 4-59a).

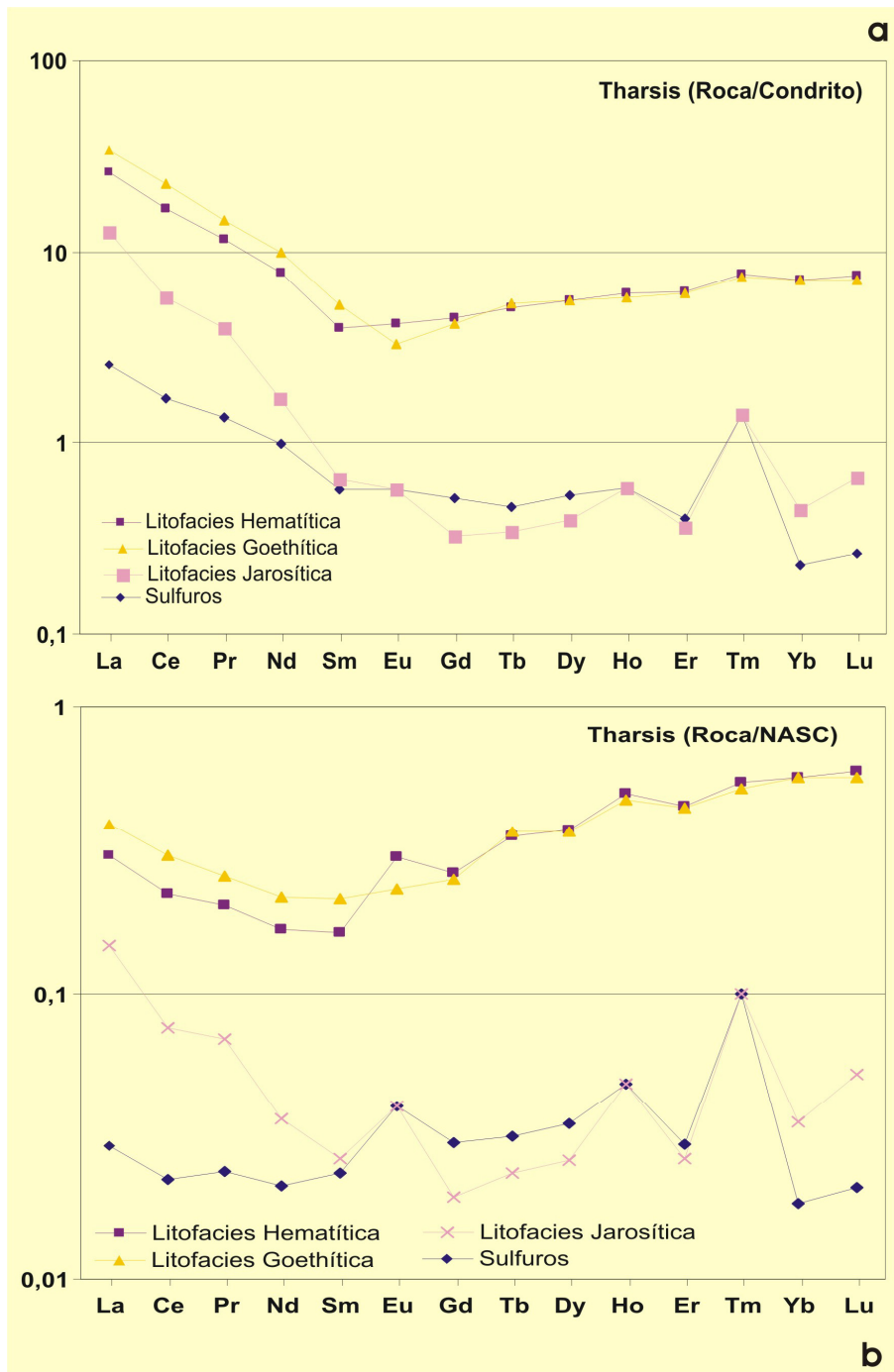


Figura 4-59

Patrones de distribución de tierras raras en las litofacies de gossan y en los sulfuros del yacimiento de Tharsis. **a:** Valores normalizados al condrito (Taylor y McLennan, 1985); **b:** Valores normalizados al NASC (Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984).

Y lo mismo ocurre para la litofacies jarosítica y los sulfuros, si dichos valores de concentración se normalizan al NASC (Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984). Estos dos niveles están más enriquecidos en LREEs que en M-HREEs respecto a este otro reservorio (Figura 4-59b). Pero ocurre lo contrario para las litofacies hematítica y goethítica, en las que según esta normalización las abundancias de REEs pesadas y medias son superiores a las de REEs ligeras.

De modo que los niveles superior e intermedio del gossan de Tharsis muestran patrones de distribución de tierras raras similares, equivalentes al del sulfuro original aunque enriquecidos respecto al mismo, pero que no conservan la marcada anomalía positiva en tulio que muestra la roca original. La concentración de LREEs en la litofacies goethítica es ligeramente superior que en la hematítica, excepto para el europio que es inferior.

La litofacies jarosítica, que es la menos evolucionada por ser la más próxima a los sulfuros y la de más reciente formación, tiene valores de concentración más bajos para todas las REEs que las otras dos litofacies. Respecto a la roca inalterada está enriquecida en LREEs pero empobrecida en M-HREEs, excepto en iterbio y lutecio, conservando además la anomalía positiva en tulio de la roca original.

Los valores de abundancias de las tierras raras también se han representado respecto a los valores analizados en el sulfuro precursor (Figura 4-60), normalizados por tanto a la roca original. La información obtenida a partir de este tipo de representación no es muy diferente de la expuesta hasta ahora, aunque sí más evidente. Mientras la parte superior del gossan está enriquecida respecto al sulfuro original en todas las tierras raras y muestra anomalías negativas en europio y tulio, la parte inferior está enriquecida en lantano, cerio, praseodimio, neodimio, iterbio y lutecio, y no muestra variación en europio, holmio ni tulio. Este nivel está además empobrecido respecto a la roca fresca en MREEs y erbio.

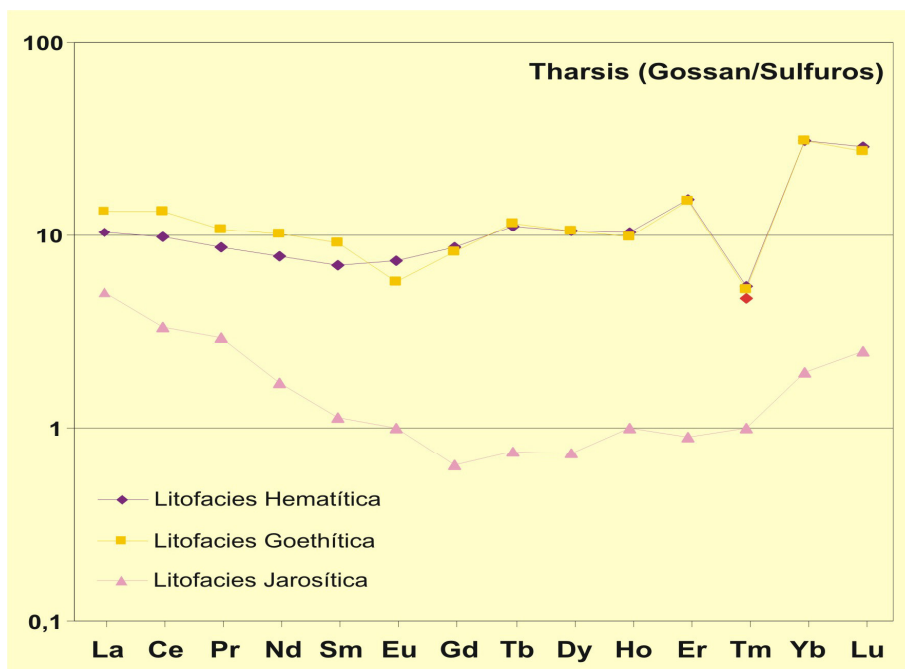


Figura 4-60
Patrones de distribución de tierras raras en las litofacies de gossan de Tharsis normalizados a los valores del sulfuro original.

4.5.4. BALANCE DE MASAS

Como se explica detalladamente en el anexo IV de esta memoria, durante la oxidación de los yacimientos de sulfuros determinados elementos pueden pasar a las soluciones mientras otros pueden quedar retenidos en el perfil de oxidación mediante la precipitación de nuevas fases. Pero la capacidad de fijación de los minerales de neoformación puede ser más o menos efectiva, de forma que aún así la roca final puede estar empobrecida respecto a la roca original en los elementos fijados por dichos minerales. Otros elementos pueden permanecer inalterados durante los procesos de oxidación y experimentar un enriquecimiento de tipo residual, o ser movilizados por completo.

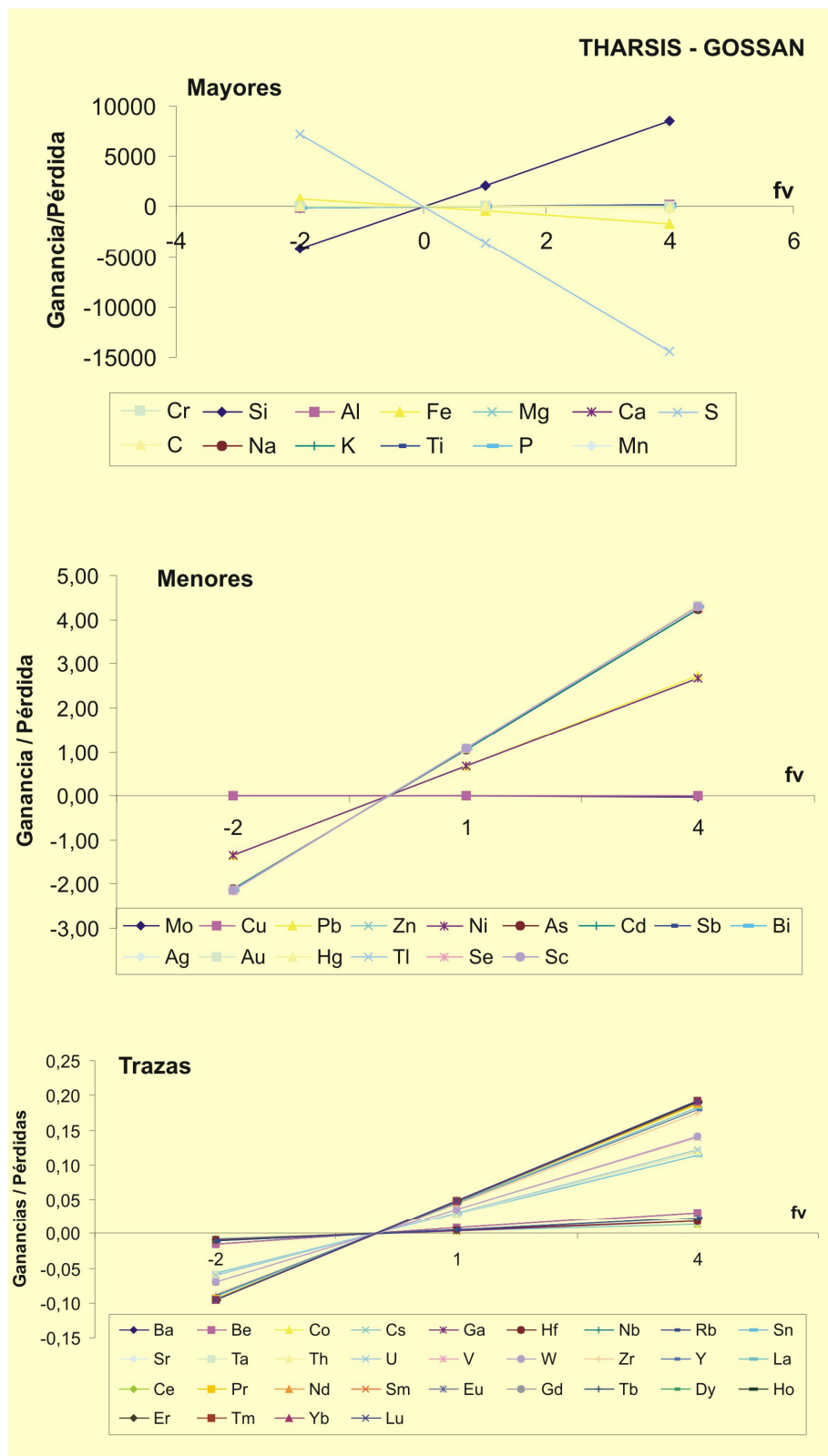
Para determinar cualitativamente en qué elementos se han enriquecido o empobrecido las litofacies de gossan de Tharsis y Riotinto respecto a los sulfuros de los yacimientos originales, se ha realizado el balance de masas entre estos dos tipos de rocas. Se ha empleado para ello el método de la isocona de Grant (1986), basado a su vez en el método clásico de balance de masas de Gresens (1967), partiendo de las composiciones químicas de las rocas totales (Anexo II, Tablas IV, V y VI) y de las densidades de las rocas comparadas.

Las densidades de las rocas originales y alteradas se han calculado a partir de las densidades y las abundancias relativas de los minerales mayoritarios en cada tipo de roca (Gresens, 1967).

Para realizar el balance de masas es necesario conocer previamente, al menos de forma aproximada, el factor de cambio de volumen (fv). Para obtener este dato se han proyectado los pares de valores, correspondientes a la roca original y alterada y obtenidos a partir de la ecuación de Gresens (Gresens, 1967) para cada elemento, en diagramas composición-volumen. De este modo se ha determinado el factor de cambio de volumen para cada muestra, para cada litofacies y para composiciones promedio de los gossans de Tharsis y Riotinto.

Las figuras 4-61 y 4-62 corresponden a los diagramas composición-volumen obtenidos para una composición media del gossan de Tharsis y para la litofacies goethítica del gossan de Riotinto respectivamente. Cada recta representa el valor de pérdida o ganancia experimentado por cada elemento en función del factor de volumen considerado. En todos los casos, bien considerando las muestras de forma individual o composiciones medias, estas rectas siempre se cortan entre sí y cortan el eje de coordenadas para un factor de volumen igual a cero, por lo que se interpreta que durante la oxidación de los sulfuros de los yacimientos originales se ha producido pérdida de volumen.

Como durante la oxidación de los sulfuros ha existido cambio de volumen, no aplicamos el método clásico de Gresens (1967) sino la variante de la isocona de Grant (Grant, 1986). Según este otro método al proyectar las abundancias que cada elemento presenta en las rocas original y alterada, se puede determinar qué elementos han experimentado ganancia o pérdida de masa en base a una línea denominada isocona. La "isocona" es la línea que definen aquellos elementos que no han experimentado cambio de masa en el proceso, siendo por tanto una línea de "no cambio composicional" cuya pendiente es uno. De tal forma que la roca alterada estará enriquecida respecto a la roca original en los elementos proyectados por encima de esta línea y empobrecida en los que se proyecten por debajo de ella.



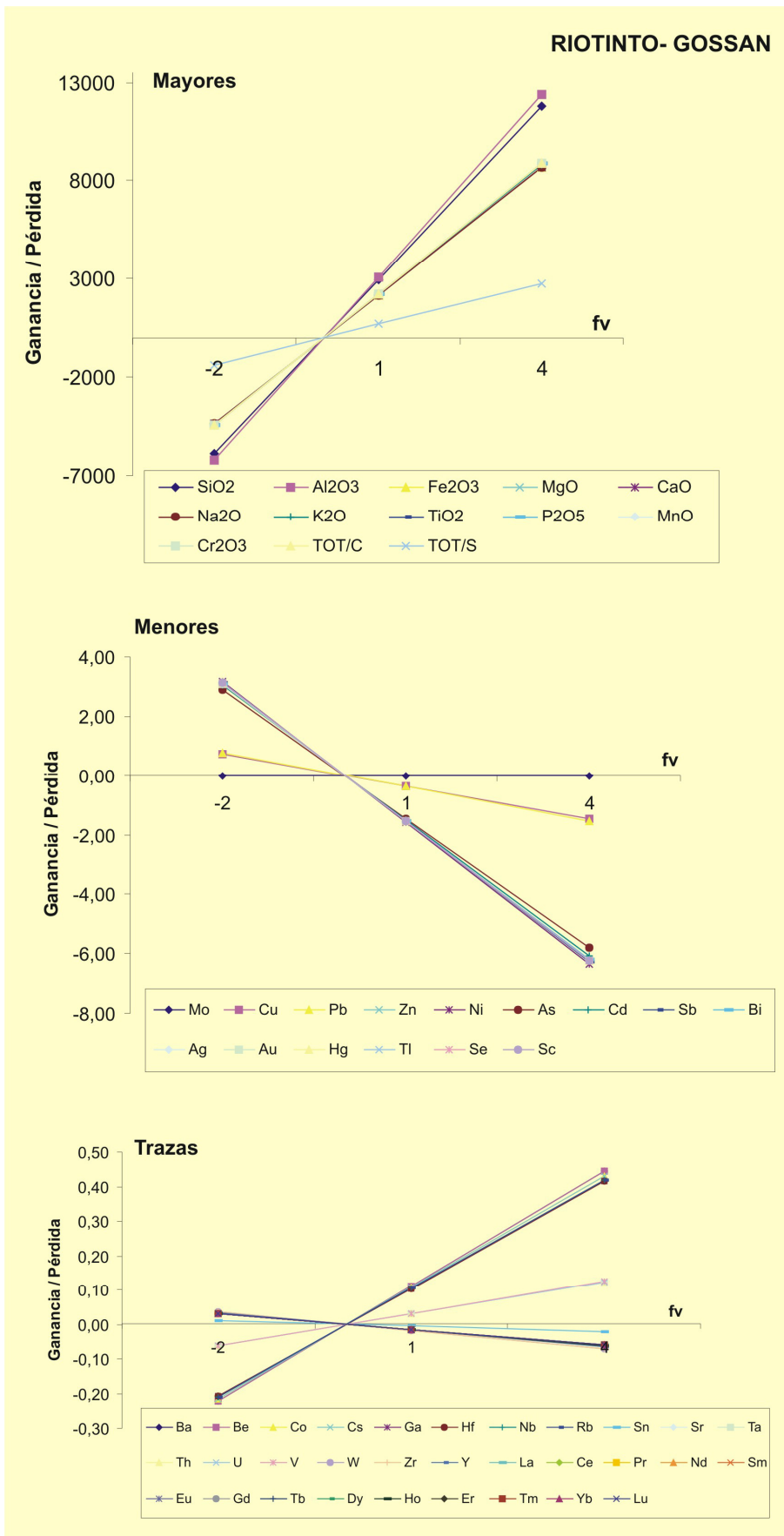


Figura 4-62
Proyección de los pares de valores (X_n , f_v) obtenidos a partir de ecuación de Gresens (Gresens, 1967) en diagramas composición-volumen para los elementos mayores, menores y traza de la litofacies goethítica del gossan de Riotinto.

Los resultados del balance de masas realizado en cada una de las litofacies de los gossans de Tharsis y Riotinto, se exponen gráficamente en diagramas de isocona (Figuras 4-63 a la 4-66).

Todo el perfil de oxidación de Tharsis ha experimentado ganancia en determinados elementos durante la oxidación de los sulfuros, bien por procesos químicos o por enriquecimiento residual. Estos elementos son Fe, K, Al, P, Mn, Cr, Na, Ca, Mg, Ti, Si, As, Pb, Sb, Sn, Sr, Au, Ag, Bi, Ga, V, W, Zr, Rb, Y, Nb, Th, La, Ce, Pr, Nd, Yb y Lu. El cambio de masa que ha tenido lugar para Fe, K, Al, P, Mn, Cr, Na, Ca, Mg y Bi, es similar en toda la zona de oxidación. Para los demás elementos la ganancia ha sido mayor o menor en función de la litofacies. Ga y W en la hematítica, Ti, Au, Rb, V, Pb, Y, Th, Nb, Pr, Yb y Lu en la goethítica, y Ag, Zr, Sb, Sn, Sr, As, La y Ce en la jarosítica.

Otros elementos como S, Mo, Hg, Tl, Co, Cd, Se y C se han perdido en proporciones similares en todas las litofacies del gossan de Tharsis.

Sin embargo, para los demás elementos se ha producido un cambio de masa, ganancia o pérdida, diferente en cada litofacies. Así por ejemplo Cu, Zn, Ni, Hf, U, Ta, Sc, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er y Tm muestran ganancia en las litofacies hematítica y goethítica pero pérdida en la jarosítica. El Ba en cambio, ha disminuido en la litofacies hematítica respecto al sulfuro y ha aumentado en las otras dos, sobre todo en la parte inferior del perfil. La variación de este elemento es muy irregular porque depende de lo abundante que fuera la barita en el sulfuro original. El Cs se ha identificado como “elemento inmóvil” o “elemento conservativo” en la litofacies hematítica pero no en las demás. La ganancia de este elemento es significativa en la litofacies goethítica mientras que en la jarosítica el cambio de masa ha sido negativo. Como el comportamiento del Cs no ha sido conservativo en todo el perfil, no se ha podido estimar el verdadero cambio de volumen que ha tenido lugar en el proceso y contrastarlo con el estimado según el método clásico.

Si se comparan los resultados obtenidos para las litofacies goethíticas de los gossans de Tharsis (Figura 4-64) y Riotinto (Figura 4-66) se comprueba que ambas litofacies están enriquecidas en todos los elementos mayoritarios excepto en S, el cual ha experimentado una pérdida importante. Aunque para los elementos mayores los valores de ganancia o pérdida oscilan en rangos similares, algunos elementos como Al, Mg, Ca, Na, K y Mn están más concentrados en la litofacies goethítica de Riotinto. Otros como Fe, Ti y P, lo están en la de Tharsis. Algunos elementos menores y trazas también han tenido comportamientos similares en ambas litofacies. Las dos están enriquecidas en As, Au, V, Zr, Rb, Nb, Bi, Ba y Sr. Menos los tres últimos elementos que son más abundantes en Riotinto, los demás lo son en Tharsis. Los elementos que han perdido masa en estos dos tipos de gossan son Mo, Co, Cd, Hg y Tl.

Sin embargo, otros elementos como Cu, Zn, Pb, Ni, Sb, Ag, Ga, Sn, U, W y Ce han experimentado ganancia en Tharsis pero pérdida en Riotinto. Mientras que C y Se han experimentado el cambio contrario, pérdida en Tharsis y enriquecimiento en Riotinto.

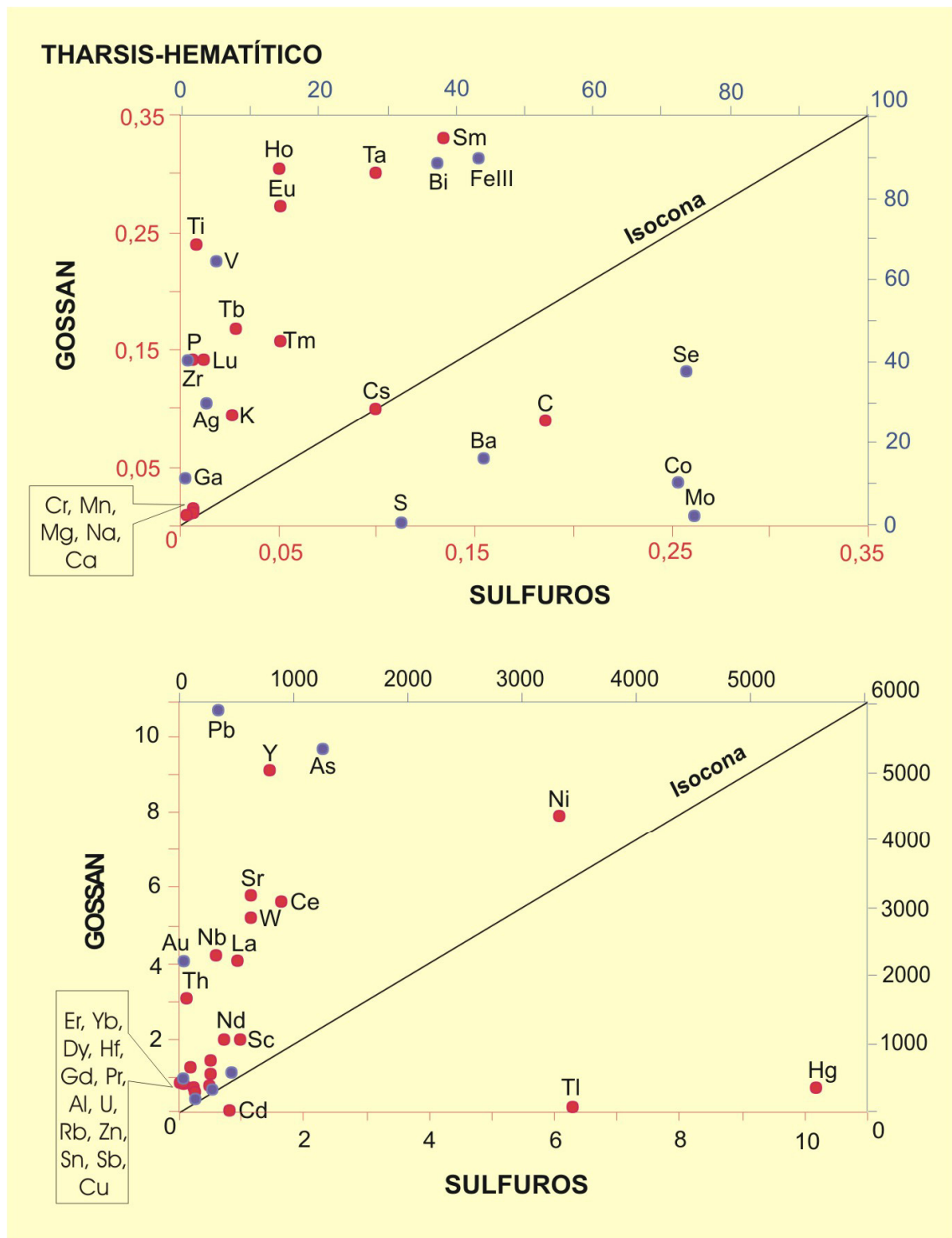


Figura 4-63

Proyección de la composición de la litofacies hematítica del gossan de Tharsis frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

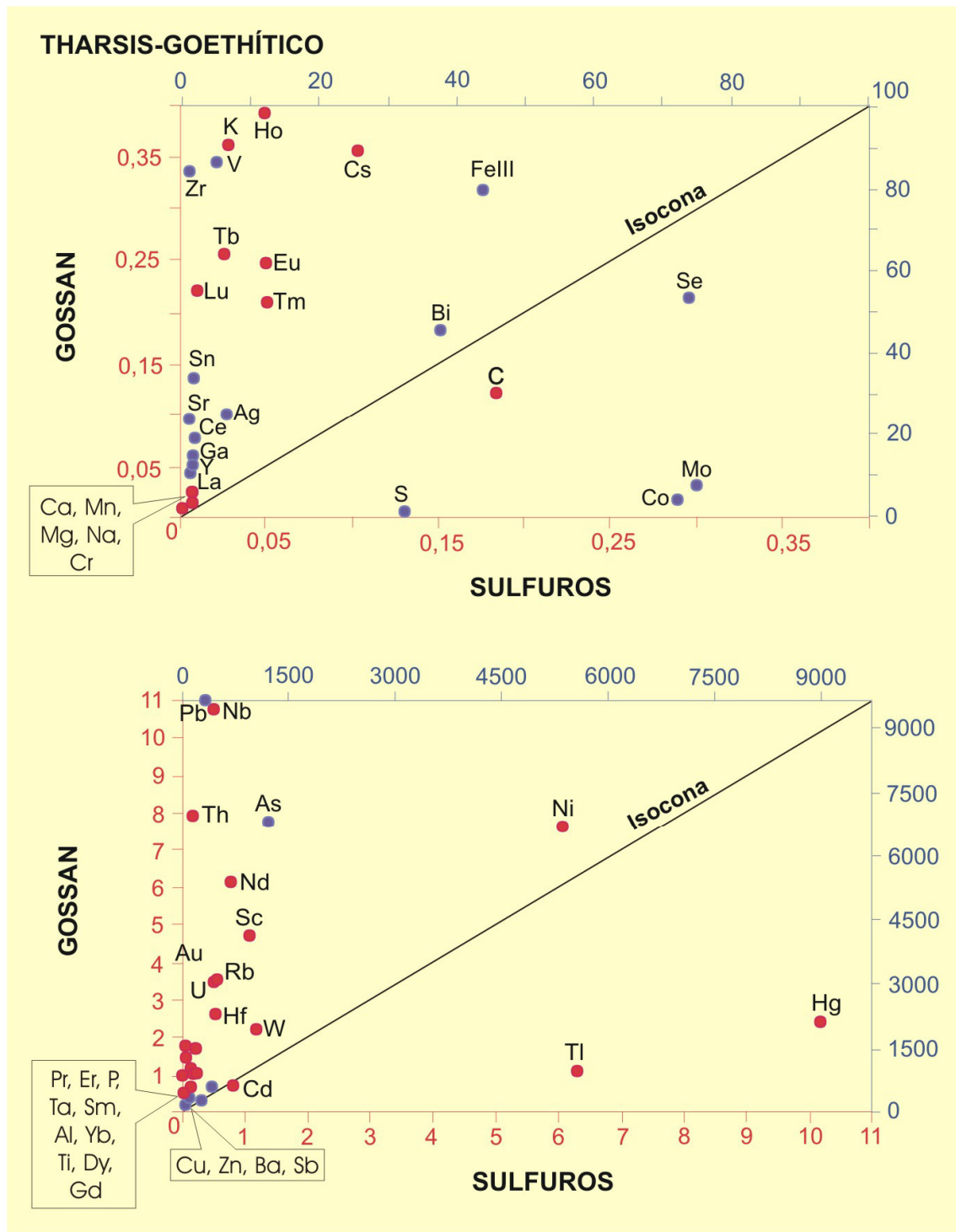


Figura 4-64
 Proyección de la composición de la litofacies goethítica del gossan de Tharsis frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

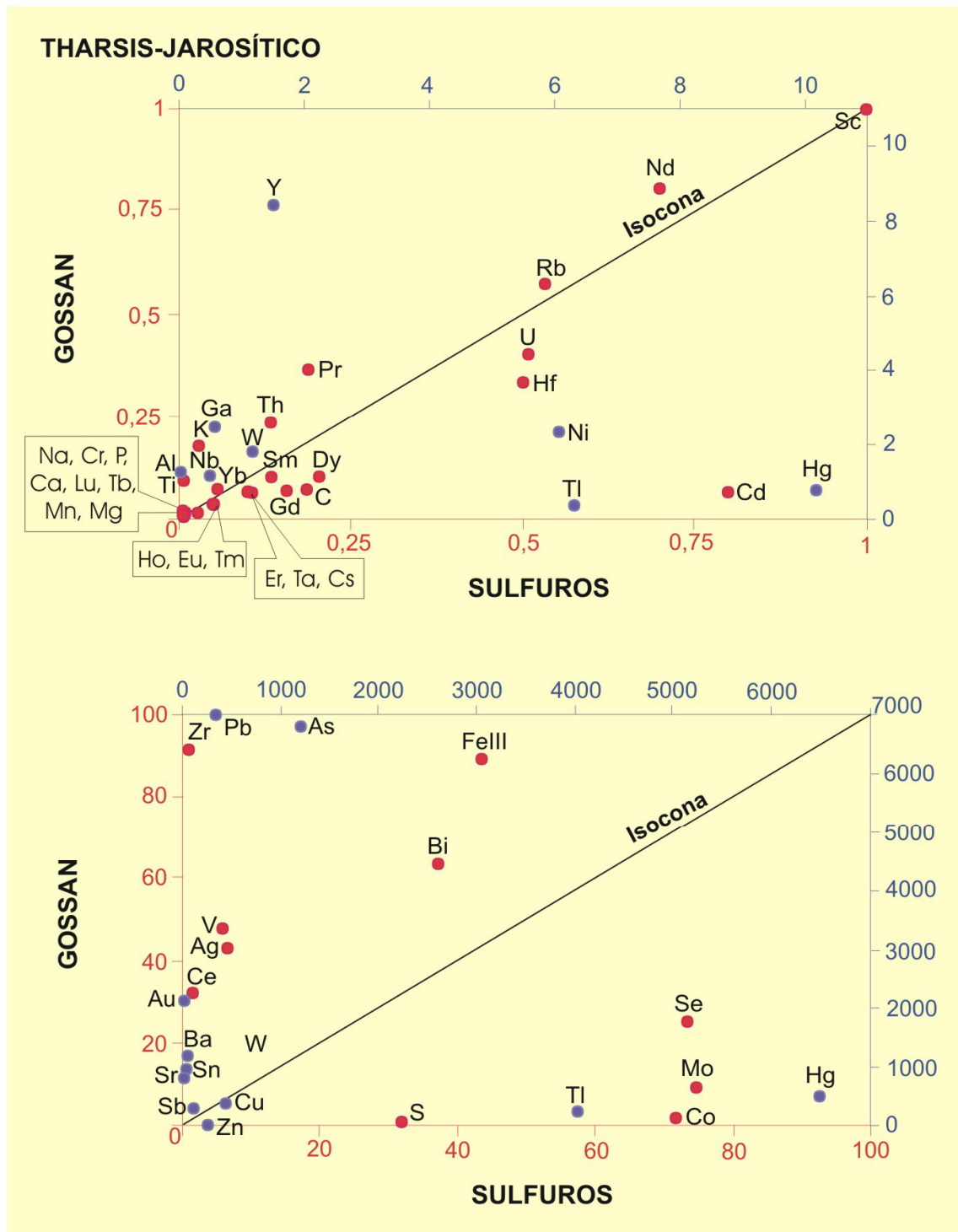


Figura 4-65

Proyección de la composición de la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

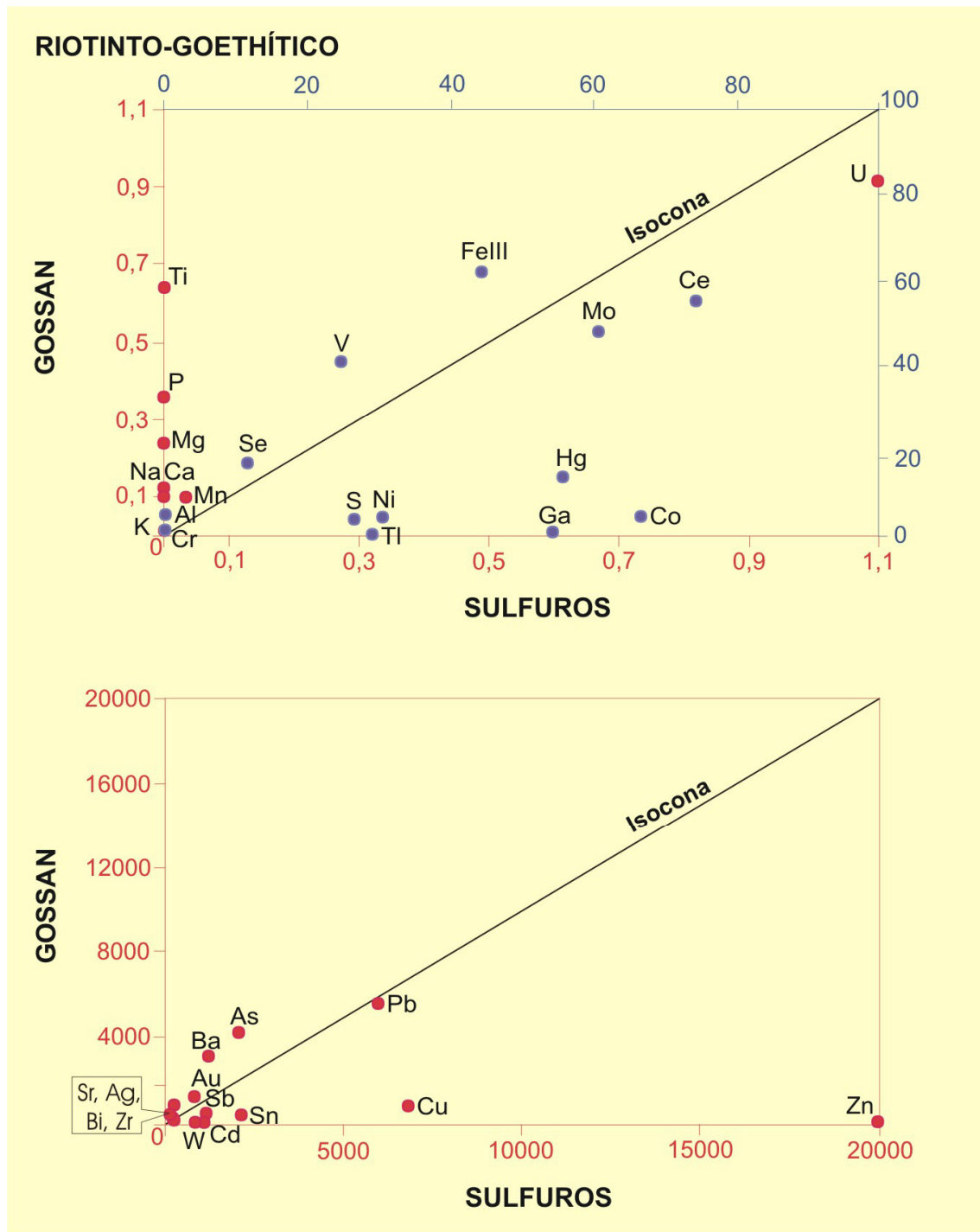


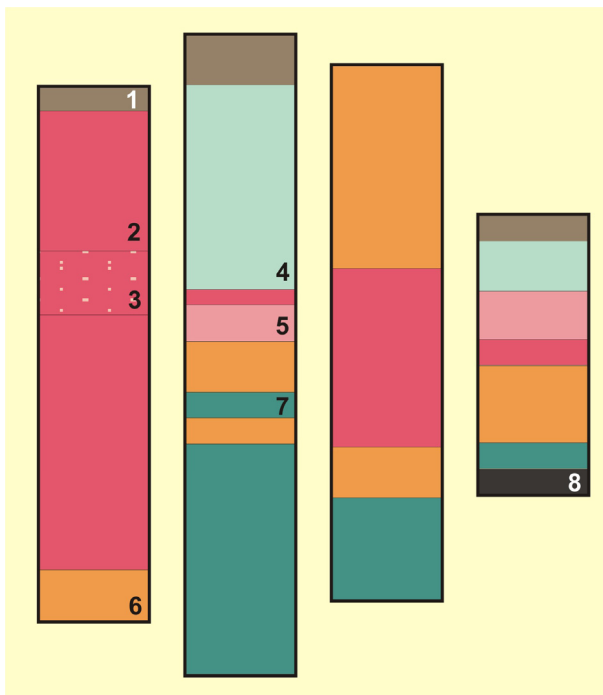
Figura 4-66

Proyección de la composición de la litofacies goethítica del gossan de Riotinto frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

5. LAS CRUCES MODELO DE GOSSAN CUBIERTO

En la actual “zona de oxidación” del yacimiento de Las Cruces no se ha establecido un perfil de alteración tipo, puesto que las litofacies descritas en ella muestran una marcada heterogeneidad en lo que a su distribución vertical se refiere. Las litofacies que se definen, en función de la abundancia relativa de los minerales mayoritarios y de las paragénesis minerales presentes en ellas, son goethítica-hematítica, calcítica, siderítica y siderítica-goethítica.

Dichas litofacies muestran patrones texturales y mineralógicos complejos resultado, como interpreta al final de esta memoria, de la superposición de dos etapas de alteración desarrolladas en condiciones oxidantes y separadas por una tercera en la que las condiciones fueron reductoras. Las condiciones red-ox estuvieron controlados, por los cambios que experimentó el nivel freático desde que comenzaron los procesos de alteración. De modo, que al circular los fluidos meteóricos de forma irregular no quedaron definidos verticalmente los horizontes de alteración. Por esta razón, como muestran los perfiles (Figura 5-1) elaborados a partir de los testigos de sondeos estudiados, entre las litofacies anteriores no se puede establecer un orden secuencial determinado.



Leyenda:

1: Secuencia sedimentaria terciaria; **2:** Litofacies goethítica-hematítica; **3:** Nivel concentración de bismuto; **4:** Litofacies calcítica; **5:** Litofacies siderítica; **6:** Litofacies siderítica-goethítica; **7:** Sulfuros supergénicos; **8:** Sulfuros primarios.

Figura 5-1

Perfiles de alteración del yacimiento de sulfuros masivos de Las Cruces (Sevilla) realizados a partir de los testigos de sondeos facilitados por la empresa “Cobre Las Cruces”. Puede observarse que las litofacies descritas no se disponen en un orden secuencial determinado.

5.1. LITOFACIES

El estudio detallado de los testigos de sondeos pone de manifiesto que los conglomerados que componen junto con otros materiales la formación basal de la cobertera sedimentaria terciaria, presentan evidencias de gossanización e incluyen cantos del “gossan” localizado directamente por debajo de dicho nivel (Figura 5-2). Según estas evidencias, el depósito de los conglomerados se produjo después de que comenzara la oxidación del yacimiento de sulfuros primario. Procesos que debieron continuar o reanudarse durante el depósito de toda la cobertera sedimentaria.

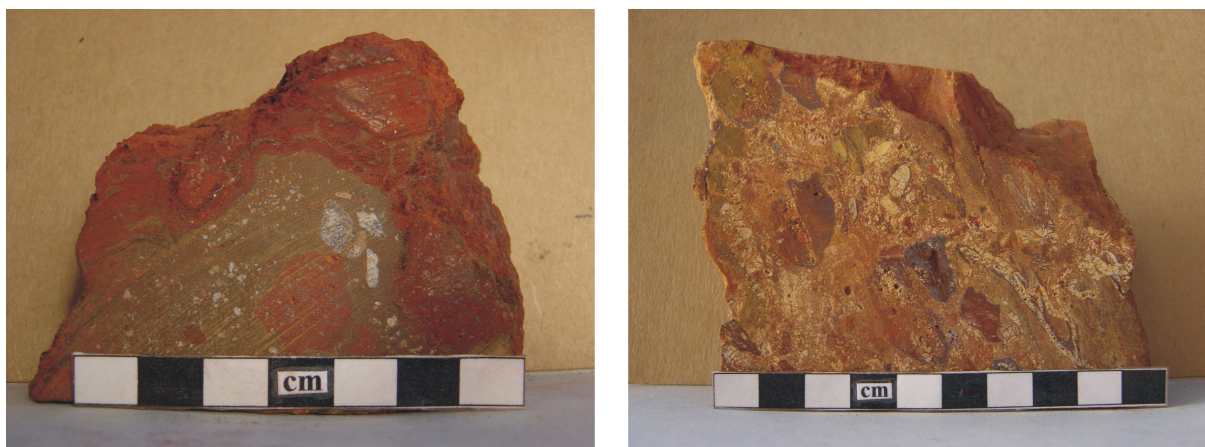


Figura 5-2

Muestras de mano correspondientes al conglomerado basal de la secuencia sedimentaria terciaria. Se observan en ellas los cantos de gossan y evidencias de gossanización u oxidación en la matriz.

En la **litofacies goethítica-hematítica**, donde la asociación mineralógica característica es goethita-hematites-siderita-cuarzo, los óxi-hidróxidos de hierro son los minerales más abundantes. La matriz de este “tipo de gossan” es de grano muy fino y color variable, entre ocre y violeta rojizo. Su aspecto es totalmente masivo cuando sólo está compuesto por la matriz, con o sin cambios de tonalidad (Figura 5-3) en función de su mineralogía. La matriz puede cementar fragmentos de cuarzo con morfología desde angular a subredondeada y tamaño variable (Figura 5-4).

Dentro de esta litofacies se incluyen niveles silíceos enriquecidos en bismuto (Figura 5-1). Las características y la mineralogía son esencialmente las mismas, salvo por la abundancia de minerales de bismuto y cuarzo (Figura 5-5).

La **litofacies calcítica** está definida por la asociación calcita-galena y está compuesta mayoritariamente por calcita. La matriz tiene un color gris pardo por la abundancia de sulfuros (Figura 5-6) y presenta un aspecto masivo. Son muy frecuentes las venas de calcita y los agregados de galena.



Figura 5-3

Muestra de mano de la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces. Corresponde a una muestra de aspecto masivo con cambios de tonalidad en función de su mineralogía.



Figura 5-4

Muestra de mano de la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces. Corresponde a una muestra compuesta por fragmentos de cuarzo cementados por la matriz sin cambios de tonalidad.

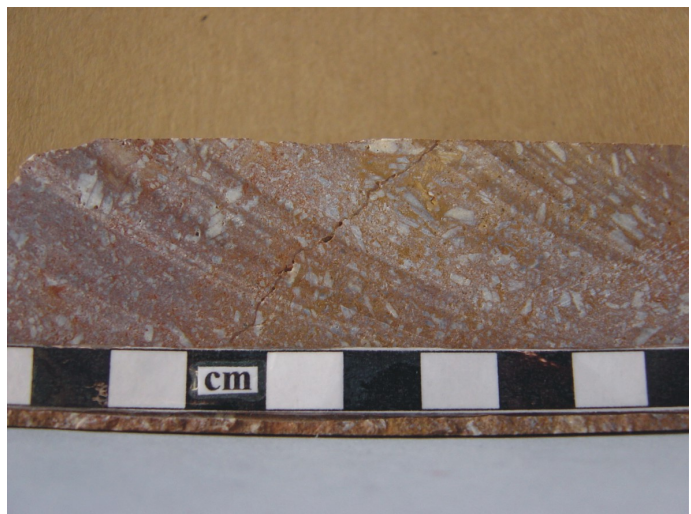


Figura 5-5

Muestra de mano correspondiente a un nivel silíceo enriquecido en minerales de bismuto que forma parte de la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces.

Siguiendo la terminología empleada hasta ahora, en la **litofacies siderítica** es la siderita el mineral principal. La asociación mineral que se define en este caso es siderita-galena. La abundancia de carbonatos de hierro aporta a la matriz un color pardo característico. Por lo demás, no existen diferencias significativas respecto a las otras dos litofacies descritas. Las muestras presentan un aspecto masivo y relativamente poroso (Figura 5-7).



Figura 5-6
Muestra de mano de la litofacies calcítica del gossan de Las Cruces.



Figura 5-7
Muestra de mano de la litofacies siderítica del gossan de Las Cruces.

La última de las litofacies diferenciadas en este gossan se ha denominado **litofacies siderítica-goethítica**, siendo precisamente esta asociación mineral la que la caracteriza y la siderita mucho más abundante que la goethita. Las muestras de esta litofacies son de aspecto terroso, muy deleznales y tienen una densidad inferior al resto. La matriz tiene un tamaño de grano muy fino y aunque es muy rica en carbonatos de hierro en ella se distinguen de visu óxi-hidróxidos férricos de baja cristalinidad y agregados de galena (Figura 5-8).



Figura 5-8
Muestra de mano de la litofacies siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces. La tonalidad ocre corresponde a la presencia de óxi-hidróxidos de hierro.

5.2. MINERALOGÍA

Los óxi-hidróxidos de hierro, minerales característicos de las zonas de oxidación de los yacimientos de sulfuros se han reconocido en todos los perfiles estudiados en Las Cruces, pero no como los minerales mayoritarios. En todas las litofacies se han analizado siderita y galena que son de forma general muy abundantes en la zona de alteración de este yacimiento. La distribución y abundancia en el “gossan” del resto de las fases identificadas es más irregular. En la tabla 5-1 se muestra una síntesis de la mineralogía de cada una de las litofacies descritas en este depósito, separando los minerales de naturaleza residual de aquellos otros cuya formación está relacionada de algún modo con los procesos que dieron lugar al actual perfil de meteorización.

La formación de siderita en el “contexto oxidante” en el que se favorece la alteración de los sulfuros es posible por debajo del nivel freático, ya que las soluciones de la zona saturada pueden mantener altos valores de pH y llegar a la saturación en carbonatos si la acidez del sistema es temporalmente neutralizada (Figura 5-9). Por tanto, la formación de siderita está relacionada con la alteración de los sulfuros aunque no propiamente en condiciones oxidantes. En cualquier caso, estuvo afectada por los procesos de oxidación y reducción que determinaron las paragénesis minerales de la zona de alteración actual y por ello se ha considerado como un mineral de neoformación (Tabla 5-1).

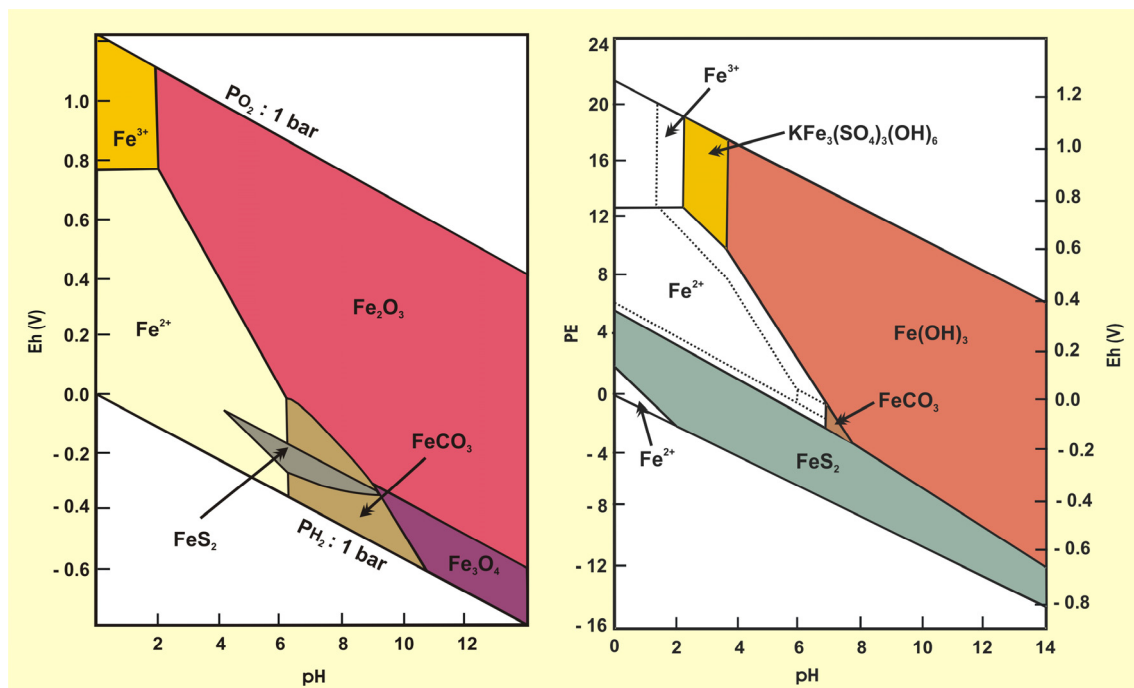


Figura 5-9
Diagramas Eh-pH del sistema Fe-K-S-O₂-H₂O-CO₂ a 25 °C y 1 bar.

En condiciones reductoras y por procesos vinculados a la evolución de la zona de oxidación en una etapa posterior, se formaron calcita, galena, pirrotita y pirita.

Goethita, hematites, schwertmannita, escorodita, nontronita y puntualmente celsiana, son los minerales del gossan formados en condiciones oxidantes durante la alteración del yacimiento primario. Todas estas fases se han identificado correctamente por difracción de rayos-X o en función de los análisis de SEM-EDS. La existencia de schwertmannita se justifica en base a criterios composicionales, pero también morfológicos.

Entre las fases anteriores las menos frecuentes en perfiles de oxidación de sulfuros son nontronita y celsiana. En este depósito el origen de la nontronita está directamente relacionado con la disolución oxidativa de la pirita por la circulación de aguas meteóricas con exceso de oxígeno libre (1 y 2) y con la hidrólisis de feldespatos alcalinos. Este proceso se ha descrito en rocas volcanosedimentarias félsicas con diseminaciones de sulfuros (Fernández-Caliani *et al.*, 2004). Por disolución de los feldespatos alcalinos a consecuencia del drenaje ácido de la roca encajante se forma inicialmente caolinita (3), reacción que neutraliza parcialmente la acidez de las soluciones. La nontronita se forma (4) a partir de la sílice disuelta y el sulfato férrico derivado de la oxidación de la pirita (Decarreau *et al.*, 1987; Mizutani *et al.*, 1991). El origen de la celsiana es el mismo que el de la nontronita, por incorporación del bario disponible en las soluciones en la estructura de arcillas formadas previamente.

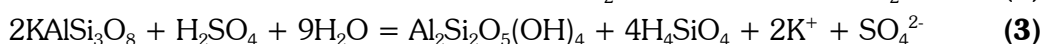
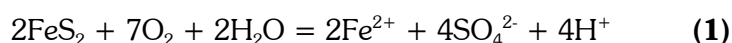
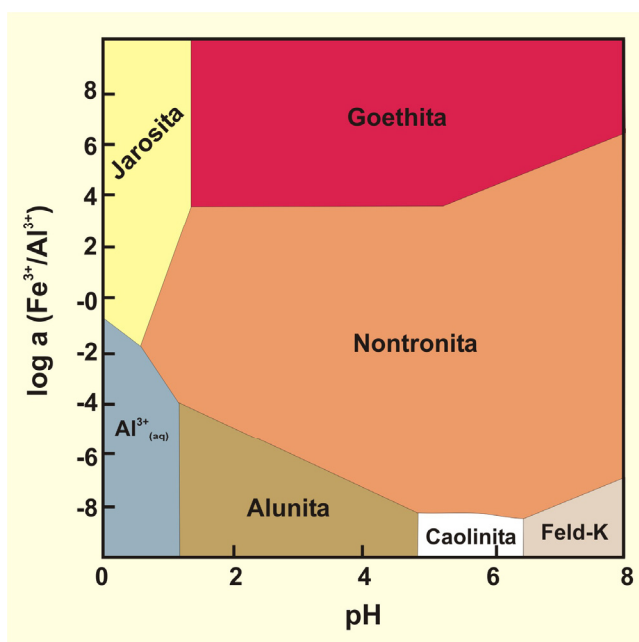


Figura 5-10

Diagrama de estabilidad para el sistema Al-Fe-Si-S-K-O en función del pH vs. $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ a 15°C. Modificado de Zimelman *et al.*, 2005.



El resto de los minerales presentes en la zona de alteración, cuarzo, bismutinita, bismuto metálico, barita, casiterita, rutilo, circón y sulfuros y sulfosales primarias, son de naturaleza residual y se distribuyen irregularmente en ella (Tabla 5-1).

LITOFACIES	MINERALES FORMADOS DURANTE LA EVOLUCIÓN DEL GOSSAN		MINERALES RESIDUALES
	CONDICIONES OXIDANTES	CONDICIONES REDUCTORAS	
GOETHÍTICA-HEMATÍTICA	MAYORES GOETHITA HEMATITES	MAYORES SIDERITA GALENA	MAYORES
	MENORES NONTRONITA	MENORES PIRROTITA	
CALCÍTICA	MAYORES —	MAYORES CALCITA GALENA	CUARZO
	MENORES GOETHITA SCHWERTMANNITA CELSIANA	MENORES SIDERITA PIRROTITA	
SIDERÍTICA	MAYORES —	MAYORES SIDERITA GALENA	BARITA RUTILO CASITERITA CIRCÓN ACANTITA PIRITA 1 ^{ria} SULFOSALES BISMUTINITA BISMUTO
	MENORES GOETHITA NONTRONITA SCHWERTMANNITA ESCORODITA	MENORES PIRROTITA PIRITA 2 ^{ria}	
SIDERÍTICA-GOETHÍTICA	MAYORES GOETHITA HEMATITES	MAYORES SIDERITA GALENA	
	MENORES NONTRONITA	MENORES PIRROTITA PIRITA 2 ^{ria}	

Tabla 5-1

Mineralogía de las litofacies descritas en el gossan del yacimiento de Las Cruces (Sevilla). Se diferencian los minerales residuales de aquellos otros cuya génesis está relacionada de alguna forma con los procesos de gossanización y la evolución del perfil. Dentro de este grupo se distingue entre los minerales formados en condiciones oxidantes y los formados en condiciones reductoras.

La asociación mineral característica de la litofacies goethítica-hematítica es siderita-goethita/hematites-cuarzo (Figura 5-11). Los óxi-hidróxidos de hierro son las fases mayoritarias. Goethita y hematites muestran porcentajes en peso de Fe₂O₃ que varían entre 72-90 y 92-99 respectivamente. Ambos minerales tienen contenidos en aluminio y titanio significativos y retienen en concentraciones similares plomo y manganeso (Anexo II, Tablas II y III). La galena, que se ha identificado por difracción de rayos-X sólo en algunas muestras (Figura 5-11), forma parte junto con los minerales anteriores de la mineralogía mayoritaria. Nontronita y pirrotita tienen menor abundancia y una distribución más irregular. Los minerales de bismuto, bismutinita y bismuto metálico sólo se han analizado asociados a niveles de silicificación (Figura 5-12).

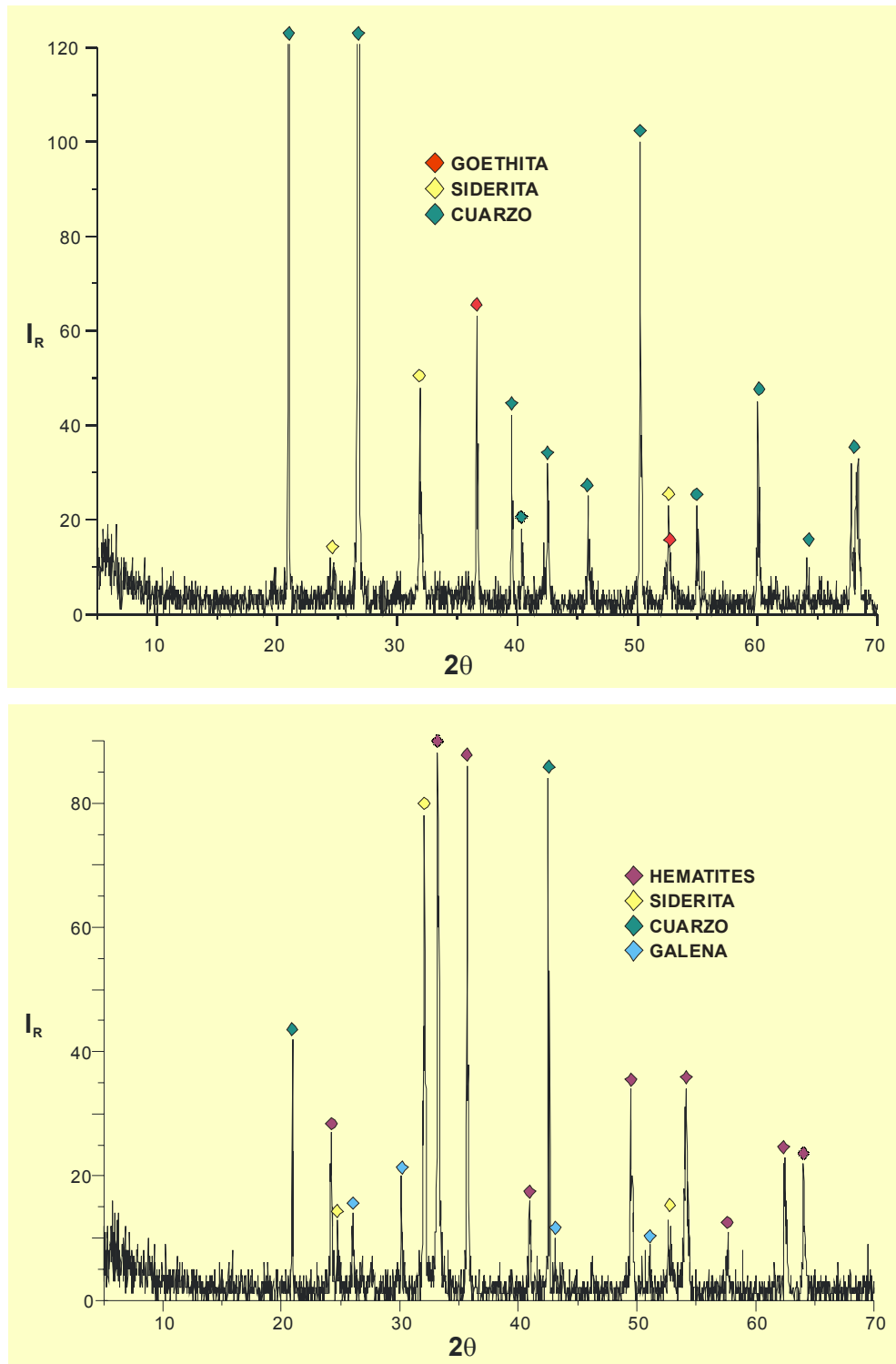


Figura 5-11

Arriba: Difractogramas de una muestra de la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces (Sevilla) en la que se han caracterizado cuarzo, goethita y siderita como minerales mayoritarios. Abajo: Difractograma de una muestra de la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces (Sevilla). En esta muestra se ha caracterizado hematites y no goethita, junto con cuarzo, siderita y galena.

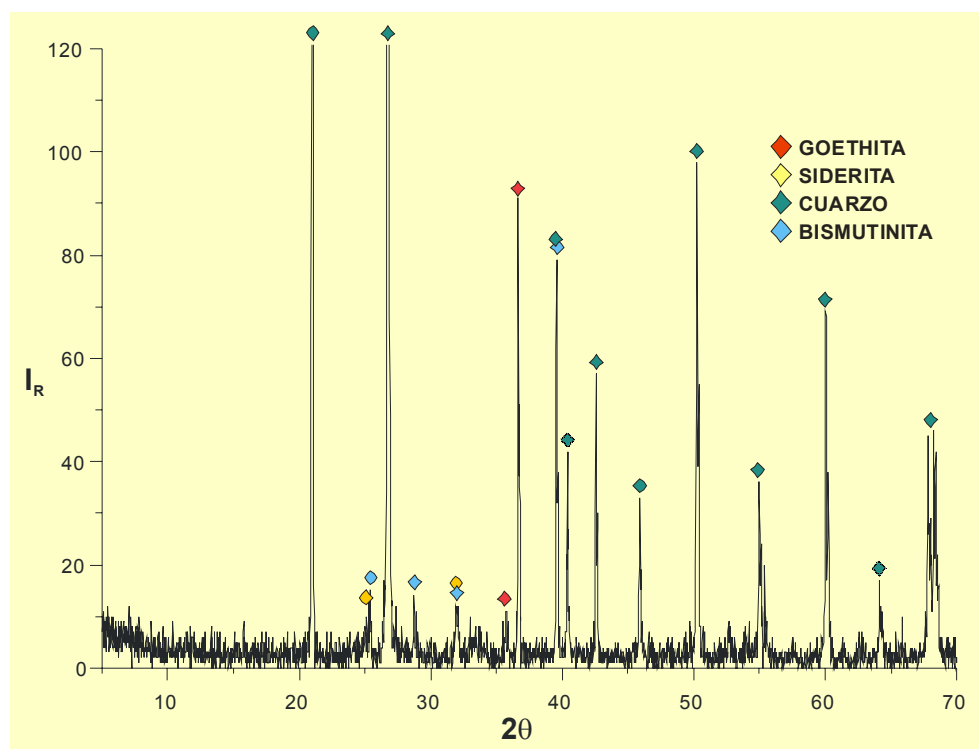


Figura 5-12

Difractograma de una muestra del nivel de enriquecimiento en bismuto de la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces (Sevilla). Además de la asociación característica se ha identificado bismutinita.

Si se comparan la mineralogía de la litofacies anterior y la de la litofacies siderítica-goethítica (Tabla 5-1), se comprueba que prácticamente es la misma. La diferencia entre ambas es la abundancia relativa de los óxi-hidróxidos de hierro. En esta litofacies es más abundante la siderita (Figura 5-13), sobre todo la primera generación de este mineral. Al igual que en la litofacies anterior se han analizado goethita y hematites individualmente mediante SEM-EDS. Las composiciones son muy similares a las anteriores (Anexo II, Tablas II y III). La pirita secundaria forma también parte de la mineralogía de esta parte del gossan.

En la litofacies calcítica los minerales más abundantes son cuarzo, calcita y galena. Los dos últimos minerales son los que definen la asociación característica (Figura 5-13). La mineralogía minoritaria está compuesta de forma variable por siderita, pirrotita, óxi-hidróxidos de hierro, celsiana y schwertmannita.

Goethita, nontronita, schwertmannita, escorodita, pirrotita y pirita secundaria componen la mineralogía minoritaria de la litofacies siderítica, que como su nombre indica está compuesta mayoritariamente por siderita que define junto con la galena la asociación mineral característica (Figura 5-14). Goethita I y II también están presentes.

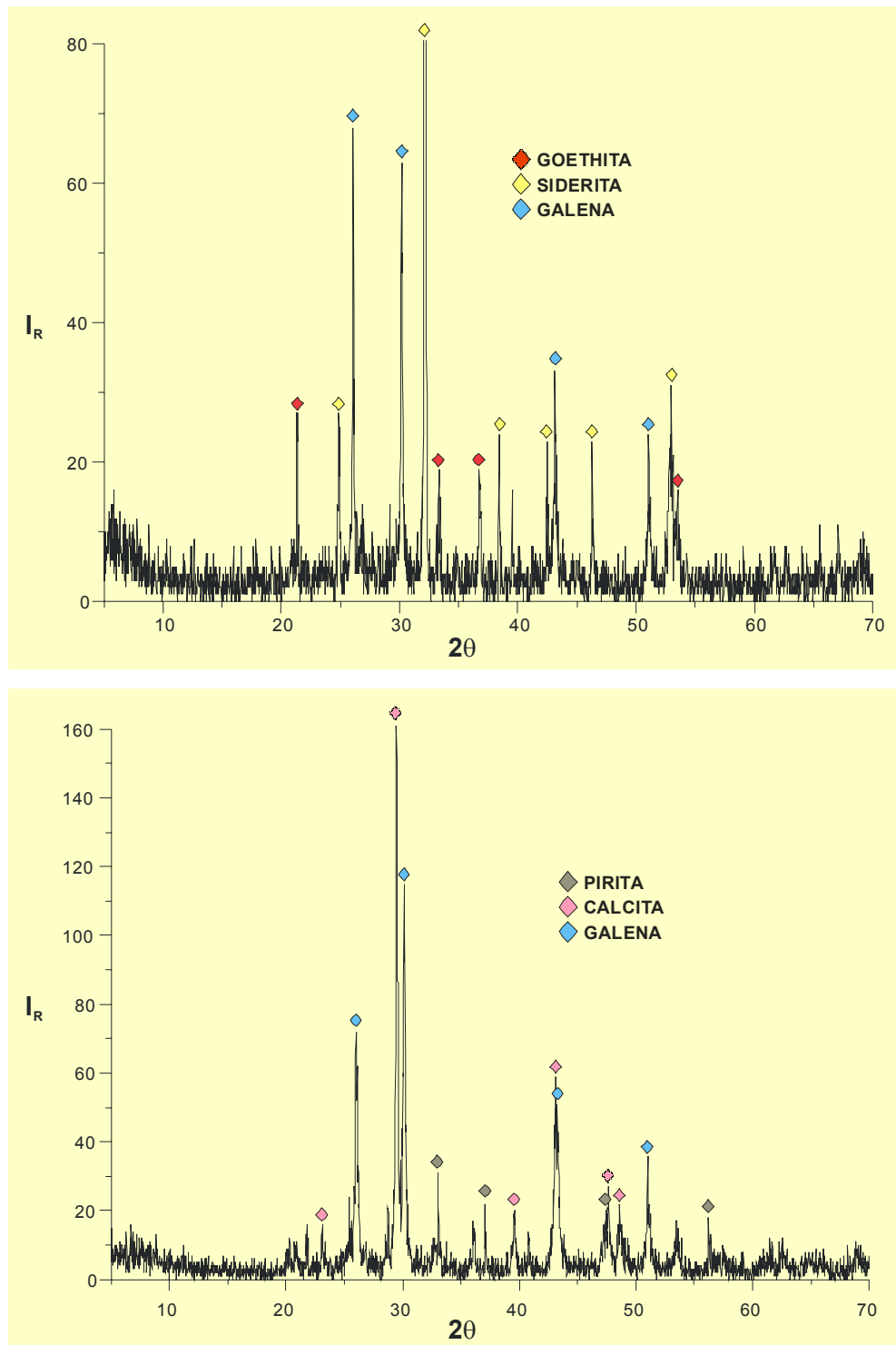


Figura 5-13

Arriba: Difractograma de una muestra de la litofacies siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces (Sevilla). Siderita y galena son más abundantes que la goethita, a diferencia de la litofacies goethítica-hematítica. Abajo: Difractograma de una muestra de la litofacies calcítica del gossan de Las Cruces (Sevilla). Calcita y galena componen la asociación característica y la mineralogía mayoritaria junto con pirita.

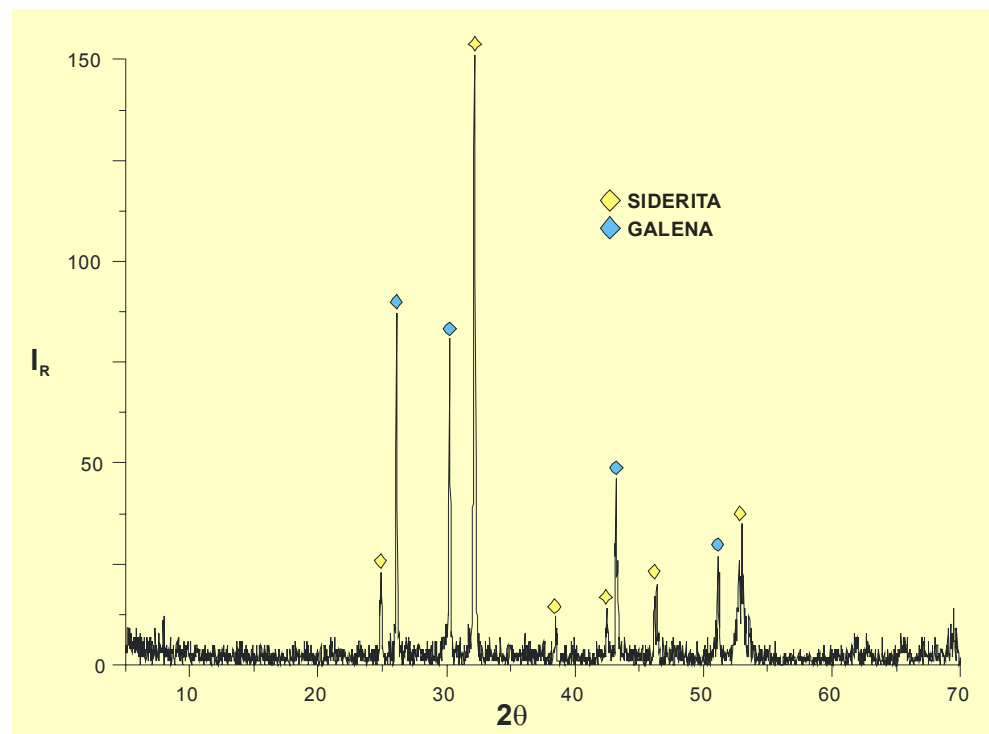


Figura 5-14

Difractograma de una muestra de la litofacies siderítica del gossan de Las Cruces (Sevilla). Siderita y galena son los minerales más abundantes y los que definen la asociación característica.

5.3. ESTUDIO MICROTTEXTURAL

En la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces se han analizado las características microtexturales de las cuatro litofacies descritas en ella con la finalidad de diferenciar las paragénesis minerales presentes y las relaciones texturales entre ellas. Como se expone en el capítulo de interpretaciones, a partir de estos datos se han reconocido tres etapas principales durante la formación de la actual zona de oxidación como resultado de los cambios experimentados en las condiciones del medio.

5.3.1. PATRONES MICROTTEXTURALES

Las relaciones texturales que presentan los minerales formados durante la alteración del yacimiento de sulfuros de Las Cruces son más complejas que las que se han descrito en los otros dos depósitos. Las texturas desarrolladas por los minerales formados durante la oxidación inicial de la mineralización primaria aparecen reemplazadas por texturas formadas posteriormente en condiciones reductoras, fases que a su vez muestran evidencias de oxidación. Y en general predominan las texturas inmaduras que ponen de manifiesto procesos inacabados o interrumpidos por cambios en las condiciones del medio.

En la *litofacies goethítica-hematítica* predominan las texturas de disolución parcial y precipitación entre los dos minerales más abundantes en ella, siderita y goethita (Figura 5-15, A). En toda la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces se han reconocido dos generaciones de siderita y otras dos de goethita, de tal forma que la primera generación de goethita está relacionada genéticamente con la primera generación de siderita y lo mismo ocurre entre goethita II y siderita II. En ambos casos se conservan evidencias de disolución-precipitación entre estos dos minerales, más desarrolladas entre las primeras generaciones.

La siderita I forma parte de la matriz como rellenos microcristalinos (Figura 5-15, B). En los huecos existentes entre esta siderita y el resto de la matriz silícea, resultado de la disolución parcial de este carbonato, precipitaron los óxi-hidróxidos de hierro inestables a partir de los cuales se formó la primera generación de goethita. Dicha generación de goethita ha desarrollado formas intermedias entre esferoidales y botroidales en las que se puede diferenciar un núcleo más sólido y una zona de borde muy inmadura y apenas formada (Figura 5-15, C-D).

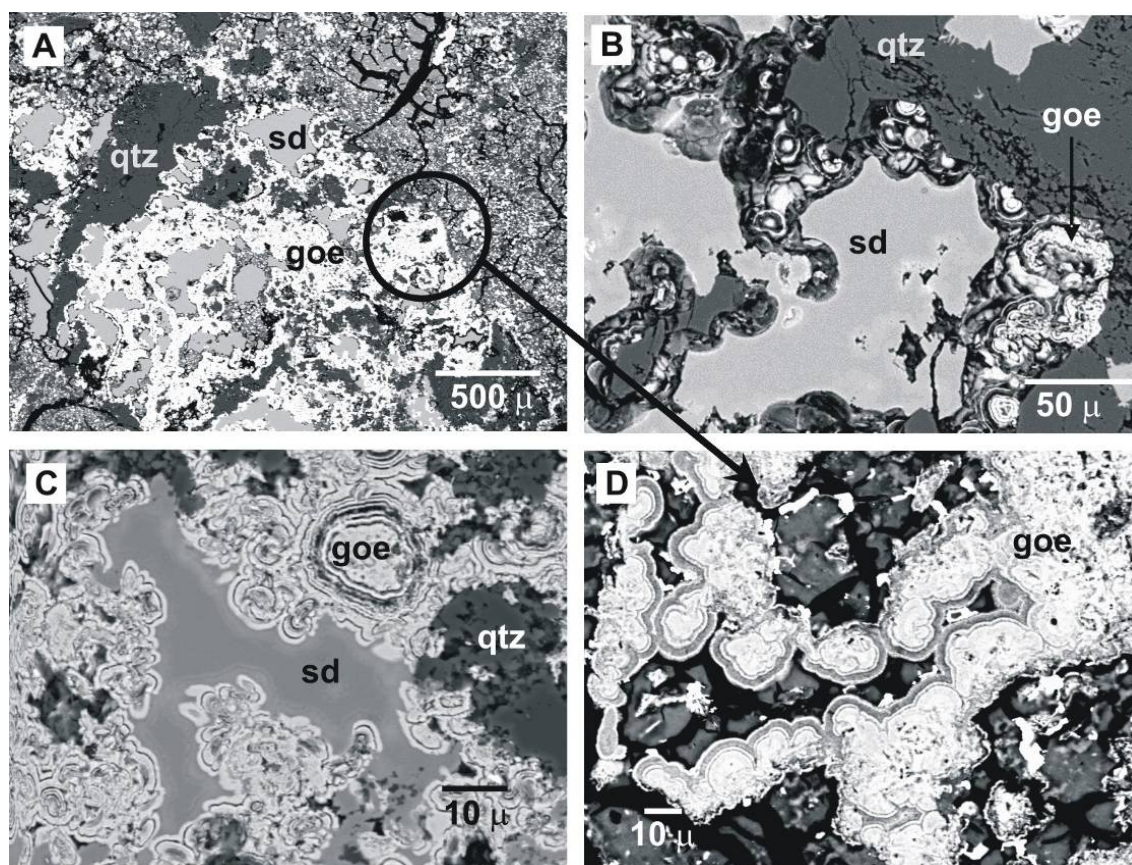


Figura 5-15

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces. **A:** Siderita y hematitas como parte de la matriz silícea; **B:** Siderita con evidencias de disolución parcial por los bordes y goethita formada en los huecos creados entre la siderita y el cuarzo; **C y D:** Textura botroidal desarrollada por la goethita.

Como se ha dicho con anterioridad, la goethita I suele aparecer relacionada espacial y genéticamente con la siderita I (Figura 5-16, A), pero también se describen texturas similares como relleno de huecos de la matriz sin que esté presente dicho carbonato (Figura 5-16, B). Además, aunque las texturas que relacionan estos dos minerales se han definido como de disolución-precipitación, no responden siempre de forma tan clara a este patrón. En determinadas ocasiones podría tratarse de un microbandeado formado por precipitación a partir de las soluciones de goethita y siderita alternativamente en función de las condiciones del medio, o bien de una transformación directa entre dichos minerales (Figura 5-16, C).

Hasta ahora, las relaciones texturales que se han descrito corresponderían a los primeros estadios de formación del perfil de alteración, cuando comenzó la oxidación del yacimiento original. De tal forma, que la formación de la siderita se produjo en condiciones reductoras y de sobresaturación en carbonatos por debajo de la interfase agua-roca-atmósfera y la de la goethita por disolución oxidativa de los sulfuros y de la propia siderita por el descenso progresivo del frente de oxidación.

Progresivamente se produjo un cambio en las condiciones del medio, puesto que las primeras generaciones de siderita y goethita aparecen parcialmente reemplazadas por sulfuros secundarios, sobre todo la siderita (Figura 5-16, D). Galena, pirrotita y una segunda generación de siderita se formaron en una etapa posterior en la que se impusieron condiciones reductoras. La segunda generación de siderita, a diferencia de la primera, ha desarrollado cristales idiomorfos entre los huecos de la matriz (Figura 5-16, E) y ocasionalmente muestra texturas de intercrecimiento con pirrotita (Figura 5-16, F).

Además de los sulfuros anteriores, se han descrito en el perfil de alteración de Las Cruces zonas de enriquecimiento en bismuto, bismutinita y bismuto metálico, relacionadas con niveles silíceos asociados a su vez a la litofacies goethítica-hematítica. Estos minerales sin embargo, no han desarrollado texturas de reemplazamiento ni de intercrecimiento con otras fases a diferencia de la galena o la pirrotita. Simplemente, constituyen el relleno de la matriz de cuarzo de los niveles silíceos (Figura 5-17, A) o forman parte de ella (Figura 5-17, B). La génesis de las zonas de silicificación está normalmente relacionada con los procesos de gossanización, cuando la lixiviación es tan intensa que sólo se conserva el cuarzo de forma residual. La concentración de bismuto se produjo por el mismo mecanismo, bien por enriquecimiento residual o porque este tipo de minerales no se vieron afectados por los procesos de oxidación.

Por último dentro de la litofacies goethítica-hematítica son la nontronita, una segunda generación de goethita y la escorodita las últimas fases formadas durante la evolución de la actual zona de alteración de Las Cruces, resultado de la oxidación de las fases formadas previamente en condiciones reductoras. Estos minerales no suelen desarrollar texturas, porque son muy inmaduros, sólo rellenan la matriz o se forman a partir de los bordes de otras fases (Figura 5-17, D). Únicamente la goethita desarrolla morfologías similares a la de la goethita I pero aún menos definidas (Figura 5-17, C).

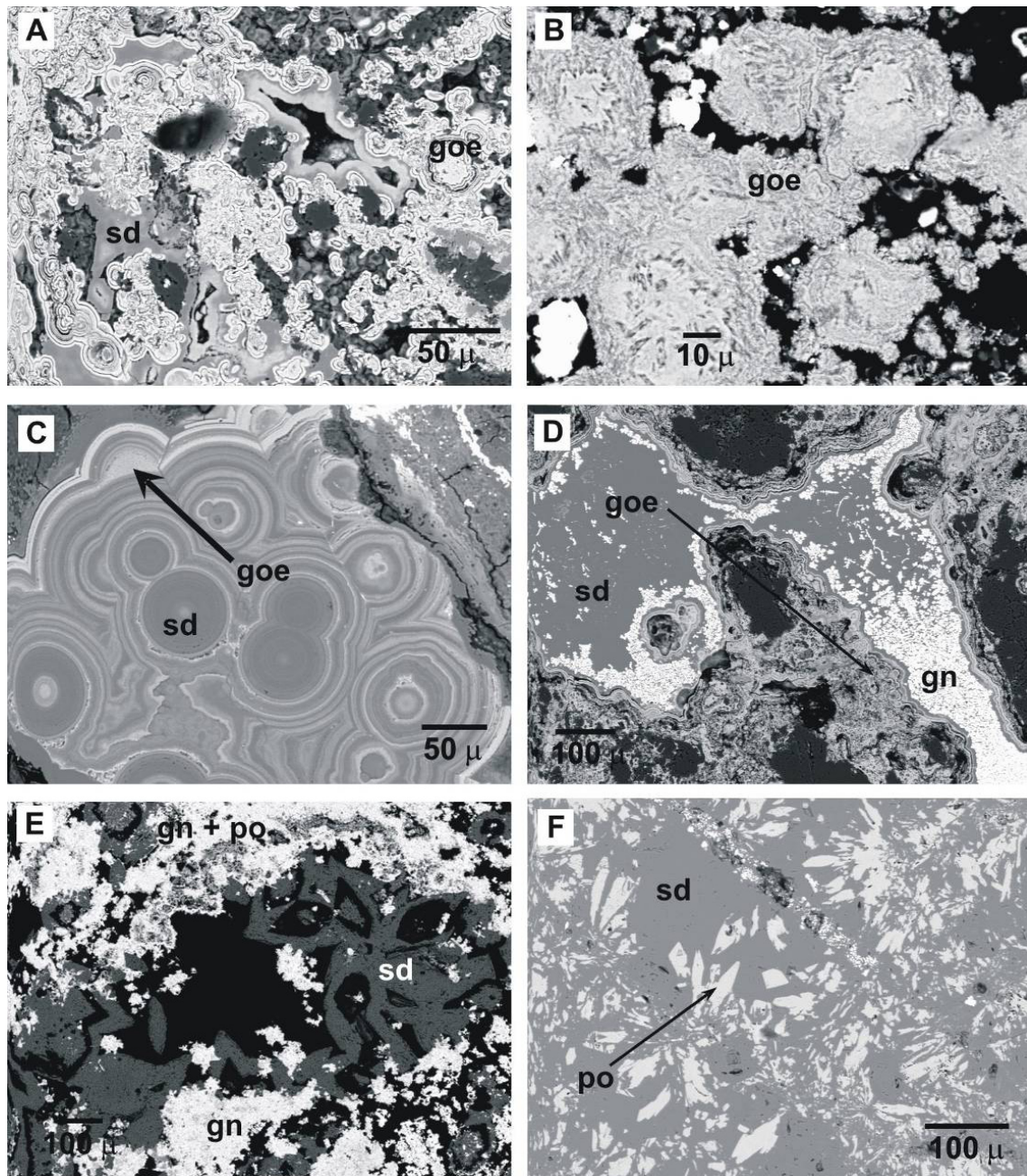


Figura 5-16

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces. **A:** Goethita con textura botroidal asociada a siderita; **B:** Goethita con textura botroidal que no está asociada a siderita; **C:** Texturas de transformación por oxidación entre siderita y goethita; **D:** Reemplazamiento parcial de siderita por galena secundaria; **E:** Cristales idiomorfos de siderita rellenando huecos de la matriz junto con galena y pirrotita; **F:** Intercrecimiento entre siderita y pirrotita.

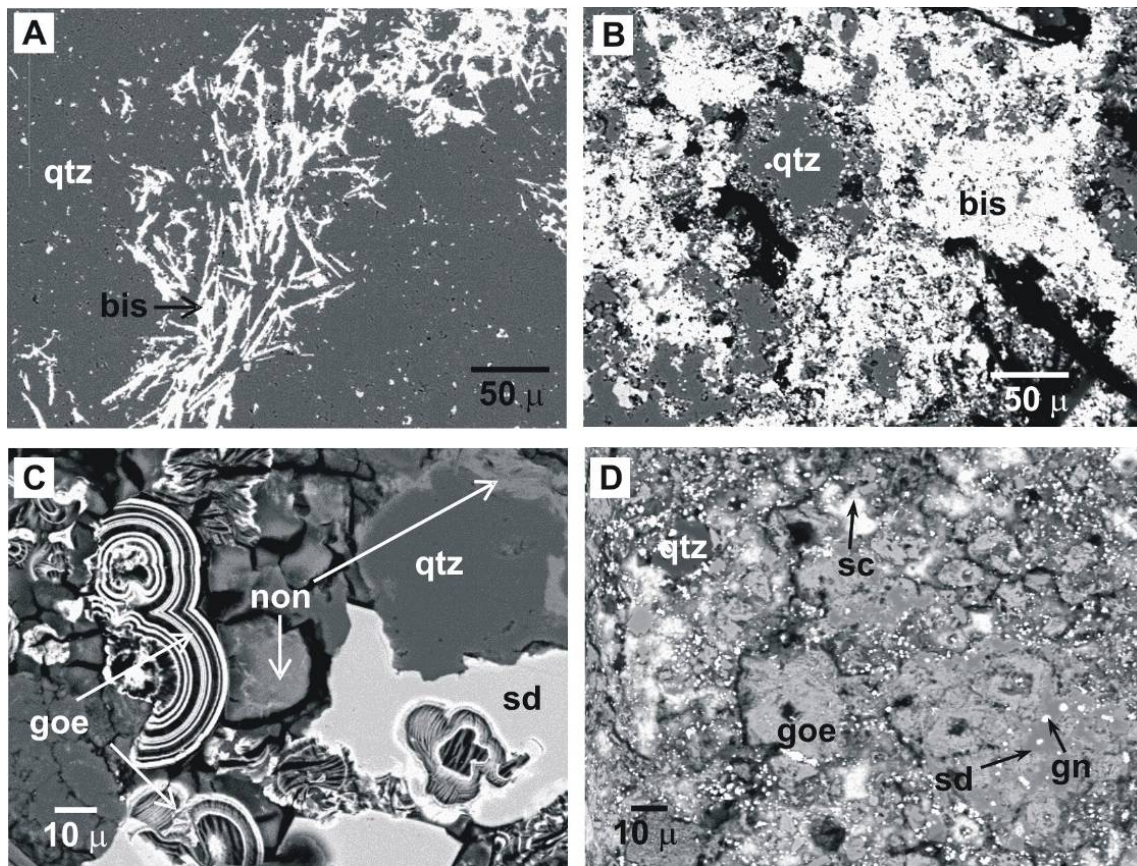


Figura 5-17

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces. **A:** Concentración de bismutinita en las fisuras de la matriz de los niveles silíceos; **B:** Reemplazamiento de la matriz de los niveles silíceos por bismutinita; **C:** Nontronita y goethita II formadas en el último estadio de oxidación presentan texturas inmaduras; **D:** Escorodita como producto de oxidación de los sulfuros primarios y secundarios.

En la *litofacies calcítica*, la calcita rellena las fracturas y cementa los huecos de una matriz básicamente silíceo. Este mineral podría haberse formado como subproducto durante el reemplazamiento de la siderita I por pirrotita, o como subproducto del intercrecimiento entre siderita II y pirrotita. En esta litofacies la pirrotita presenta texturas de intercrecimiento con la galena secundaria (Figura 5-18, A) y la calcita está parcialmente reemplazada por galena y pirita secundarias (Figura 5-18, B). Por oxidación de los sulfuros de hierro secundarios, pirita y pirrotita, se ha formado una fase de composición equivalente a la de la schwertmannita y que además ha desarrollado una morfología similar a la que normalmente presenta este hidróxi-sulfato de hierro (Figura 5-18, C). Aunque la abundancia de siderita y goethita no es significativa, la siderita I muestra evidencias de disolución parcial y precipitación de la goethita I a partir de ella. Al igual que la calcita, estas fases también están reemplazadas por los sulfuros secundarios (Figura 5-18, D).

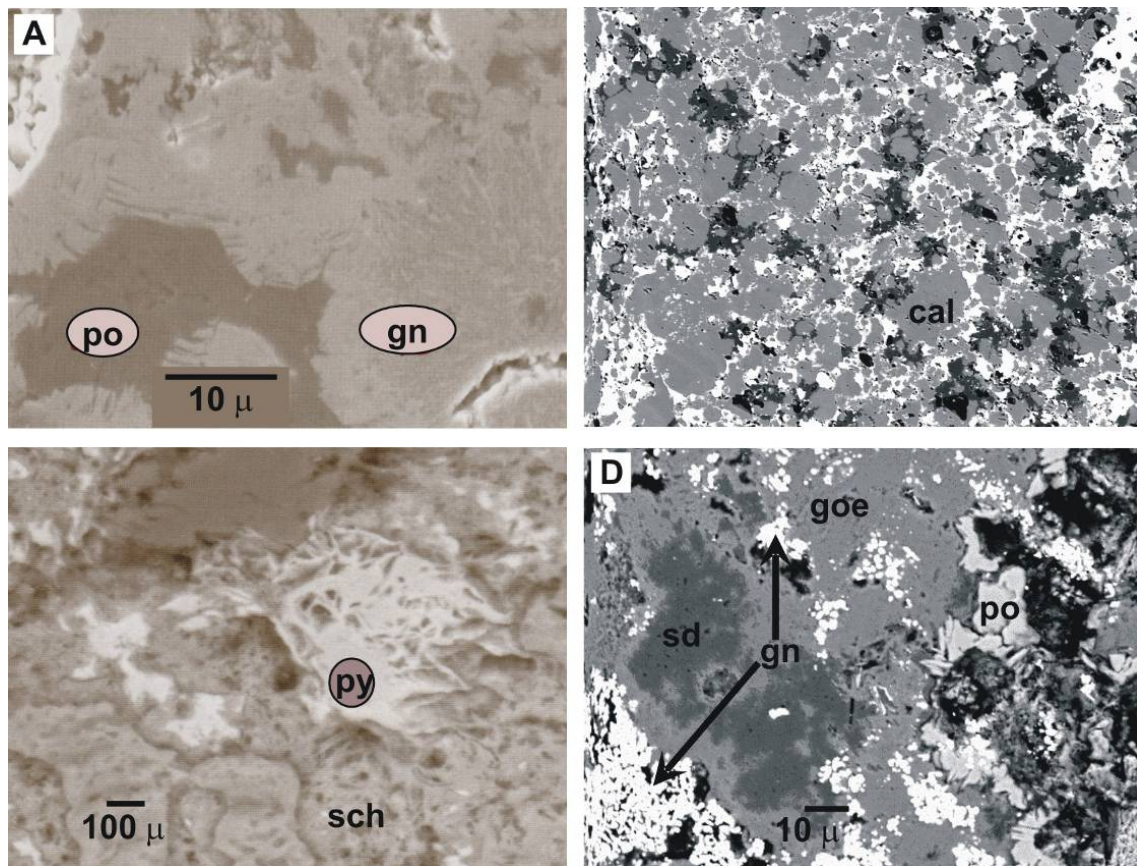


Figura 5-18

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies calcítica del gossan de Las Cruces. **A:** Intercrecimientos entre pirrotita y galena secundarias; **B:** Calcita parcialmente reemplazada por galena y pirita secundarias; **C:** Schwertmannita formada como producto de la oxidación de los sulfuros de hierro secundarios; **D:** Texturas de disolución-precipitación entre siderita I y goethita I, parcialmente reemplazadas por galena y pirrotita secundarias.

La asociación siderita-galena es la que define la *litofacies siderítica*, de tal forma que en ella predominan las texturas de reemplazamiento entre estos dos minerales (Figura 5-19, A-B). Como ocurre en la litofacies goethítica-siderítica, la segunda generación de siderita aparece habitualmente intercrecida con pirrotita y tras la oxidación de ambos minerales se ha formado goethita (Figura 5-19, C-D). Esta goethita, que corresponde lógicamente a la segunda generación, es amorfa y aunque la siderita está también oxidada se ha formado básicamente por oxidación de la pirrotita.

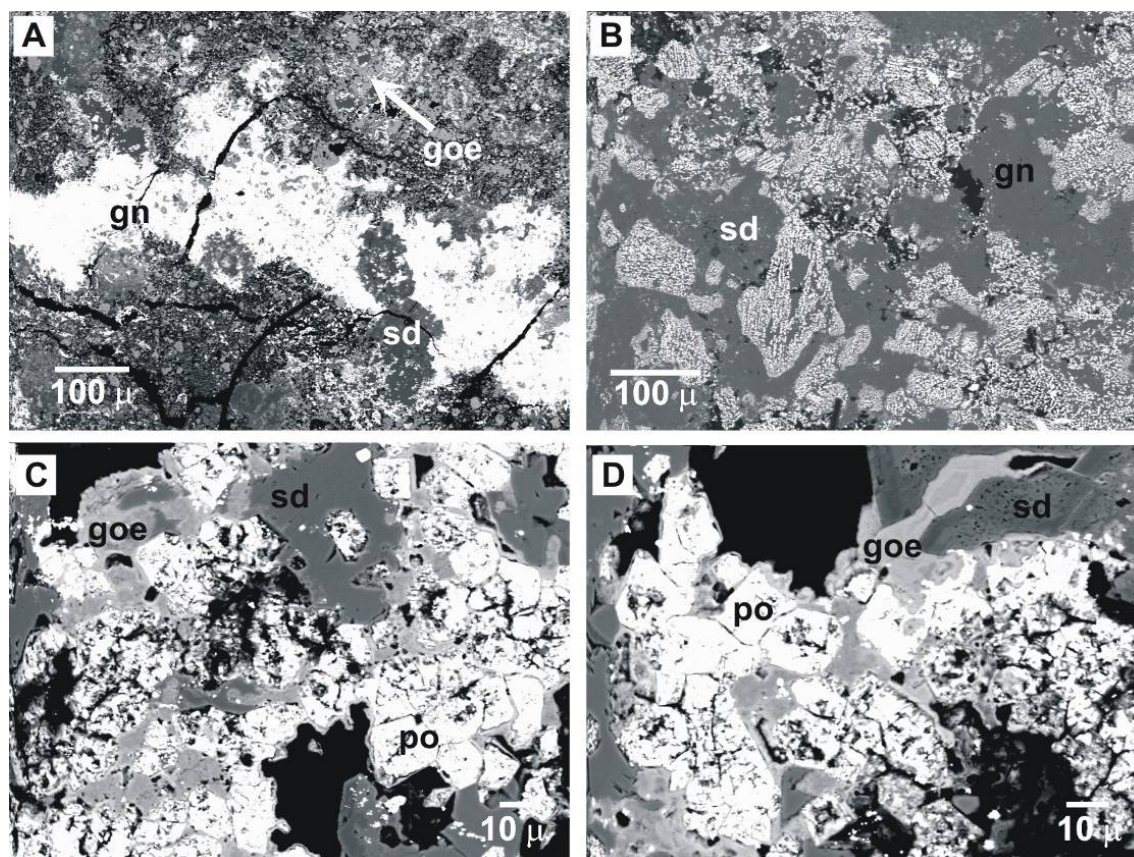


Figura 5-19

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies siderítica del gossan de Las Cruces.

A y B: Siderita parcialmente reemplazada por galena secundaria; **C y D:** Goethita II formada por la oxidación de los intercrecimientos entre pirrotita secundaria y siderita II.

Las características texturales de la última de las **litofacies** diferenciadas en Las Cruces, la **siderítica-goethítica**, son las mismas que las descritas en la litofacies goethítica-hematítica. Siderita I y goethita I aparecen asociadas mediante texturas que responden más a reemplazamiento y/o transformación que a disolución-precipitación. La primera generación de goethita se distribuye como agregados masivos por los bordes de la primera generación de siderita (Figura 5-20, A-B), pero también ha desarrollado de forma incipiente textura botroidal (Figura 5-20, C-D) a favor de zonas de mayor porosidad dentro de los agregados carbonatados (Figura 5-20, F). Cuando las formas botroidales están localmente más desarrolladas se puede observar la disposición radial de los cristales de goethita (Figura 5-20, E).

La siderita I aparece reemplazada básicamente por galena (Figura 5-21, A). La siderita II también caracterizada en esta litofacies, muestra intercrecimientos con pirrotita, ambos minerales con evidencias de oxidación posterior (Figura 5-21, B-F). Por oxidación de los sulfuros secundarios y la siderita II, se han formado goethita II (Figura 5-21, B), scorodita (Figura 5-21, C), schwertmannita (Figura 5-21, D) y nontronita (Figura 5-21, E-F).

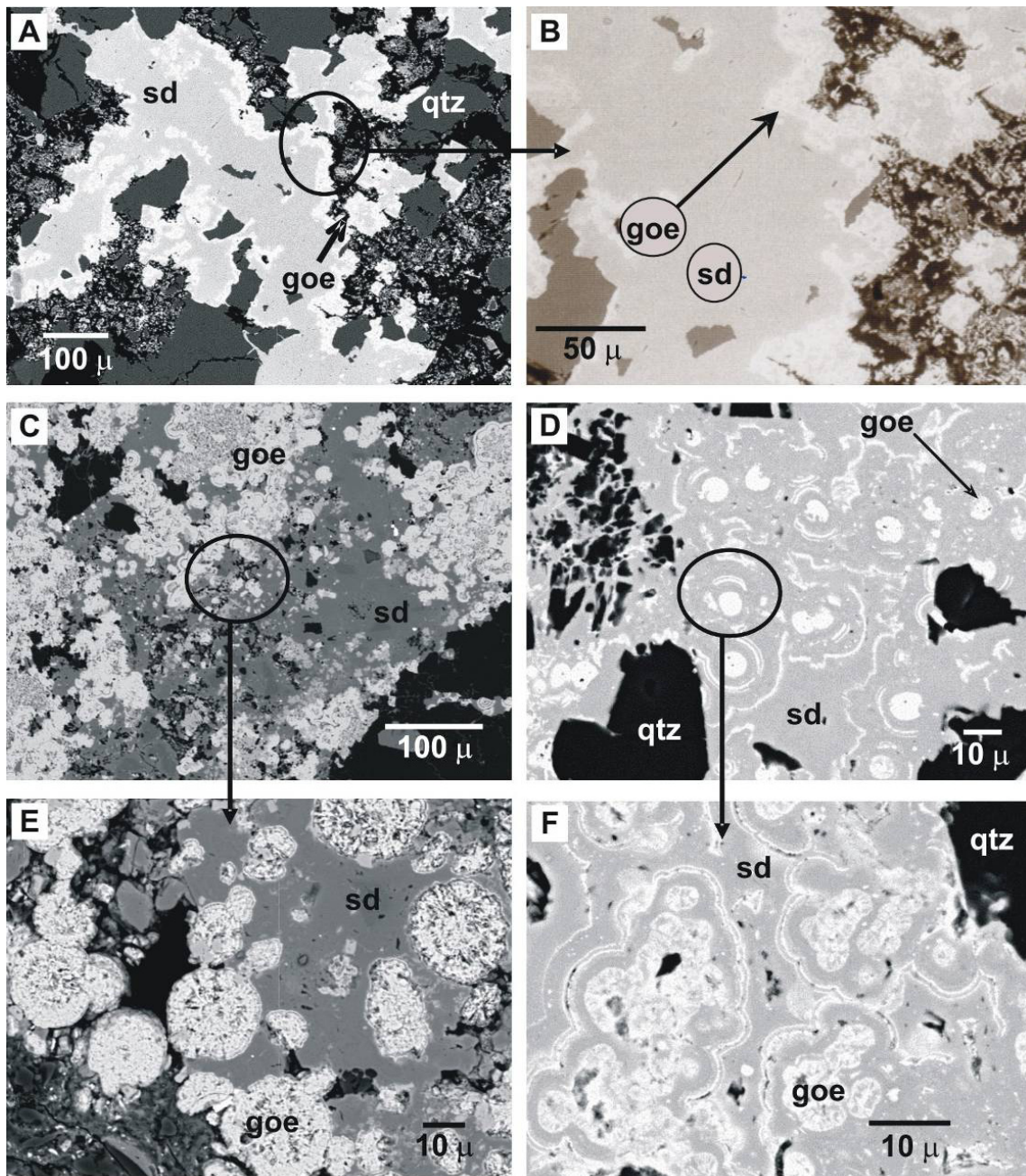


Figura 5-20

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces. **A:** Siderita I con bordes reemplazados por goethita I con textura masiva; **B:** Detalle de la microfotografía anterior; **C y E:** Goethita I con textura botroidal formada por oxidación de la siderita I; **D y F:** Detalles de la microfotografías C y E respectivamente.

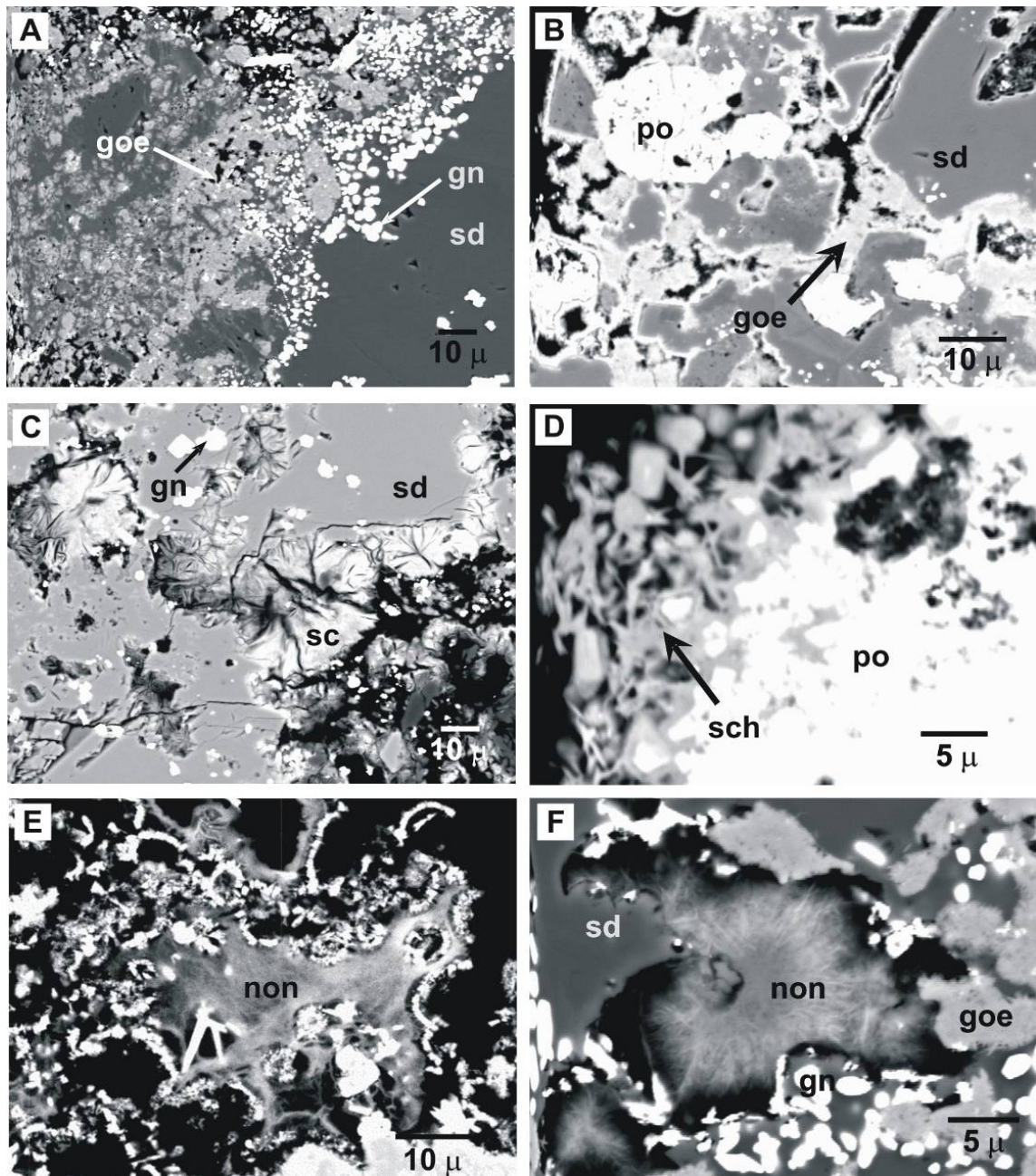


Figura 5-21

Microfotografías de SEM-EDS correspondientes a la litofacies siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces. **A:** Siderita I parcialmente reemplazada por galena secundaria; **B:** Siderita II intercrecida con pirrotita secundaria. La pirrotita está oxidada y a partir de ella se ha formado goethita II; **C:** Escorodita formada por oxidación de los sulfuros primarios y secundarios en etapas más recientes; **D:** Oxidación de pirrotita y formación de schwertmannita en la etapa más reciente; **E y F:** Formación de nontronita en los huecos.

5.3.2. PARAGÉNESIS MINERALES

En la actual zona de oxidación del yacimiento de Las Cruces se han reconocido a partir de las relaciones texturales descritas anteriormente y de las condiciones de estabilidad entre los minerales que las desarrollan, cuatro paragénesis minerales (Figura 5-22).

Paragénesis 1: siderita I + goethita I

Los agregados de siderita que forman parte de la matriz están parcialmente oxidados y/o transformados a goethita, la cual ha desarrollado textura botroidal por los bordes, huecos y fracturas de este carbonato de hierro (Figura 5-22).

Paragénesis 2: siderita II/calcita + pirrotita + pirita II

Siderita o calcita (según la litofacies), pirrotita y pirita secundaria ocupan los huecos existentes entre las fases que componen la matriz desarrollando texturas de intercrecimientos entre ellas y de reemplazamiento respecto a siderita I + goethita I (Figura 5-22).

Paragénesis 3: galena + pirrotita

La galena reemplaza principalmente a los carbonatos y muestra intercrecimientos con la pirrotita (Figura 5-22).

Paragénesis 4: nontronita-celsiana + schwertmannita + escorodita + goethita II + hematites

Las dos generaciones de siderita, así como los sulfuros secundarios, muestran evidencias de corrosión, disolución parcial y oxidación. A partir de estos procesos se han formado nontronita o celsiana (según la litofacies), schwertmannita, escorodita y goethita II.

La deshidroxilación-deshidratación a baja temperatura de la primera generación de goethita, tiene como producto final la hematites caracterizada en la litofacies goethítica-hematítica mediante difracción de rayos-X.

La formación y evolución espacio-temporal de dichas paragénesis en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces se discute detalladamente al final de esta memoria en función de etapas reconocidas a partir de dataciones preexistentes, considerando la ubicación de este yacimiento dentro el contexto geotectónico regional y estableciendo equivalencias con las etapas genéticas reconocidas en Tharsis y Riotinto.

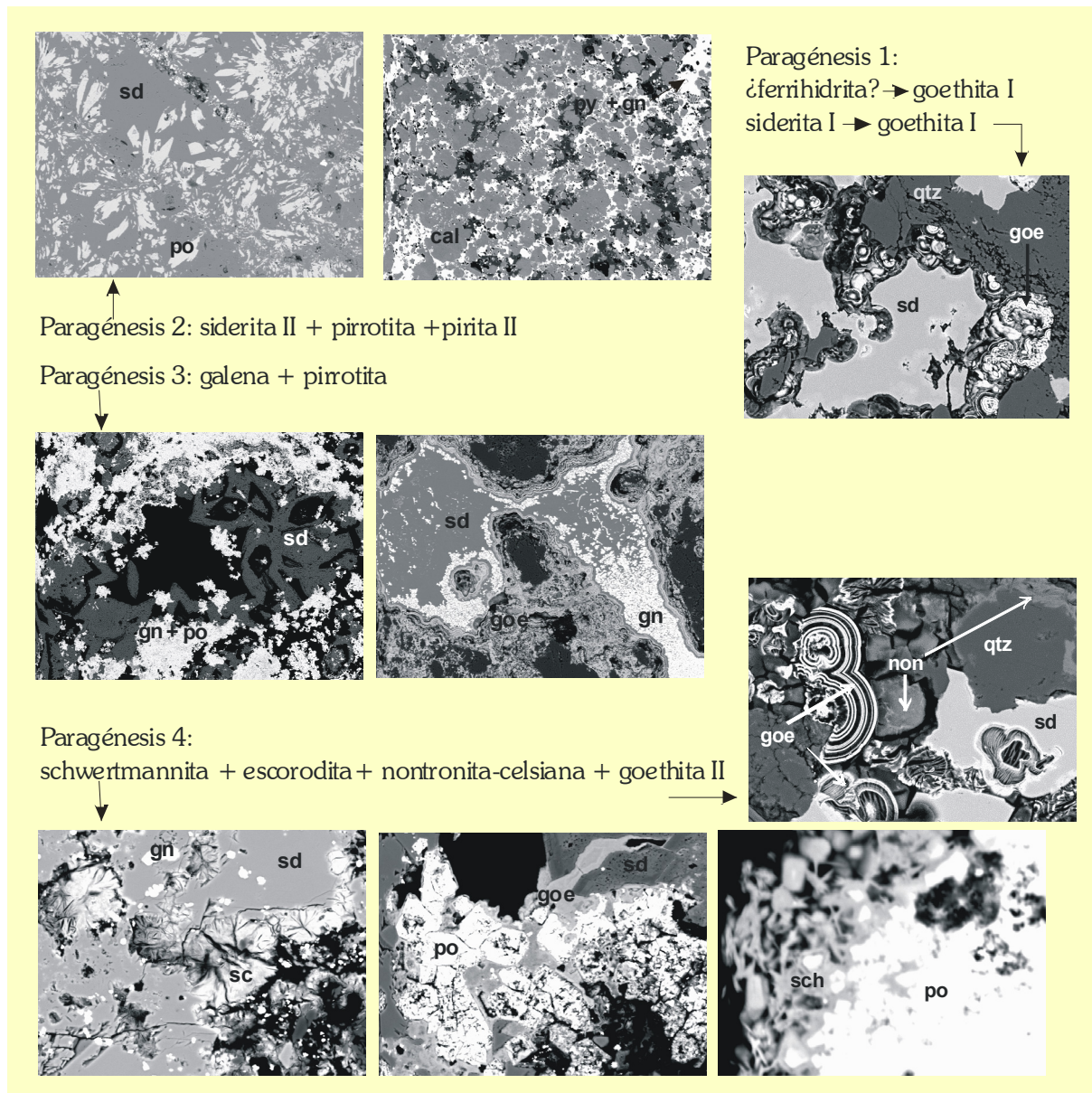


Figura 5-22

Paragénesis minerales reconocidas en la zona de oxidación de Las Cruces y evidencias texturales de ellas.

5.4. GEOQUÍMICA DE ROCA TOTAL

En el perfil de gossan del yacimiento de Las Cruces se han diferenciado cuatro litofacies en función de la abundancia relativa de las fases mayoritarias, como se ha visto en los apartados anteriores de este capítulo. Desde el punto de vista geoquímico consideraremos sólo dos de ellas, las litofacies goethítica-hematítica y siderítica-goethítica por ser las verdaderamente representativas de la zona de oxidación en este depósito.

No se tendrán en cuenta las otras dos litofacies en el estudio estadístico por las siguientes razones. Las únicas diferencias que existen entre las litofacies siderítica y siderítica-goethítica es la menor abundancia de los óxi-hidróxidos de hierro en la primera de ellas. Además, el nivel correspondiente a la litofacies siderítica no está representado en todos los perfiles y cuando lo está tiene poca potencia o aparece intercalado en la litofacies siderítica-goethítica. La litofacies calcítica está compuesta por calcita y galena, mientras que el resto de minerales son poco abundantes y al igual que el anterior es un nivel poco representado en el perfil.

5.4.1. ABUNDANCIA Y DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS POR LITOFACIES

En el anexo II se recogen los resultados analíticos de roca total de las litofacies goethítica-hematítica y siderítica-goethítica, así como de los sulfuros del yacimiento de Las Cruces. Al igual que en Tharsis y Riotinto se han analizado los elementos mayores Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn, Cr, C y S. Y los elementos menores y trazas Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Hg, Au, Tl, Se, Sc, Ba, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Los resultados de elementos mayores aparecen expresados en porcentaje en peso de óxidos (Anexo II, Tabla IV), en ppb para el oro y ppm para el resto de elementos (Anexo II, Tablas V y VI).

Las concentraciones medias de los elementos analizados en las dos litofacies más representativas del gossan de Las Cruces se recogen en las tablas 5-2 y 5-3.

YACIMIENTO LITOFACIES	LAS CRUCES	
	Goethítica-Hematítica	Siderítica-Goethítica
SiO ₂ (%)	38,03	20,15
Al ₂ O ₃ (%)	0,49	0,48
Fe ₂ O ₃ (%)	46,15	50,04
MgO (%)	0,62	0,66
CaO (%)	0,56	0,70
Na ₂ O (%)	0,07	0,05
K ₂ O (%)	0,07	0,05
TiO ₂ (%)	0,86	0,51
P ₂ O ₅ (%)	0,10	0,13
MnO (%)	0,03	0,02
Cr ₂ O ₃ (%)	0,01	0,01
TOT/C (%)	2,05	3,38
TOT/S (%)	0,58	1,78

Tabla 5-2

Concentraciones promedio de elementos mayores en las litofacies más representativas de la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces expresadas en porcentaje en peso de óxidos. Datos calculados a partir de los resultados analíticos de muestras individuales correspondientes a las diferentes litofacies (Anexo II, Tabla IV).

YACIMIENTO LITOFACIES	LAS CRUCES	
	Goethítica-Hematítica	Siderítica-Goethítica
	Mo (ppm)	10,98
Cu (ppm)	362,45	187,37
Pb (ppm)	10000,00	9530,34
Zn (ppm)	78,50	56,71
Ni (ppm)	1,80	0,83
As (ppm)	5292,18	4544,44
Cd (ppm)	0,15	0,29
Sb (ppm)	408,15	1254,39
Bi (ppm)	279,93	793,86
Ag (ppm)	3,25	40,30
Au (ppb)	395,03	14879,21
Hg (ppm)	1,35	22,59
Tl (ppm)	0,40	0,43
Se (ppm)	37,33	49,57
Sc (ppm)	2,75	2,43
Ba (ppm)	581,50	625,20
Co (ppm)	6,45	2,90
Cs (ppm)	2,93	1,69
Ga (ppm)	7,48	7,17
Hf (ppm)	6,60	3,59
Nb (ppm)	14,78	9,24
Rb (ppm)	2,63	1,20
Sn (ppm)	758,00	372,71
Sr (ppm)	62,88	86,09
Ta (ppm)	0,98	0,63
Th (ppb)	6,58	4,36
U (ppm)	4,23	2,80
V (ppm)	79,75	47,43
W (ppm)	27,88	31,51
Zr (ppm)	249,53	122,57
Y (ppm)	32,48	15,80
La (ppm)	26,93	24,07
Ce (ppm)	49,58	47,81
Pr (ppm)	5,13	5,18
Nd (ppm)	17,35	18,39
Sm (ppm)	2,60	2,67
Eu (ppm)	1,01	1,11
Gd (ppm)	2,73	1,69
Tb (ppm)	0,69	0,39
Dy (ppm)	4,50	2,27
Ho (ppm)	1,04	0,51
Er (ppm)	2,88	1,42
Tm (ppm)	0,45	0,24
Yb (ppm)	2,59	1,34
Lu (ppm)	0,43	0,21

Tabla 5-3

Concentraciones promedio de elementos menores y trazas en las litofacies más representativas de la zona de alteración de Las Cruces expresadas en ppm o ppb. Datos calculados a partir de los resultados analíticos de muestras individuales correspondientes a las diferentes litofacies (Anexo II, Tablas V y VI).

A excepción del Si, los elementos mayores muestran poca variación de una litofacies a otra (Tabla 5-2; Anexo II, Tabla IV). El contenido en Fe_2O_3 varía entre 16 y 70% en peso en las dos litofacies, con valores medios del 50% tanto en el gossan como en los sulfuros.

Las abundancias de Al, Mg, Ca y Ti no superan nunca el 2% en peso de los óxidos, siendo el Al más abundante en la litofacies siderítica-goethítica. C y S se han analizado en concentraciones mayores. No existe mucha diferencia respecto al C, pero el S es más abundante en la litofacies siderítica-goethítica. Los demás elementos mayores, Na, K, Mn, P y Cr, tienen contenidos siempre inferiores al 0,5% en peso de óxidos, correspondiendo los valores más altos a la litofacies goethítica-hematítica, excepto los del P.

Entre los elementos analizados en proporciones de menores son el Pb y el As los de mayor concentración. Los valores medios que muestran en las dos litofacies consideradas son similares, entre 9500-10000 ppm de Pb y entre 4500-5300 ppm de As. La abundancia del Pb se mantiene relativamente constante a lo largo de los perfiles mientras que la de As es más variable.

Elementos como el Cu, Zr, Sn, Sb, Bi y Ba se han analizado en concentraciones de entre 100-1000 ppm. Los tres primeros elementos son más abundantes en la litofacies goethítica-hematítica, Sb y Bi en la siderítica-goethítica y el Ba muestra valores similares en ambos tipos de roca.

Zn, Mo, Se, Nb, Sr, V, W, Y, La, Ce y Nd muestran poca variación entre litofacies, entre 10 y 100 ppm. Ag y Hg se han analizado dentro de este rango, pero muestran mayor concentración en la litofacies siderítica-goethítica que en la goethítica-hematítica.

El Au es mucho más abundante en la litofacies siderítica-goethítica, donde tiene un valor medio de casi 15000 ppb frente a las 400 ppb de la otra litofacies.

El resto de elementos se han analizado en concentraciones similares en todo el gossan, por debajo de las 10 ppm.

A pesar de que en Las Cruces no se ha definido un perfil tipo para la zona de alteración, al no mantenerse un orden secuencial entre las litofacies, se han representado los resultados analíticos anteriores en diagramas de distribución vertical para poner de manifiesto las variaciones entre los niveles representados. Para ello se han calculado las concentraciones medias de cada elemento en los sulfuros y en las litofacies goethítica-hematítica y siderítica-goethítica (Tablas 5-2 y 5-3) a partir de los datos obtenidos de forma individual (Anexo II, Tablas IV, V y VI). La litofacies siderítica-goethítica se ha subdividido en los niveles superior entre los que existen diferencias significativas respecto a la distribución de determinados elementos.

El claro control mineralógico que se pone de manifiesto en Tharsis a partir de este tipo de representaciones, no existe en la zona de alteración de Las Cruces.

El hierro tiene una distribución relativamente constante (Figura 5-23), siendo su abundancia algo mayor en la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica y en los sulfuros respecto a los otros niveles. A pesar de los cambios mineralógicos entre litofacies, la concentración de este metal no varía significativamente por ser todos los minerales mayoritarios fases de hierro: óxi-hidróxidos férricos, siderita y pirita.

Junto con el hierro se han representado potasio y manganeso (Figura 5-23). Estos dos elementos muestran patrones equivalentes entre sí pero opuestos al del hierro. A pesar de la afinidad que existe normalmente entre hierro y manganeso, en este caso no están asociados desde el punto de vista mineralógico. De hecho, el nivel de mayor abundancia de hierro es el que tiene el contenido más bajo en manganeso. La relación entre el potasio y el manganeso está establecida por la presencia de arcillas en toda la zona de oxidación.

También en la figura 5-23 se ha representando las concentraciones de estaño para cada nivel. Estos valores disminuyen progresivamente desde la litofacies goethítica-hematítica a la litofacies siderítica-goethítica, al igual que la abundancia de los óxi-hidróxidos de hierro. La presencia de casiterita es anecdótica, por lo que el control de este elemento lo ejerce básicamente la goethita.

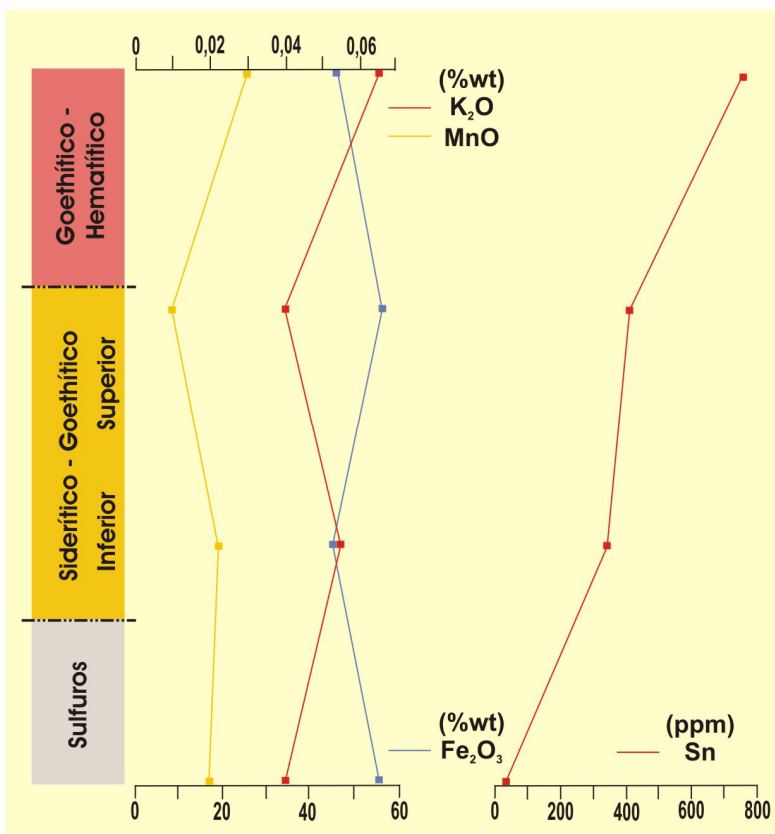


Figura 5-23

Variación vertical de la abundancia en porcentaje en peso de óxidos de hierro, potasio y manganeso, y en ppm de estaño en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces.

Los patrones de distribución de carbono, calcio, magnesio y estroncio aparecen en la figura 5-24. Todos estos elementos están asociados a la misma fase mineral, la siderita. Por esta razón sus abundancias son mayores en toda la litofacies siderítica-goethítica respecto al otro nivel de gossan y a los sulfuros. Dentro de esta litofacies las concentraciones de carbono y magnesio se mantienen constantes, pero las de calcio y estroncio aumentan de forma similar hacia el muro de este nivel.

La abundancia de plomo no experimenta cambios en toda la zona de oxidación, pero sí un descenso muy acusado en los sulfuros (Figura 5-24). Este elemento se ha analizado de forma puntual en la goethita (Anexo II, Tabla III), pero su abundancia se debe a la presencia de galena como mineral mayoritario en todo el gossan (Tabla 5-1).

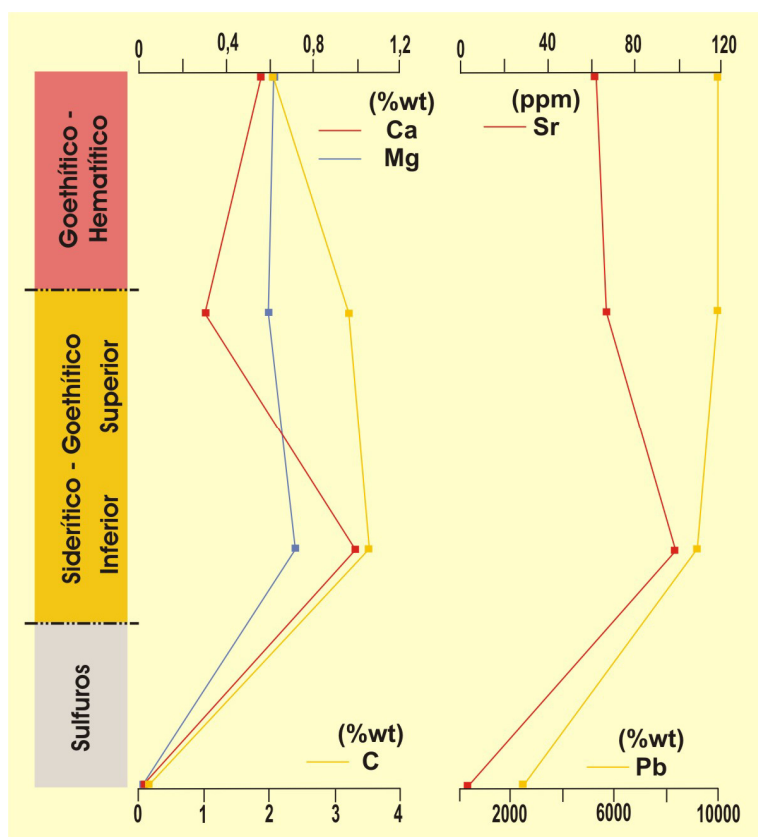


Figura 5-24
Variación vertical de la concentración de talio, carbono, calcio, magnesio y estroncio en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces. Valores expresados en ppm.

Oro, plata, mercurio, bismuto, selenio, antimonio y molibdeno se caracterizan por mostrar un importante enriquecimiento en la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica y valores de concentración menores en los otros niveles respecto a los sulfuros (Figura 5-25). Estos elementos se asociarían bien a los sulfuros secundarios y/o a sulfosales primarias caracterizadas puntualmente.

Las variaciones de circonio y titanio, respecto a la distribución de circón y rutilo, se han representado junto las de lantano, europio y lutecio (Figura 5-26). Al igual que en Tharsis, estadísticamente se han obtenido en Las Cruces buenos valores de correlación entre el titanio, el circonio y REEs. Dicha relación también se aprecia en estos perfiles, de tal forma que los contenidos más bajos en todos estos elementos corresponden a la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica y a los sulfuros, mientras que en los otros dos niveles aparecen en concentraciones similares. De los elementos representados es el europio el que muestra menor variabilidad.

Figura 5-25

Variación vertical de la concentración de oro, plata, mercurio, molibdeno, selenio, bismuto y antimonio en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces. Las concentraciones de estos elementos se expresan en ppb para el oro y en ppm para el resto de elementos.

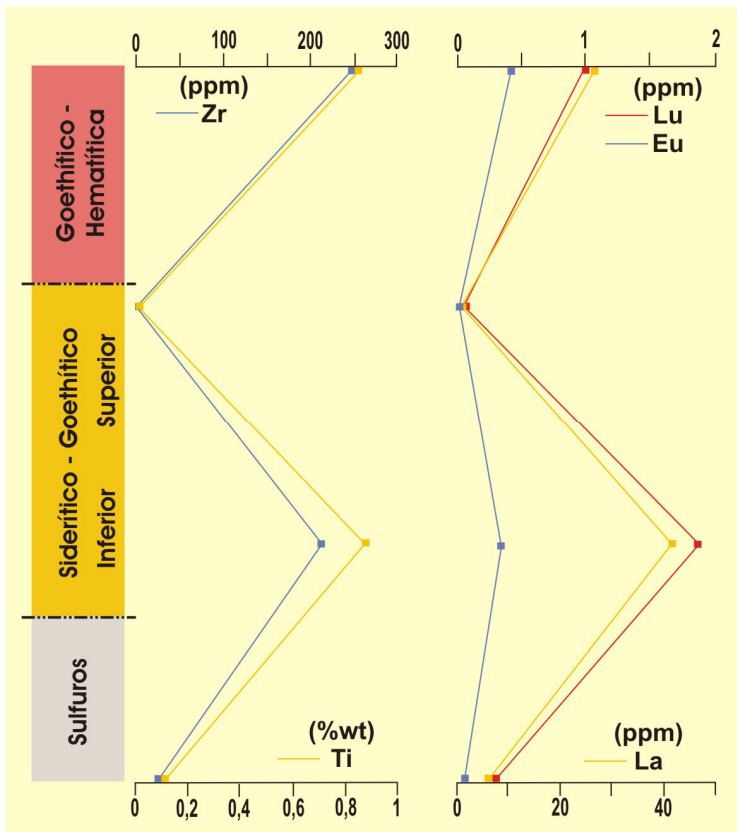
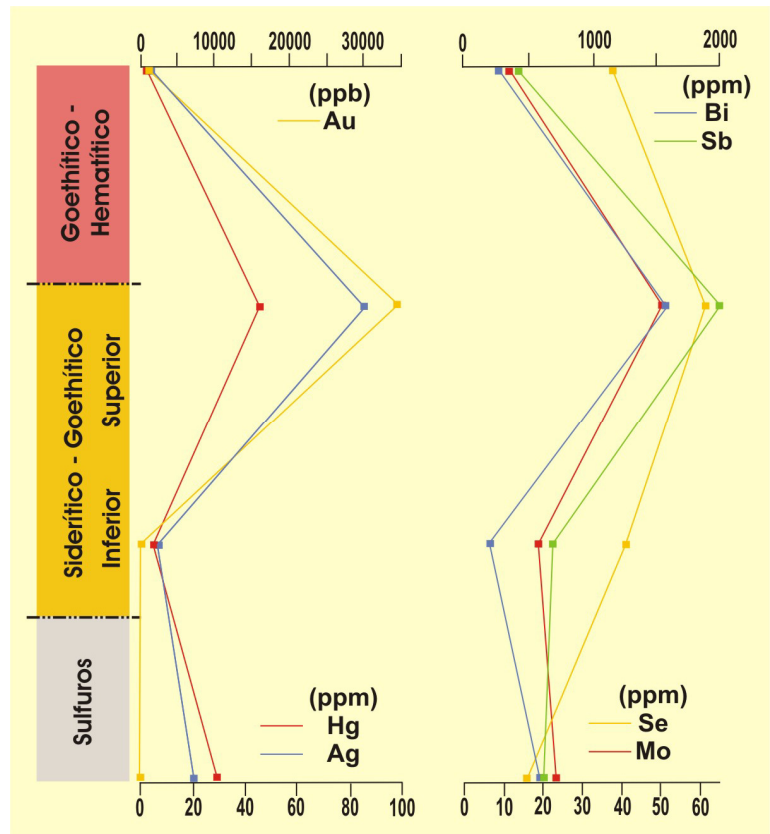


Figura 5-26

Variación vertical de la concentración en ppm de titanio, circonio, lantano, europio y lutecio en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces.

5.4.2. ANÁLISIS FACTORIAL DE COMPONENTES PRINCIPALES

Las variaciones composicionales entre las litofacies goethítica-hematítica y siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces se han estudiado estadísticamente mediante el análisis de componentes principales, empleando para ello el método de rotación varimax propuesto por Kaiser (1985) sobre las 58 variables analizadas en roca total (Tablas 5-2 y 5-3).

Según los resultados obtenidos para la litofacies goethítica-hematítica los dos primeros factores explican el 86% de la varianza total (Tabla 5-4), de modo que el primer autovalor representa casi el 57% de la misma y el segundo algo más del 29%. Según los valores de carga que cada uno de dichos factores ejerce sobre las variables de forma individual (Tabla 5-5), se obtienen las relaciones elemento-mineral que se exponen a continuación y que se han representado en la figura 5-27.

Tabla 5-4

Autovalores de la matriz de correlación de la litofacies goethítica-hematítica de la zona de alteración de Las Cruces.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	32,42544	56,88674	32,42544	56,8867
2	16,70035	29,29886	49,12579	86,1856

FACTOR	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti
1	-0,997308	0,308783	0,947757	0,369341	0,409061	-0,258628	0,432408	-0,974895
2	0,005396	-0,947782	0,293738	-0,919164	-0,908289	-0,707684	-0,873598	0,214429
	P	Mn	Cr	C	S	Mo	Cu	Zn
1	0,08947	0,432408	-0,913613	0,381623	-0,794006	0,346556	0,62378	0,430078
2	-0,302121	-0,873598	-0,039144	-0,903334	0,505022	-0,890094	0,384135	-0,894609
	Ni	As	Cd	Sb	Bi	Ag	Au	Hg
1	0,276098	0,172026	0,249772	0,079748	-0,489013	0,309176	0,43043	0,421312
2	-0,936865	0,970009	-0,706494	0,51753	0,33208	-0,91737	-0,887872	0,822291
	Tl	Se	Sc	Ba	Co	Cs	Ga	Hf
1	0,508707	0,078169	-0,988765	0,974666	0,442733	-0,528997	-0,11661	-0,950405
2	-0,845147	0,42918	-0,144861	0,141247	-0,896642	-0,306898	0,023095	0,150901
	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V
1	-0,937806	0,45903	0,578272	0,950155	-0,938623	-0,959643	-0,908338	0,900531
2	0,303036	-0,868682	0,813427	-0,222808	0,272694	0,09951	0,365149	0,148015
	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
1	0,165675	-0,943719	-0,877342	0,124248	0,040733	0,039054	0,029559	-0,317567
2	0,98618	0,144875	0,426533	0,888446	0,84375	0,830455	0,842079	0,831997
	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
1	-0,411378	-0,858022	-0,826242	-0,840663	-0,861428	-0,901517	-0,928432	-0,924825
2	0,361603	0,338046	0,453776	0,425177	0,451709	0,404312	0,36638	0,380332
	Lu							
1	-0,942761							
2	0,33085							

Tabla 5-5

Factores que controlan las variables analizadas y carga que ejercen sobre cada una de ellas en la litofacies goethítica-hematítica de la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces.

Mediante la proyección de los valores de carga que ejerce el primer factor sobre las variables consideradas, queda representada la asociación de aquellos elementos vinculados al “mismo tipo de fase” antes y después de la alteración del yacimiento original. En sentido opuesto se relacionan aquellos otros elementos que sí han experimentado cambio durante la alteración en cuanto al tipo de mineral del que forman parte. Componen este grupo los constituyentes principales de minerales residuales como el circón, el rutilo y el cuarzo, a los que se asocian las tierras raras pesadas pero no las medias y ligeras (Figura 5-27). De tal forma que La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu podrían haber experimentado cierta fraccionación respecto al resto de las tierras raras, al menos en este nivel del gossan.

El azufre si se ha visto alterado durante la alteración del yacimiento original, ya que habría pasado de formar parte de los sulfuros originales, a haber sido el constituyente principal de minerales sulfatados, para finalmente tras ser reducido formar los sulfuros secundarios. Sin embargo, se asocia a los elementos anteriores porque los minerales originales y finales de azufre son en ambos casos sulfuros metálicos.

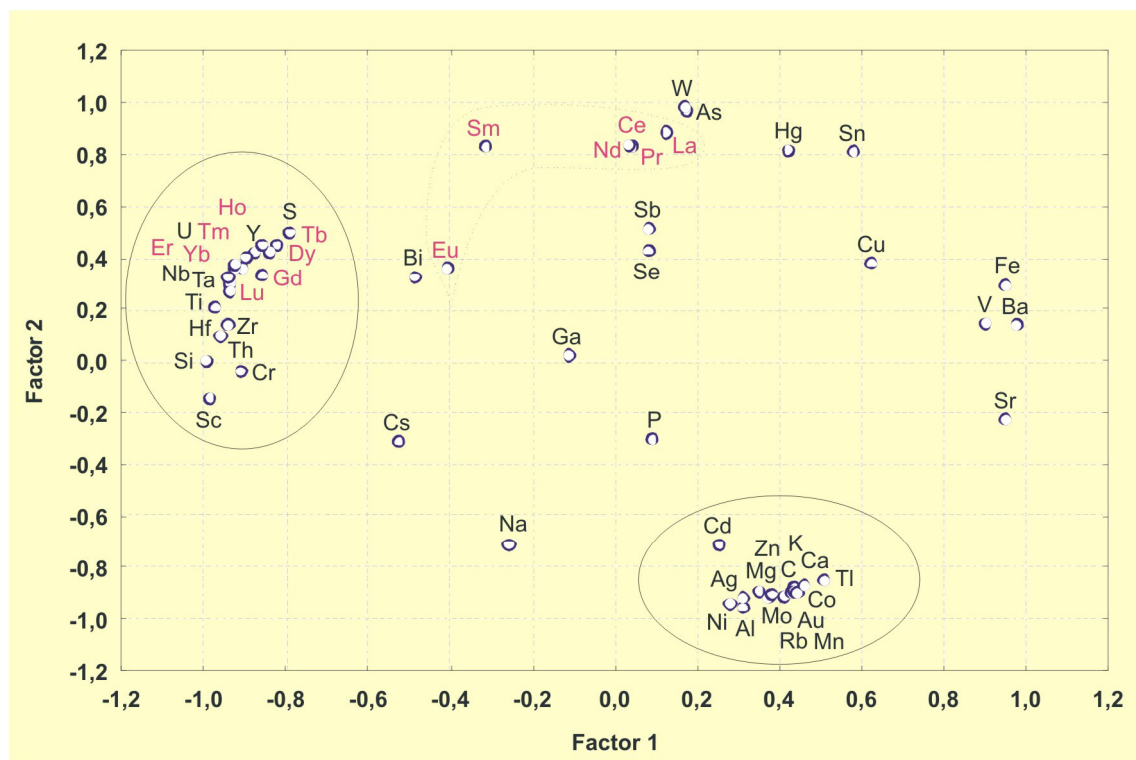


Figura 5-27

Proyección de las variables empleadas para el estudio estadístico de la litofacies goethítica-hematítica de la zona de alteración de Las Cruces mediante análisis factorial de componentes principales en el plano Factor 1 vs. Factor 2.

El porcentaje de varianza que explica el segundo factor está representado por la asociación de elementos que forman parte exclusivamente de los carbonatos y de otros minerales relacionados espacial y genéticamente con ellos (Figura 5-27). El hierro no aparece en esta agrupación porque su distribución está controlada por carbonatos, óxi-hidróxidos, sulfuros y ocasionalmente por hidróxi-sulfatos y arseniatos. Los demás elementos que aparecen de forma dispersa en el diagrama forman parte del resto de minerales identificados en este nivel de la zona de oxidación o están controlados por diferentes minerales, como es el caso del hierro.

En la litofacies siderítica-goethítica se han diferenciado los niveles superior e inferior, al igual que se hizo para la representación de las distribuciones verticales. Como se expone a continuación entre los dos niveles existen diferencias significativas. En la parte superior de este nivel del gossan sólo se precisa de dos factores para explicar el 100% de la varianza total (Tabla 5-6). Los valores de carga de cada autovalor sobre cada variable se exponen en la tabla 5-7 y la representación de los mismos en la figura 5-28.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	18,76055	55,17809	18,76055	55,1781
2	15,23945	44,82191	34,00000	100,0000

Tabla 5-6

Autovalores de la matriz de correlación de la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces.

FACTOR	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	Cr	C
1	0,125321	-0,066569	0,999384	-0,957356	-0,940892	0,993881	-0,993881	-0,977399
2	0,992116	0,997782	-0,0351	-0,28891	-0,338705	-0,110452	0,110452	-0,211403
	S	Mo	Cu	Zn	Ni	As	Cd	Bi
1	-0,697844	0,694798	0,934934	-0,626898	-0,094111	-0,999141	0,805501	0,972172
2	-0,716249	0,719205	0,354822	0,779101	0,995562	0,041434	-0,592595	0,234269
	Ag	Au	Hg	Tl	Se	Ba	Co	Cs
1	0,999657	0,81977	0,653388	0,805501	0,654646	0,33772	0,25849	0,805501
2	-0,026198	-0,572693	-0,757023	-0,592595	-0,755936	0,941247	0,966014	-0,592595
	Ga	Sn	Sr	U	V	W	Zr	La
1	0,145493	-0,050396	0,099182	0,035506	0,661865	0,984772	-0,401287	-0,915953
2	0,989359	0,998729	0,995069	0,999369	-0,749623	-0,173852	0,915953	-0,401287
	Ce	Pr						
1	-0,805501	0,110452						
2	0,592595	0,993881						

Tabla 5-7

Factores que controlan las variables analizadas y carga que ejercen sobre cada una de ellas para la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces.

El primer factor explica mediante el 55% de la varianza la asociación de elementos que forman parte de la composición de los carbonatos y sulfuros secundarios, como fases formadas en condiciones reductoras y asociadas espacialmente. Este grupo de elementos aparece en la parte negativa del factor 1, mientras que en el extremo de valores positivos quedan proyectados los elementos que han sido movilizados o fijados en mayor proporción en condiciones oxidantes.

Con casi el 45% de la varianza, el segundo factor explicaría la asociación entre los elementos que no se han visto afectados durante la alteración del yacimiento original en este nivel, ni en condiciones reductoras ni en condiciones oxidantes, frente a los que sí. Los primeros, son los elementos asociados a minerales silicatados de naturaleza residual, en este caso cuarzo y circón, y también a la casiterita. El resto son los que se agrupan según el factor 1.

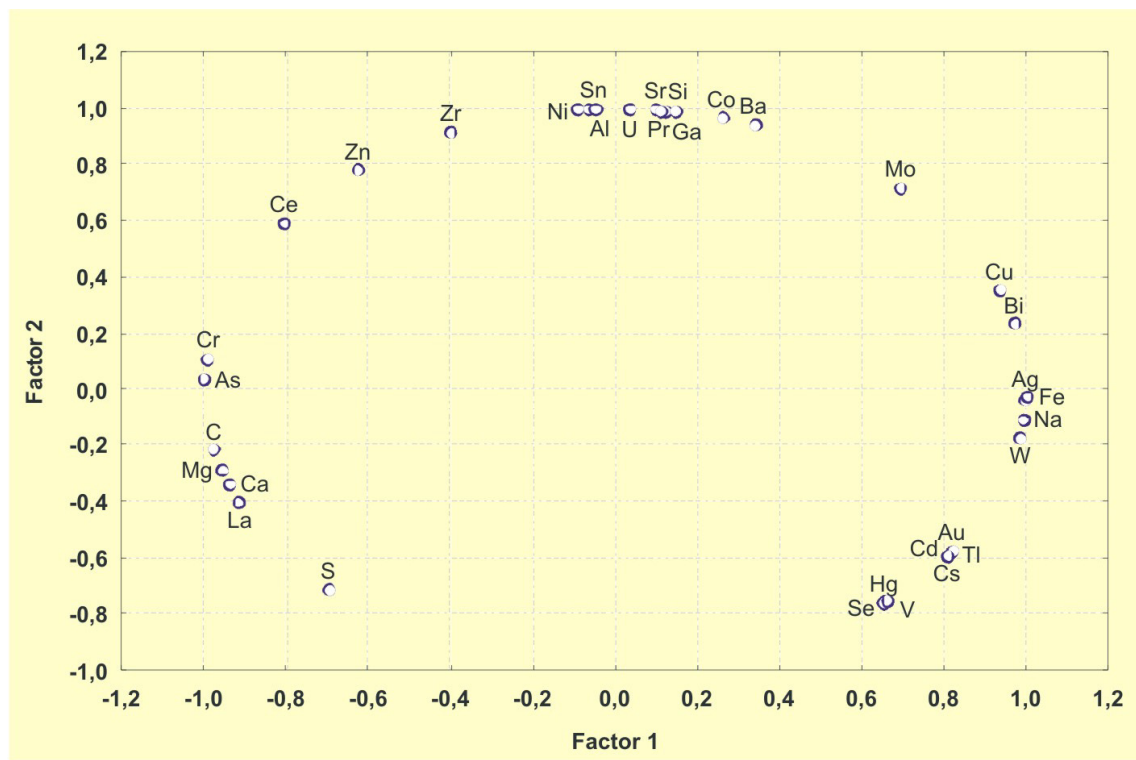


Figura 5-28

Proyección de las variables empleadas en el estudio estadístico del nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces mediante análisis factorial de componentes principales en el plano Factor 1 vs. Factor 2.

Los resultados obtenidos para el nivel inferior de esta misma litofacies no tienen ninguna relación con los expuestos anteriormente para el nivel superior de la misma. De hecho, se asemejan mucho más a los de la litofacies goethítica-hematítica.

Como muestra la tabla 5-8, los dos primeros factores dan explicación al 84% de la varianza total ejerciendo el primero de ellos mayor control sobre un número superior de variables que el segundo (Tabla 5-9). Con algo más del 62% de la varianza, el factor 1 representa la asociación existente entre los elementos que han experimentado a consecuencia de los procesos de alteración un aumento de concentración en el gossan. En este grupo se incluyen Zr, Ti, Au, Ag, Al, C, Zn, Er, Tm, Yb, Co, Gd, Ta, Se, Ce, Sc, Th, Sm, U, Hf, Nb, Dy, Ho, Lu, La, Eu, Sn y Pr. Este aumento se produjo en la mayoría de los casos por enriquecimiento residual, de modo que en estos casos estos elementos forman parte de los mismos minerales en las rocas original y alterada (Figura 5-29). Pero también se incluyen en este grupo aquellos otros elementos cuya abundancia ha aumentado en la zona de alteración al haber sido movilizados de la roca encajante o del propio yacimiento, y concentrados en otros niveles.

El segundo factor, al que le corresponde casi el 23% de la varianza total, establece la diferenciación entre los elementos relacionados con los minerales más abundantes en este nivel, principalmente carbonatos y arcillas.

Factor	Autovalor	Varianza total (%)	Autovalor acumulado	Varianza acumulada (%)
1	34,94063	61,29936	34,94063	61,2994
2	12,91701	22,66143	47,85765	83,9608

Tabla 5-8

Autovalores de la matriz de correlación de la parte inferior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces.

FACTOR	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti
1	-0,74908	0,929409	0,315027	0,28711	-0,23652	-0,131323	-0,471943	0,966945
2	0,654182	-0,184415	-0,948631	-0,936257	-0,971134	-0,224367	-0,84244	0,214695
	P	Mn	Cr	C	S	Mo	Cu	Pb
1	-0,534605	-0,47194	0,36789	0,38709	0,7969	0,974104	-0,239906	0,471943
2	0,307596	-0,84244	0,09457	0,52274	0,5901	0,016136	-0,960918	0,84244
	Zn	Ni	As	Sb	Bi	Ag	Au	Hg
1	0,956721	-0,439381	-0,45346	0,319343	-0,151169	0,992005	0,864675	0,034987
2	-0,278788	-0,884512	0,846248	0,86499	0,983673	0,073346	-0,028401	0,817554
	Tl	Se	Sc	Ba	Co	Cs	Ga	Hf
1	-0,365468	0,94265	0,99041	-0,117161	0,942788	0,941749	0,048235	0,984823
2	-0,847786	0,282229	0,108045	-0,22225	0,293477	-0,18273	0,455985	0,078536
	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V
1	0,98619	-0,45926	0,962957	-0,016865	0,980322	0,862574	0,966176	0,36376
2	0,140643	-0,881738	0,261493	0,059939	0,197155	0,184935	-0,122453	-0,101466
	W	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm
1	0,617343	0,982705	0,989056	0,961198	0,970738	0,967824	0,954404	0,925026
2	-0,654227	0,089244	0,046783	0,216471	0,187666	0,173776	0,168077	0,133366
	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
1	0,996215	0,967575	0,996216	0,986652	0,983989	0,988608	0,983086	0,991558
2	0,065385	0,085137	0,085207	0,08515	0,05881	0,084021	0,161954	0,117642
	Lu							
1	0,987544							
2	0,138844							

Tabla 5-9

Factores que controlan las variables analizadas y carga que ejercen sobre cada una de ellas para la parte inferior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces.

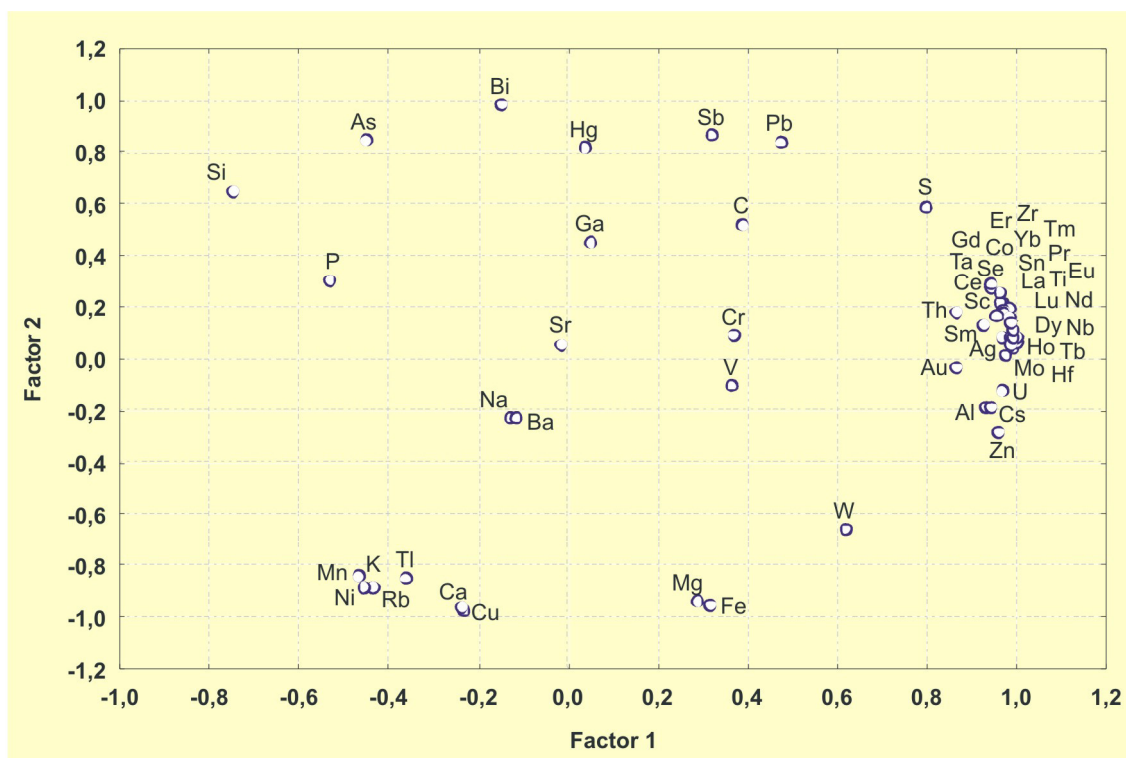


Figura 5-29

Proyección de las variables empleadas para el estudio estadístico del nivel inferior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces mediante análisis factorial de componentes principales en el plano Factor 1 vs. Factor 2.

5.4.3. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE TIERRAS RARAS

En la zona de oxidación del yacimiento de Las Cruces la distribución de las tierras raras está relacionada con la de minerales residuales como el circón y el rutilo. Sin embargo, no todas las REEs muestran una buena correlación con Zr y Ti ni con el resto de los elementos de este grupo. En función de la litofacies considerada, goethítica-hematítica o siderítica-goethítica, dichos elementos están mejor o peor correlacionados entre sí (Tabla 5-10).

En el nivel inferior de la litofacies siderítica-goethítica existe muy buena correlación entre todas las tierras raras y entre éstas con el titanio o el circonio.

En cambio, en la litofacies goethítica-hematítica sólo existe correlación entre Ti, Zr, Y, Sc y las HREEs. Las M-LREEs están bien correlacionadas entre sí pero no con los demás elementos y entre ellas los índices de correlación más bajos son los del Eu.

En el nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica sólo están correlacionados Zr con Ce o con Pr, pero estos dos últimos elementos no lo están entre sí.

LITOFACIES GOETHÍTICA-HEMATÍTICA																		
	Ti	Sc	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ti	1																	
Sc	0,94	1																
Zr	0,97	0,92	1															
Y	0,93	0,8	0,82	1														
La	0,04	-0,27	-0,12	0,37	1													
Ce	0,11	-0,18	-0,08	0,44	0,99	1												
Pr	0,11	-0,18	-0,08	0,44	0,99	1	1											
Nd	0,12	-0,17	-0,07	0,45	0,99	1	1	1										
Sm	0,46	0,18	0,28	0,73	0,9	0,93	0,93	0,94	1									
Eu	0,43	0,32	0,19	0,7	0,64	0,74	0,75	0,74	0,81	1								
Gd	0,89	0,79	0,74	0,98	0,36	0,46	0,46	0,47	0,73	0,8	1							
Tb	0,88	0,74	0,75	0,99	0,45	0,53	0,53	0,54	0,79	0,78	0,99	1						
Dy	0,89	0,76	0,76	0,99	0,42	0,5	0,51	0,51	0,77	0,78	0,99	1	1					
Ho	0,92	0,78	0,81	1	0,4	0,47	0,47	0,48	0,75	0,71	0,98	0,99	0,99	1				
Er	0,96	0,83	0,86	1	0,32	0,39	0,39	0,4	0,69	0,65	0,97	0,98	0,98	1	1			
Tm	0,98	0,86	0,91	0,98	0,24	0,3	0,3	0,31	0,63	0,57	0,94	0,95	0,96	0,98	0,99	1		
Yb	0,98	0,86	0,93	0,97	0,22	0,28	0,28	0,29	0,61	0,51	0,92	0,93	0,94	0,97	0,99	1	1	
Lu	0,99	0,89	0,95	0,96	0,16	0,22	0,21	0,23	0,56	0,47	0,9	0,92	0,92	0,95	0,98	0,99	1	1

LITOFACIES SIDERÍTICA-GOETHÍTICA superior				
	Zr	La	Ce	Pr
Zr	1,00			
La	0,00	1,00		
Ce	0,87	0,50	1,00	
Pr	0,87	-0,50	0,50	1,00

LITOFACIES SIDERÍTICA-GOETHÍTICA inferior																		
	Ti	Sc	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ti	1,00																	
Sc	0,99	1,00																
Zr	0,99	1,00	1,00															
Y	0,99	1,00	1,00	1,00														
La	0,95	0,96	0,94	0,94	1,00													
Ce	0,96	0,97	0,95	0,95	1,00	1,00												
Pr	0,95	0,96	0,94	0,94	1,00	1,00	1,00											
Nd	0,93	0,94	0,91	0,92	1,00	0,99	1,00	1,00										
Sm	0,87	0,90	0,86	0,87	0,98	0,98	0,98	0,98	0,99	1,00								
Eu	0,99	1,00	0,99	1,00	0,96	0,97	0,97	0,95	0,91	1,00								
Gd	0,92	0,95	0,92	0,93	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,96	1,00							
Tb	0,98	1,00	0,99	0,99	0,97	0,98	0,98	0,96	0,93	1,00	0,97	1,00						
Dy	0,99	1,00	1,00	1,00	0,94	0,95	0,94	0,92	0,87	1,00	0,93	0,99	1,00					
Ho	0,99	1,00	1,00	1,00	0,93	0,94	0,93	0,91	0,86	0,99	0,92	0,99	1,00	1,00				
Er	0,99	1,00	1,00	1,00	0,95	0,96	0,95	0,93	0,88	1,00	0,93	0,99	1,00	1,00	1,00			
Tm	1,00	1,00	0,99	0,99	0,97	0,97	0,96	0,94	0,90	0,99	0,94	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00		
Yb	0,99	1,00	0,99	0,99	0,97	0,98	0,97	0,95	0,91	1,00	0,96	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	
Lu	0,99	1,00	0,99	0,99	0,97	0,97	0,97	0,95	0,91	1,00	0,95	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 5-10

Índices de correlación entre las tierras raras, el titanio y el circonio en las litofacies de gossan diferenciadas en el perfil de alteración de Las Cruces.

La misma información se obtiene de algunos parámetros calculados a partir de los datos de concentración de REEs, Ti, Zr, Y y Sc en cada litofacies (Tabla 5-11). Las litofacies goethítica-hematítica y la siderítica-goethítica en su nivel inferior muestran respecto a los sulfuros un aumento significativo en el contenido total de REEs. Pero en el nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica ocurre lo contrario, está empobrecida en todas las REEs respecto al sulfuro precursor.

	Las Cruces GOEHM	Las Cruces SIDGOEsup	Las Cruces SIDGOEinf	Las Cruces Sulfuros
Σ REE	117,893	2,413	185,968	24,610
Σ LREE	102,590	2,093	172,078	22,545
Σ HREE	15,303	0,320	13,890	2,065
L/HREE	6,704	6,542	12,389	10,918
(Ce/Yb) _{NASC}	0,814	0,566	1,529	1,386
(Ce/Yb) _{Condrito}	4,970	3,455	9,331	8,457

Tabla 5-11

Abundancias relativas de las tierras raras en los sulfuros precursores y en los diferentes niveles de la zona de alteración del depósito de Las Cruces.

Tanto en el gossan como en los sulfuros los contenidos en LREEs son superiores que los de HREEs según el parámetro L/HREEs, a partir del cual se obtienen valores similares para las litofacies goethítica-hematítica y el nivel superior de la otra litofacies del gossan. En la parte inferior de la litofacies siderítica-goethítica este parámetro es casi el doble de los anteriores y algo mayor que para los sulfuros. De modo que en los tres niveles considerados las tierras raras podrían haber experimentado un enriquecimiento diferencial respecto al sulfuro precursor durante los procesos de alteración.

Según el parámetro (Ce/Yb)_{NASC}, que permite comparar los valores de concentración de LREEs y HREEs respecto al NASC, la litofacies goethítica-hematítica muestra un empobrecimiento en LREEs. En cambio, en la otra litofacies y en los sulfuros son las HREEs las que tienen menor concentración respecto a este reservorio. Estas mismas relaciones respecto al condrito se obtienen según el parámetro (Ce/Yb)_{CONDTRITO}, de tal forma que en este caso todo el perfil de alteración estaría enriquecido en LREEs y especialmente la parte inferior de la litofacies siderítica-goethítica.

Las relaciones anteriores se aprecian con más claridad en la figura 5-30, en la que se han representado los patrones de distribución de tierras raras normalizados al condrito (Taylor y McLennan, 1985) y al NASC (Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984) para las litofacies de gossan y para los sulfuros originales del yacimiento de Las Cruces. En ambos tipos de normalización se han obtenido patrones equivalentes al del sulfuro precursor, aunque enriquecidos o empobrecidos respecto al mismo. Se conservan para la zona de alteración, las anomalías positivas en europio y tulio de la roca original. Pero estas anomalías se incrementan en la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica, mientras que la anomalía en tulio se atenúa en los otros dos niveles.

En la figura 5-30a se puede observar que en general el gossan y los sulfuros del yacimiento de Las Cruces están enriquecidos en todas las REEs respecto al condrito y sobre todo en L-MREEs, excepto la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica que sólo lo está en La y Tm. En cambio, todo el perfil de alteración está empobrecido en REEs respecto al NASC (Figura 5-30b) y sólo la litofacies siderítica-goethítica en su nivel inferior está ligeramente por encima de los valores del NASC para las concentraciones de LREEs y Eu.

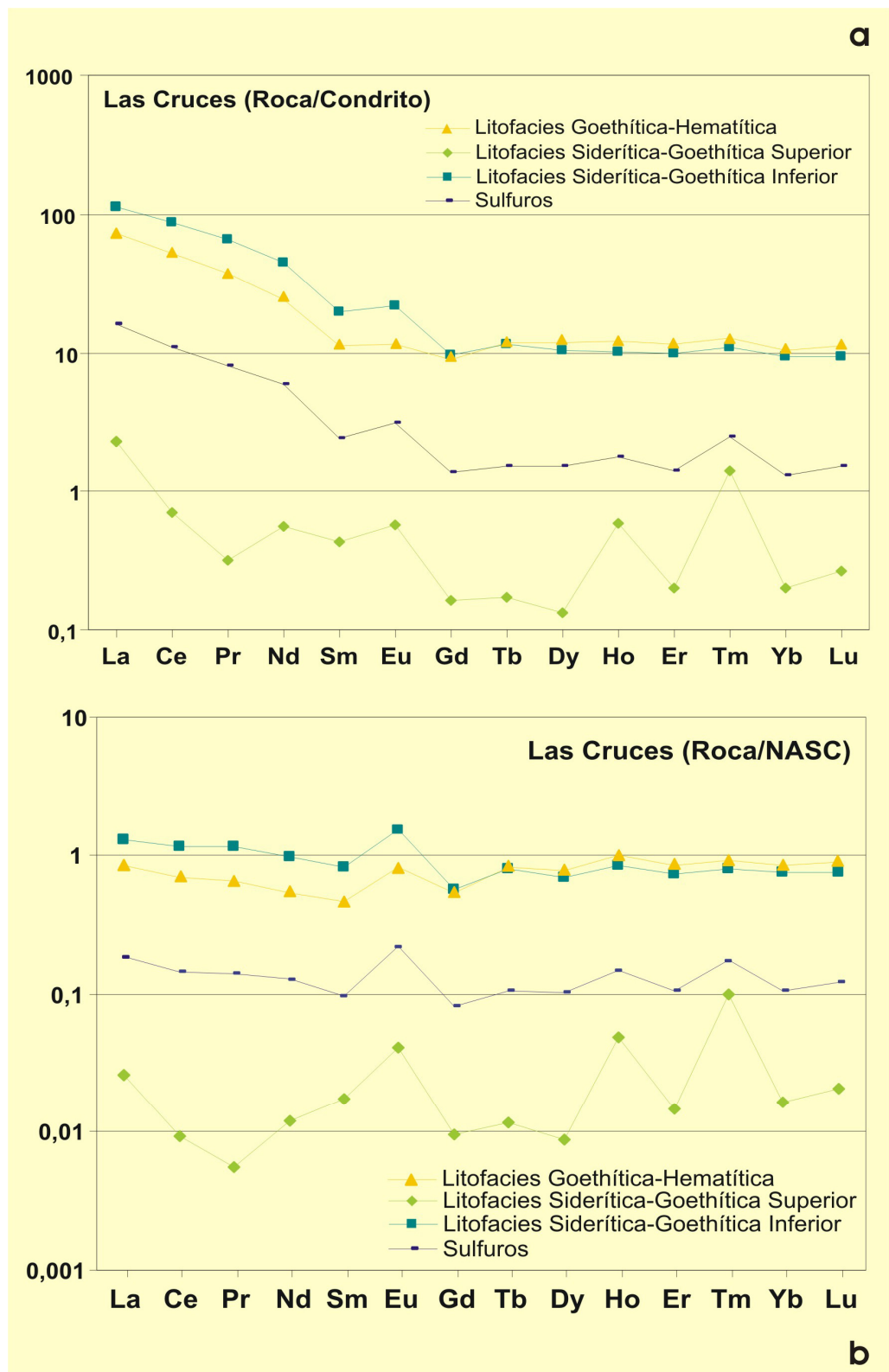


Figura 5-30

Patrones de distribución de tierras raras en las litofacies de la zona de alteración y en los sulfuros del yacimiento de Las Cruces. a: valores normalizados al condrito (Taylor y McLennan, 1985); b: valores normalizados al NASC (Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984).

Los valores de concentración de las tierras raras analizados en cada nivel del gossan se han normalizado respecto a los valores de concentración de estos mismos elementos en el sulfuro precursor (Figura 5-31). Según esta normalización, excepto la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica el resto de la zona de oxidación del yacimiento de Las Cruces está enriquecida en proporciones similares en todas las tierras raras respecto a los sulfuros precursores. La litofacies goethítica-hematítica es la que muestra leves diferencias de enriquecimiento entre LREEs y HREEs. La parte superior de la litofacies siderítica-goethítica está empobrecida en todas las REEs respecto a los sulfuros y muestra además un patrón de distribución muy irregular, siendo las L-MREEs y sobre todo Ce y Pr los elementos de mayor anomalía negativa respecto a la roca original.

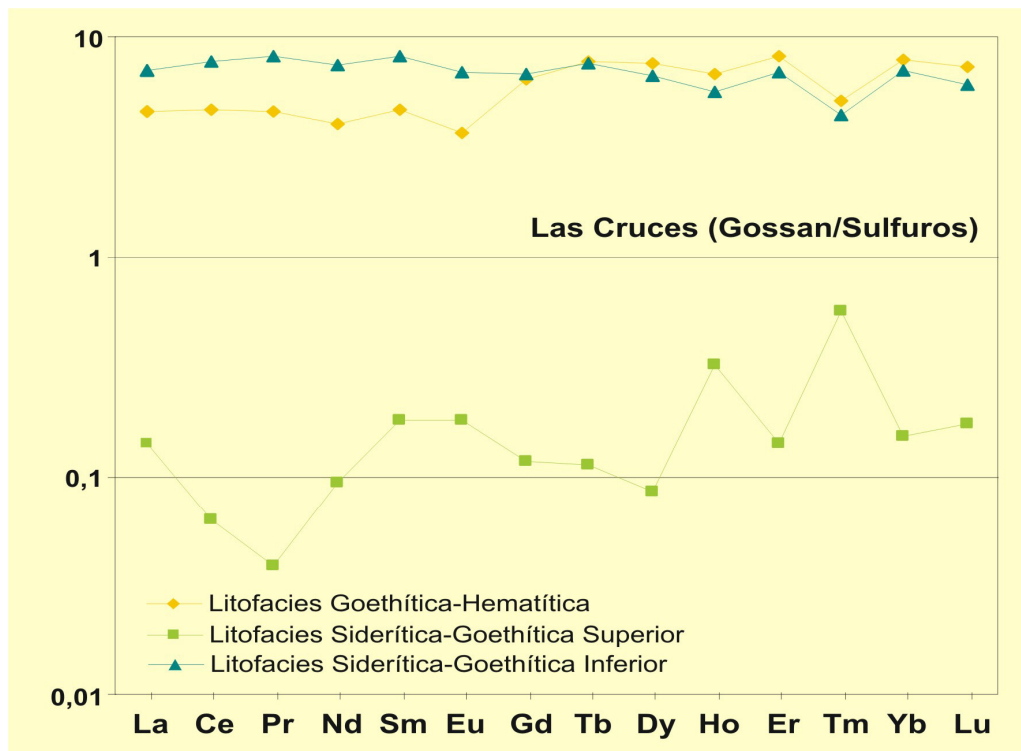


Figura 5-31

Patrones de distribución de tierras raras en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces normalizados a los valores del sulfuro original.

5.4.4. BALANCE DE MASAS

En el yacimiento de Las Cruces también se ha realizado el balance de masas entre las rocas original y final para determinar qué elementos han experimentado pérdida o ganancia en la actual zona de oxidación de este yacimiento durante los procesos de alteración.

Al igual que para los datos de Tharsis y Riotinto se han empleado los métodos de Gresens (1967) y de Grant (1986) partiendo de las composiciones químicas (Anexo II, Tablas IV, V y VI) y las densidades de las rocas original y final. Para determinar el factor de cambio de volumen se ha considerado la composición de muestras individuales, la composición de cada litofacies y la composición promedio de la zona de alteración. Los pares de valores obtenidos en cada uno de los casos anteriores y correspondientes a los resultados obtenidos mediante la ecuación de Gresens (Gresens, 1967), se han proyectado en diagramas composición-volumen y en todos los casos se ha obtenido un factor de volumen igual a cero (Figura 5-32). Al ser este valor inferior a uno, durante los procesos de alteración que han afectado al yacimiento de sulfuros de Las Cruces se ha producido pérdida de volumen.

Asumiendo esta pérdida de volumen se han proyectado los pares de datos correspondientes a las abundancias de cada elemento en las roca original y alterada en los diagramas de isocon (Grant, 1986). Los resultados que se exponen a continuación referente a la pérdida o ganancia de elementos se deducen de las figuras 5-33 a 5-35.

Los elementos que han experimentado enriquecimiento en toda la zona de oxidación de Las Cruces independientemente de la litofacies considerada, son Fe, C, Na, Mg, Ca y Al como elementos mayores. En lo que respecta a menores y trazas ha aumentado la concentración en el gossan de Pb, Au, Sn, Sr, Ba, Se, V, W, Sc, Ga y Rb. Entre estos elementos C, Fe y Pb muestran un enriquecimiento similar en todo el gossan. El incremento de la concentración de Sn ha sido superior en la litofacies goethítica-hematítica, y el de Au en el nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica. En este mismo nivel es donde se aprecian los valores de enriquecimiento más bajos para Na, Al, Mg, Ca, V, W, Rb, Sc, Ba, y Ga. En la parte inferior de esta misma litofacies es donde más se han enriquecido Se y Sr.

A pesar de la abundancia los de sulfuros secundarios en el perfil de alteración de Las Cruces, se ha producido una importante pérdida de S en todo el depósito. Junto con este elemento se han perdido también Cu, Zn, Co, Cd, Ni y Tl.

Los cambios experimentados por los demás elementos son diferentes a lo largo de la zona de alteración. De este modo, se ha producido un aumento generalizado de la concentración de REEs, excepto en la parte superior de la litofacies siderítica-goethítica donde estos elementos se han perdido de forma significativa. El mismo tipo de cambio se ha producido para Zr, U, Hf, Y, Th, Ta, Nb y Cs. Y también para Ti, P, K, Mn y Cr. Por el contrario, los elementos en los que este nivel aparece enriquecido respecto a la pérdida que existe en los otros dos son Ag, Mo, Hg y Bi.

Se ha producido ganancia de Sb en la litofacies siderítica-goethítica al completo, pero pérdida en la litofacies goethítica-hematítica. Y únicamente se ha perdido As en la parte inferior de la litofacies siderítica-goethítica.

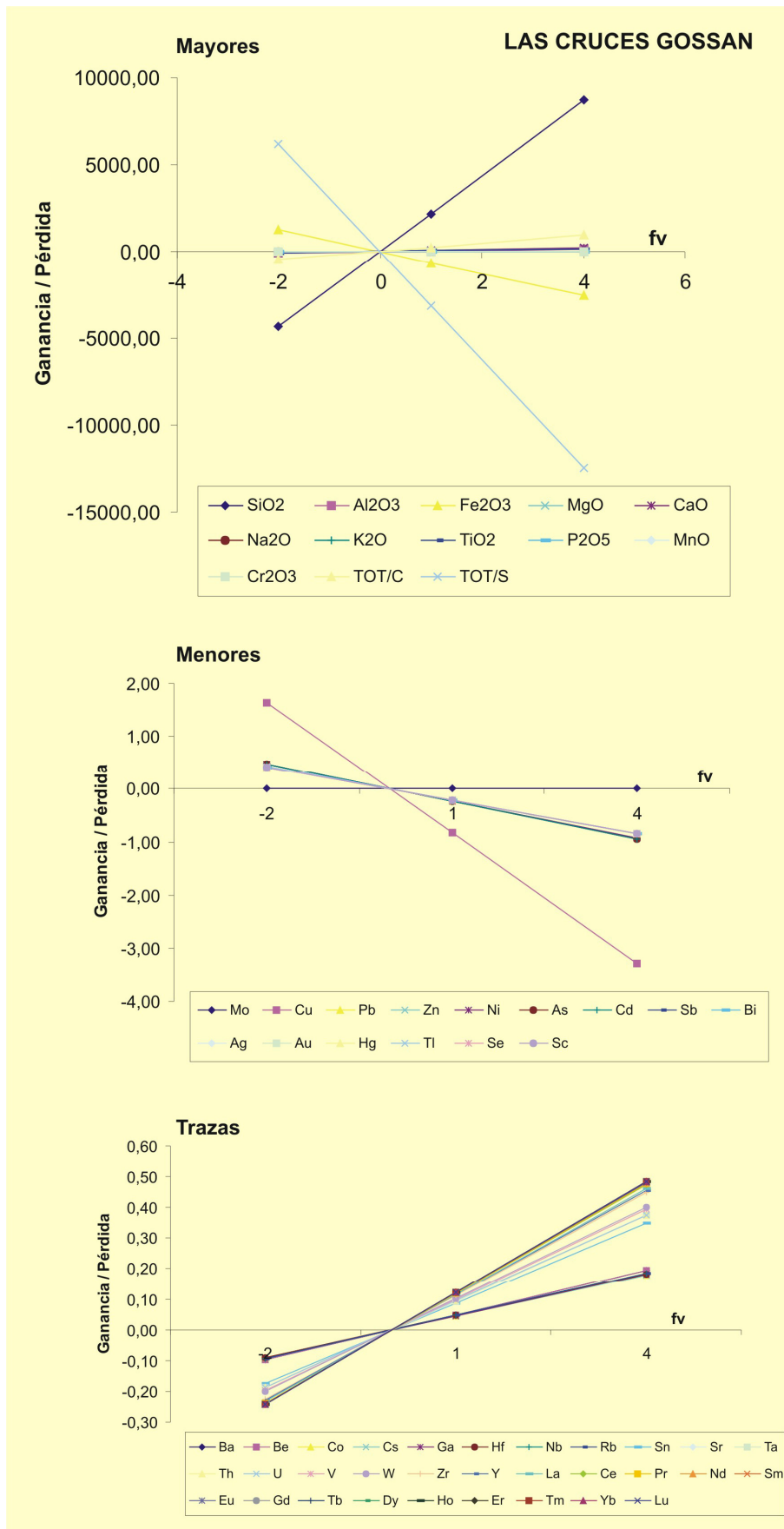


Figura 5-32

Diagramas composición-volumen para la composición química media de la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces. Las líneas que unen los pares de valores (Xn, fv) obtenidos para cada elemento mediante la ecuación de Gresens (Gresens, 1967), cortan el eje de coordenadas para un factor de cambio de volumen (fv) igual a cero.

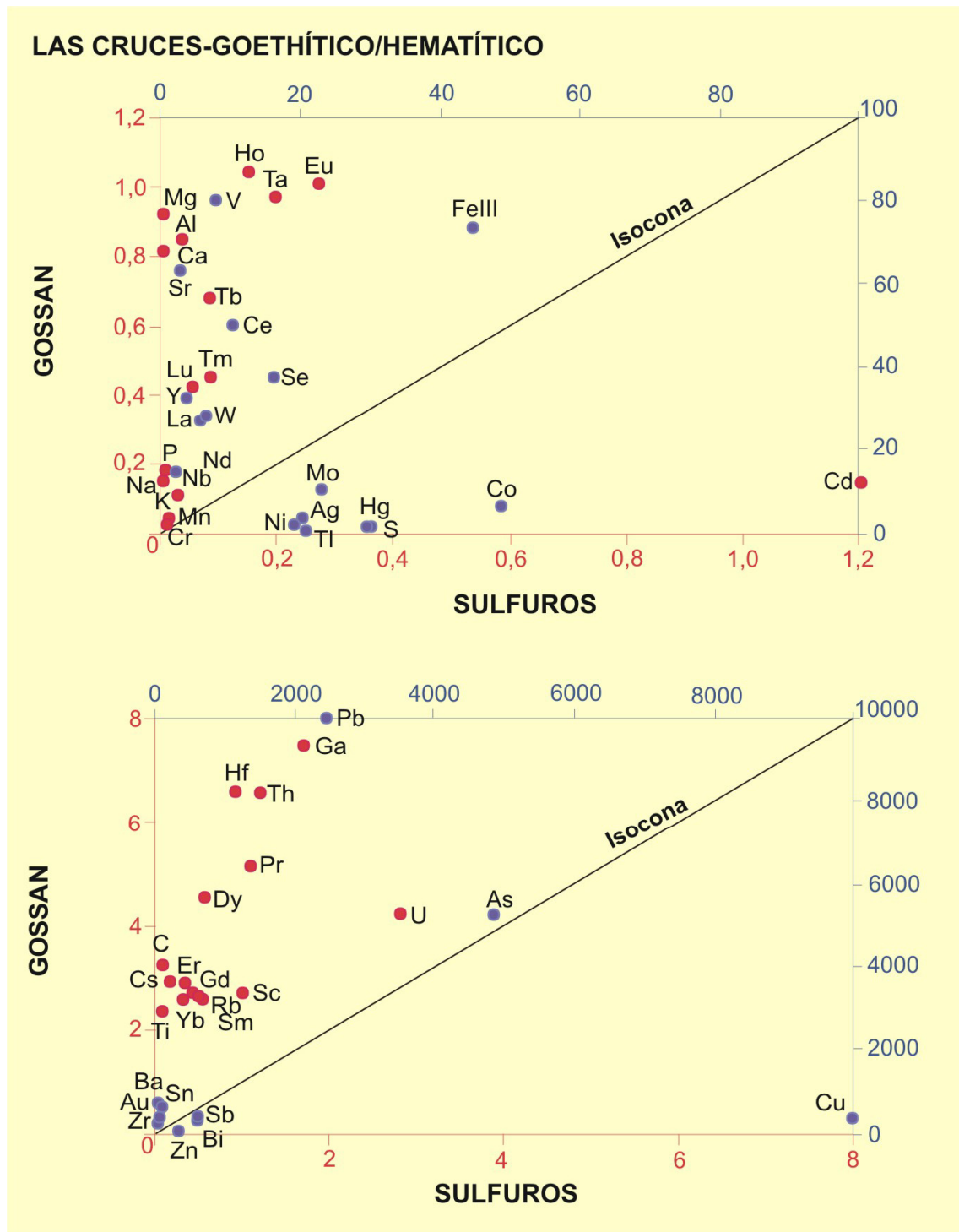


Figura 5-33

Proyección de la composición de la litofacies goethítica-hematítica de la zona de alteración de Las Cruces frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

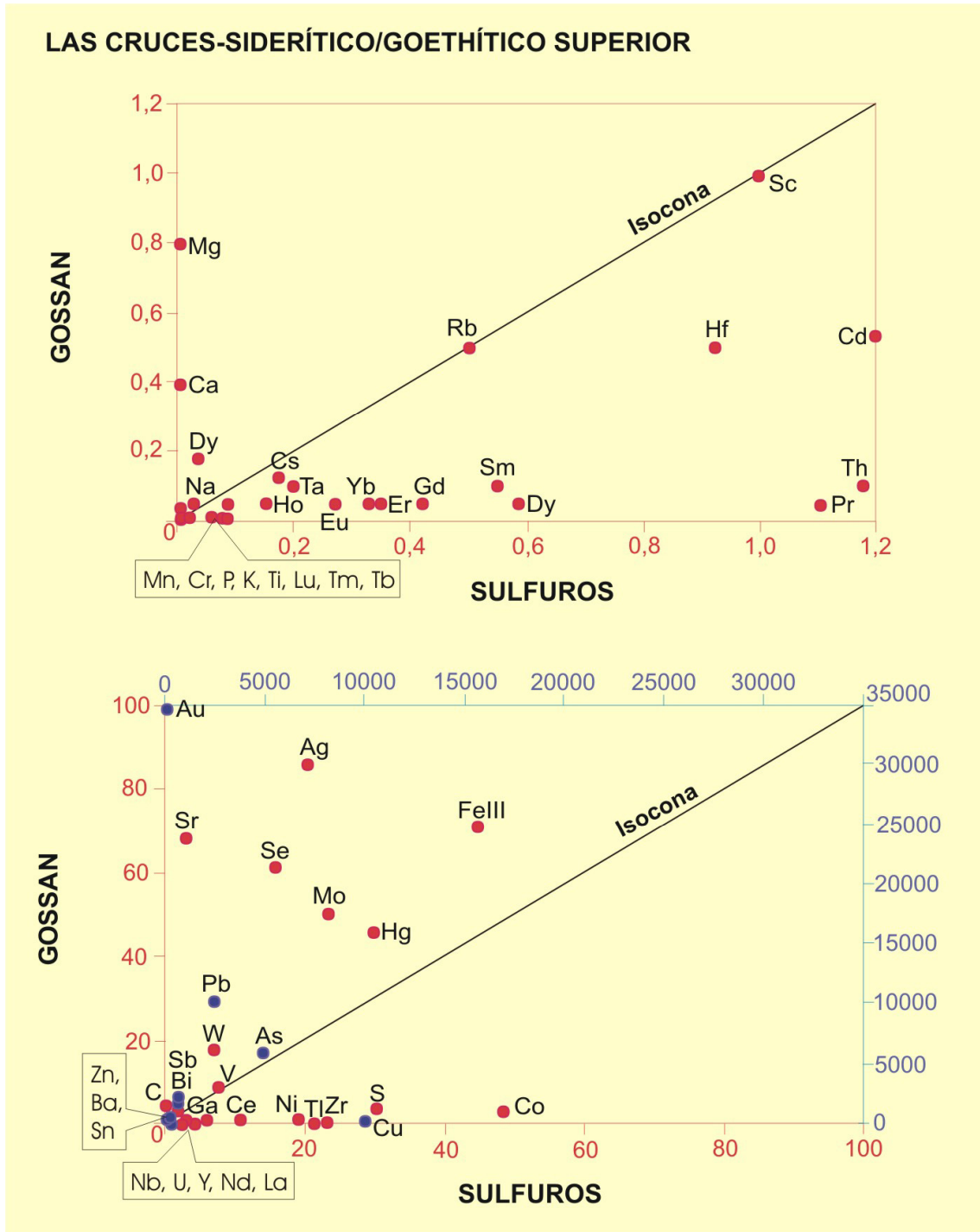


Figura 5-34

Proyección de la composición del nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

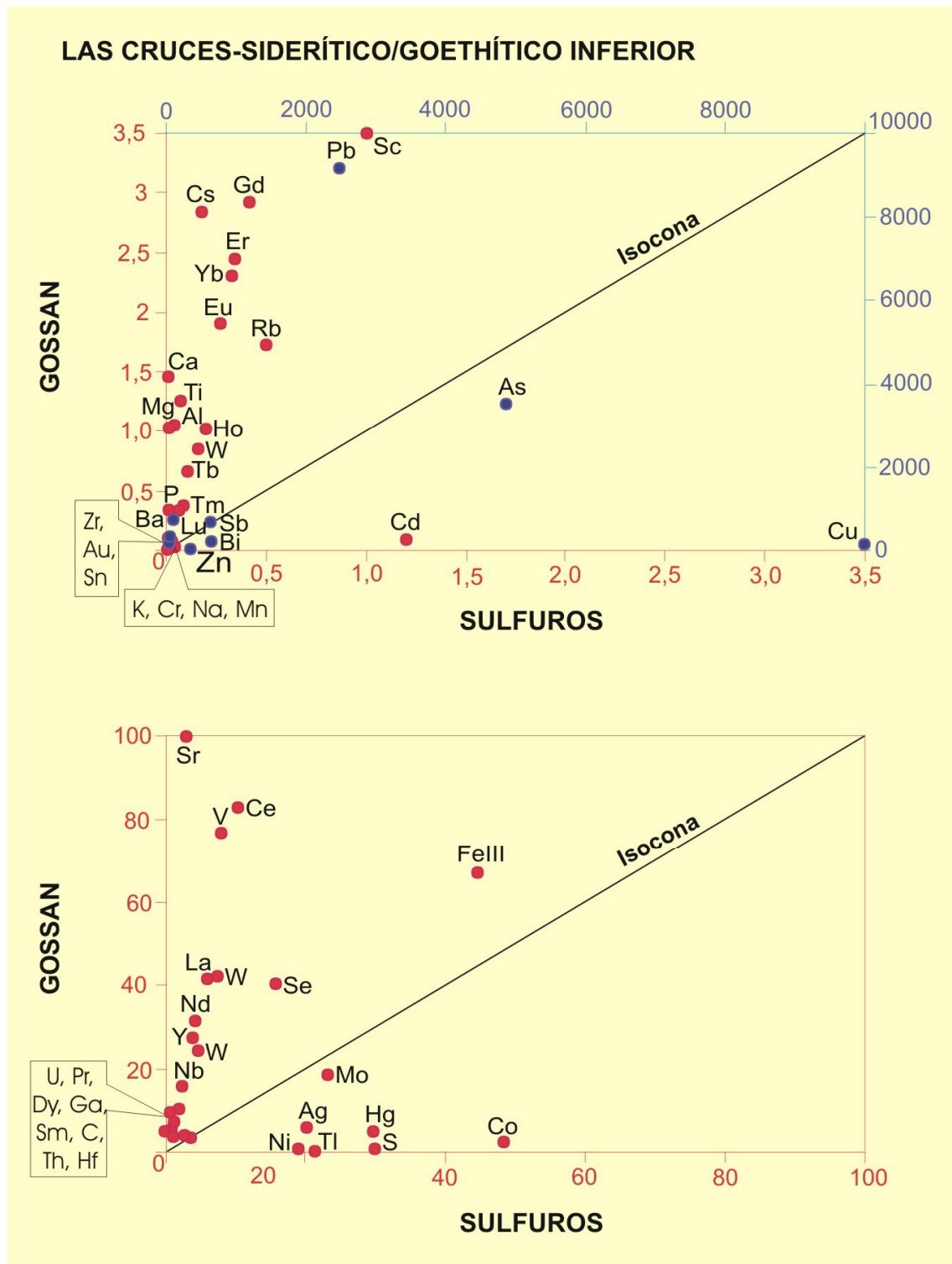


Figura 5-35

Proyección de la composición del nivel inferior de la litofacies siderítica-goethítica de la zona de alteración de Las Cruces frente a la composición de los sulfuros de este yacimiento. Balance de masas entre estos dos tipos de rocas a partir del método de la isocona (Grant, 1986).

6. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Durante la caracterización mineralógica y textural de los depósitos estudiados surgieron ciertas dudas sobre el origen de la siderita del gossan de Las Cruces y sobre la posible existencia de actividad bacteriana durante la oxidación de los yacimientos de sulfuros de Tharsis y Riotinto. Con la finalidad de aclarar dichas dudas, se han analizado los isótopos estables de carbono y oxígeno en la siderita de la zona de alteración de Las Cruces y los de azufre en la jarosita de los gossans de Tharsis y Riotinto.

Pero el principal objetivo que se plantea en este capítulo es determinar la edad de los procesos de alteración de sulfuros en la Faja Pirítica Ibérica. Para lo cual se ha datado radiogénicamente la jarosita supergénica en los gossans de Tharsis y Riotinto, depósitos en los que dichos procesos evolucionaron de forma similar. La datación de este mineral se ha realizado mediante los sistemas $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ y $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$.

La edad de los procesos de alteración en el yacimiento de Las Cruces no se ha podido determinar mediante métodos radiométricos, puesto que las asociaciones mineralógicas formadas durante dichos procesos no lo han permitido. Sin embargo, se dispone al menos de la edad mínima de inicio de los procesos de alteración de este depósito puesto que las arenas glauconíticas de la cobertera sedimentaria suprayacente están datadas según criterios micropaleontológicos (Moreno *et al.*, 2003),

6.1. ISÓTOPOS ESTABLES

6.1.1. ISÓTOPOS DE CARBONO Y OXÍGENO EN SIDERITA

Estos análisis se han realizado con la finalidad de aclarar el origen de la siderita en la zona de alteración de Las Cruces y descartar una posible participación de fluidos hidrotermales durante estos procesos.

Las dos generaciones de siderita diferenciadas en este depósito tienen el mismo origen y se formaron en las mismas condiciones, puesto que los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ normalizados al estándar PDB son extremadamente negativos y ponen de manifiesto un origen claramente edáfico de los carbonatos (Figura 6-1). Los valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos varían entre -13.4‰ y -47.95‰ y entre -4.6‰ y -13.8‰ respectivamente, con composiciones medias entre -8‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y de -25.2‰ para $\delta^{13}\text{C}$.

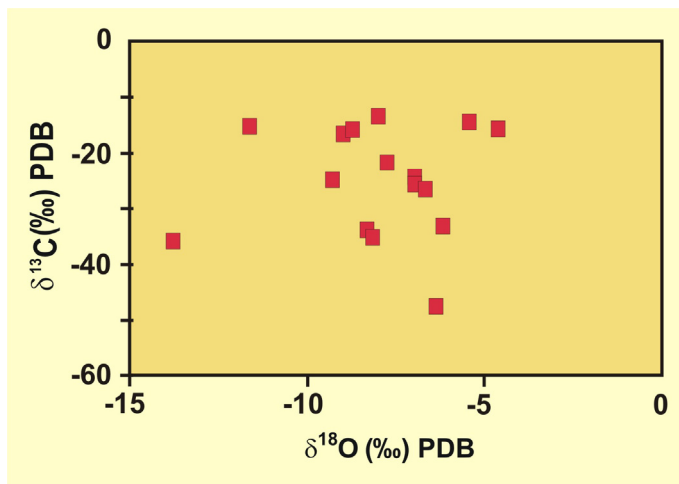


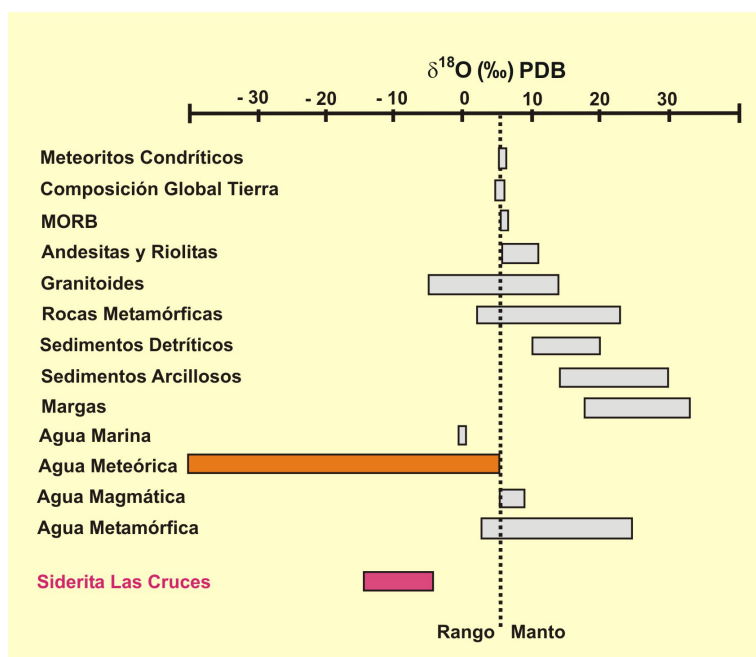
Figura 6-1

Proyección de los pares de valores $\delta^{13}\text{C}$ frente a $\delta^{18}\text{O}$ analizados en la siderita de la zona de alteración de Las Cruces. Las signaturas isotópicas son muy negativas y ponen de manifiesto un origen continental.

Al comparar estos valores isotópicos con los valores de los reservorios de carbono y oxígeno reconocidos actualmente, se comprueba que efectivamente su formación estuvo relacionada con la alteración del yacimiento de sulfuros primarios al quedar éste expuesto. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ están comprendidos dentro del rango de las aguas meteóricas (Figura 6-2) y los de $\delta^{13}\text{C}$ en los rangos del carbono sedimentario y la biomasa (Figura 6-3). Si al menos alguna de las dos generaciones de siderita se hubiera formado en condiciones hidrotermales el rango de valores $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos debería estar desplazado hacia el campo de las aguas magmáticas o metamórficas, pero no es así. Por las mismas razones no cabe la posibilidad de un origen marino.

Figura 6-2

Reservorios naturales de $\delta^{18}\text{O}$. Datos tomados de Taylor (1974), Onuma *et al.* (1972), Sheppard (1977), Graham y Harmon (1983) y Hoefs (1987).



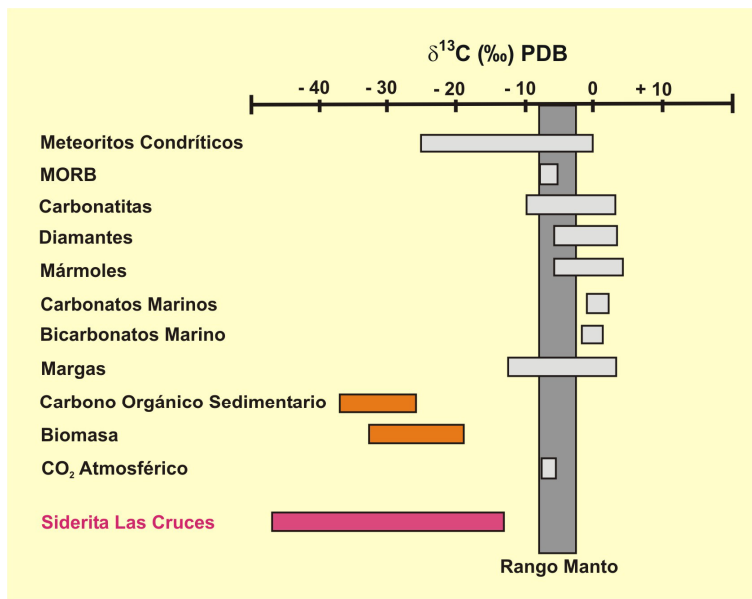


Figura 6-3

Reservorios naturales de $\delta^{13}\text{C}$ (rangos naturales en muestras con carbono). Datos tomados de Kerridge (1985), Exley *et al.* (1986), Field y Fifarek (1986), Hoefs (1987) y Schidlowski (1987).

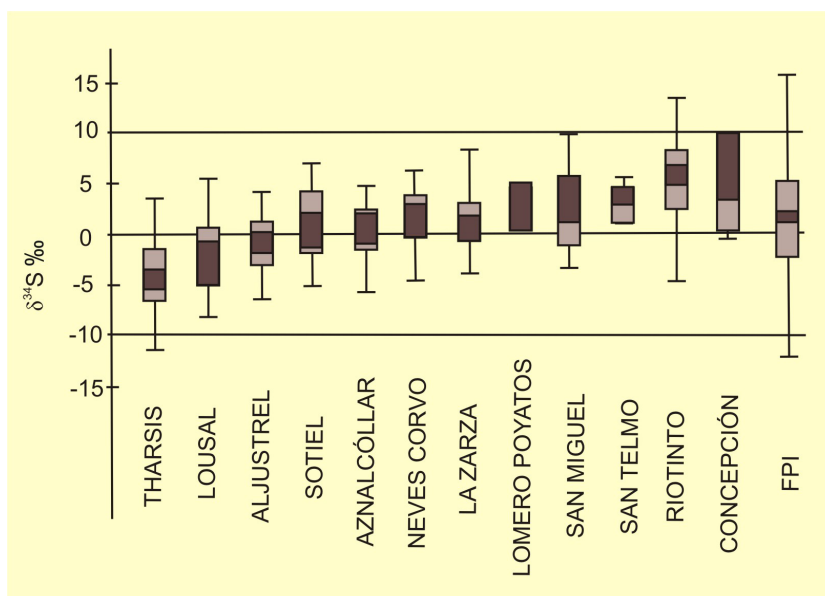
6.1.2. ISÓTOPOS DE AZUFRE EN BEUDANTITA

El origen del azufre en un determinado sistema puede conocerse si las fuentes de aporte tienen firmas isotópicas diferentes (Krouse *et al.*, 1984). Las principales variaciones isotópicas de azufre en los sulfatos están provocadas por los procesos geoquímicos que los forman o transforman a partir de otras especies de azufre. Dichos procesos implican la oxidación de sulfuros a sulfatos y la reducción de sulfatos a sulfuros. A baja temperatura y en condiciones anaerobias la reducción de sulfatos puede estar controlada por bacterias y la firma isotópica resultante es entonces muy característica (Harrison y Thode, 1957). En cambio, la disolución oxidativa de sulfuros como proceso inorgánico a baja temperatura y la formación de sulfatos casi no produce fraccionamiento isotópico (Krouse y Grinenko, 1991). De hecho, el valor $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfatos resultantes es prácticamente el mismo que el de los sulfuros precursores. Durante la precipitación de sulfatos tipo alunita-jarosita a partir de la oxidación de sulfuros en condiciones abióticas se han obtenido valores de fraccionamiento isotópico siempre inferiores al 2‰ (Prietzl y Mayer, 2005), por lo que los efectos isotópicos asociados a los procesos de reprecipitación-redisolución de estos minerales en condiciones oxigenadas son poco significativos.

En la Faja Pirítica Ibérica los sulfuros muestran valores $\delta^{34}\text{S}$ variables, desde positivos a negativos incluso en el mismo depósito (Figura 6-4). Para la mayoría de las mineralizaciones masivas (Aljustrel, Aznalcóllar, Sotiel, Neves-Corvo) estos valores oscilan entre -34‰ y +15‰. Tharsis es el único yacimiento que presenta en general valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$, entre -26.5‰ y +2.2‰ (Velasco *et al.*, 1998). En cambio Riotinto tiene valores isotópicos de azufre básicamente positivos (Figura 6-4).

Figura 6-4

Proyección de los valores $\delta^{34}\text{S}$ de los principales yacimientos de la Faja Pirítica Ibérica (Rambaud, 1969; Williams *et al.*, 1975; Arnold *et al.*, 1977; Routhier *et al.*, 1980; Eastoe *et al.*, 1986; Mitsuno *et al.*, 1988; Kase *et al.*, 1990; Yamamoto *et al.*, 1993; Tornos *et al.*, 1998).

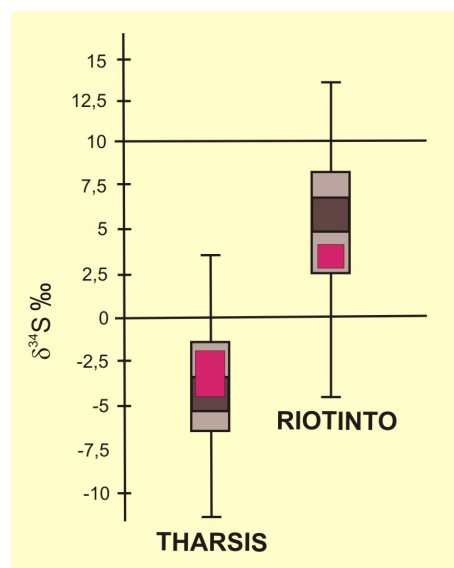


En el gossan de Tharsis los valores $\delta^{34}\text{S}$ analizados en los hidróxi-sulfatos son siempre negativos y varían entre -1,8‰ y -4,5‰. Mientras que en el de Riotinto se han obtenido valores de $\delta^{34}\text{S}$ positivos y más constantes, entre 3,3‰ y 3,8‰.

Al contrastar los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de Tharsis y Riotinto con los obtenidos al analizar la beudantita de los perfiles de oxidación de estos dos yacimientos se comprueba que las signaturas isotópicas son similares (Figura 6-5). Estos resultados son indicativos de que durante la oxidación de los sulfuros en estos depósitos no existió actividad bacteriana en el ciclo del azufre (Field, 1966; Taylor *et al.*, 1984; Taylor y Wheeler, 1994) o si existió no fue lo suficientemente importante como para inducir cambios isotópicos.

Figura 6-5

Representación de los valores de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos para la jarosita-beudantita supergénica de la zona de oxidación de Tharsis y Riotinto (color magenta). Estos datos se han representado sobre los rangos de variación de este mismo parámetro isotópico para los yacimientos de sulfuros originales correspondientes (Figura 6-4).



6.2. GEOCRONOLOGÍA

6.2.1. SISTEMA ISOTÓPICO $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

Para la exposición de los resultados de la datación de la jarosita supergénica de Tharsis y Riotinto se han empleado dos tipos de representaciones. En la primera de ellas se proyectan los porcentajes acumulados de ^{39}Ar liberado en cada etapa de calentamiento frente a la edad aparente calculada para ese estadio. De esta forma se obtiene una “**edad plateau**” que corresponde a la edad de formación del mineral datado (Vasconcelos *et al.*, 1994; Vasconcelos, 1999). El otro tipo de representación es una forma alternativa de determinar la edad de una muestra por el método $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ proyectando las razones isotópicas inversas (Faure, 1986; McDougall y Harrison, 1988). En estos diagramas de correlación se obtiene es una “**isocrona inversa**” cuya pendiente da la razón isotópica ($^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$). La edad de la muestra se calcula introduciendo este valor en la ecuación: $t = (1/\lambda) * \ln [(^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}) * J + 1]$.

Se exponen a continuación los resultados correspondientes a tres muestras de gossan de Filón Norte-Tharsis (FN-9, FN-3 y FN-2), una de Filón Sur-Tharsis (FS-0) y una de Riotinto (JA-8). Todas las razones isotópicas medidas durante el calentamiento progresivo para cada una de las muestras anteriores se recogen en la tabla 6-1, tras realizar las oportunas correcciones respecto a interferencias isotópicas y discriminación de masas.

En las muestras FN-9 (Figura 6-6, A) y FN-3 (Figura 6-7, A), representativas del nivel de goethita coloforme descrito en el gossan de Tharsis, se han definido buenas “edades plateau”. La representación del porcentaje acumulado de ^{39}Ar liberado frente a los cálculos de edad aparente muestra que más del 80% del ^{39}Ar se libera en una sola etapa de calentamiento. Las “edades plateau” calculadas a partir de los datos isotópicos correspondientes son de $5,53 \pm 0,12$ Ma y $7,52 \pm 0,3$ Ma respectivamente. En estos diagramas no se aprecia pérdida ni exceso de argón en las muestras, pero si se tiene en cuenta el estadio final del proceso podría interpretarse una edad más antigua debido a la presencia de impurezas en los concentrados de jarosita.

Los diagramas ($^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$) frente a ($^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$) o diagramas de isocrona inversa para estas mismas muestras (Figuras 6-6 y 6-7, B) aportan edades de intercepción de $4,31 \pm 0,37$ Ma para la muestra FN-9 y de $3,71 \pm 1,47$ Ma para la FN-3. Al quedar definidas las isocronas se comprueba que los minerales datados se han comportado como sistemas cerrados respecto al argón desde su formación.

Las “edades plateau” difieren de las edades obtenidas por el método de la isocrona inversa, pero como estas últimas se han construido a partir de un número reducido de puntos, deben ser consideradas como más próximas a la realidad las “edades plateau”. La jarosita de la variedad goethítica coloforme del gossan de Tharsis se formó hace entre 7,5 y 5,5 Ma, durante el Messiniense-Tortonense (Figura 6-8).

Tabla 6-1 (Página siguiente)

Resultados analíticos de $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de la jarosita (beudantita) supergénica en muestras representativas de los gossans de Tharsis y Riotinto mediante calentamiento progresivo (“Step Heating”).

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LA ALTERACIÓN SUPERFICIAL DE DEPÓSITOS DE SULFUROS MASIVOS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

T ^a (°C)	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	³⁸ Ar/ ³⁹ Ar	³⁷ Ar/ ³⁹ Ar	³⁶ Ar/ ³⁹ Ar (10 ⁻³ mol)	³⁹ Ar (10 ⁻¹⁴ mol)	F ³⁹ Ar liberado	⁴⁰ Ar* (%)	⁴⁰ Ar*/ ³⁹ Ar	Edad (Ma)	± σ (Ma)
100	1263,38	1,02	0,1779	3916,03	0,002	0,02	8,40	106,20	1106,75	286,43
150	198,40	0,90	0,1467	306,74	0,001	0,03	54,31	107,76	1118,89	95,08
200	294,99	0,30	0,0099	969,26	0,099	1,00	2,90	8,56	119,15	26,58
250	1,81	0,01	0,0003	4,99	5,002	50,27	17,65	0,32	4,60	0,09
300	3,17	0,02	0,0004	9,36	3,356	83,32	12,15	0,39	5,54	0,12
350	4,75	0,02	0,0029	12,20	0,421	87,47	23,70	1,13	16,13	0,55
400	3,05	0,02	0,0029	6,88	0,574	93,12	32,63	0,99	14,25	0,40
500	89,95	0,09	0,0024	290,79	0,599	99,02	4,45	4,00	56,66	4,62
800	236,26	0,19	0,0139	744,45	0,047	99,48	6,88	16,25	219,84	61,25
1000	88,34	0,15	0,0742	271,40	0,009	99,57	9,20	8,12	113,25	40,33
1400	11,844	0,02	0,0393	9,88	0,043	100	75,21	8,91	123,81	1,84
FN 9 (J = 0,007974; wt = 5 mg)										
100	62,05	0,61	0,0001	13,87	0,002	0,07	93,36	57,94	762,35	58,05
150	103,9	0,99	0,7149	0,105	0,001	0,11	99,98	103,94	1198,75	58,25
200	473,15	0,52	0,0192	1522,51	0,034	1,13	4,91	23,23	345,22	80,12
250	4,15	0,02	0,0010	12,43	1,207	37,96	11,11	0,46	7,54	0,22
300	4,98	0,02	0,0011	15,23	1,468	82,73	9,20	0,46	7,48	0,31
350	6,98	0,03	0,0062	18,64	0,164	87,75	20,75	1,45	23,55	1,14
400	6,48	0,03	0,0061	18,98	0,200	93,86	13,11	0,85	13,85	0,81
500	457,80	0,32	0,0107	1481,38	0,119	97,50	4,38	20,03	301,41	105,78
800	724,90	0,50	0,0279	2345,18	0,022	98,17	4,40	31,88	458,55	392,38
1000	135,75	0,20	0,0277	396,66	0,008	98,41	13,64	18,52	280,30	105,65
1400	7,40	0,03	0,0253	0,569	0,052	100	97,48	7,22	114,44	1,17
FN 3 (J = 0,009077; wt = 5 mg)										
100	1115,92	5,81	2,1122	388,88	0,000	0,00	89,71	1002,49	4171,92	196,90
150	269,39	1,49	1,4336	165,01	0,000	0,02	81,92	220,90	1985,06	89,62
200	1843,76	3,09	0,0273	5969,66	0,026	0,93	4,32	79,71	982,09	610,03
250	18,85	0,04	0,0018	57,27	1,023	37,25	10,12	1,91	30,98	1,16
300	6,35	0,02	0,0013	17,85	1,430	88,01	16,64	1,06	17,23	1,83
350	10,29	0,06	0,0235	37,89	0,138	92,91	-8,99	-0,92	0,00	0,00
400	22,14	0,1	0,0432	60,74	0,049	94,67	18,83	4,17	67,00	16,87
500	804,57	0,64	0,0274	2597,86	0,066	97,01	4,58	36,88	520,96	514,12
800	510,56	0,57	0,0187	1643,65	0,038	98,36	4,87	24,85	366,90	213,93
1000	376,76	0,59	0,1003	1130,35	0,005	98,54	11,34	42,73	591,34	235,19
1400	45,32	0,06	0,0376	111,58	0,041	100	27,20	12,33	191,38	7,38
FS 0 (J = 0,009077; wt = 5 mg)										
100	2521,09	2,69	0,000	7746,63	0,000	0,11	9,20	231,94	2044,22	310,97
100	1043291,55	3116,64	1,002	1023430,21	0,000	0,11	71,01	741350,88	15901,80	405,39
150	123,42	0,21	0,005	387,74	0,050	1,93	7,15	8,83	139,05	12,55
150	12,68	0,02	0,007	38,72	0,050	3,74	9,60	1,22	19,82	4,98
200	1,74	0,01	0,000	4,21	1,340	53,96	27,43	0,48	7,81	0,20
250	2,77	0,02	0,001	6,97	0,090	87,56	24,83	0,69	11,21	0,38
300	6,40	0,02	0,004	10,89	0,130	92,44	49,43	3,16	51,08	2,30
350	5,13	0,02	0,005	7,37	0,120	96,83	57,22	2,94	47,47	2,03
400	14,37	0,04	0,010	32,45	0,040	98,27	33,16	4,77	76,43	6,30
1000	1421,38	0,92	0,002	4351,74	0,040	99,86	9,53	135,42	1446,22	148,62
1400	139,84	0	0,000	331,91	0,000	100	29,85	41,74	579,56	144,20
FN 2 (J = 0,009077; wt = 5 mg)										
300	0,916	0,017	0,128	2,398	3,501	85,78	21,29	0,20	3,81	0,10
JA 8 (J = 0,009077; wt = 5 mg)										

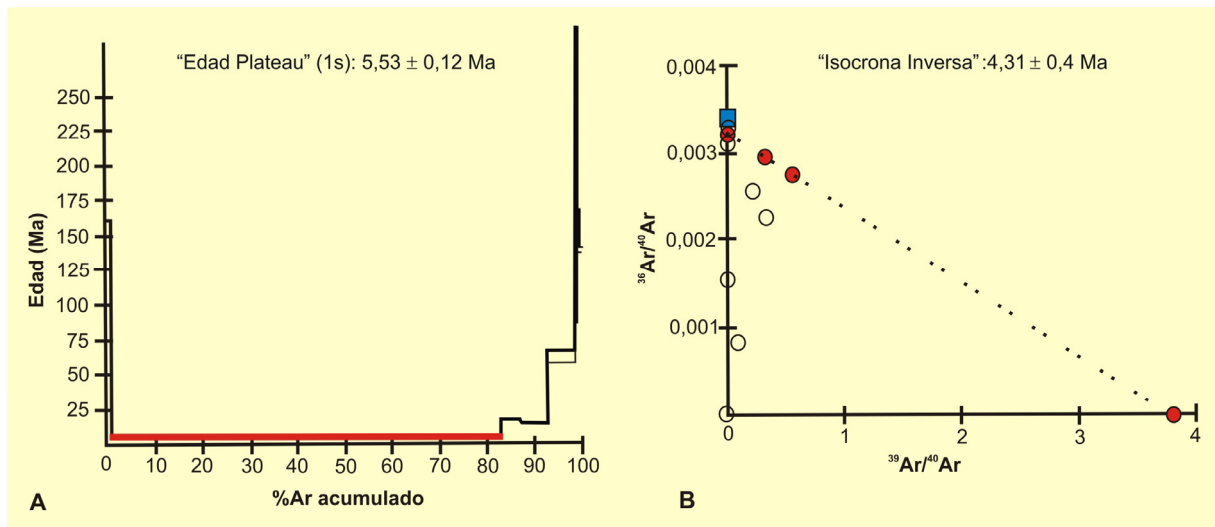


Figura 6-6

A: Espectro de edad aparente calculado a partir del porcentaje acumulado de ^{39}Ar liberado durante el procedimiento de calentamiento progresivo. Los resultados indican una “edad plateau” de aproximadamente 5,5 Ma para la jarosita supergénica de la variedad goethítica colorme del gossan de Tharsis. **B:** Diagrama $(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})$ frente a $(^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})$ correspondiente a la jarosita (beudantita) supergénica de la variedad goethítica colorme del gossan de Tharsis. Los rangos isotópicos y el valor de J se muestran en la tabla 6-1.

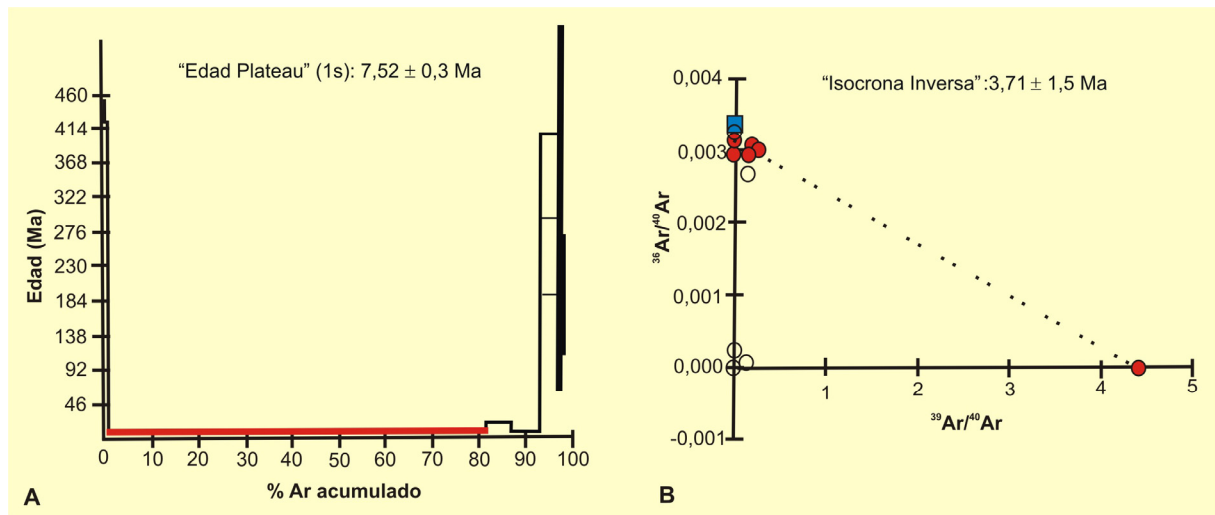


Figura 6-7

A: Espectro de edad aparente calculado a partir del porcentaje acumulado de ^{39}Ar liberado durante el procedimiento de calentamiento progresivo. Los resultados indican una “edad plateau” de aproximadamente 7,5 Ma para la jarosita supergénica de la variedad goethítica colorme del gossan de Tharsis. **B:** Diagrama $(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})$ frente a $(^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})$ correspondiente a la jarosita (beudantita) supergénica de la variedad goethítica colorme del gossan de Tharsis. Los rangos isotópicos y el valor de J se muestran en la tabla 6-1.

EÓN	ERA	PERÍODO	ÉPOCA	PISO	M.a.
F A N E R O Z O I C O	C E N O Z O I C O	N E Ó G E N O	PLIOCENO	Gelasiense	1,81 – 2,59
				Piacenziense	2,59 – 3,60
				Zancleense	3,60 – 5,33
			MIOCENO	Messiniense	5,33 – 7,25
				Tortonense	7,25 – 11,61
				Serravaliense	11,61 – 13,65
				Langhiniense	13,65 – 15,97
				Burdigaliense	15,97 – 20,40
				Aquitaniense	20,40 – 23,03

Figura 6-8

Sección de la tabla de tiempo geológico que comprende las edades de formación de la jarosita en los gossans de Tharsis y Riotinto según los datos isotópicos de ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$). ICS-IUGS (2004).

También se han representado los resultados de la datación de una muestra de Filón Norte, la FN-2, representativa en este caso del nivel hematítico coloforme en este perfil de oxidación. La “edad plateau” calculada a partir de la edad aparente (Figura 6-9, A) es de $15,1 \pm 0,2$ Ma definida por un porcentaje de ^{39}Ar liberado inferior al 50%. A diferencia de las dos muestras anteriores en este diagrama sí podría interpretarse la existencia de un exceso de argón que se pierde en los primeros estadios de calentamiento. Si esto fuera así, las zonas más superficiales de los cristales de jarosita no se habrían comportado como sistemas cerrados desde su formación, al menos para el este elemento. Sin embargo, el “plateau” que define el mayor porcentaje de ^{39}Ar liberado en una sola etapa durante el proceso aporta una edad ($15,1 \pm 0,2$ Ma) que coincide con la que marca la intercepción de la isocrona inversa de esta misma muestra (Figura 6-9, B). La edad de intersección es de $15,02 \pm 4,56$ Ma, de modo que la jarosita de esta parte del perfil se habría formado como máximo durante el Langhiniense (Figura 6-8).

La edad obtenida para este nivel del gossan es más antigua que la del nivel que representan las muestras FN-9 y FN-3, lo cual es coherente con la disposición vertical de los mismos. La litofacies hematítica se localiza por encima de la goethítica, por lo que su formación fue necesariamente anterior.

En Filón Sur se ha datado entre otras, una muestra del nivel brechoide definido en el perfil de gossan de Tharsis, la FS-0. Aunque los resultados obtenidos para esta muestra no son tan claros como los de las muestras anteriores, aportan datos interesantes desde el punto de vista interpretativo. El diagrama de edad aparente frente a porcentaje acumulado de ^{39}Ar liberado (Figura 6-10, A) mostraría la existencia de argón en exceso en las zonas superficiales de los cristales de jarosita, como en la muestra FN-2. El porcentaje de ^{39}Ar que se libera en los primeros estadios y que corresponde a argón en exceso, es similar al que se libera en los estadios siguientes que definen una edad aparente de $15-20 \pm 1,56$ Ma. Esta edad no coincide con la edad de intersección de la isocrona inversa que es aproximadamente $11,3 \pm 2,84$ Ma (Figura 6-10, B), valor que para esta muestra parece ser mucho más fiable. La edad sería como mínimo Tortoniense (Figura 6-8).

Teniendo en cuenta que la variedad brechoide se extiende desde la zona superior a la intermedia del perfil de gossan en Tharsis, esta edad es coherente con las edades obtenidas para las variedades hematítica y goethítica coliformes entre las que se intercala (Figura 6-11).

La muestra JA-8 representa la variedad goethítica terrosa descrita tanto en el gossan de Tharsis como en el de Riotinto. Por las características de la muestra no ha sido posible realizar medidas isotópicas en diferentes estadios de calentamiento y sólo se dispone de una medida realizada a 300 °C (Tabla 6-1). En este nivel del gossan la edad de precipitación de la jarosita es aproximadamente de $3,81$ Ma, de modo que habría comenzado a formarse como mínimo durante el Zancleense (Figura 6-8).

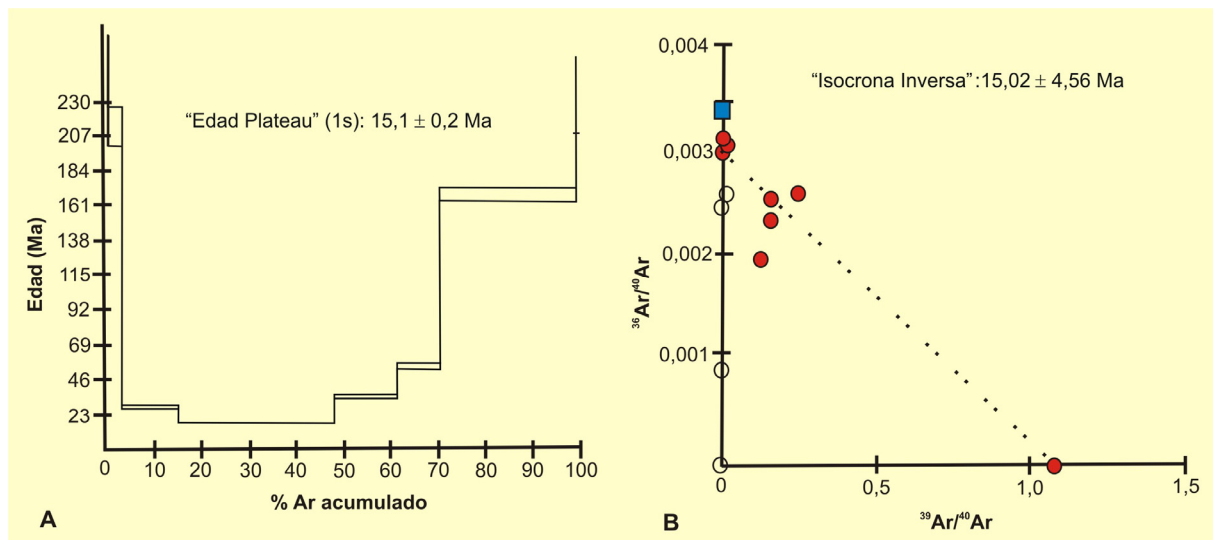


Figura 6-9

A: Espectro de edad aparente calculado a partir del porcentaje acumulado de ^{39}Ar liberado durante el procedimiento de calentamiento progresivo. Los resultados indican una “edad plateau” de aproximadamente 15 Ma para la jarosita supergénica de la variedad hematítica coliforme del gossan de Tharsis. **B:** Diagrama $(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})$ frente a $(^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})$ correspondiente a la jarosita (beudantita) supergénica de la variedad hematítica coliforme del gossan de Tharsis. Los rangos isotópicos y el valor de J se muestran en la tabla 6-1.

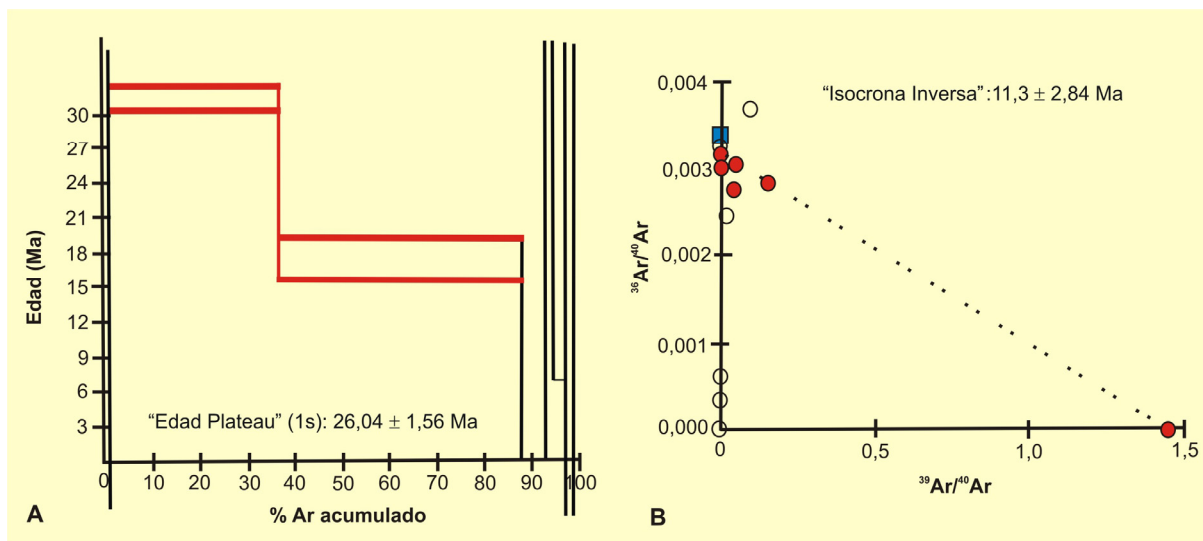


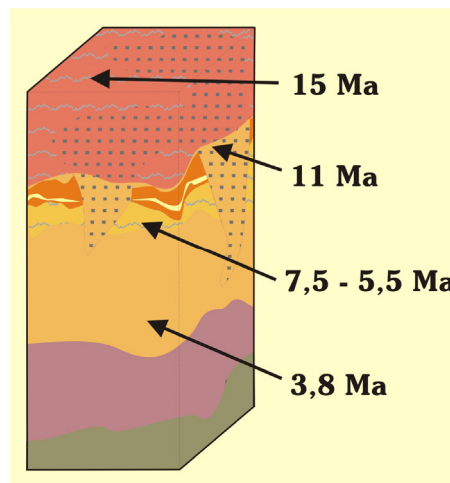
Figura 6-10

A: Espectro de edad aparente calculado a partir del porcentaje acumulado de ^{39}Ar liberado durante el procedimiento de calentamiento progresivo. Los resultados no son claros pero indican una “edad plateau” de entre 15 y 20 Ma para la jarosita supergénica del nivel brechoide del gossan de Tharsis. **B:** Diagrama ($^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$) frente a ($^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$) correspondiente a la jarosita (beudantiita) supergénica de la variedad brechoide del gossan de Tharsis. Los rangos isotópicos y el valor de J se muestran en la tabla 6-1.

Se han datado todos los niveles descritos entre los gossans de Tharsis y Riotinto excepto la litofacies jarosítica. Por las características texturales de las muestras del nivel inferior y por la presencia de arcillas, no es viable datarlas por este procedimiento. Las edades obtenidas para los demás niveles del gossan se han representado en la figura 6-11. Estos resultados son acordes a la disposición vertical de los niveles datados, los cuales muestran de techo a muro edades progresivamente más recientes.

Figura 6-11

Perfil tipo definido para el gossan de Tharsis-Riotinto. Se indica en él la localización de las muestras datadas y la edad obtenida en cada una de ellas. La edad de precipitación de la jarosita es variable y progresivamente más reciente hacia la parte inferior del perfil donde los procesos comenzaron más tarde.



6.2.2. SISTEMA ISOTÓPICO $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$

Mediante el sistema $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ se han datado dos muestras del perfil de gossan de Tharsis, simplemente con la finalidad de contrastar estos resultados con los obtenidos mediante el sistema $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ y comprobar si durante la irradiación de la jarosita se ha producido o no pérdida de argón.

Se han datado las muestras FS-11 y FN-9, que representan las variedades hematítica colorme y goethítica colorme respectivamente, y se han obtenido edades similares a las establecidas mediante el sistema $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Tabla 6-2).

La muestra FS-11 no se ha datado mediante $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, pero sí el nivel del gossan al que corresponde. A partir de esta muestra se obtiene una edad $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ de $11,6 \pm 2,3$ Ma para el nivel hematítico colorme. Este dato coincide con el dato de edad $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ de la litofacies a la que corresponde este nivel que es de entre 15-11 Ma. La muestra FN-9 sí se ha datado por los dos procedimientos y en ambos casos la edad medida para la variedad goethítica colorme es similar, de aproximadamente 5 Ma.

Muestra	Litofacies	Peso (mg)	K (%)	$^{40}\text{Ar}^*$ (%)	$^{40}\text{Ar}^*$ (pmol/g)	Edad (Ma)
FS 11	Hematítica	245,99	0,50	6,45	10,03	$11,6 \pm 2,3$
FN 9	Goethítica	200,76	1,64	7,61	14,03	$4,9 \pm 1$

Tabla 6-2

Edades $^{40}\text{K}-^{40}\text{Ar}$ de la jarosita supergénica de los perfiles de gossan de Filón Sur (FS 11) y Filón Norte (FN 9) de Tharsis. Edades correspondientes a las variedades hematítica colorme y goethítica colorme respectivamente.

Discusión y Conclusiones

7. DISCUSIÓN

Una vez expuestos los resultados obtenidos para esta memoria de tesis, es más interesante desde el punto de vista interpretativo realizar una discusión conjunta de los mismos. De modo que en este capítulo se analizan en primer lugar las características mineralógicas y geoquímicas de las zonas de alteración de los yacimientos de Tharsis y Las Cruces, puesto que en este sentido el estudio del gossan de Riotinto complementa al de Tharsis. Como parte de estas interpretaciones se incluyen además las que se deducen de los patrones de distribución de tierras raras y de los resultados de balance de masas realizados en cada uno de estos depósitos. Por último y como discusión principal, se establece definitivamente cuando se formaron estos depósitos de alteración y se ubican dentro del contexto geológico apropiado a partir de la datación absoluta de la jarosita supergénica de los gossans de Tharsis y Riotinto. Partiendo del dato anterior, teniendo en cuenta la localización geográfica de estos dos yacimientos y del de Las Cruces y analizando las litofacies, las paragénesis minerales y las relaciones texturales descritas en las zonas de alteración de cada uno de estos depósitos, se proponen dos modelos de génesis y evolución para los gossans de la Faja Pirítica Ibérica, denominados “Tipo Tharsis” y “Tipo Las Cruces”.

Antes de comenzar con la discusión de los resultados es necesario realizar una aclaración. Durante la exposición de los resultados a lo largo de esta memoria de tesis se emplea el término gossan para las zonas de alteración de los yacimientos de Tharsis y Riotinto porque dichos depósitos se han formado y evolucionado siempre en condiciones oxidantes. En el caso de Las Cruces se emplea en cambio zona de alteración y no gossan ni zona de oxidación, puesto que como se explica al final de este capítulo la formación de un original gossan en condiciones oxidantes y de exposición fue interrumpida durante una etapa genética en la que la alteración del yacimiento continuó en condiciones reductoras. Con posterioridad a esta etapa los procesos de oxidación se reactivaron y continuó la formación del actual gossan.

Por ello, en la actualidad las zonas de alteración de los depósitos estudiados pueden ser consideradas propiamente gossans, y este es el término que empleamos a partir de ahora para referirnos a todas ellas.

7.1. MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LOS GOSSANS DE THARSIS Y LAS CRUCES

Es evidente que las características mineralógicas y geoquímicas de los gossans seleccionados para este estudio están directamente condicionadas por la mineralogía y la composición química de las mineralizaciones precursoras y las rocas encajantes. Pero además lo están por la intensidad de los procesos de alteración y las condiciones físico-químicas en las que éstos se han desarrollado, puesto que son estos parámetros los que favorecen una mayor o menor redistribución de los elementos que constituyen las rocas primarias en función de los nuevos minerales formados.

Así, en cada uno de estos depósitos se han concentrado aquellos elementos que componen las fases residuales o que han sido fijados por los minerales formados durante la alteración de las rocas primarias en cada depósito. Los demás elementos han sido movilizados hacia las zonas de cementación o incluso a mayores distancias, de tal forma que su concentración en los gossans habrá disminuido significativamente respecto a los sulfuros.

7.1.1. RELACIONES ENTRE MINERALOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

En cada uno de los perfiles de alteración estudiados las relaciones entre la abundancia de los elementos analizados en concentraciones de mayores y la mineralogía de los mismos son muy simples y se pueden establecer directamente a partir de los resultados composicionales de roca total. La abundancia de arcillas y carbonatos en el gossan de Las Cruces justifica las mayores concentraciones de Al, Mg, Ca, Na, K, Mn y C en este depósito que en los de Tharsis y Riotinto. Sin embargo, no se aprecian diferencias entre las concentraciones de Fe y S porque estos dos elementos son los componentes principales de los minerales mayoritarios de neoformación en los gossans de Tharsis, Riotinto y Las Cruces. En Tharsis y Riotinto el Fe ha sido fijado como óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos y el S como hidróxi-sulfatos férricos. En cambio, en Las Cruces los minerales de Fe formados durante la alteración de los sulfuros son tanto férricos como ferrosos y este elemento ha sido retenido por carbonatos, óxi-hidróxidos, arseniats, arcillas, hidróxi-sulfatos y sulfuros. El S en este depósito aparece en estado tanto reducido como oxidado, en forma de sulfuros e hidróxi-sulfatos respectivamente.

Este tipo de interpretaciones no son tan evidentes para los elementos analizados en concentraciones de menores y trazas, y en estos casos las relaciones entre composición química y mineralogía se establecen combinando los resultados analíticos correspondientes a fases concretas, con los resultados estadísticos. Según estos criterios se aprecian ciertas diferencias entre los gossans de Tharsis y Riotinto respecto al de Las Cruces.

En Tharsis y Riotinto están asociados a los óxi-hidróxidos férricos Al, Ti, Mn, Mg, Cu, Zn, Pb, As, Sb, Sn, Cd, Co, Ni y Bi. Todos estos elementos excepto los dos primeros, tienen en general concentraciones superiores en goethita que en hematites, de forma que no existen diferencias significativas de abundancia para Al y Ti entre litofacies pero sí para el resto de elementos. Cu, Sb y Sn se asocian preferentemente a los óxi-hidróxidos férricos poco cristalinos que componen la matriz limonítica y su abundancia es por tanto mayor en la parte inferior de la litofacies goethítica, en la que la proporción de matriz es superior que la de costras goethíticas. La distribución y la abundancia de Mg, Mn, Zn, Pb, As, Cd, Co, Ni y Bi, depende básicamente de la abundancia de goethita en cada litofacies. Al, Ti, Mn y Mg forman parte de la estructura de los óxi-hidróxidos férricos y sustituyen al hierro en las posiciones catiónicas, mientras que los demás han sido fijados por estos minerales mediante dos tipos de mecanismos, adsorción o coprecipitación.

Los óxi-hidróxidos amorfos que constituyen la matriz limonítica en los gossans de Tharsis y Riotinto son metaestables respecto a la goethita y progresivamente se van transformando en este otro mineral. Por otra parte y como se ha demostrado, la hematites caracterizada en estos perfiles de oxidación se ha formado por deshidroxilación y/o deshidratación a baja temperatura de la goethita preexistente. Teniendo en cuenta que las concentraciones de los elementos adsorbidos y/o coprecipitados son menores en la goethita respecto a los óxi-hidróxidos amorfos de la matriz limonítica, y que también son menores en la hematites respecto a la goethita, es evidente que a medida que estas fases maduran su capacidad de fijación disminuye de forma significativa.

Este tipo de interpretaciones no son posibles en el gossan de Las Cruces a pesar de que entre goethita y hematites existe la misma relación genética que en el caso anterior. Se aprecia sin embargo que en este depósito la goethita tiene menor variabilidad composicional en lo que a número y tipo de elementos fijados se refiere. En el gossan de Las Cruces los elementos adsorbidos o/y coprecipitados por la goethita son exclusivamente cationes, concretamente Sn, Zn, Cd, Co, Ni y Tl, lo cual es lógico puesto que durante los procesos de alteración no llegaron a alcanzarse condiciones extremadamente ácidas que favorecieran también la retención de aniones. En los gossans de Tharsis y Riotinto a estas fases se asocian además de cationes, aniones tales como As y Sb, cuya fijación se vio favorecida por la circulación de soluciones ácidas durante la oxidación de los yacimientos originales. Por la misma razón, en estos depósitos la concentración de los cationes estructurales Ti, Al, Mn y Mg en este tipo de fases son bajas, a diferencia de las de Pb, Cu y Zn.

De modo que en condiciones ácidas los óxi-hidróxidos de hierro tienen efectivamente menor capacidad para incorporar cationes en su estructura, pero no para fijarlos como elementos adsorbidos o coprecipitados. Estos dos mecanismos son igualmente viables respecto a la fijación de cationes en condiciones ácidas y alcalinas.

Junto con las fases anteriores, en los gossans de Tharsis y Riotinto son los hidróxi-sulfatos de hierro tipo jarosita, concretamente la beudantita y la corkita, los minerales que controlan en mayor proporción la distribución de los elementos menores y trazas en la zona de oxidación. De hecho, en estos depósitos la abundancia de As y Pb está composicionalmente relacionada con estos minerales a pesar de que ambos son trazas habituales en los óxi-hidróxidos férricos.

A beudantita y corkita además de los elementos mayores que forman parte de su composición (S, As, P, Fe, Al, Pb y K), se asocian Ga, Ca, Na, P, V, Rb, Se, Sb, Mo y Tl. En la litofacies hematítica, en la que la corkita es tan abundante como la beudantita, se establecen claramente las relaciones entre este mineral y Al, P, Ga, Na, Ca y V, y entre la beudantita y As, Se, Sb, Rb, Mo y Tl. En lo que a elementos traza se refiere son Se, Ga, Tl y Rb los que muestran una asociación más clara con estos hidróxi-sulfatos.

Todos los elementos asociados con la goethita en el gossan de Las Cruces lo están también con los óxi-hidróxidos de hierro en los gossans de Tharsis y Riotinto. Todos excepto el Tl, que es fijado preferentemente por los hidróxi-sulfatos férricos tipo jarosita durante su formación.

Tal como ocurre con el Tl, el resto de los elementos fijados por beudantita y corkita en los gossans de Tharsis y Riotinto se asocian a otras fases en el gossan de Las Cruces. Así, a las arcillas además de los elementos que forman parte de su composición (Fe, Si, Al y K) se asocian Mn, Cu, Ba y Rb, y con los carbonatos además de C, Fe, Ca y Mg como mayores se asocia el Sr en concentraciones trazas. Este elemento forma parte junto con el Sc de la composición de la barita supergénica en los gossans de Tharsis y Riotinto.

En la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces el resto de los elementos analizados están asociados composicionalmente a minerales residuales, a excepción del Pb cuya distribución depende directamente de la abundancia de galena. Como la galena es un mineral mayoritario en todo el gossan la concentración de Pb se mantiene relativamente constante a lo largo del mismo. Como minerales residuales en este gossan se conservan sulfuros y sulfosales primarias con los que están relacionados Ag, Au, As, Mo, Hg, Bi, Se y Sb, elementos cuya concentración es especialmente interesante en el nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica donde son más abundantes las sulfosales. La Ag además de concentrarse en los minerales anteriores, también ha experimentado un enriquecimiento residual como acantita en niveles del gossan donde se intuye una oxidación más intensa. En dichos niveles la acantita aparece encapsulada en la matriz silíceas, lo que ha reducido en parte su oxidación.

En cambio en los gossans de Tharsis y Riotinto, la Ag fue movilizada y posteriormente fijada como iodargirita, clorargirita y metal nativo durante la oxidación de los yacimientos de sulfuros. Al igual que el Au, que fue movilizadado en estos dos depósitos en los que originalmente existía como electrum, y fijado después como metal nativo en condiciones extremadamente oxidantes y ácidas.

Los elementos del grupo de las tierras raras junto con Y, W, Hf, Nb, Th, Cr y U, están mayoritariamente asociados a los minerales residuales circón o rutilo en los tres gossans estudiados. El Sc está en el gossan de Las Cruces asociado también a estos minerales residuales. El Ta está directamente asociado a la casiterita. Aunque como se ha dicho, en general las REEs están composicionalmente relacionadas con circón y rutilo, en determinadas litofacies de estos gossans se aprecia cierta dispersión dentro de este grupo de elementos. Sobre todo de las LREEs y especialmente del La, respecto al Ti, al Zr y las M-HREEs.

Según esta observación, en determinados casos se ha producido fraccionación entre las tierras raras ligeras, medias y pesadas dependiendo de las condiciones físico-químicas en las que se han desarrollado los procesos de alteración y por tanto de los minerales de formados. Las causas de esta fraccionación se exponen en el siguiente apartado como parte de las interpretaciones deducidas de los patrones de distribución de tierras raras.

7.1.2. PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE REEs

Como se expone en el apartado anterior, en los gossans estudiados las REEs están asociadas de forma general a circón y rutilo. Esta asociación se manifiesta en los valores de correlación entre REEs, Ti y Zr, en las relaciones de distribución en los perfiles y en las agrupaciones elementales obtenidas por análisis factorial. Sin embargo, en el gossan de Las Cruces y en la litofacies jarosítica de Tharsis los datos anteriores indican un comportamiento distinto de las LREEs respecto al resto. Y esto mismo se observa en los patrones de distribución de REEs para las mismas litofacies.

Según los valores de concentración de las REEs en los gossans de Tharsis y Las Cruces normalizados al condrito y al NASC (Ver figuras 4-59 y 5-30), los patrones de distribución de estos elementos son equivalentes a los del yacimiento de sulfuros correspondiente, enriquecidos o empobrecidos respecto a los mismos en función de las litofacies consideradas. De este tipo de normalizaciones se deduce la misma información que se obtiene al normalizar los valores de concentración de las REEs en los gossans respecto a los valores de concentración de estos mismos elementos en los sulfuros originales (Ver figuras 4-60 y 5-31).

La parte superior del gossan de Tharsis representada por las litofacies goethítica y hematítica se ha enriquecido de forma similar en todas las REEs respecto al sulfuro, mientras que el nivel inferior de este perfil de oxidación sólo lo ha hecho en La, Ce, Pr, Nd, Yb y Lu. En este mismo nivel, definido por la litofacies jarosítica, no se han producido cambios en las abundancias de Eu, Ho y Tm, pero han disminuido las de Er y M-REEs. De modo, que es evidente que durante la formación de esta última litofacies, la de más reciente formación en el perfil de gossan de Tharsis, se ha producido una fraccionación entre las REEs que no se aprecia en los niveles superiores del mismo. Estas diferencias entre litofacies se interpretan de la siguiente forma.

En condiciones oxidantes y ácidas apenas se produce fraccionación entre las REEs, pero por poca se produzca dentro de este grupo de elementos las MREEs son movilizadas más fácilmente que el resto en estas condiciones (Johannesson y Lyons, 1995; Johannesson y Zhou, 1999). En los niveles superiores del gossan de Tharsis los procesos de oxidación han sido tan intensos y el volumen de interacción agua-roca tan alto, que todas las REEs han experimentado el mismo enriquecimiento residual al final de estos procesos. De modo que sólo han permanecido en el perfil la fracción de REEs asociadas al rutilo o al circón de la mineralización primaria. Pero en los estadios iniciales de la alteración de estos niveles, las MREEs fueron movilizadas preferentemente respecto a las demás puesto que esto es lo que se observa en la litofacies jarosítica en la que existe un empobrecimiento significativo en MREEs respecto al sulfuro original.

En concordancia con las observaciones anteriores, se ha comprobado que los patrones de distribución de REEs de los sedimentos holocenos del estuario del río Tinto (Borrego *et al.*, 2005) son complementarios a los del gossan de Tharsis, especialmente a los de la litofacies jarosítica (Figura 7-1). Estos sedimentos están enriquecidos en tierras raras medias respecto a ligeras y pesadas, las más móviles en condiciones ácidas.

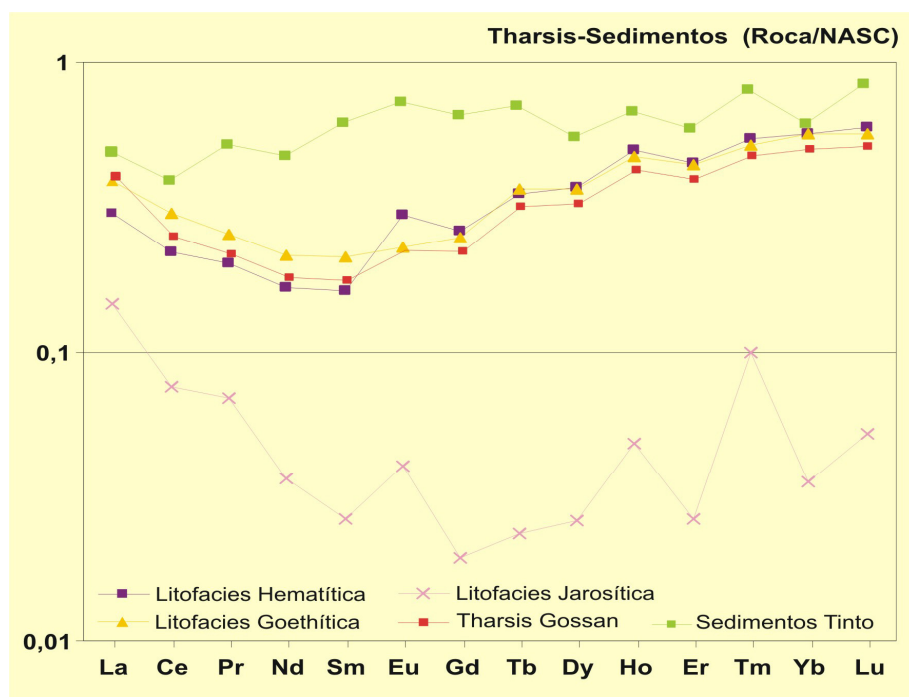


Figura 7-1

Patrones de distribución de REE en las litofacies del gossan de Tharsis y en los sedimentos holocenos del estuario del río tinto (Borrego *et al.*, 2005) normalizados al NASC (Haskin *et al.*, 1968; Gromet *et al.*, 1984).

En todas las litofacies del gossan de Tharsis y también en los sulfuros las concentraciones de las tierras raras ligeras son superiores a las de las tierras raras pesadas, pero la relación L/HREE se mantiene constante respecto al sulfuro en las litofacies hematítica y goethítica. En la litofacies jarosítica este parámetro es superior, lo que quiere decir que en este nivel se ha producido además un enriquecimiento diferencial de las tierras raras ligeras respecto a los demás elementos de este grupo. Dicho enriquecimiento, que no se aprecia en las litofacies hematítica y goethítica, está relacionado con la presencia de cerusita, anglesita, barita y caolinita sólo en la parte inferior del perfil de oxidación. Estos minerales definen una paragénesis mineral que es estable en condiciones de pH entre 5 y 6, que sólo existe en este nivel del gossan y que se formó a consecuencia de las fluctuaciones del nivel freático y de la circulación de soluciones carbonatadas en los últimos estadios de alteración de esta parte del yacimiento. En condiciones de pH neutro-alcalino las LREEs se acomplejan preferentemente con grupos CO_3^- cuando están disponibles en las soluciones (Johannesson y Lyons, 1994). De modo, que en la litofacies jarosítica la distribución de las LREEs está sobre todo condicionada por la presencia de carbonatos, concretamente de cerusita.

La litofacies jarosítica también está enriquecida respecto al sulfuro precursor en Yb y Lu, elementos que junto con el La pueden ser adsorbidos por los óxi-hidróxidos de hierro si el pH de las soluciones alcanza valores superiores a 6 (Bau, 1999; De Carlo *et al.*, 2000). Según la paragénesis anterior estas condiciones se dieron durante la alteración del último de los niveles de sulfuros expuestos en Tharsis, de tal forma que estos elementos podrían haber sido adsorbidos parcialmente por los óxi-hidróxidos férricos en estas condiciones.

Los altos valores de correlación que se obtienen entre las REEs, Zr y Ti en las litofacies hematítica y goethítica justifican que en dichos niveles estos elementos están asociados a los mismos minerales, circón y rutilo. En la litofacies jarosítica no existe correlación entre las LREEs, Ti y Zr porque sencillamente estos elementos forman parte de minerales distintos. En este sentido, la falta de correlación que existe entre el Ce y el resto de los elementos aquí considerados en la litofacies goethítica del gossan de Tharsis es el resultado de la movilización diferencial de este elemento que es inestable en condiciones relativamente ácidas y oxidantes (Brookins, 1989). Pérdida que no se aprecia en el nivel inferior debido al enriquecimiento en LREEs, incluido el Ce, que se produjo durante la formación de carbonatos. Y en la litofacies hematítica tampoco se aprecia porque este nivel se formó como resultado de procesos de alteración más intensos que los dieron lugar al nivel goethítico.

En la zona de alteración de Las Cruces los patrones de REEs normalizados al condrito, al NASC o al sulfuro original, muestran un enriquecimiento menor en todas las REEs que el gossan de Tharsis. A partir de la mineralogía de este gossan se deduce que durante la alteración de este otro yacimiento no se alcanzaron las condiciones extremadamente ácidas y oxidantes que se dieron en Tharsis, por esta razón el enriquecimiento residual en REEs ha sido menor. A pesar de ello, los procesos de alteración han sido muy intensos y el resultado final es un aumento similar de todas las REEs en la mayor parte del gossan excepto en el nivel superior de la litofacies siderítica-goethítica. Este nivel está empobrecido en todas las REEs respecto al sulfuro, al condrito y al NASC. En él las concentraciones de Ti y sobre todo de Zr son también inferiores que en los sulfuros, de modo que simplemente se trata de un nivel originalmente pobre en estos elementos.

El nivel inferior de la litofacies siderítica-goethítica representa los niveles más intensamente alterados del yacimiento de Las Cruces, primero en condiciones oxidantes y después en condiciones reductoras. Los patrones de distribución de REEs correspondientes ponen de manifiesto un enriquecimiento similar en todas las REEs respecto al yacimiento original, de hecho el parámetro L/HREE para esta parte del gossan está próximo al de los sulfuros. Independientemente de las condiciones en las que se han desarrollado los procesos de alteración, la intensidad de los mismos ha condicionado que el resultado final haya sido un enriquecimiento residual en todos estos elementos, que al igual que en los niveles más alterados del gossan del Tharsis se asocian exclusivamente a los minerales residuales circón y rutilo. En cambio, en la litofacies goethítica-hematítica que representa niveles del yacimiento alterados también en condiciones tanto oxidantes como reductoras pero de forma menos intensa, la falta de correlación que existe entre las LREEs y el Ti, el Zr y las M-HREEs implica fraccionación de las LREEs respecto al resto.

Las diferencias composicionales respecto a este grupo de elementos entre las litofacies siderítica-goethítica y goethítica-hematítica radican en que mientras la primera de estas litofacies representa niveles del gossan que quedaron completamente por debajo del nivel freático tras el enterramiento del depósito, la segunda está relacionada con aquellos niveles localizados en la zona de fluctuaciones del nivel freático en las que los cambios red-ox y de pH fueron más continuos. En estos últimos niveles una fracción de las LREEs se acomplejaron con los grupos CO_3^- y pasaron a formar parte de la composición de los carbonatos (Johannesson y Lyons, 1994), pero otra debió ser movilizada durante los cambios red-ox y de pH. Esto explicaría el menor enriquecimiento en LREEs en esta litofacies y también la dispersión que presentan dichos elementos respecto a las HREEs en los diagramas de análisis factorial de componentes principales.

7.1.3. BALANCE DE MASAS

De forma general los depósitos de Tharsis, Riotinto y Las Cruces han experimentado tras la alteración de los yacimientos originales una importante pérdida de volumen. A pesar de ello, en estos perfiles se ha producido un aumento en la abundancia de determinados elementos como Si, Sn, Ti, Zr, Hf, U, Th, V, Nb, Ta, REEs, Y, Sc y W. Esta ganancia está relacionada básicamente con la concentración residual en el gossan de los minerales más resistentes a los procesos de alteración (cuarzo, casiterita, circón y rutilo), tanto en condiciones ácidas como alcalinas.

Como se ha expuesto anteriormente el enriquecimiento en LREEs está relacionado con este tipo de minerales en la parte superior del gossan de Tharsis pero no en el nivel inferior del mismo ni tampoco en el gossan de Las Cruces, donde estos elementos se asocian también a fases de neoformación. Del mismo modo, el aumento de la concentración de Sc en Tharsis se debe a su incorporación en la barita supergénica, mientras que en Las Cruces su enriquecimiento habría sido de tipo residual.

Las concentraciones de Fe, Pb y As son superiores en las zonas de alteración que en los sulfuros, puesto que estos metales quedan fijados por los minerales de neoformación debido a su relativa inmovilidad. En los gossans de Tharsis y Riotinto el enriquecimiento en plomo está justificado por la formación de beudantita en todo el perfil, junto con anglesita y cerusita en el nivel inferior del mismo. En el gossan de Las Cruces lo está por la formación de galena, por reducción de los sulfatos en solución durante el enterramiento del depósito y la disponibilidad de plomo en el sistema. En todos estos yacimientos la abundancia del plomo en los sulfuros no es comparable a la abundancia de este elemento en los gossans, es mucho mayor en estos últimos, y sin embargo no ha tenido qué existir en ningún caso aporte externo de este elemento.

También se ha producido ganancia de Al, Ga, Ca, Na, Mg, P, K, Rb, Sr y Ba. Todos estos elementos, moderadamente móviles, proceden de las rocas encajantes y han sido incorporados en las zonas de oxidación por los minerales de neoformación. Óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos en los gossans de Tharsis y Riotinto. También por barita en Tharsis. En el gossan de Las Cruces por óxi-hidróxidos de hierro, siderita, nontronita y celsiana.

Los metales que hacen interesante la explotación de este tipo de depósitos, Au y Ag, han experimentado un aumento de concentración durante los procesos de alteración en todos los gossans estudiados, aunque mayor en Tharsis y Riotinto. El Au es un elemento poco móvil independientemente de las condiciones y su concentración en la zona de oxidación depende sobre todo de su abundancia en la roca original. Sin embargo, es preferentemente retenido en el gossan en condiciones muy oxidantes y ácidas. Por esta razón en los gossans de Tharsis y Riotinto las concentraciones de Au son respecto a los sulfuros más importantes que las que presenta el gossan de Las Cruces, donde su concentración ha tenido lugar por el enriquecimiento residual que han experimentado algunas sulfosales primarias. Por el contrario la Ag es movilizada con mucha facilidad excepto en condiciones muy oxidantes, condiciones que se dieron durante la evolución de los procesos de oxidación en Tharsis y Riotinto pero no en Las Cruces. De hecho, en los dos primeros depósitos la concentración de este elemento ha aumentado en forma de iodargirita, clorargirita e incluso metal nativo, mientras que en el de Las Cruces el enriquecimiento ha sido mucho menor.

Los elementos movilizados de los yacimientos originales durante los procesos de alteración han sido S, Cu, Zn, Co, Cd, Tl, Mo y Hg. En Tharsis y Riotinto también se ha producido pérdida de C y Se, elementos que en cambio han experimentado ganancia en Las Cruces debido al aporte de carbonatos y a la formación de sulfuros secundarios durante la alteración de este yacimiento. A pesar de que algunos de estos elementos están asociados composicionalmente con los minerales de neoformación en los gossans de Tharsis y Las Cruces, durante la alteración de los sulfuros estos elementos han sido retenidos en muy baja proporción. Es posible que inicialmente las concentraciones fijadas fueran mayores y se haya ido produciendo una pérdida durante la desestabilización de estas fases a medida que cambiaron las condiciones del medio. De modo que la mayor pérdida de masa estuvo relacionada directamente con la alteración de los sulfuros, pero este proceso continuo con posterioridad.

La mayoría de los elementos procedentes de la mineralización primaria retenidos en la zona de oxidación tienen concentraciones trazas a excepción de Fe, Pb y As. Junto con los elementos anteriores sólo S, Cu y Zn son componentes mayoritarios de los sulfuros originales, así que son estos elementos los que han experimentado una mayor pérdida de masa. Teniendo en cuenta la composición de los sulfuros de Tharsis, Riotinto y Las Cruces, durante los procesos de alteración se han perdido masivamente S y Zn en los dos primeros depósitos, mientras que en el de Las Cruces los elementos movilizados en mayor proporción han sido S y Cu.

7.2. ORIGEN DE LOS GOSSANS DE LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

La edad mínima de formación de los gossans de la Faja Pirítica Ibérica es aproximadamente 15 Ma. Esta edad se ha obtenido al datar de forma absoluta mediante el sistema $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ la jarosita supergénica del nivel superior de la zona de oxidación del yacimiento de sulfuros de Tharsis.

Según este dato, en la Faja Pirítica Ibérica los gossans comenzaron a formarse como mínimo en el Mioceno medio, concretamente durante el Langhiniense. De modo, que el origen de estos depósitos estuvo directamente relacionado con la formación y evolución de la Depresión del Guadalquivir durante el Neógeno (Portero y Alvarado, 1984). Pero es muy probable que los procesos de alteración que afectaron a los yacimientos de sulfuros comenzaran antes, puesto que en el Mioceno inferior el marco geológico de la región estuvo controlado por la regresión marina que se produjo a consecuencia de diferentes eventos relacionados con la Orogenia Alpina (Ramírez y Leyva, 1983). Fue entonces cuando debió producirse en la Faja Pirítica Ibérica la exhumación de los yacimientos de sulfuros, los cuales comenzaron a alterarse de forma más o menos simultánea en toda la región.

El régimen regresivo cambió progresivamente durante el Mioceno medio, hasta registrarse un máximo transgresivo y subsidente en el límite Tortoniense-Messiniense, que dio inicio a la sedimentación en el margen pasivo de la Cuenca del Guadalquivir (Abad *et al.*, 2005). De modo, que durante el Mioceno medio aquellos yacimientos localizados dentro de la propia cuenca, como fue el caso de Las Cruces, estuvieron afectados directamente por el régimen tectónico subsidente y la transgresión marina dominantes en esa época (Sanz de Galdeano, 1989). En cambio, los yacimientos localizados más al norte, Tharsis y Riotinto entre otros, permanecieron expuestos en superficie a consecuencia del levantamiento flexural que experimentó progresivamente el margen norte de la cuenca durante su formación (Herraiz *et al.*, 1996; González *et al.*, 1998; Stapel, 1999; García-Castellanos *et al.*, 2002; Vegas *et al.*, 2004).

Aunque todos los yacimientos de sulfuros fueron exhumados a la vez, concretamente el de Las Cruces permaneció poco tiempo en estas condiciones. Y a pesar de que originalmente los procesos de alteración que afectaron a los yacimientos de Tharsis, Riotinto y las Cruces se desarrollaron en superficie y en condiciones oxidantes, dichos procesos evolucionaron de forma diferente en cada uno de estos depósitos a partir del límite Tortoniense-Messiniense. La evolución de estos procesos en cada uno de estos depósitos durante el Mioceno y el Plioceno superior se ha sintetizado y relacionado en la tabla 7-1.

El yacimiento de Las Cruces quedó cubierto durante el Tortoniense por sedimentos continentales, conglomerados y arenas calcáreas. Y a medida que se fue produciendo el enterramiento, tanto de los sulfuros como del incipiente gossan y de la zona de enriquecimiento supergénico, las condiciones cambiaron progresivamente de oxidantes a reductoras. En el límite Tortoniense-Messiniense, cuando el mar inundó completamente la cuenca, tuvo lugar el depósito de las margas y las arenas glauconíticas que componen junto con los depósitos continentales anteriores la cobertera sedimentaria terciaria bajo la que se encuentra actualmente este yacimiento. Mientras, al noroeste de la cuenca el relieve de la región experimentó un ascenso generalizado como respuesta elástica a la subsidencia. La mayoría de los yacimientos localizados en esta zona continuaron oxidándose e incluso se intensificaron o reactivaron los procesos de alteración en todos ellos al aumentar el volumen de sulfuros expuestos por el descenso generalizado del nivel freático respecto a los frentes de alteración.

		THARSIS-RIOTINTO		LAS CRUCES		
NEÓGENO	MIOCENO	Langhiniense 15,95-13,65 Ma	ETAPA 1 Edad precipitación beudantita: 15 Ma Variedad: Hematítica Coloforme Minerales Formados: lep, fer, goe, beu-cor, IAg Condiciones: Oxidantes Procesos: Parte del yacimiento expuesto Ascenso relieve por rebote elástico Oxidación de sulfuros por encima del frente de oxidación Comienza a formarse el gossan Continúa el descenso del frente de oxidación	ETAPA 1A Edad: >> 7 Ma Litofacies: Goethítica-Hematítica y Siderítica-Goethítica Minerales Formados: ¿hidróxi-sulfatos?, goe, sid Condiciones: Oxidantes Procesos: Parte del yacimiento expuesto Ascenso relieve por rebote elástico Oxidación de sulfuros por encima del frente de oxidación Formación gossan y zona de enriquecimiento supergénico Leve descenso del frente de oxidación		
		Serravaliense 13,65-11,61 Ma				
		Tortonense 11,61-7,25 Ma	ETAPA 2 Edad precipitación beudantita: 11 Ma Variedad: Brechoide Minerales Formados: lep, fer, goe, beu-cor, IAg, hem Condiciones: Oxidantes Procesos: Oxidación de sulfuros por encima del frente de oxidación Se estabiliza el frente de oxidación Colapso por pérdida de volumen: compactación			ETAPA 1B Edad: > 7 Ma Litofacies: Goethítica-Hematítica y Siderítica-Goethítica Minerales Formados: ¿hidróxi-sulfatos?, goe, sid Condiciones: Oxidantes a reductoras Procesos: Comienza hundimiento por subsidencia tectónica Erosión de la parte superior del gossan previa al depósito Depósito continental: conglomerados y arenas calcáreas Continúan procesos meteorización Inestabilidad del límite red-ox
		Máximo transgresivo y subsidente	Formación de los niveles jarosíticos al final de la etapa 2. N.f. estable: precipitación de beudantita por encima del límite red-ox.			
		Messiniense 7,25-5,33 Ma	ETAPA 3 Edad precipitación beudantita: 7,5-5,5 Ma Variedad: Goethítica Coloforme Minerales Formados: lep, fer, goe, beu, IAg, hem Condiciones: Oxidantes Procesos: Oxidación sulfuros encima frente oxidación Descenso del frente de oxidación Mayor ascenso relieve por rebote elástico Comienza erosión parte superior del gossan			ETAPA 2 Edad: 7 Ma Litofacies: Siderítica y Calcítica Minerales Formados: sid, gn, py, po, cal, bis Condiciones: Reductoras Procesos: Máxima subsidencia de la cuenca Ascenso del nivel freático por transgresión y subsidencia Depósito marino: margas y arenas glauconíticas Ascenso del frente de alteración
	Fin subsidencia Retirada del mar	Formaciones de gossan transportado (Plioceno superior) Depósito de materiales erosionados de la parte superior del gossan en zonas deprimidas, a las que llegan también las soluciones ácidas procedentes de los niveles de sulfuros que se oxidan en ese momento.				
	PLIOCENO	Zancleense 5,33-3,6 Ma	ETAPA 4 Edad precipitación beudantita: 3,8 Ma Variedad: Goethítica Terrosa Minerales Formados: lep, fer, goe, beu, IAg, hem Condiciones: Oxidantes Procesos: Oxidación sulfuros encima del límite red-ox Descenso del frente de oxidación Continúa la erosión	ETAPA 3 Edad: < 5,5 Ma Litofacies: Oxidación de todas las litofacies formadas Minerales Formados: goe, hem, sch, sc, non, cel Condiciones: Oxidantes Procesos: Fin de la subsidencia Retirada del mar Nivel freático estable tras su descenso Descenso del frente de oxidación Oxidación por encima del límite red-ox		
			ETAPA 5 Edad: < 3,8 Ma Litofacies: Jarosítica Minerales Formados: goe, beu, IAg, hem, cer, ang, kao, bar Condiciones: Oxidantes Procesos: Oxidación sulfuros encima del límite red-ox Frente de oxidación estable ¿Continúa la erosión y el depósito?			
		Formación de Depósitos Fluviales				

Tabla 7-1
 Tabla resumen.
 Génesis y evolución de las zonas de alteración de los depósitos de sulfuros de Tharsis, Riotinto y Las Cruces en el Mioceno y Plioceno.

Es posible que comenzaran entonces los eventos erosivos que afectaron parcialmente a los perfiles de gossan desarrollados hasta ese momento. Fuese o no así, el régimen erosivo se acentuó definitivamente en el límite Messiniense-Zancleense o Mio-Plioceno, al cesar la subsidencia tectónica e iniciarse la retirada del mar. El resultado fue el descenso del nivel de base de los ríos y en consecuencia el de los frentes de alteración. Por lo que no sólo se acentuaron los procesos erosivos, también lo hicieron los procesos de oxidación en todos los yacimientos de sulfuros estuvieran éstos expuestos o no en superficie.

Los procesos erosivos y deposicionales que afectaron a todos los materiales de la cuenca estuvieron condicionados básicamente por la dinámica fluvial durante el Plioceno. En este periodo los ríos experimentaron un acusado encajamiento, inducido por el descenso continuo de su nivel de base. Y a medida que los ríos se encajaron quedaron colgados y expuestos depósitos fluviales formados con anterioridad.

En algunos de estos depósitos, terrazas fluviales, se han descrito niveles conglomeráticos compuestos principalmente por fragmentos de gossan y por materiales gossanizados procedentes de la roca de caja de los yacimientos de sulfuros. Estos niveles son las denominadas formaciones de gossan transportado, de las cuales la más antigua conocida hasta ahora es la del Alto de la Mesa (Riotinto) de edad Plioceno superior (Phillips, 1881; Fernández-Remolar *et al.*, 2005) y cuya caracterización mineralógica y textural forma parte de este estudio.

Los cantos de gossan incluidos como fragmentos en la formación anterior, responden a los patrones mineralógicos y texturales de la litofacies hematítica descrita en el gossan de Tharsis. Mientras que la matriz que cementa dichos cantos, es equivalente a la matriz de la litofacies goethítica descrita tanto en Tharsis como en Riotinto, la cual se formó precisamente entre el Messiniense y el Zancleense. En el gossan de Riotinto no se ha descrito la litofacies hematítica que constituye el nivel superior del gossan de Tharsis, pero esto no quiere decir que no se formara. Lo más probable es que los procesos erosivos fueran más intensos en este depósito que en el de Tharsis, de modo que dicho nivel fue desmantelado por completo. Las características de los cantos de gossan de la formación Alto de la Mesa son una evidencia de ello.

Lo que está claro partiendo de estas apreciaciones, es que la génesis de las formaciones de gossan transportado fue posterior al desarrollo *in situ* de los niveles superiores de los gossans, pero simultánea a la oxidación de los niveles intermedios e inferiores de dichos perfiles.

7.3. GÉNESIS Y EVOLUCIÓN DE LOS PERFILES DE ALTERACIÓN DE LOS YACIMIENTOS DE SULFUROS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

Considerando el contexto geológico regional en el que se desarrollaron los procesos de oxidación de los yacimientos de sulfuros y partiendo de las características mineralógicas, texturales y geoquímicas de los dos tipos de “gossans” estudiados, se proponen dos modelos de génesis y evolución para este tipo de depósitos en la Faja Pirítica Ibérica, “Tipo Tharsis” y “Tipo Las Cruces”.

Al modelo “Tipo Tharsis” responden aquellos depósitos en los que la alteración de los sulfuros se produjo siempre en condiciones oxidantes y de exposición superficial desde la exhumación del yacimiento en el Mioceno inferior. En este grupo se incluyen además de Tharsis y Riotinto, gossans como los de Herrerías y San Miguel entre otros. Este modelo, que es el más frecuente en la región, es el que desarrollaron todos los depósitos al menos en su etapa inicial.

Sin embargo, algunos yacimientos de sulfuros junto con las incipientes monteras de oxidación formadas durante la exposición de los mismos, quedaron de nuevo enterrados tras la transgresión marina entre el Tortoniense y el Messiniense. Estos yacimientos, menos numerosos, evolucionaron según el modelo “Tipo Las Cruces”. Dentro de este grupo se incluye el yacimiento de Lagoa Salgada (Oliveira *et al.*, 1998), localizado en la parte portuguesa de la Faja Pirítica Ibérica, el cual podría haber evolucionado de forma similar al de Las Cruces pero condicionado por la formación de la Cuenca del Sado.

7.3.1. PERFIL DE ALTERACIÓN “TIPO THARSIS”

Las zonas de alteración “Tipo Tharsis” son las que se consideran en sentido estricto depósitos de gossans o monteras de oxidación, puesto que se han formado y evolucionado siempre en condiciones oxidantes desde la exposición en superficie de los yacimientos de sulfuros.

El gossan de Tharsis comenzó a formarse como mínimo desde el Mioceno medio (Langhiniense) tras la exhumación del yacimiento de sulfuros en el Mioceno inferior. A partir de esa época, se sucedieron diferentes etapas de alteración a medida que quedaron expuestos nuevos niveles de sulfuros, como resultado del descenso progresivo del nivel freático y por lo tanto del frente de oxidación.

Durante la alteración de este yacimiento los fluidos meteóricos circularon preferentemente y de forma irregular por zonas de mayor permeabilidad pero siempre en sentido descendente, de modo que las etapas de alteración han quedado registradas como niveles con características mineralógicas, texturales y/o geoquímicas particulares que definen litofacies o variedades del gossan. De esta forma se han diferenciado cinco etapas genéticas, durante las que se formaron los niveles hematítico colorme, brechoide, goethítico colorme, goethítico terroso y jarosítico. Las condiciones físico-químicas en las que se desarrolló cada etapa genética se han deducido de las paragénesis minerales reconocidas en el nivel correspondiente, así como la edad de formación de las mismas se ha establecido al datar mediante el sistema $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ la jarosita supergénica de cada uno de ellos (Tablas 7-1 y 7-2). La evolución espacio-temporal de los procesos de oxidación en el yacimiento de Tharsis que se expone a continuación, se resume en la tabla 7-1 y en la figura 7-4.

El nivel superior del gossan de Tharsis, definido por la variedad hematítica colorme, representa la primera etapa genética que comenzó hace al menos 15 Ma y que se desarrolló entre el Langhiniense y el Serravaliense (Tabla 7-1; Figura 7-4, A-B).

En los estadios iniciales de la oxidación de los sulfuros, se dieron condiciones moderadamente ácidas ($\text{pH} > 3$) en las que se favoreció la precipitación de óxi-hidróxidos de hierro amorfos y poco estables a partir de las soluciones generadas (Figura 7-2). Posiblemente primero se formaron fases como la ferrihidrita o la lepidocrocita, cuyo producto final fue la formación de goethita como óxi-hidróxido férrico más estable en dichas condiciones, siendo esta asociación mineral la que define la paragénesis 1 (Tabla 7-2).

A medida que el volumen de sulfuros oxidados fue mayor se acentuó la acidez del sistema ($\text{pH} \approx 3$) y aumentó la concentración de sulfatos en las soluciones. Estas condiciones son las que definen el límite de estabilidad entre los óxi-hidróxidos y los hidróxi-sulfatos férricos, es decir entre la goethita y la jarosita, de modo precipitaron simultáneamente ambos minerales. En el nivel superior de este gossan se formaron concretamente beudantita y corkita, que junto con la goethita componen la asociación mineral de la paragénesis 2 (Tabla 7-2 y Figura 7-2).

Progresivamente fue descendiendo el pH hasta valores por debajo de tres, momento a partir del cual dejaron de precipitar óxi-hidróxidos férricos a partir de las soluciones y sólo se formaron beudantita y corkita como minerales estables en las nuevas condiciones (Tabla 7-2 y Figura 7-2).

La plata puesta en solución durante la oxidación de los sulfuros y movilizada hacia la zona de cementación, fue fijada como iodargirita en condiciones extremadamente oxidantes y ácidas a medida que precipitaban beudantita y corkita a partir de soluciones. La paragénesis 3 en la variedad hematítica coloforme la componen beudantita, corkita e iodargirita (Tabla 7-2; Figura 7-2).

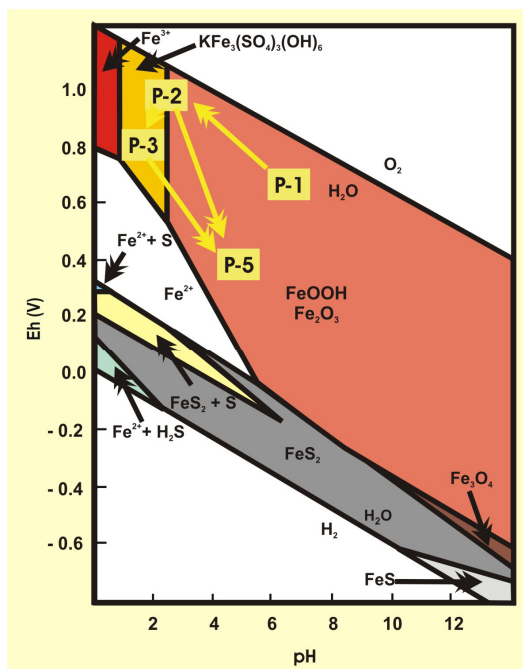


Figura 7-2

Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-O-H a 25 °C y 1 atm. Actividades de especies disueltas $\text{Fe} = 10^{-6}$; $\text{S} = 10^{-3}$. Modificado de Brown (1971).

El frente de oxidación avanzó en la vertical de este perfil favorecido por el continuo descenso del nivel freático, inducido a su vez por el rejuvenecimiento del relieve en el límite noroccidental de la Depresión del Guadalquivir desde el Mioceno inferior.

Esto favoreció la formación del nivel inmediatamente inferior al nivel hematítico coliforme, que según la edad de precipitación de la beudantita de la variedad brechoide que lo define (11 Ma), se formó en el Tortoniense (Tabla 7-1; Figura 7-4, B-C). En esta segunda etapa, que comenzó posiblemente antes de que se oxidaran por completo los sulfuros del nivel superior, los procesos de oxidación evolucionaron de forma similar que en la primera y se formaron las mismas paragénesis minerales (Tabla 7-2; Figura 7-2).

La presencia de la variedad brechoide, cuya estructura está claramente condicionada por texturas heredadas del yacimiento original, pone de manifiesto que las dos primeras etapas genéticas debieron ser sin duda las más importantes en lo que se refiere a intensidad y duración de los procesos de oxidación, así como al volumen total de sulfuros oxidados. La estructura brechoide se formó como consecuencia de la gran pérdida de masa que experimentó este depósito durante las dos primeras etapas de oxidación, tras las cuales se produjo el desplome, brechificación y compactación de la zona superior del gossan (Figura 7-4, C). De hecho, son los niveles de la parte superior de este perfil los que presentan un mayor grado de compactación y cementación respecto al resto.

La variedad brechoide se ha descrito también en el gossan de Riotinto como una variedad de la litofacies goethítica, al igual que en Tharsis. Su presencia revela la formación de una brecha de colapso tras intensas etapas de oxidación en este otro yacimiento. De modo, que aunque no se ha descrito la litofacies hematítica en este gossan, esto es una evidencia más de que su formación o la de alguna litofacies equivalente fue más que probable.

Tras un periodo de continuo descenso del frente de oxidación, éste debió estabilizarse durante cierto tiempo (Tabla 7-1; Figura 7-4, C). Evidencia de ello, es el nivel de goethita estalactítica en el que abundan los filoncillos jarosíticos y que se extiende de forma irregular entre las litofacies hematítica y goethítica, generalmente por debajo de las variedades brechoides o entre ellas. La génesis de este nivel tiene una explicación simple. Por encima de la interfase red-ox, que coincide normalmente con la zona de fluctuación del nivel freático, es donde se concentran las soluciones ácidas generadas por lixiviación de los niveles de sulfuros expuestos. Cuando el frente de oxidación se estabiliza, estas soluciones dejan de circular verticalmente y se van sobresaturando en los aniones y cationes movilizados a lo largo del perfil.

En el gossan de Tharsis, según las condiciones reconocidas en las etapas 1 y 2, estas soluciones debieron sobresaturarse en sulfatos y metales hasta tal punto que precipitaron de forma masiva hidróxi-sulfatos férricos, concretamente beudantita. Este mineral precipitó preferentemente entre los huecos de venas de cuarzo preexistes relacionadas con el nivel brechoide. Se formaron así los filoncillos jarosíticos característicos de este nivel, en los que posteriormente y junto con la beudantita precipitó también iodargirita a partir de la plata movilizada hacia el frente de oxidación.

La morfología estalactítica que ha desarrollado la goethita sólo en esta parte del gossan es una evidencia más de un periodo de estabilidad del nivel freático. Durante la evolución de los perfiles de alteración, la zona vadosa es una parte especialmente permeable y porosa debido a las continuas fluctuaciones del nivel freático que provocan la alternancia de los procesos de disolución y precipitación. Estas características permitieron la cristalización vertical de la goethita en cavidades y huecos por filtración y goteo de los fluidos meteóricos, en condiciones de pH próximas al límite de estabilidad entre los óxi-hidróxidos y los hidróxi-sulfatos férricos.

Este nivel debió formarse en torno al límite Tortoniense-Messiniense, cuando la transgresión generalizada registrada en esta época compensó temporalmente el descenso acusado que el nivel freático experimentaba hasta entonces en esta parte de la región (Tabla 7-1).

Sin embargo, simultáneamente a la transgresión marina del Tortoniense se produjo una importante subsidencia en el extremo meridional de la Depresión del Guadalquivir y un ascenso generalizado al norte de la misma como respuesta elástica, donde el nivel freático experimentó nuevos descensos.

Comenzó en el límite Tortoniense-Messiniense la tercera etapa genética, tras un brusco descenso del nivel freático que exhumó un volumen de sulfuros de gran potencia. Al desestabilizarse de nuevo el frente de oxidación comenzó a formarse el nivel correspondiente a la litofacies goethítica. Durante esta etapa los procesos evolucionaron igual que en las dos primeras y se desarrollaron las mismas paragénesis minerales (Tabla 7-2; Figura 7-2). La tercera etapa comenzó hace entre 7,5-5,5 Ma, formándose durante el Messiniense el nivel goethítico coloforme (Tabla 7-1; Figura 7-4, D).

Hacia el límite Messiniense-Zancleense se repite el proceso. Un nuevo nivel de sulfuros quedó expuesto por encima del límite red-ox, pero esta vez el descenso del nivel freático se produjo al finalizar la subsidencia e iniciarse la retirada del mar en el límite Mio-Plioceno (Tabla 7-1). La variedad goethítica terrosa, que define el nivel inferior de la litofacies goethítica, se formó durante la cuarta etapa genética hace al menos 3,8 Ma (Tabla 7-1; Figura 7-4, E). Las condiciones evolucionaron de forma similar que en el resto del perfil y se formaron las mismas paragénesis (Tabla 7-2; Figura 7-2).

A la vez que se desarrollaban las dos etapas anteriores, comenzó la erosión de la parte superior del gossan de Tharsis. Aunque estos procesos se intensificaron tras la regresión marina por el descenso del nivel de base de los ríos. Como se ha expuesto anteriormente, es entonces cuando se originan las formaciones de gossan transportado compuestas por los materiales erosionados de los perfiles de gossan y por minerales formados a partir de soluciones significativamente ácidas, como prueba la existencia de beudantita en la matriz de este tipo de depósitos. De modo, que los “gossans transportados” se formaron por la erosión de los niveles de gossan desarrollados durante la etapa 1, y por precipitación a partir de fluidos procedentes de la oxidación de los yacimientos de sulfuros durante las etapas 3 y 4 (Tabla 7-1; Figura 7-4, D-E).

La última de las etapas genéticas diferenciadas en el gossan de Tharsis, durante la cual se formó la litofacies jarosítica, comenzó hace menos de 3,8 Ma (Tabla 7-1; Figura 7-4, F). Esta edad de formación es relativa al nivel inmediatamente superior, puesto que esta etapa no se ha datado de forma absoluta, así que es posible que sea incluso más reciente. En cualquier caso, tras la etapa anterior el frente de oxidación siguió avanzando y por oxidación de los sulfuros de este nivel se formaron en las condiciones de las etapas anteriores las mismas paragénesis (Tabla 7-2) hasta que dicho frente se estabilizó. Entonces se favoreció de nuevo la precipitación masiva de beudantita, mineral más abundante en este nivel, hasta que las soluciones dejaron de estar sobresaturadas y el pH de las mismas ascendió por encima de 5 por aporte de carbonatos al sistema y por las propias fluctuaciones del límite red-ox, localizado actualmente en el muro de este nivel. Se formó entonces la paragénesis 4, descrita sólo en esta litofacies y definida por la asociación mineral cerusita, anglesita, barita y caolinita (Figura 7-3).

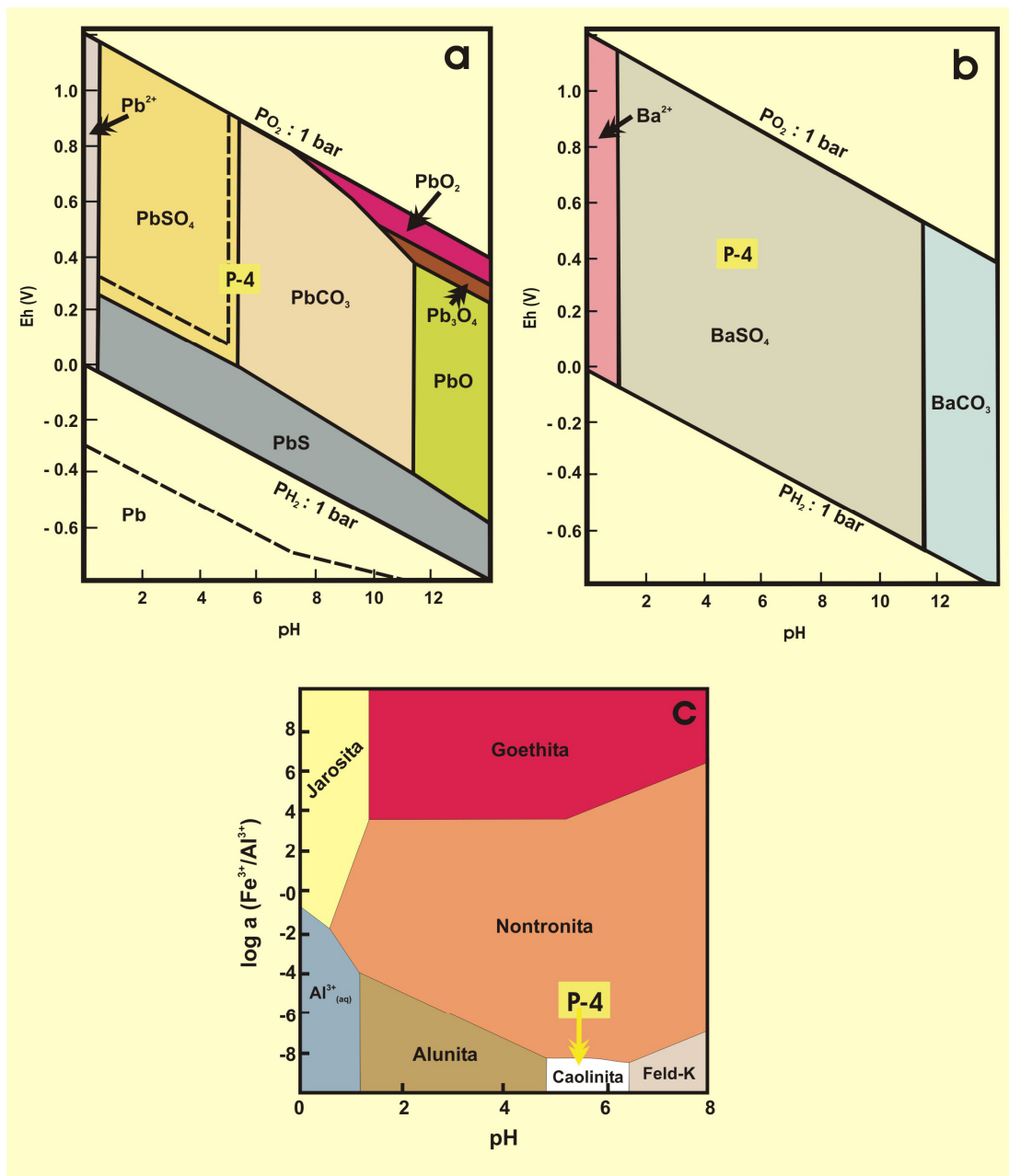


Figura 7-3

a: Diagrama de estabilidad Eh-pH para el sistema Pb-S-O-H-C a 25 °C y 1 bar. Asumiendo actividades de especies disueltas: Pb=10⁻⁸; S=10⁻³; C=10⁻³.

b: Diagrama de estabilidad Eh-pH para parte del sistema Ba-S-O-H-C a 25 °C y 1 bar. Asumiendo actividades de especies disueltas: Ba=10⁻⁶; C=10⁻³; S= 10⁻³.

c: Diagrama de estabilidad para el sistema Al-Fe-Si-S-K-O en función del pH vs. Fe³⁺/Al³⁺ a 15 °C. SO₄²⁻=-1,87; log a (K⁺)=-3,2.

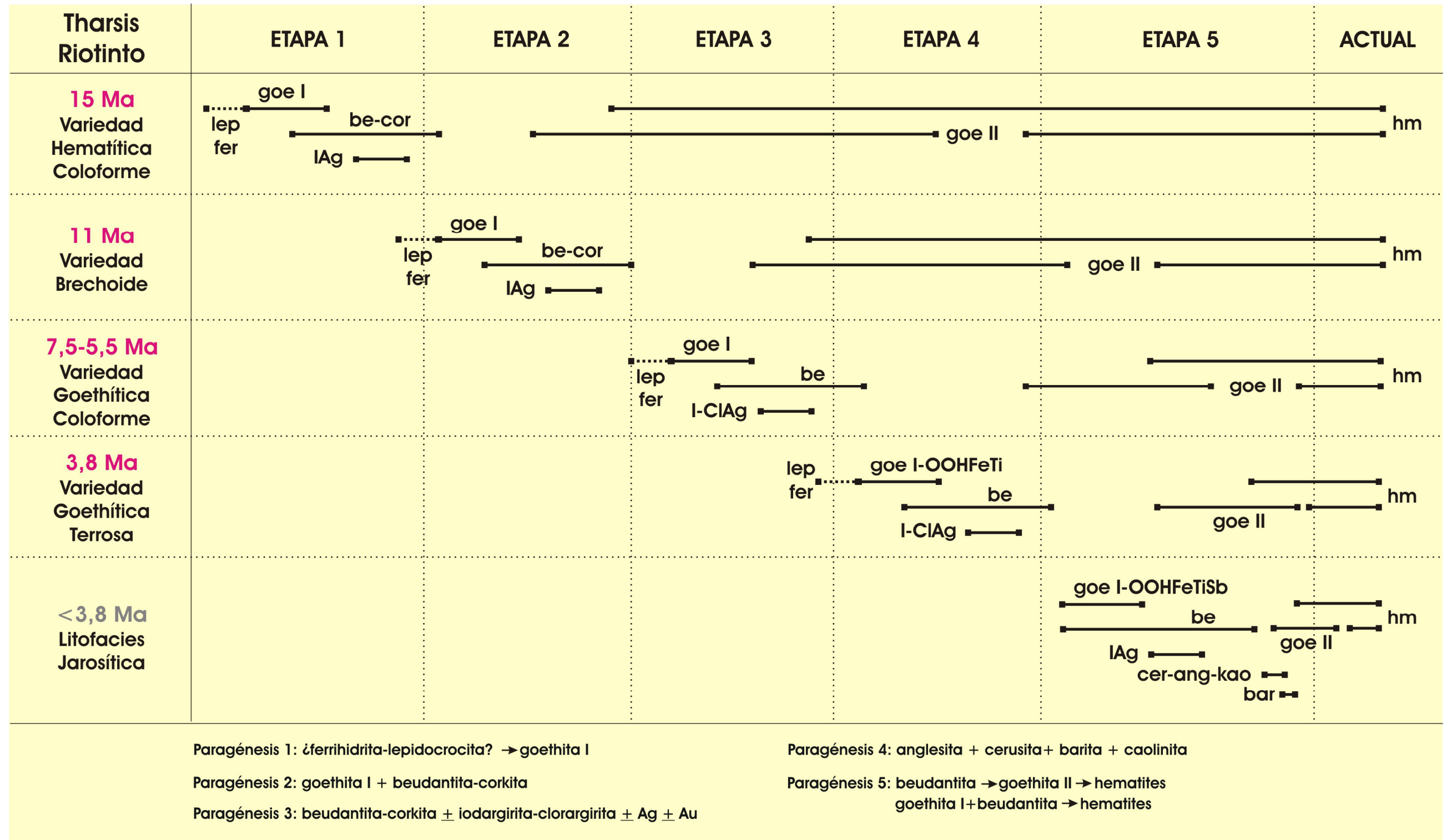


Tabla 7-2

Etapas genéticas de la zona de oxidación del yacimiento de Tharsis, reconocidas en función de las litofacias y las variedades de gossan descritas en Tharsis y Riotinto y a partir de los niveles datados mediante el sistema ⁴⁰Ar/³⁹Ar. En cada nivel se muestran las paragénesis minerales formadas durante la etapa que representa y la evolución de las mismas en etapas posteriores.

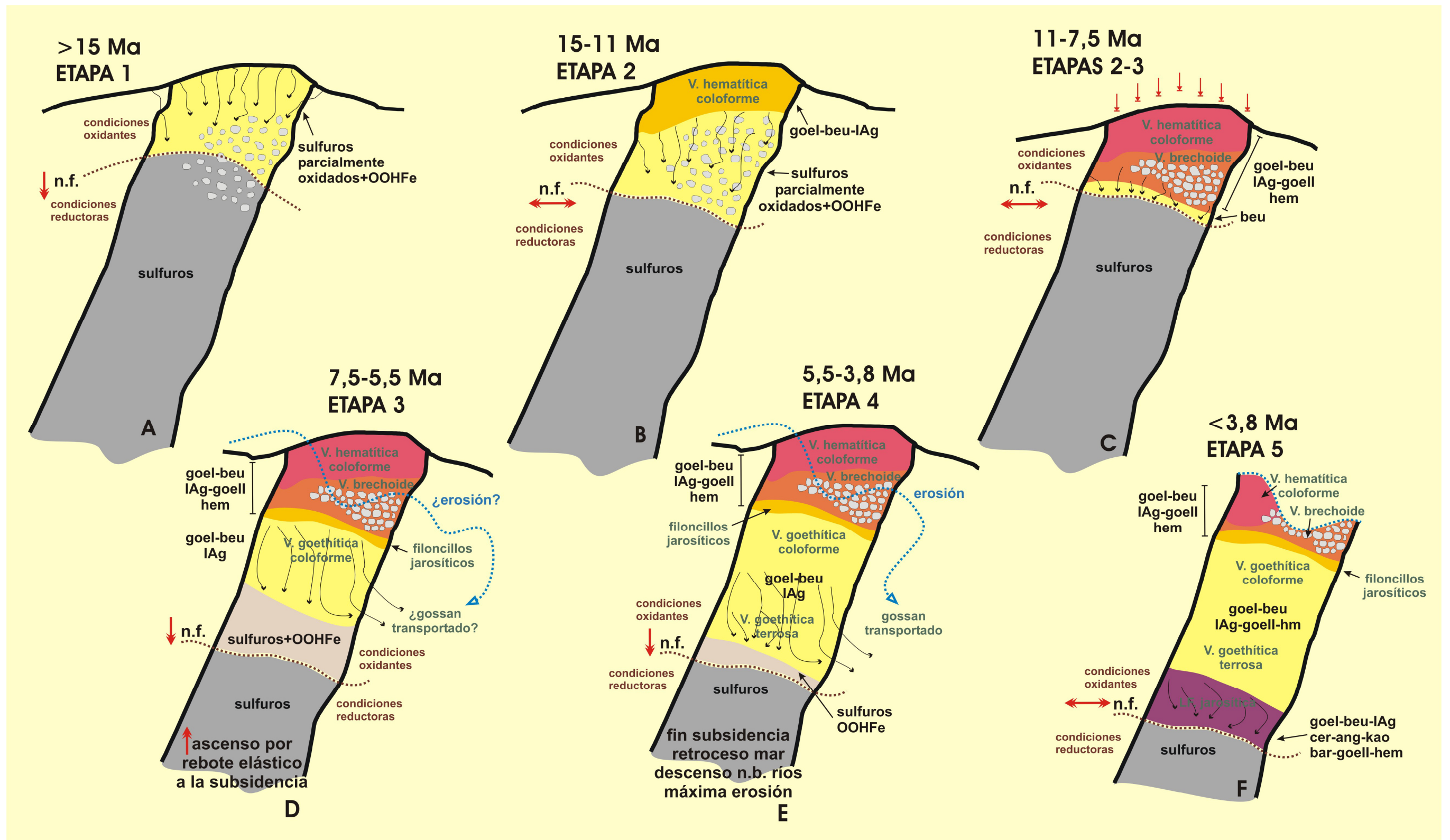


Figura 7-4
Esquema de la evolución espacio-temporal de la zona de oxidación del yacimiento de Tharsis durante el Mioceno y Plioceno.

La litofacies goethítica del gossan de Tharsis está representada íntegramente en Riotinto, así que está claro que entre el Messiniense y el Zancleense los procesos evolucionaron de forma similar en ambos depósitos. Sin embargo, la litofacies jarosítica no se ha formado en el gossan de Riotinto y no cabe la posibilidad de que haya sido erosionada. El último descenso del nivel freático registrado en Tharsis y a partir del cual se formó el nivel inferior de este gossan, no fue tan acusado en el depósito de Riotinto.

Tras la oxidación de los sulfuros en cada una de las etapas genéticas anteriores, las condiciones evolucionaron progresivamente a menos ácidas y más oxidantes. Como resultado, la beudantita comenzó a desestabilizarse y se formó a partir de ella goethita (goethita II) por transformación y reemplazamiento parcial. La goethita a su vez (goethita I y II), metaestable respecto a la hematites, maduró hacia esta otra fase por deshidroxilación y/o deshidratación a baja temperatura. A partir de los procesos de desestabilización que se desencadenaron entre los óxi-hidróxidos y los hidróxi-sulfatos férricos, se formaron los minerales que componen la paragénesis 5, presente en todas y cada una de las litofacies y variedades de los gossans de Tharsis y Riotinto (Tabla 7-2). Estos procesos se vieron favorecidos por la progresiva compactación que experimentó este depósito por pérdida de volumen.

Los cambios mineralógicos que se describen entre las litofacies o los niveles diferenciados en el gossan de Tharsis, ponen de manifiesto el grado evolutivo de cada uno de ellos. De modo que en la parte superior de estos perfiles, la más evolucionada y antigua, el mineral supergénico más abundante es la hematites que es la fase más estable de la asociación mineralógica característica beudantita-goethita-hematites. En el nivel intermedio, predomina la goethita de estabilidad intermedia entre hematites y beudantita. Mientras que en la parte baja, la más reciente, es la beudantita como fase menos estable el mineral más abundante.

Estos procesos de maduración se han descrito incluso en las terrazas fluviales pre-Holocenas formadas durante la evolución del río Tinto, en las que los materiales más antiguos muestran un enriquecimiento progresivo en hematites (Fernández-Remolar *et al.*, 2002, 2003 y 2004).

Los patrones texturales presentes en dichos niveles o variedades de gossan, son también el reflejo de la madurez alcanzada por cada uno de ellos. Así como el grado de compactación, que disminuye progresivamente hacia el muro de la zona de oxidación. En la parte superior de este gossan, predominan las texturas coliformes y botroidales como cemento de una matriz que evoluciona verticalmente desde hematítica a limonítica. Texturas que desaparecen hacia el nivel inferior del mismo.

Actualmente, los sulfuros localizados por encima de la interfase roca-agua/atmósfera están completamente oxidados, pero continúan los procesos de desestabilización, transformación y reemplazamiento entre los minerales supergénicos que coexisten en desequilibrio.

7.3.2. PERFIL DE ALTERACIÓN “TIPO LAS CRUCES”

Las zonas de alteración “Tipo Las Cruces” no responden a las características que describen en general a los gossans, puesto que no son exactamente monteras de oxidación.

Durante la formación de este tipo de depósitos las condiciones evolucionaron de oxidantes a reductoras, desde la exhumación inicial del yacimiento de sulfuros en el Mioceno inferior hasta su enterramiento entre el Tortoniense y el Messiniense (Tabla 7-1). De modo, que los fluidos meteóricos igual que en Tharsis, circularon irregularmente a favor de fracturas y zonas de mayor permeabilidad, pero no siempre en sentido descendente. Los ascensos y descensos del nivel freático como consecuencia de los eventos regresivos y transgresivos que tuvieron lugar durante el Mioceno, condicionaron directamente las fluctuaciones del frente de alteración en este yacimiento.

Así que los niveles de sulfuros que fueron oxidados inicialmente tras la exposición superficial del yacimiento, fueron posteriormente “alterados” en condiciones reductoras durante el enterramiento y ascenso del frente de oxidación. Por esta razón, en esta zona de alteración las etapas genéticas reconocidas no se corresponden con niveles o litofacies, sino con determinadas paragénesis minerales. Debido a la superposición de etapas genéticas, en cada litofacies de “gossan” de Las Cruces están presentes las paragénesis minerales correspondientes a cada una de ellas.

Las litofacies reconocidas en el perfil de alteración del yacimiento de Las Cruces son goethítica-hematítica, siderítica-goethítica, siderítica y calcítica. La paragénesis mineral característica de las dos primeras de ellas, la paragénesis 1, está compuesta por la asociación de minerales formados durante una primera etapa genética que se desarrolló en un ambiente oxidante y al final de la cual las condiciones fueron cambiando a reductoras. Las otras dos litofacies corresponden a una segunda etapa que tuvo lugar tras el enterramiento y en las que las paragénesis minerales dominantes, paragénesis 2 y 3, ponen de manifiesto condiciones intensamente reductoras. Aunque no se han diferenciado más litofacies, en todas las anteriores está presente una cuarta paragénesis mineral correspondiente a una tercera etapa genética (Tablas 7-1 y 7-3).

La evolución de las etapas anteriores se explica a continuación en base al contexto geológico regional existente entre el Mioceno y el Plioceno, puesto que los procesos de alteración comenzaron como mínimo entre el Langhiniense y el Serravaliense según la datación micropaleontológica de la formación basal de la cobertera sedimentaria (Moreno *et al.*, 2003). Esta explicación se ha sintetizado en la tabla 7-1 y en la figura 7-5.

Tras la exposición del yacimiento de Las Cruces en el Mioceno inferior pudo comenzar la primera etapa genética, en la que se formaron el “gossan” y la zona de enriquecimiento supergénico que se localiza entre la zona alterada y los sulfuros masivos. La oxidación inicial se produjo antes del depósito de la cobertera sedimentaria, puesto que los conglomerados basales que la componen muestran claras evidencias de gossanización e incluyen fragmentos del gossan infrayacente. Como la edad aproximada de los niveles de margas y arenas glauconíticas de esta cobertera es 7 Ma (Moreno *et al.*, 2003), esta primera etapa genética se desarrolló sin duda antes del Tortoniense (Tabla 7-1; Figura 7-5, A-B-C).

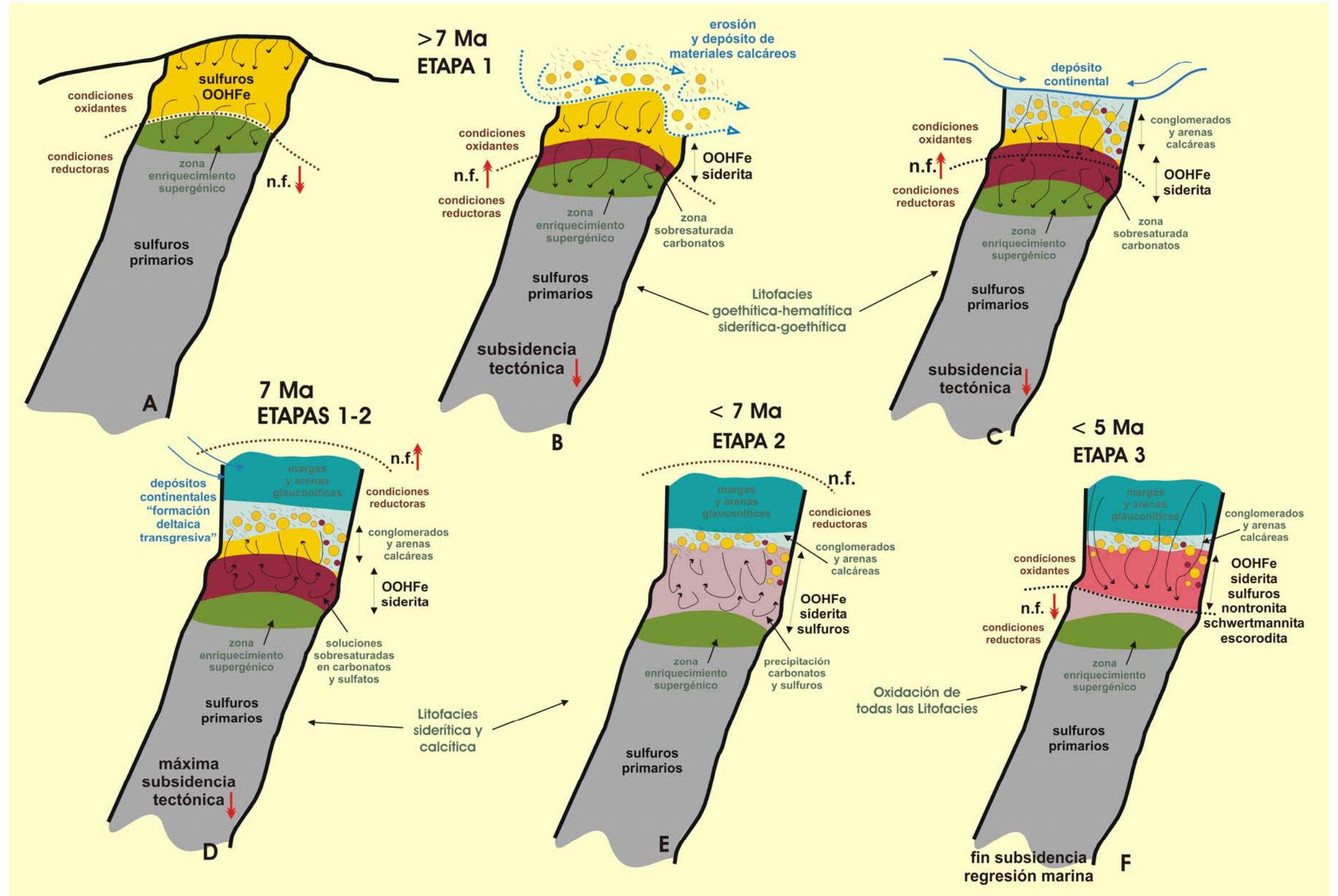


Figura 7-5
Esquema de la evolución espacio-temporal de la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces durante el Mioceno y Plioceno.

Las litofacies goethítica-hematítica y siderítica-goethítica representan la formación del “gossan” durante la primera etapa genética. Ambas están definidas por la paragénesis mineral: goethita I ± hidróxi-sulfatos férricos + siderita I (Tabla 7-3). Según la paragénesis 1, por oxidación de los sulfuros se generaron inicialmente soluciones moderadamente ácidas de las que precipitaron posiblemente hidróxi-sulfatos y óxi-hidróxidos férricos, a partir de los cuales se formó goethita.

Los eventos tectónicos subsidentes y la transgresión marina no alcanzaron su máxima intensidad hasta el límite Tortoniense-Messiniense, pero condicionaron la evolución de los procesos de alteración en este yacimiento desde su inicio, al estar localizado dentro de la Cuenca del Guadalquivir. Posiblemente a principios del Tortoniense comenzó en condiciones aún continentales el depósito de la cobertera sedimentaria, lo que a su vez indujo la erosión parcial del gossan formado hasta ese momento (Figura 7-5, B-C). Los fragmentos erosionados quedaron incluidos en los materiales depositados y se formó el nivel de conglomerados basal sobre el que se depositaron las arenas calcáreas. En condiciones subaéreas continuó la oxidación del yacimiento y la formación del gossan, de modo que el lixiviado de los materiales calcáreos favoreció la neutralización de las soluciones y la sobresaturación de éstas en carbonatos por debajo del frente de oxidación. En estas condiciones se produjo la precipitación simultánea de goethita I y siderita I por encima y por debajo del límite red-ox (Figura 7-6). La sedimentación que comenzó durante el hundimiento progresivo de la cuenca estuvo acompañada por un ascenso progresivo del nivel freático, así que las soluciones saturadas en carbonatos ascendieron hasta niveles superiores del gossan, donde continuó la precipitación de siderita (siderita I). La hematites que se ha caracterizado puntualmente en la litofacies goethítica-hematítica comenzó a formarse por deshidratación y/o deshidroxilación de la goethita durante el enterramiento del depósito.

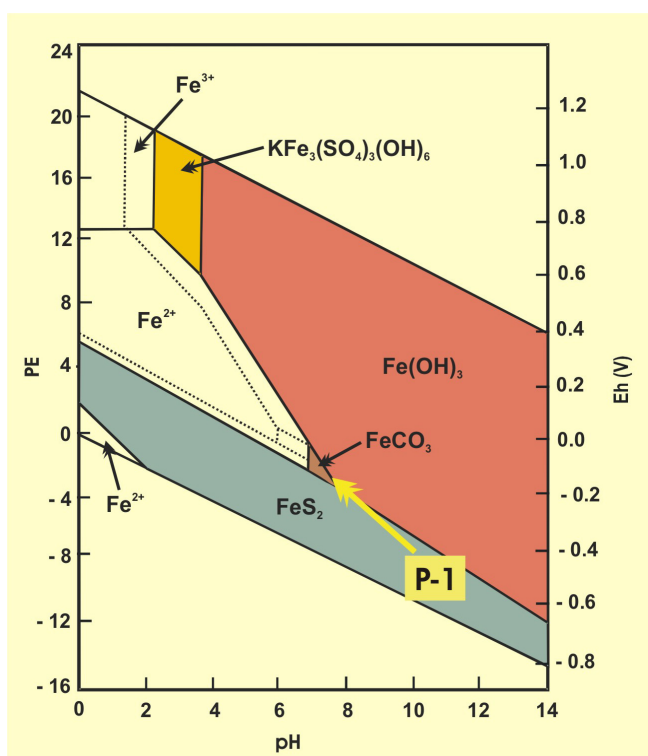


Figura 7-6

Diagrama de estabilidad Eh-pH a 25 °C y 1 bar para el sistema Fe-K-S-O₂-H₂O-CO₂. $\Sigma\text{Fe}(\text{aq})=10^{-4}$ mol/kg y $\Sigma\text{Fe}(\text{aq})=10^{-2}$ mol/kg.

Las Cruces	ETAPA 1 > 7 Ma Litofacies Goethítica-Hematítica Siderítica-Goethítica	ETAPA 2 < 7 Ma Litofacies Siderítica Calcítica	ETAPA 3 < 5,5 Ma Oxidación de todas las litofacies	ACTUAL
ETAPA 3 < 5,5 Ma todas las litofacies				
Paragénesis 1: ¿ferrihidrita? → goethita I siderita I → goethita I		Paragénesis 3: galena + pirrotita		
Paragénesis 2: siderita II + pirrotita + pirita II		Paragénesis 4: schwertmannita + escorodita + nontronita-celsiana + goethita II		

Tabla 7-3

Etapas genéticas de la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces reconocidas en función de las paragénesis minerales identificadas en cada litofacies, considerando la edad de la cobertera sedimentaria terciaria y el contexto geológico regional durante el Mioceno-Plioceno.

Simultáneamente a la formación del gossan, se formaron niveles de alta silicificación por enriquecimiento residual en zonas del yacimiento donde los procesos de oxidación y lixiviación fueron especialmente intensos.

En algunos de estos niveles son muy abundantes los minerales de bismuto, básicamente bismutinita y en menor proporción bismuto metálico, cuya presencia responde a dos posibles explicaciones. Estas fases no estuvieron afectadas por los procesos de oxidación si, como muestran las evidencias microtexturales, estaban encapsuladas en los granos de cuarzo. De modo que experimentaron el mismo enriquecimiento residual que el cuarzo. También cabe la posibilidad de que la bismutinita no se oxidara tan intensamente como el resto de los sulfuros del yacimiento original, puesto que este mineral es en cierto modo estable en condiciones superficiales moderadamente oxidantes. El origen del bismuto metálico presente en estos mismos niveles podría estar relacionado con la oxidación parcial de la bismutinita y la fijación posterior de este metal en condiciones reductoras (Figura 7-7).

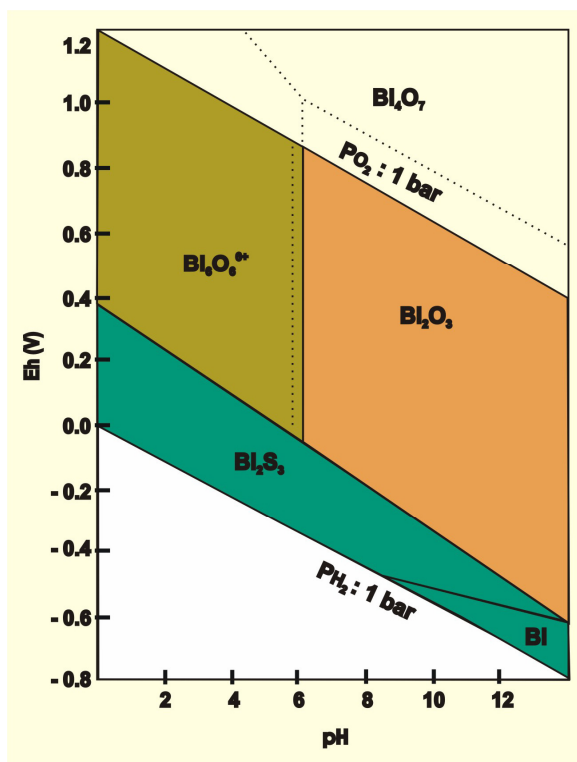
**Figura 7-7**

Diagrama de estabilidad Eh-pH a 25 °C y 1 bar para parte del sistema Bi-O-H-S. Actividades de especies disueltas $\text{Bi}=10^{-6-8}$; $\text{S}=10^{-3}$.

A finales del Tortonense tiene lugar el depósito de las margas y arenas glauconíticas de la cobertera, que junto con los materiales anteriores componen definen una formación deltaica transgresiva puesto que es entonces cuando la transgresión marina llega a su punto culminante. En esta época, hace aproximadamente 7 Ma se desarrolló la segunda etapa en condiciones totalmente reductoras (Tabla 7-1; Figura 7-5, D). El continuo ascenso del nivel freático provocó que el límite red-ox se desplazara hacia cotas más altas, por encima de los niveles alterados previamente (Figura 7-5, E). Al reducirse los sulfatos puestos en solución en la etapa anterior se formaron sulfuros secundarios. A su vez continuó la formación de siderita a partir de las soluciones hasta que éstas dejaron de estar sobresaturadas en carbonatos. En determinadas zonas del yacimiento, la ausencia de hierro en solución favoreció la precipitación de calcita en lugar de la siderita.

Las paragénesis minerales 2 y 3 formadas durante esta segunda etapa están compuestas por siderita o calcita y por sulfuros secundarios, concretamente pirita, pirrotita y galena secundarias. Estas paragénesis las definen los intercrecimientos entre pirita II, pirrotita y siderita II, y entre pirrotita y galena respectivamente (Tabla 7-3; Figura 7-8). Los intercrecimientos galena-pirrotita son posteriores a los intercrecimientos siderita-pirita-pirrotita, porque la galena reemplaza a la siderita. Estas paragénesis son las predominan en las litofacies calcítica y siderítica, que a su vez corresponden con las zonas del yacimiento más intensamente afectadas durante el enterramiento.

Cuando finalizó la subsidencia tectónica y se produjo el retroceso del mar hacia el límite Mio-Plioceno, hace aproximadamente 5,5 Ma, comenzó la última etapa genética reconocida en la zona de alteración del yacimiento de Las Cruces (Tabla 7-1).

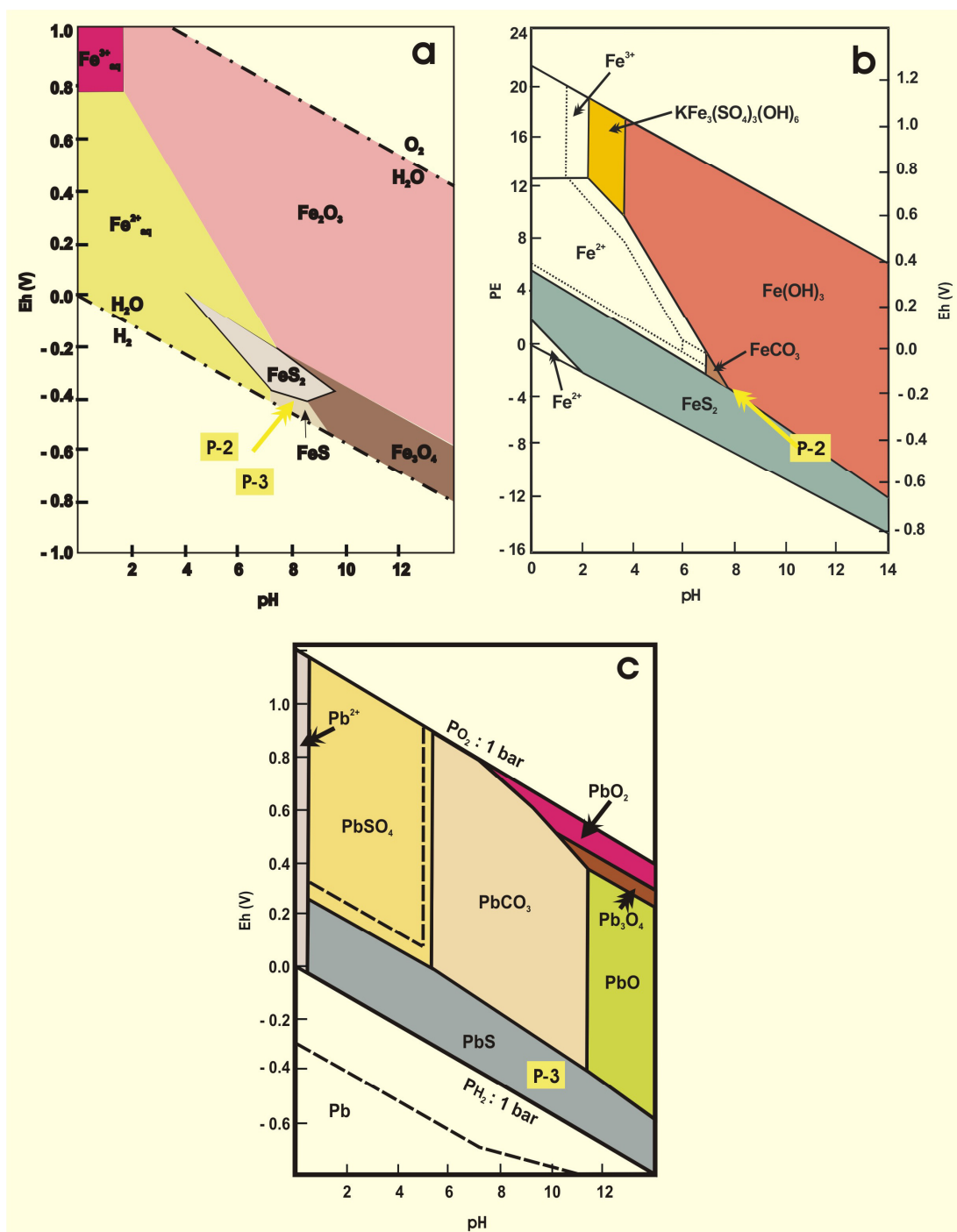


Figura 7-8

a: Relaciones de estabilidad de los óxidos y sulfuros de hierro en agua a 25 °C y 1 bar. Asumiendo la actividad del S disuelto: $S=10^{-3}$.

b: Diagrama de estabilidad Eh-pH a 25 °C y 1 bar para el sistema Fe-K-S-O₂-H₂O-CO₂. $\Sigma\text{Fe}(\text{aq})=10^{-4}$ mol/kg y $\Sigma\text{Fe}(\text{aq})=10^2$ mol/kg.

c: Diagrama de estabilidad Eh-pH del sistema Pb-S-O-H-C a 25 °C y 1 bar. Actividades de especies disueltas: $\text{Pb}=10^{-8}$; $\text{S}=10^{-3}$; $\text{C}=10^{-3}$.

El descenso generalizado del nivel freático que indujo la regresión marina, expuso de nuevo a condiciones oxidantes parte de la original zona de oxidación reducida durante la segunda etapa genética (Figura 7-5, F). Se reactivaron los procesos de oxidación que afectaron a los sulfuros y carbonatos formados durante el enterramiento, a partir de los cuales se formaron goethita II, escorodita, schwertmannita y nontronita o celsiana en función de los cationes disponibles en las soluciones. Todos estos minerales, estables o metaestables en condiciones oxidantes (Figura 7-9), componen la asociación mineral de la paragénesis 4 (Tabla 7-3).

Los procesos de oxidación que comenzaron en esta última etapa, continúan desarrollándose actualmente en la parte del yacimiento localizada por encima del frente de oxidación (Tabla 7-3).

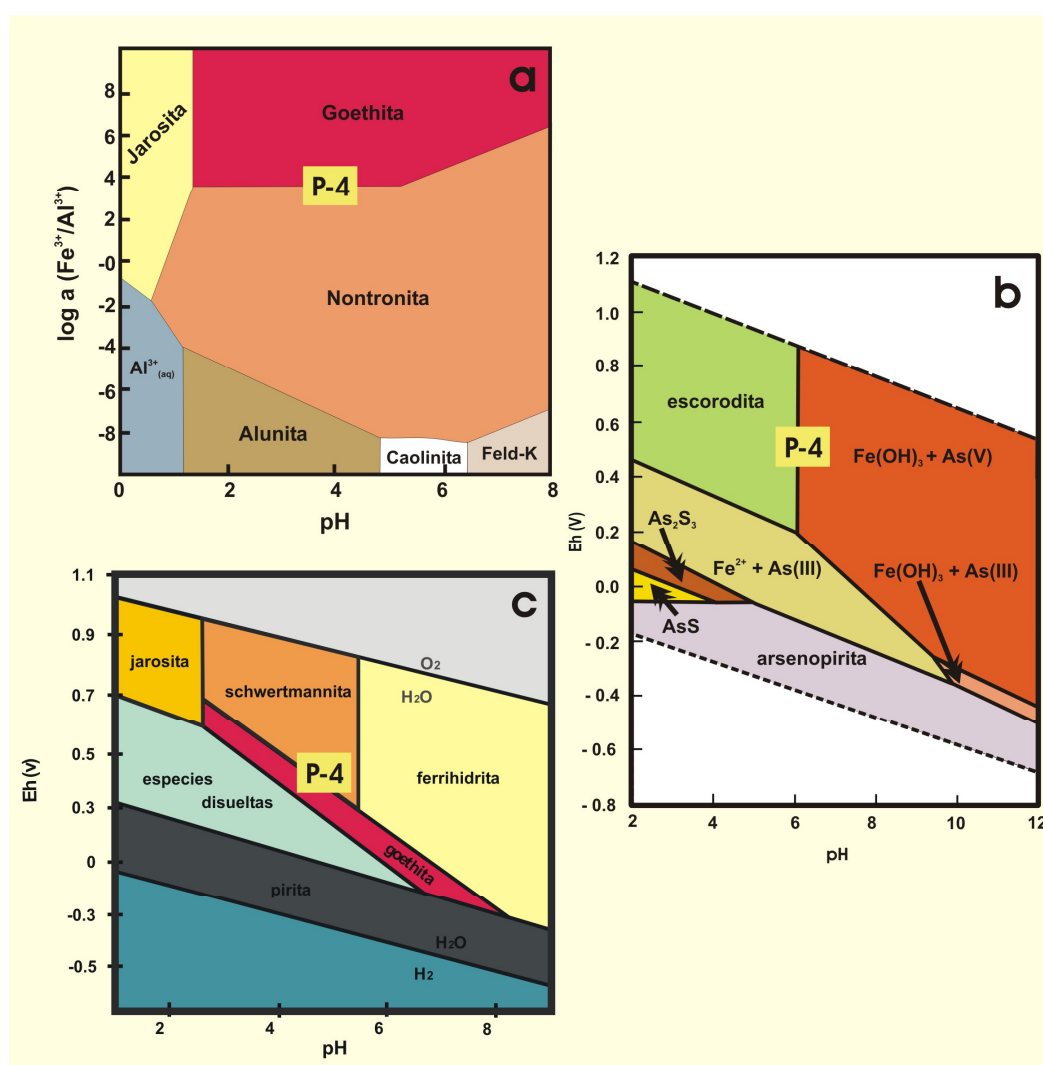


Figura 7-9

a: Diagrama de estabilidad pH vs. $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ para el sistema Al-Fe-Si-S-K-O a 15 °C. $\text{SO}_4^{2-} = -1,87$ y $\log a(\text{K}^+) = -3,2$.

b: Diagrama Eh-pH del sistema As-Fe-S-O-H a 25°C y 1 atm. Especies disueltas: As y Fe (10^{-5} mol/l) y S (10^{-4} mol/l).

c: Diagrama Eh-pH del sistema Fe-S-O-H a 25 °C y 1 atm. $\log a: \text{Fe}^{3+} = 3.36/-2.27; \text{SO}_4^{2-} = -2.32; \text{K}^+ = -3.78; \text{Fe}^{2+} = -3.47$.

8. CONCLUSIONES

Se exponen a continuación las principales conclusiones de esta memoria de tesis.

- ♦ Entre los gossans de Tharsis, Riotinto y Las Cruces no existen diferencias importantes en lo que a la composición geoquímica total se refiere. La concentración de determinados elementos en cada uno de ellos ha estado controlada principalmente por la composición de las mineralizaciones primarias y de las rocas encajantes, aunque esté directamente relacionada con la mineralogía de neoformación. Así, la abundancia de S, C, Ti, Al, Mg, Ca, Bi, Se, V, Hg, Mo, W, Sr y Nb es superior en el gossan de Las Cruces donde se han formado sulfuros secundarios, arcillas y carbonatos. En cambio, la de Au y Ag lo es en los gossans de Tharsis y Riotinto en los que estos elementos aparecen como iodargirita, clorargirita y metales nativos. El resto de los elementos analizados se concentran en proporciones similares en estos depósitos.
- ♦ Las condiciones físico-químicas en las que se ha producido la alteración de cada uno de los yacimientos estudiados ha condicionado la mineralogía de los gossans y en consecuencia la distribución de los elementos concentrados en cada depósito.
- ♦ En los gossans de Tharsis y Riotinto existe un claro control mineralógico sobre la distribución de los elementos.
 - El Fe existe únicamente como hierro férrico asociado a óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos.
 - Al y Ti son retenidos estructuralmente por goethita y hematites. Mg y Mn están asociados a la goethita también como elementos estructurales. Cu, Sb y Sn son más abundantes como elementos adsorbidos o coprecipitados en los óxi-hidróxidos de hierro de la matriz limonítica, mientras que Zn, Cd, Co, Ni y Bi lo son por estos mismos mecanismos en la goethita.
 - S, K, Rb, As, Pb, Ca, Na y P forman parte de la composición de los hidróxi-sulfatos férricos, a los que asocian también como elementos adsorbidos o coprecipitados Ga, V, Rb, Se, Sb, Mo y Tl.
 - Ba, Sr y Sc forman parte de la barita supergénica.
 - La Ag aparece como iodargirita, clorargirita y metal nativo.
 - El Au sólo existe como metal nativo.
 - El resto de los elementos forman parte mayoritariamente de los minerales residuales.

- ♦ En el gossan de Las Cruces el control mineralógico sobre ciertos elementos es menor.
- El Fe ha quedado retenido como hierro férrico y ferroso en carbonatos, sulfuros, óxi-hidróxidos, hidróxi-sulfatos, arseniatos y arcillas.
- Sn, Zn, Cd, Co, Ni y Tl están relacionados con la goethita como elementos adsorbidos y/o coprecipitados.
- C, Fe, Ca y Mg y también el Sr en concentraciones trazas forman parte de la composición de los carbonatos, principalmente de la siderita.
- Los elementos asociados a las arcillas nontronita y celsiana, son Si, Al, K, Mn, Cu, Ba y Rb.
- El Pb aparece sólo como galena secundaria y el S como sulfuros primarios, secundarios e hidróxi-sulfatos.
- En general el resto de elementos, incluidos Ag y Au, componen la mineralogía residual.

- ♦ A medida que aumenta la estabilidad de la estructura de los óxi-hidróxidos de hierro disminuye significativamente su capacidad para fijar elementos tanto de forma estructural como por los mecanismos de adsorción y coprecipitación.

- ♦ La adsorción o coprecipitación de cationes por los óxi-hidróxidos de hierro se produce en los estadios iniciales de formación de estas fases tanto en condiciones ácidas como alcalinas.

- ♦ El Tl puede ser fijado por óxi-hidróxidos de hierro e hidróxi-sulfatos tipo jarosita, pero tiene mayor afinidad por estos últimos durante la formación de ambas fases.

- ♦ De forma general en los gossans estudiados las REEs están relacionadas composicionalmente con los minerales residuales circón y rutilo, excepto en la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis y en la litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces. Durante la formación de estos niveles ha tenido lugar una fraccionación entre tierras raras ligeras, medias y pesadas en función de las condiciones físico-químicas en las que se ha producido la alteración.

- ♦ Los patrones de distribución de REEs en los gossans de Tharsis y Las Cruces son equivalentes a los de los sulfuros precursores y enriquecidos respecto a los mismos, en aquellos niveles de estos depósitos donde los procesos de alteración han sido más intensos y duraderos. Estos niveles corresponden a las litofacies hematítica y goethítica del gossan de Tharsis y a la litofacies siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces. En ellos las REEs están exclusivamente relacionadas con circón y rutilo, de tal forma que el producto final de la alteración respecto a la concentración de estos elementos ha sido un enriquecimiento de tipo residual.

- ♦ En el gossan de Las Cruces muestra un enriquecimiento menor en todas las REEs que el gossan de Tharsis, ya que durante la alteración de este yacimiento no se alcanzaron condiciones que favorecieran el enriquecimiento residual de estos elementos.

- ♦ En la litofacies jarosítica que se localiza en la parte inferior del gossan de Tharsis y que es la de más reciente formación, las MREEs han sido movilizadas preferentemente respecto al resto de los elementos de este grupo durante la oxidación de los sulfuros en condiciones ácidas.
- ♦ En la litofacies jarosítica del gossan de Tharsis se ha producido un mayor enriquecimiento en LREEs, Yb y Lu que en el resto del perfil. Esta fraccionación se produjo en condiciones neutras-alcalinas durante los cambios de pH experimentados en esta parte del perfil a consecuencia de las fluctuaciones del nivel freático. En estas condiciones las LREEs pasaron a formar parte de la cerusita, mientras que La, Yb y Lu quedaron fijados por los óxi-hidróxidos de hierro.
- ♦ Durante la oxidación de los sulfuros el Ce ha sido movilizado intensamente en el gossan de Tharsis, aunque esto sólo se observa en el nivel intermedio de este perfil. En el nivel superior de este perfil no se aprecian diferencias entre este elemento y los demás porque todos han sido lixiviados por igual. Y en el nivel inferior tampoco, debido al enriquecimiento posterior asociado a los carbonatos.
- ♦ A la litofacies siderítica-goethítica del gossan de Las Cruces se asocian niveles con concentraciones anómalas en REEs respecto al resto del gossan y a los sulfuros debido a características composicionales heredadas del yacimiento original.
- ♦ La litofacies goethítica-hematítica del gossan de Las Cruces representa niveles del yacimiento menos alterados, pero afectados continuamente por cambios red-ox y de pH durante la etapa de enterramiento de este depósito. Estos cambios y la disponibilidad de $\text{CO}_3^{=}$ en las soluciones favorecieron la fraccionación parcial de las LREEs durante la formación de la siderita, y a la vez una pérdida selectiva de estos elementos respecto al resto de las tierras raras.
- ♦ Durante la alteración de los sulfuros en condiciones ácidas y oxidantes se produce una movilización selectiva de las MREEs respecto al resto de los elementos de este grupo.
- ♦ Las LREEs se fraccionan preferentemente en el límite red-ox de los perfiles de alteración condicionadas sobre todo por cambios continuos del pH de las soluciones y por la entrada de $\text{CO}_3^{=}$ al sistema.
- ♦ Si los procesos de alteración son muy intensos y duraderos todas las REEs acaban siendo movilizadas por igual y sólo se conserva la fracción residual de las mismas como parte de minerales de esta naturaleza.

- ♦ En los yacimientos de Tharsis, Riotinto y Las Cruces se ha producido una considerable pérdida de volumen durante la alteración de los sulfuros. Pero este cambio de masa continuó tras la formación de los gossans, como resultado de los procesos de desestabilización-estabilización, transformación y reemplazamiento que afectaron a los minerales de neoformación de estos depósitos.
- ♦ Los elementos que han experimentado un mayor cambio de masa son S, Zn y Cu. Durante la formación de los gossans de Tharsis y Riotinto se han perdido masivamente S y Zn, y S y Cu durante la alteración del yacimiento de Las Cruces.
- ♦ Otros elementos también movilizados de los yacimientos originales y perdidos durante los procesos de alteración han sido Co, Cd, Tl, Mo y Hg. Así como Se en Tharsis y Riotinto. A pesar de que todos estos elementos, excepto el Hg, son fijados en concentraciones traza por las fases de neoformación, se ha producido una pérdida significativa de los mismos.
- ♦ De forma general los depósitos de Tharsis, Riotinto y Las Cruces han experimentado tras la alteración de los yacimientos originales un aumento de la abundancia de Si, Sn, Ti, Zr, Hf, U, Th, V, Nb, Ta, REEs, Y, Sc y W. El aumento de la abundancia de estos elementos en los gossans está relacionado con la concentración residual de los minerales más resistentes a los procesos de alteración, excepto en algunas litofacies para las LREEs y el Sc.
- ♦ Las concentraciones de Fe, Pb, As, Al, Ga, Ca, Na, Mg, P, K, Rb, Sr y Ba son superiores en los gossans que en los sulfuros, ya que estos elementos ha sido retenidos de forma eficaz por los minerales de neoformación.
- ♦ El Pb es fijado en los gossans por diferentes fases minerales en concentraciones muy superiores a la de los sulfuros en condiciones oxidantes y reductoras dentro de un amplio rango de pH. Prácticamente todo el Pb que originalmente existía en los sulfuros ha permanecido en estos perfiles sin experimentar pérdida alguna y tampoco ha sido necesario aporte externo de este elemento para alcanzar tales enriquecimientos.
- ♦ En los gossans de Tharsis y Riotinto las concentraciones de Ag y Au son respecto a los sulfuros más importantes que las de la zona de alteración de Las Cruces. En los dos primeros depósitos estos elementos han sido movilizados y posteriormente fijados en la zona de oxidación como fases distintas de las originales, mientras que en el gossan de Las Cruces el enriquecimiento ha sido de tipo residual. La alteración de los sulfuros en condiciones extremadamente oxidantes y ácidas ha permitido una mayor concentración de estos elementos en los gossan de Tharsis y Riotinto, condiciones que no se han dado durante la alteración del yacimiento de Las Cruces.

- ♦ La exhumación de los yacimientos de sulfuros en la Faja Pirítica Ibérica se produjo en el Mioceno inferior a consecuencia de la regresión marina que tuvo lugar en esa época, iniciándose la alteración superficial de los mismos de forma simultánea en toda la región.
- ♦ La edad mínima de los depósitos de gossans masivos en la Faja Pirítica Ibérica es Mioceno medio (Langhiniense), de modo que la alteración superficial de los yacimientos de sulfuros y por lo tanto el origen de los gossans estuvo directamente relacionado con la formación y evolución de la Cuenca del Guadalquivir y otras cuencas fluviales interiores durante el Neógeno.
- ♦ Los procesos de alteración evolucionaron de forma similar en todos los yacimientos de sulfuros expuestos en la Faja Pirítica Ibérica hasta el límite Tortoniense-Messiniense. Desde ese momento los yacimientos localizados geográficamente dentro de la propia Cuenca del Guadalquivir se vieron afectados directamente por el régimen tectónico subsidente y la transgresión marina, mientras que los yacimientos localizados más al norte permanecieron expuestos en superficie. Desde el límite Tortoniense-Messiniense los depósitos de alteración evolucionaron según los dos modelos de “gossans” descritos en la Faja Pirítica Ibérica. Los yacimientos que quedaron enterrados bajo los sedimentos depositados durante la transgresión marina se desarrollaron según el modelo “Las Cruces” y los que permanecieron expuestos según el modelo “Tharsis”.
- ♦ El régimen erosivo y los procesos de oxidación se acentuaron en el límite Mioceno-Plioceno (Messiniense-Zancleense) por el descenso del nivel de base de los ríos y de los frentes de alteración que se produjo al finalizar la subsidencia tectónica y comenzar una nueva etapa regresiva. Los niveles superiores de los gossans expuestos fueron parcialmente erosionados y se reactivaron los procesos de oxidación en todos los yacimientos de sulfuros de la región, expuesto o no en superficie.
- ♦ Los niveles de gossan transportado que forman parte de algunos depósitos fluviales, se formaron a partir de los materiales erosionados de los niveles superiores de los gossans masivos y simultáneamente a la oxidación de los niveles intermedios e inferiores de estos perfiles, los de edad Plioceno superior (Zancleense).
- ♦ Los niveles superiores del gossan que debieron formarse en el yacimiento de Riotinto antes del Tortoniense, fue desmantelada íntegramente durante el Plioceno por los procesos erosivos desencadenados por la dinámica fluvial del río Tinto. Esta erosión fue menos intensa en el depósito de Tharsis, en el que sí se conservan dichos niveles de oxidación.

- ♦ El gossan de Tharsis que define el perfil de alteración “Tipo Tharsis” se formó y evolucionó siempre en condiciones oxidantes desde la exposición del yacimiento de sulfuros. Los procesos de oxidación en este depósito responden al mecanismo de disolución oxidativa de la pirita en condiciones anaeróbicas, durante los cuales los fluidos meteóricos circularon de forma irregular por zonas de mayor permeabilidad pero siempre en sentido descendente. Como resultado se formaron niveles de alteración de potencia y extensión lateral variables, que registran las etapas genéticas existentes en este depósito y que definen litofacies o variedades de gossan con características mineralógicas, texturales y/o geoquímicas particulares.
- ♦ El gossan de Tharsis muestra de techo a muro edades $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ progresivamente más recientes comprendidas entre los 15 Ma (Langhiniense) del nivel superior y los 3,8 Ma (Zancleense) del nivel inferior. Este depósito comenzó a formarse como mínimo en el Mioceno medio y a lo largo de su evolución hasta el Plioceno superior se han sucedido cinco etapas.
La primera etapa tuvo lugar hace 15 Ma y en ella se formó el nivel superior del gossan representado por la variedad hematítica coloforme (litofacies hematítica).
La segunda etapa, hace 11 Ma cuando se formó el nivel brechoide (litofacies hematítica y goethítica).
En estas dos primeras etapas, durante las cuales los procesos de oxidación fueron continuados, se produjo la oxidación de un importante volumen de sulfuros. La pérdida de masa provocó el desplome, brechificación y compactación de la zona previamente oxidada. Las etapas siguientes fueron menos importantes en cuanto al volumen de sulfuros oxidados y la duración e intensidad de los procesos.
Tras la segunda etapa y antes de que comenzara la tercera, el nivel freático y el frente de oxidación permanecieron estables durante un periodo de tiempo y se formó entonces el nivel de goethítica estalactítica rico en filoncillos jarosíticos. La zona intermedia del gossan, en la que se desarrollan los niveles goethítico coloforme y terroso (litofacies goethítica) se formó durante las dos etapas siguientes.
En la tercera etapa se formó el nivel goethítico coloforme, hace entre 7,5-5,5 Ma. Y en la etapa siguiente, el nivel goethítico terroso, hace 3,8 Ma.
El nivel inferior del gossan, donde se ha descrito la litofacies jarosítica, comenzó a formarse en una quinta etapa de edad inferior a 3,8 Ma. Esta parte del gossan ha estado influenciada por las fluctuaciones del nivel freático y los cambios red-ox y de pH hasta la épocas más recientes. Actualmente, los sulfuros localizados por encima de la interfase roca-agua/atmósfera están completamente oxidados.

- ♦ En cada una de las etapas anteriores los procesos de alteración evolucionaron de forma similar desde la exposición de cada nivel de sulfuros hasta su completa oxidación, de modo que en todos ellos se desarrollaron las mismas paragénesis minerales, excepto en el nivel inferior que se describe una característica. En los estadios iniciales se dieron condiciones moderadamente ácidas en las que precipitación óxi-hidróxidos de hierro poco estables y como producto final goethita, mineral que define la paragénesis 1: goethita I. Al aumentar la acidez y la concentración de sulfatos en las soluciones precipitaron simultáneamente los óxi-hidróxidos e hidróxi-sulfatos férricos que forman la paragénesis 2: goethita I-beudantita/corkita. Posteriormente, en condiciones extremadamente ácidas y oxidantes, se produjo la fijación de plata y oro a la vez que se formaron hidróxi-sulfatos férricos. Así la paragénesis 3 la componen: beudantita/corkita-iodargirita-clorargirita-Ag-Au. El nivel inferior del gossan ha estado influenciado hasta épocas recientes por las fluctuaciones del nivel freático y los cambios red-ox y de pH. Como resultado se ha formado una asociación mineral característica, la paragénesis 4: cerusita-anglesita-caolinita-barita. Tras cada etapa genética, las condiciones evolucionan a menos ácidas y más oxidantes. Se produce entonces la desestabilización de la beudantita y la formación de goethita a partir de ella, y la formación de hematites por deshidroxilación de la goethita a baja temperatura. Se ha desarrollado así la paragénesis 5: goethita II-hematites.
- ♦ Los cambios mineralógicos existentes entre los niveles que componen el gossan de Tharsis y que definen las litofacies hematítica, goethítica y jarosítica, ponen de manifiesto su grado de madurez. En la parte superior que es la más antigua, el mineral más abundante es la hematites que es la fase supergénica más estable caracterizada en este depósito. En el nivel intermedio lo es la goethita, metaestable respecto a la hematites. Mientras que en la parte baja, la más reciente, es la beudantita el mineral mayoritario y a la vez el menos estable. Actualmente, continúan los procesos de desestabilización, transformación y reemplazamiento entre los minerales supergénicos que coexisten en desequilibrio. Los patrones texturales revelan también la madurez alcanzada, de modo que en la parte superior predominan las texturas coliformes y botroidales, texturas que desaparecen hacia el nivel inferior. De la misma forma, el grado de compactación disminuye progresivamente hacia el muro de la zona de oxidación.
- ♦ El gossan de Las Cruces que define el perfil de alteración “Tipo Las Cruces” no responde a las características habituales de los depósitos de gossans, puesto que no son exactamente monteras de oxidación. Los ascensos y descensos del nivel freático inducidos por los eventos regresivos y transgresivos del Mioceno provocaron fluctuaciones importantes del frente de alteración, de tal forma que la circulación de los fluidos meteóricos fue muy irregular y no siempre en sentido descendente. Las litofacies que se describen en este depósito y que se formaron en una determinada etapa genética, fueron modificadas en las etapas siguientes. En todas las litofacies están presentes las mismas paragénesis minerales, ya que cada paragénesis se formó durante una etapa genética concreta. De tal forma que las diferencias mineralógicas que existen entre las litofacies del gossan de Las Cruces son el resultado de niveles más o menos afectados por los cambios red-ox durante la evolución de los procesos de alteración

- ♦ En el gossan de Las Cruces se han diferenciado tres etapas genéticas.
Tras la exposición del yacimiento de Las Cruces en el Mioceno inferior pudo comenzar la primera etapa genética, en la que se formaron el “gossan” y la zona de enriquecimiento supergénico, hace más de 7 Ma. Este yacimiento, ubicado en el margen pasivo de la Depresión del Guadalquivir, quedó cubierto entre el Tortoniense y el Messiniense por sedimentos continentales y finalmente marinos.
A medida que se produjo el enterramiento las condiciones en las que se produjo la alteración del yacimiento evolucionaron progresivamente de oxidantes a reductoras. Estas condiciones definen la segunda etapa genética, que comenzó tras el depósito de las margas y las arenas glauconíticas de la cobertera sedimentaria hace 7 Ma.
La tercera etapa genética, en la que se reactivaron los procesos de oxidación y comenzó a formarse el actual gossan, se inició tras la retirada del mar en el límite Mio-Plioceno y continúa en la actualidad.
- ♦ En el gossan de Las Cruces las litofacies reconocidas son goethítica-hematítica, siderítica-goethítica, siderítica y calcítica. Las dos primeras representan la formación del “gossan” durante la primera etapa genética. Las condiciones moderadamente ácidas y oxidantes que se dieron durante la exposición del yacimiento evolucionaron a reductoras y alcalinas tras su enterramiento. Se formó así la paragénesis 1: goethita I ± hidróxi-sulfatos férricos + siderita I, ya que se produjo la precipitación simultánea de goethita I y siderita I por encima y por debajo del límite red-ox. Los niveles de alta silicificación y altos contenidos en minerales de bismuto se formaron por enriquecimiento supergénico durante esta primera etapa. Las litofacies siderítica y calcítica son las que ponen de manifiesto que la segunda etapa genética se desarrolló en condiciones reductoras, ya que en ellas son representativas las paragénesis 2: siderita II/calcita-pirrotita-pirita II, y la paragénesis 3: galena-pirrotita. Por último, y aunque no se han descrito más litofacies, en todas las anteriores está presente una cuarta paragénesis mineral como resultado de la tercera etapa genética desarrollada de nuevo en condiciones oxidantes. Esta paragénesis está compuesta por nontronita/celsiana-schwertmannita-escorodita-goethita II-hematites.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- Abad I., Nieto F., Velilla N. y Simancas J.F., 2004.** En: Geología de España. Vera J.A. (Ed.). Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico y Minero de España.
- Abad M., Pendón J.G., Ruiz F., Rodríguez-Vidal J. y López-González N., 2005.** Respuesta Estratigráfica a la Transgresión Tortoniense en el Margen Pasivo de la Cuenca del Guadalquivir: Datos Preliminares. *Geogaceta*, 38: 167-170.
- Ague J.J. y Brimhall G.H., 1989.** Geochemical modeling of steady state fluid flow and chemical reaction during supergene enrichment of porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 84: 506-528.
- Al-Aasm I.S., Taylor B.E. y South B., 1990.** Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology*, 80: 119-125.
- Almodóvar G.R., Sáez R., Toscano M. y Pascual E., 1995.** Co, Ni and “inmobil” element behaviour in ancient hydrothermal systems, Aznalcóllar, Iberian Pyrite Belt, Spain. En: *Mineral deposits: from their origin to their environmental impact*. Pasava, Kríbev y Zák (Eds.). Balkema, Rotterdam.
- Almodóvar G.R., Pascual E., Sáez R. y Toscano M., 1997.** Eastern Iberian Pyrite Belt (Spain): Tharsis, Riotinto and Aznalcóllar. En: *Geology and VMS deposits of the Iberian Pyrite Belt. Guidebook prepared for the Society of Economic Geologists Field Conference (7-17 May 1997)*. Barriga F.J.A.S. y Carvalho D. (Eds.). Guidebook Series, 27.
- Almodóvar G.R., Sáez R., Pons J.M., Maestre A., Toscano M. y Pascual E., 1998.** Geology and genesis of the Aznalcóllar massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt, Spain. *Mineralium Deposita*, 33: 111-136.
- Almodóvar G.R., Sáez R., Caballero B. y Pascual E., 2000.** Co-Ni filoniano en la Faja Pirítica Ibérica: La mineralización de San Casiano. *Cuadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 25: 143-146.
- Alpers C.N. y Brimhall G.H., 1988.** Middle Miocene climatic change, in the Atacama Desert, northern Chile: Evidence from supergene mineralization at La Escondida. *Geological Society of American Bulletin*, 1000: 1640-1656.
- Alpers C.N. y Brimhall G.H., 1989.** Paleohydrologic evolution and geochemical dynamics of cumulative supergene metal enrichment at La Escondida, Atacama Desert, northern Chile. *Economic Geology*, 84: 229-255.
- Alpers C.N., Rye R.O., Nordstrom D.K., White L.D. y King B., 1992.** Chemical, crystallographic and stable isotopic properties of alunite and jarosite from acid-hypersaline Australian lakes. *Chemical Geology*, 96: 203-226.
- Altaner S.P., Fitzpatrick J.J., Krohn M.D., Bethke P.M., Hayba D.O., Goss J.H. y Brown Z.A., 1988.** Ammonium in alunites. *American Mineralogist*, 73: 145-152.
- Álvaro A. y Velasco F., 2002.** Etapas de alteración supergénica en la formación del gossan de San Miguel (FPI). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 25A: 3-4.
- Amorós J.L., Lunar R. y Tavira P., 1981.** Jarosite: A silver bearing of the gossan of Río Tinto (Huelva) and La Unión (Cartagena). *Mineralium Deposita*, 16: 205-213.

- Andrade A.A.S., 1977.** The Beja Ophiolitic Complex in southern Portugal: a preliminary description. Mem. Notice Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra, 84: 49-52.
- Andrade A.A.S., 1979.** Aspectos geoquímicos do Ofiolitoide de Beja. Comunicações Serviços Geológicos de Portugal, 64: 39-48.
- Arehardt G.B., Kesler S.E., O'Neil J. y Foland K.A., 1992.** Evidence for the supergene origin of alunite in sediment-hosted micron gold deposits, Nevada. Economic Geology, 87: 263-270.
- Arehardt G.B. y O'Neil J., 1992.** Western U.S. continental climate record since 30 Ma as recorded in alunite: comparison with the marine record. Geological Society of America. Abstracts with Programs, 24: 268.
- Arnold M., Bernard A.J. y Soler E., 1977.** Premier apport de la géochimie des isotopes du soufre à la compréhension de la genèse des minéralisations pyriteuses de la Province de Huelva (Espagne). Mineralium Deposita, 12: 197-218.
- Arribas A., 1998.** Los yacimientos de oro asociados con las monteras limoníticas de la FPI. Boletín Geológico y Minero, 109(5-6): 429-434.
- Ashley R.P. y Silberman M.L., 1976.** Direct dating of mineralization at Goldfield, Nevada, by potassium-argon and fission-track method. Economic Geology, 71: 904-924.
- Aye F., 1974.** Géologie et gîtes métallifères de la moyenne vallée de l'Odiel (Huelva, Espagne): relations entre la genèse des amas pyriteux cupifères, stratiformes, et celle de leur enveloppe volcano-sédimentaire dévono-dinantienne. PhD Thesis, University Pierre et Marie Curie, Paris (France).
- Aye F. y Picot P., 1976.** Sur les minéraux détain dans les amas sulfurés massifs, découvertes récentes, inventaire gîtologique. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris, 282: 1909-1912.
- Bard J.P., 1977.** Signification tectonique des métatholéites d'affinité abyssale de la ceinture métamorphique de basse pression d'Aracena (Huelva, Espagne). Bull. Soc. Géol. France, 19(7) : 385-393.
- Bard J.P., Capdevila R., Matte P. Y Ribeiro A., 1973.** Geotectonic Model for the Iberian Variscan Orogen. Nature, 241: 50-52.
- Baron D. y Palmer C.D., 1996.** Solubility of jarosite at 4-35 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60: 185-195.
- Barrie T.C., Yuri Amelin y Pascual E., 2002.** U-Pb geochronology of VMS mineralization in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita, 37(8): 684-703.
- Barriga F.J.A.S., 1983.** Hydrothermal metamorphism and ore genesis at Aljustrel, Portugal. PhD Thesis Univ. Western Ontario, Canada.
- Barriga F.J.A.S., 1990.** Metallogenesis in the Iberian Pyrite Belt. En: Pre-Mesozoic geology of Iberia. Dallmeyer R.D. y Martínez-García E. (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Barriga F.J.A.S. y Carvalho D., 1983.** Carboniferous volcanogenic sulphide mineralizations in South Portugal (Iberian Pyrite Belt). Mem. Serv. Geol. Port., 29: 99-113.
- Barriga F.J.A.S. y Fyfe W.S., 1988.** Giant pyritic base-metal deposits: The example of Feitais (Aljustrel, Portugal). Chemical Geology, 69: 331-343.

- Barriga F.J.A.S. y Kerrich R., 1981.** ^{18}O -enriched fluids, circulation regimes and mineralization at Aljustrel, Iberian Pyrite Belt. Geological Society of America. Abstracts with Programs, 13: 403-404.
- Barriga F.J.A.S. y Kerrich R., 1984.** Extreme ^{18}O -enriched volcanics and ^{18}O -evolved marine water, Aljustrel, Iberian Pyrite Belt: transition from high to low Rayleigh number convective regimes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1021-1031.
- Bau M., 1999.** Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and the lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 67-77.
- Berner R.A., 1969.** Goethite stability and the origin of red beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33: 267-273.
- Bhatti T.M., Bigham J.M., Carlson L. y Touvinen O.H., 1993.** Mineral products of pyrrhotite oxidation by thiobacillus ferrooxidans. *Applied & Environmental Microbiology*, 59: 1984-1990.
- Bigham J.M., Carlson L. y Murad E., 1994.** Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58: 641-648.
- Bigham J.M., Schwertmann U. y Pfab G., 1996a.** Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11: 845-849.
- Bigham J.M., Schwertmann U., Traina S.J., Winland R.L. y Wolf M., 1996b.** Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2): 185-195.
- Bigham J.M. y Nordstrom D.K., 2000.** Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. En: *Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry & environmental significance*. Alpers C.N., Jambor J.L. & Nordstrom D.K. (Eds.). *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 40.
- Birch W.D., Pring A. y Gatehouse B.M., 1992.** Segnitite, $\text{PbFe}_3\text{H}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_6$, a new mineral in the lusungite group from Broken Hill, New South Wales, Australia. *American Mineralogist*, 77: 656-659.
- Bird M.I., 1988.** An isotopic study of the Australian regolith. PhD Thesis. Canberra: Aust. Natl. Univ.
- Bird M.I., Chivas A.R. y McDougall I., 1990.** An isotopic study of surficial alunite in Australia: 2. Potassium-argon geochronology. *Chemical Geology*, 80: 133-145.
- Bishop J.L. y Murad E., 2002.** Spectroscopic and geochemical analyses of ferrihydrite from springs in Iceland and applications to Mars. En: *Volcano Ice interaction on Earth and Mars*. Smellie J.L. y Chapman M.G. (Eds.). Geological Society, Vol. 202.
- Borrego J., López-González N., Carro B. y Lozano-Soria O., 2005.** Geochemistry of rare-earth elements in Holocene sediments of an acidic estuary: Environmental markers (Tinto River Estuary, South-Western Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 86: 119-129.
- Bowell R.J., Rees S.B. y Parshley J.V., 2000.** Geochemical predictions of metal leaching and acid generation: geologic controls and baseline assessment. *Geology and Ore Deposits 2000: The Great Basin and Beyond Proceedings*, Vol. II.
- Boyle D.R., 1994.** Oxidation of Massive Sulfide Deposits in the Bathurst Mining Camp, New Brunswick. En: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Alpers C.N. y Blowes D.W. (Eds.). American Chemical Society, Washington D.C.

- Brimhall G.H., Alpers C.N. y Cunningham A.B., 1985.** Analysis of supergene ore-forming processes and ground-water solute transport using mass balance principles. *Economic Geology*, 80: 1227-1256.
- Brookins D.G., 1989.** Aqueous geochemistry of rare earth elements. En: *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. Lipin B.R. y McKay G.A. (Eds.). *Reviews in Mineralogy*, 21: 201-225.
- Brophy G.P., Scott E.S. y Snellgrove R.A., 1962.** Sulfate studies. II. Solid solution between alunite and jarosite. *American Mineralogist*, 47: 112-126.
- Brophy G.P. y Sheridan M.F., 1965.** Sulfate studies. IV. The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series. *American Mineralogist*, 50: 1595-1607.
- Brown B., 1971.** Jarosite-goethite stabilities at 25 °C, 1 atm. *Mineralium Deposita (Berl.)*, 6: 245-252.
- Bryant R.B., Curi N., Roth C.B. y Franzmeier D.P., 1983.** Use of an Internal Standard with Differential X-Ray Diffraction Analysis for Iron Oxides. *Soil Science Society American Journal*, 47: 168-173.
- Capitán M.A., 2002.** Caracterización litológica y mineralógica del gossan de Filón Sur (Tharsis, Huelva). Trabajo de Investigación - Diploma Estudios Avanzados, Universidad de Huelva.
- Capitán M.A., Nieto J.M., Sáez R. y Almodóvar G.R., 2003.** Caracterización textural y mineralógica del gossan de Filón Sur (Tharsis, Huelva). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26 (2003): 45-58.
- Cardoso Fonseca E. y Ferreira da Silva E., 1998.** Application of selective extraction techniques in metal-bearing phase's identification: a South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, 61: 203-212.
- Carvalho D., 1972.** The metallogenetic consequences of plate tectonics and the Upper Paleozoic evolution of Southern Portugal. *Estudos, Notas e Trabalhos do S.F.M.*, 20: 297-315.
- Carvalho D., Correira H.A.C. y Inverno C.M.C., 1976.** Livro guia das excursões geológicas na Faixa Piritosa Iberica *Comunicações Serviços Geológicos de Portugal*, 60: 271-315.
- Carvalho D. y Ferreira A., 1993.** Geologia de Neves-Corvo: estado actual de do conhecimento. Symp. *Polymetallic Sulphides of the Iberian Pyrite Belt*, Évora, Portugal.
- Carvalho D., Barriga F.A.J.S. y Munhá J., 1999.** Bimodal-siliciclastic systems – the case of the Iberian Pyrite Belt. En: *Barrie C.T. y Hannington M.D. (Eds.). Volcanic-associated massive sulfide deposits: processes and examples in modern and ancient settings. Rev. Economic Geology*, 8: 375-408.
- Catling D.C., 2004.** Planetary Science: On Earth, as it is on Mars? *Nature*, 429: 707-708.
- Chace, 1956.** Abbreviations in field and mine geological mapping. *Economic Geology*, 51: 712-723.
- Chapman B.M., Jones D.R. y Jung R.F., 1983.** Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 195-197.
- Checkland S.G., 1967.** The mines of Tharsis: Roman, French and British enterprise in Spain. George A. y Unwin Ltd.
- Chukhantsev V.G., 1956.** The solubility product of a series of arsenates. *J. Analytical Chemistry (URSS)*, 11: 565-571.

- Coleman M.L. y Moore M.P., 1978.** Direct reduction of sulfates to sulfur dioxide for isotopic analyses. *Analytical Chemistry*, 50: 1594-1595.
- Colmenero J.R., Fernández L.P., Moreno C., Bahamonde J.R., Barba P., Heredia N. y González F., 2002.** Carboniferous. En: *The Geology of Spain*. Gibbons W. y Moreno T. (Eds.). Geological Society (London): 93-116.
- Cook S.S. III, 1994.** The geological history of supergene enrichment in the porphyry copper deposits of southwestern North America. PhD Thesis. Tucson: Univ. Ariz.
- Cornell R.M. y Schwertmann U., 1996.** The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. WCH Verlagsgesellschaft. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio.
- Costa V., Ferreira M.P., Macedo R. y Reynolds J.H., 1975.** Rare-gas dating, I. A demountable metal system with low blanks. *Earth and Planetary Science Letters*, 25: 131-141.
- Craw D., Koons P.O. y Chappel D.A., 2002.** Arsenic distribution during formation and capping of an oxidised sulphidic minesoil, Macraes mine, New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 76: 13-29.
- Cruells M., Roca A., Patiño F., Salinas E. y Rivera I., 2000.** Cyanidation kinetics of argentian jarosite in alkaline media. *Hydrometallurgy*, 55: 153-163.
- Dalrymple G.B. y Lanphere M.A., 1969.** Potassium-Argon Dating. New York: Freeman.
- Dalrymple G.B., Alexander Jr. E.C., Lanphere M.A. y Kraker G.P., 1981.** Irradiation of samples for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating using the Geological Survey TRIGA reactor, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1176: 55 pp.
- Decarreau A., Bonnin D., Badaut-Trauth D., Couty R. y Kaiser P., 1987.** Synthesis and crystallogenesi of ferric smectite by evolution of Si-Fe coprecipitates in oxidizing conditions. *Clay Minerals*, 22: 207-223.
- De Carlo E.H., Wen X.Y. y Cowen J.P., 2000.** Rare earth element fractionation in hydrogenetic Fe-Mn crusts: the influence of carbonate complexation and phosphatization on Sm/Yb ratios. En: *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. Glenn C.R, Prevot-Lucas L. y Lucas J. (Eds.). Society for Sedimentary Geology Special Publication, 66: 271-285.
- De la Rosa J.D., Roger G. y Castro A., 1993.** Relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de rocas básicas y granitoides del batolito de la Sierra Norte de Sevilla. *Rev. Sociedad Geológica España*, 6: 141-149.
- Dold B., 1999a.** Basic concepts in environmental geochemistry of sulfide mine-waste. En: *Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting – implications for acid mine drainage and element mobility*. Dold B. (Ed.). *Terre & Environment*, Vol. 18: 16-43.
- Dold B., 1999b.** Methodology used for sequential extraction applied to geochemical investigations of sulfidic mine tailings by combination of dissolution kinetics and mineralogical control of dissolved phases by X-ray diffraction (XRD) and differential X-ray diffraction (DXRD). En: *Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting – implications for acid mine drainage and element mobility*. Dold B. (Ed.). *Terre & Environment*, Vol. 18: 44-60.

- Dold B., 1999c.** Dissolution kinetics of scwertmannite and ferrihydrite. En: Mineralogical and geochemical changes of copper flotation tailings in relation to their original composition and climatic setting – implications for acid mine drainage and element mobility. Dold B. (Ed.). *Terre & Environment*, Vol. 18: 61-76.
- Dold B., 2003.** Dissolution kinetics of scwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18: 1531-1540.
- Domènech C., Ayora C. y de Pablo J., 2002a.** Sludge weathering and mobility of contaminants in soil affected by the Aznalcóllar tailing dam spill (SW Spain). *Chemical Geology*, 190: 355-370.
- Domènech C., de Pablo J. y Ayora C., 2002b.** Oxidative dissolution of pyritic sludge from Aznalcóllar mine (SW Spain). *Chemical Geology*, 190: 339-353.
- Dove P.M. y Rimstidt J.D., 1985.** The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 70: 1097-1119.
- Dutrìzac J.E. y Chen T.T., 1988.** Mineralogical characterization of silver flotation concentrate produced by Vieille-Montagne, Balen, Belgium. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 97: 180-190.
- Dutrìzac J.E. y Jambor J.L., 1983.** “Man’s first use of jarosite: the pre-Roman mining metallurgical operations at Rio Tinto, Spain.” *CIM Bulletin*, 76. No. 859: 78-82.
- Dutrìzac J.E. y Jambor J.L., 1987.** Behaviour of silver during jarosite precipitation. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 80: 206-218.
- Dutrìzac J.E. y Jambor J.L., 2000.** Jarosites and their application in hydrometallurgy. En: *Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry & environmental significance*. Alpers C.N., Jambor J.L. & Norstrom D.K. (Eds.). *Rev. Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 40.
- Dzombak D.A. y Morel F.M., 1990.** Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. Wiley-Interscience, New York.
- Eastoe C.J., Solomon M. y García Palomero F., 1986.** A sulfur isotope study of the massive and stockwork pyrite deposits at Riotinto, Spain. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 95(B): 201-207.
- Ehrlich H.L., 1964.** Bacterial oxidation of arsenopyrite and enargite. *Economic Geology*, 59: 1306-1312.
- Exley R.A., Matthey D.P., Clague D.A. y Pillinger C.T., 1986.** Carbon isotope systematics of a mantle “hot spot”: a comparison of Loihi seamount and MORB glasses. *Earth and Planetary Science Letters*, 78: 189-199.
- Faure G., 1986.** *Principles of Isotope Geology*. New York: John Wiley & Sons Inc.
- Fernández-Caliani J.C. y Galán E., 1992.** Influence of tectonic factors on illite crystallinity: a case study in the Iberian Pyrite Belt. *Clay Mineralogy*, 27: 385-387.
- Fernández-Caliani J.C., Crespo E., Rodas M., Barrenechea J.F. y Luque F.J., 2004.** Formation of nontronite from oxidative dissolution of pyrite disseminated in precambrian felsic metavolcanics of the Southern Iberian Massif (Spain). *Clays and Clay Minerals*, 52(1): 106-114.

- Fernández M., Berástegui X., Puig C., García-Castellanos D., Jurado M.J., Torné M. y Banks C.J., 1998.** Geophysical and geological constraints on the evolution of the Guadalquivir Basin, Spain. En: Cenozoic Foreland Basins of western Europe. Mascle A., Puigdefàbregas C., Luterbacher H.P. y Fernández M. (Eds.). Geological Society Special Publication, 134.
- Fernández-Remolar D.C., Amils R., Morris R.V. y Knoll A.H., 2002.** The Río Tinto River, an extreme acidic environment under control of iron as an analog of the Terra Meridiani hematite site of Mars. *Planetary Space Science*, 52: 239-248.
- Fernández-Remolar D.C., Gómez-Elvira J., Gómez F., Sebastian E., Martín J. Manfredi J.A., Torres J., González Kesler C. y Amils R., 2004.** The Río Tinto Basin: an analog for the Meridiani Hematite formation on Mars? XXXIII Lunar Planetary Science Conference, 1226.
- Fernández-Remolar D.C., Morris R.V., Gruener J.E., Amils R. y Knoll A.H., 2005.** The Río Tinto Basin, Spain: Mineralogy, sedimentology, geobiology and implications for interpretation of outcrop rocks at Meridiani Planum, Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, 240: 149-167.
- Fernández-Remolar D.C., Rodríguez N., Gómez F. y Amils R., 2003.** The geological record of an acidic environment driven by the iron hydrochemistry: the Tinto River System. *Journal of Geophysical Research*, 108.
- Field C.W., 1966.** Sulfur isotopic method for discriminating between sulfates of hypogene and supergene origin. *Economic Geology*, 61: 1428-1435.
- Field C.W. y Fifarek R.H., 1986.** Light stable isotope systematics in the epithermal environment. En: *Geology and geochemistry of epithermal systems*. Berger B.R. y Bethke P.M. (Eds.). Society of Economic Geologists, *Rev. Econ. Geol.*, 2: 301-311.
- Finkl C.W. Jr., 1984.** Chronology of weathered material and soil age determination in pedostratigraphic sequences. *Chemical Geology*, 44: 311-335.
- Fonseca P., 1997.** Domínios meridionais da Zona de Ossa-Morena e limites com Zona Sul Portuguesa: metamorfismo de alta pressão relacionado com a sutura varisca ibérica. En: *Estudos sobre a Geologia da Zona de Ossa-Morena (Maciço Ibérico)*, Livro Homenagem Prof. F. Gonçalves. Araujo A.A. y Pereira M.F. (Eds.). Univ. Évora, 133-168.
- Fonseca P., Munhá J., Pedro J., Rosas F., Moita P., Araújo A. y Leal N., 1999.** Variscan Ophiolites and High-Pressure Metamorphism in Southern Iberia. *Ofioliti*, 24: 259-268.
- García-Castellanos D., Fernández M. y Torne M., 2002.** Modeling the evolution of the Guadalquivir foreland basin (southern Spain). *Tectonics*, 21(3): 9.1-9.17
- García de Miguel J.M., 1990.** Mineralogía, paragénesis y sucesión de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica del suroeste de la Península Ibérica. *Boletín Geológico y Minero*, 101: 73-105.
- García Palomero F., 1974.** Caracteres estratigráficos del anticlinal de Río Tinto. *Studia Geológica VIII*, Salamanca.
- García Palomero F., 1980.** Caracteres geológicos y relaciones morfológicas y genéticas de los yacimientos del Anticlinal de Riotinto. Instituto de Estudios Onubenses "Padre Marchena". Excma. Diputación Provincial de Huelva.
- García Palomero F., 1993.** Mineralizaciones de Riotinto (Huelva): Geología, génesis modelos geológicos para su explotación y evaluación de reservas mineras. En: *Recursos minerales de España*. García Guinea J. y Martínez Frías J. (Eds.). Textos Universitarios – CSIC.

- García Palomero F., Bedia Fernández J.L., García Magariño M. y Sides E.J., 1986.** Nuevas investigaciones y trabajos de evaluación de reservas de gossan en Minas de Riotinto. *Boletín Geológico y Minero*, XCVII-V: 622-642.
- García-Sánchez A., Álvarez-Ayuso E. y Rodrigues F., 2002.** Sorption of As(V) by some oxyhydroxides and clays minerals. Application to its immobilization in two polluted mining soils. *Clay Mineralogy*, 37: 187-194.
- Gaspar O.C. y Pinto A., 1994.** Mineralogy applied to metallogenesis and beneficiation of the Neves-Corvo ores. *Est Notas e Tra Serv. Fom. Min. (Port.)*, 36: 67-75.
- Gaspar O.C., 2002.** Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves Corvo ores, Portugal: insight into their genesis. *Canadian Mineralogist*, 40: 611-636.
- Germann K., Lüders V., Banks D.A., Simon K. y Hoefs J., 2003.** Late Hercynian polymetallic mineralization in the Iberian Pyrite Belt: fluid inclusion and stable isotope geochemistry (S-O-H-Cl). *Mineralium Deposita*, 38: 953-967.
- Giese N., Nierchoff R. y Walter R., 1994.** Geology of the southwestern Iberian Meseta III. The northern margin of the South Portuguese Zone between Almonaster La Real and Rio Tinto (Huelva province, SW Spain). *N. Jahrb. Geol. Paläontol. Abh.*, 192: 361-381.
- Giese U. y Bün B., 1993.** Early Paleozoic rifting and bimodal volcanism in the Ossa-Morena Zone of southwest Spain. *Geol. Rundschau*, 83: 143-160.
- Goldberg S. y Glaubig R.A., 1988.** Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-Arsenic. *Soil Science Society American Journal*, 52: 1297-1300.
- González A., Córdoba D., Vegas R. y Matias L.M., 1998.** Seismic crustal structure in the southwest of the Iberian Peninsula and the Gulf of Cadiz. *Tectonophysics*, 196: 317-331.
- González F., Moreno C., Sáez R. y Clayton G., 2002.** Ore genesis age of the Tharsis Mining District (Iberian Pyrite Belt): a palynological approach. *Journal of the Geological Society (London)*, 159: 229-232.
- Goss C.J., 1987.** The kinetics and reaction mechanism of the goethite to hematite transformation. *Mineralogical Magazine*, 51: 437-451.
- Graham C.M. y Harmon R.S., 1983.** Stable isotope evidence on the nature of crust-mantle interactions. En: *Continental basalts and mantle xenoliths*. Hawkesworth C.J. y Norry M.J. (Eds.). Shiva, Nantwich.
- Grant J.A., 1986.** The Isocon Diagram. A Simple Solution to Gresens' Equation for Metasomatic Alteration. *Economic Geology*, 81: 1976-1982.
- Gresenes R.L., 1967.** Composition-Volume relationships of metasomatismo. *Chemical Geology*, 2: 47-65.
- Gromet L.P., Dymek R.F., Haskin L.A. y Korotev R.L., 1984.** The "North American Shale Composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2469-2482.
- Guftafson L.B. y Hunt J.P., 1975.** The porphyry copper deposit at El Salvador, Chile. *Economic Geology*, 70: 857-912.

- Halsall C. y Sawkins F.J., 1989.** Magmatic-hydrothermal origin of fluids involved in generation of massive sulfide deposits at Rio Tinto, Spain. 6th International Conference water-rock Interaction. Bath, England. Ext. Abstracts.
- Hanes J.A., York D. y Hall C.M., 1985.** An ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronological and electron microprobe investigation of an Archean pyroxenite and its bearing on ancient atmospheric compositions. *Canadian Journal Earth Sciences*, 22: 947-958.
- Harrison A.G. y Thode H.G., 1957.** The Kinetic isotope effect in the chemical reduction of sulphate. *Trans. Faraday Soc.*, 53: 1648-1651.
- Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A. y William T.R., 1968.** Relative and absolute terrestrial abundances of the Rare Earth. En: Ahren L.H. (Ed.). *Origin and distribution of the elements*. Pergamon, New York, 889-912 p.
- Herraiz M., De Vicente G., Lindo R. y Sánchez-Cabanero J.G., 1996.** Seismotectonics of the Sierra Albarrana area (southern Spain): Constraints for a regional model of the Sierra Morena-Guadalquivir Basin limit. En: *Dynamics of Extensional Basins and Inversion Tectonics*. Cloetingh *et al.* (Eds.). *Tectonophysics*, 266: 425-442.
- Hirokawa S., Naito T. y Yamaguchi T., 1986.** Effect of atmosphere on the goethite decomposition and pore structure of product particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 112: 268-273.
- Hoefs J., 1987.** *Stable isotope geochemistry*. 3rd edition, Springer-Verlag, Berlín.
- ICS-IUGS, 2004.** International Commission on Stratigraphy-International Union of Geological Sciences.
- Itaya T., Arribas A. Jr. y Okada T., 1996.** Argon release systematics of hypogene and supergene alunite based on progressed heating experiments from 100 to 1000°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4525-4535.
- Jambor J.L., 1999.** Nomenclature of the alunite supergroup. *Canadian Mineralogist*, 37: 1323-1341.
- Jambor J.L. y Blowes D.W., 1998.** Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes. En: *Modern approaches to ore and environmental mineralogy*. Cabri L.J. y Vaughan D.J. (Eds.). Short Course Series Vol. 27. Mineralogical Association of Canada. Ottawa, Ontario.
- Jambor J.L., Nordstrom D.K. y Alpers C.N., 2000.** Metal-sulfate salts from sulphide mineral oxidation. En: *Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry & environmental significance*. Alpers C.N., Jambor J.L. & Nordstrom D.K. (Eds.). *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Vol. 40.
- JCPDS, 1983.** Mineral powder diffraction file- Group data book, Pennsylvania, U.S.A.
- Johannesson K.H. y Lyons W.B., 1994.** The rare earth element geochemistry of Mono Lake water and the importance of carbonate complexing. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 1141-1154.
- Johannesson K.H. y Lyons W.B., 1995.** Rare earth element geochemistry of colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chemical Geology*, 119: 209-223.
- Johannesson K.H. y Zhou X., 1999.** Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 153-165.

- Julivert M., Fontboté J.M., Ribeiro A. Y Conde L., 1974.** Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1:1,000,000. Instituto Geológico y Minero de España.
- Kaiser, H.F., 1985.** The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23: 187-200.
- Kase K., Yamamoto M., Nakamura T. y Mitsuno C., 1990.** Ore mineralogy and sulfur isotope study of the massive sulfide deposit of Filon Norte, Tharsis Mine, Spain. *Mineralium Deposita*, 25: 289-296.
- Kashkay C.M., Borovskaya Y.B. y Badazade M.A., 1975.** Determination of ΔG°_{298} of synthetic jarosite and its sulfate analogues. *Geochem. Intl.*, 12: 115-121.
- Kelly D.P. y Wood A.P., 2000.** Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Termithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 50: 511-516.
- Kerridge J.F., 1985.** Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1707-1714.
- Knight F.C., 2000.** The mineralogy, geochemistry and genesis of the secondary sulphide mineralization of the Las Cruces deposit, Spain. PhD Thesis. Cardiff, University of Wales.
- Kosakevitch A., García Palomero F., Leca X., Leistel J.M., Lenotre N, y Sobol F., 1993.** Contrôles climatique et géomorphologique de la concentration de l'or dans les chapeaux de fer de Rio Tinto (Province de Huelva, Espagne). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris*, 316 : 85-90.
- Kretz R., 1983.** Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68: 277-279.
- Krouse H.R. y Grinenko V.A., 1991.** Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment. Wiley & Sons, New York, NY.
- Krouse H.R., Legge A.H. y Brown H.M., 1984.** Sulphur gas emissions in the boreal forest: the West Whitecourt case study. V Stable sulphur isotopes. *Water Air Soil Pollution*, 22: 321-347.
- Kubisz J., 1960.** Hydronium jarosite-(H₃O)Fe₃(SO₄)₂(OH)₆. *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Géol. Géogr.*, 8 : 95-99.
- Kubisz J., 1970.** Studies of synthetic alkali-hydronium jarosites. I. Synthesis of jarosite and natrojarosite. *Mineral. Polonica* 1: 47-57.
- Lagmuir D., 1971.** Particle size effect on the reaction goethite = hematite + water. *American Journal of Science*, 271: 147-156.
- Lécolle M., 1971.** Séquence lithostratigraphique et phases de déformations dans une partie de la province pyrito-cuprifère d'Huelva (Espagne). Conséquences à l'échelle régionale. *CR Acad. Sci. Paris*, 272: 1956-1959.
- Lécolle M., 1977.** La ceinture sud-ibérique: un exemple de province à amas sulphurés volcano-sédimentaires. PhD Thèse. Université de Pierre et Marie Curie, Paris.
- Lécolle M. y Roger G., 1973.** Metallotects lithostratigraphiques et paleogeographiques dans la province pyritocupifere sud-iberique. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris*, 276: 141-144.
- Lefèvre G., 2004.** In situ Fourier-transform infrared spectroscopy studies of inorganic ions adsorption on metal oxides and hydroxides. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107: 109-123.

- Leistel J.M., Bonijoly D., Braux C., Freyssinet P., Kosakevitc A., Leca X., Lescuyer J.L., Marcoux E., Milési J.P., Piantone P., Sobol F., Tegye M., Thieblemont D. y Viallefond L., 1994.** The massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite Province: geological setting and exploration criteria. BRGM. Doc. 234, 236.
- Leistel J.M., Marcoux E., Thiéblemont D., Quesada C., Sánchez A., Almodóvar G.R., Pascual E. y Sáez R., 1998-a.** The volcanic massive sulphides of the Iberian Pyrite Belt. Review and preface to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 33(1-2): 2-30.
- Leistel J.M., Marcoux E. y Deschamps Y., 1998-b.** Chert in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33(1-2): 59-81.
- Lotze F., 1945.** Zur Gliederung der Varisciden der Iberischen Meseta. *Geotect Forsch*, 6: 78-92.
- Mandarino J.A., 1999.** Fleicher's Glossary of Mineral Species. Mineralogical Record, Tucson, Arizona.
- Mandl M. y Vyskovsky M., 1994.** Kinetics of arsenic(III) oxidation by iron(III) catalysed by pyrite in the presence of *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Biotechnol. Lett.*, 16: 1199-1204.
- Manning B.A. y Goldberg S., 1997.** Arsenic(III) and arsenic(V) adsorption on three California soils. *Soil Sciences*, 162: 886-895.
- Mantero E.M. y Alonso-Chaves F.M., 2004.** Control estructural de las masas de sulfuros masivos en la Corta Minera de Filón Norte (Tharsis, Faja Pirítica Ibérica). *Geo-Temas*, 6(3): 81-84.
- Marcoux E., 1998.** Lead isotope systematics of the giant massive sulphide deposits in the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33: 45-58.
- Marcoux E., Leistel J.M., Sobol F., Milési J.P., Lescuyer J.L. y Léca X., 1992.** Signature isotopique du plomb des amas sulfurés de la province de Huelva, Espagne. Consequénces métallogéniques et géodynamiques. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Paris*, 314(13): 1469-1476.
- Marcoux E. y Moelo Y., 1993.** Comparative mineralogy of massive and stringer sulphide ore deposits in Southern Spain. En: *Current research in geology applied to ore deposits*. Fenoll Hach-Ali P.F., Torres-Ruiz J. y Gervilla F. (Eds.). Proc 2nd Bienal SGA Meeting, Granada, 9-11 September 1993.
- Marcoux E., Moelo Y. y Leistel J.M., 1996.** Bismuth and cobalt minerals as indicators of stringer zones to massive sulphide deposits, Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 31: 1-26.
- Martín E., 1981.** Mineralogía y génesis de Cerro Colorado, Riotinto. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- Mathur R., Ruiz J. y Tornos F., 1999.** Age and sources of the ore at Tharsis and Rio Tinto, Iberian Pyrite Belt, from Re-Os isotopes. *Mineralium Deposita*, 34: 790-793.
- McDougall I. y Harrison T.M., 1988.** *Geochronology and Thermochronology by the ⁴⁰Ar/³⁹Ar Method*. London/New York: Oxford Univ. Press.
- McGregor R.G., Blowes D.W., Jambor J.L. y Robertson W.D., 1998.** The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.*, 33: 247- 271.
- Mitjavila J., Martí J. y Soriano C., 1997.** Magmatic evolution and tectonic setting of the Iberian Pyrite Belt Volcanism. *Journal of Petrology*, 38(6): 727-755.

- Mitsuno C., Nakamura T., Yamamoto M., Kase K., Oho M., Suzuki S., Thadeu D., Carvalho D. y Arribas A., 1988.** Geological studies of the "Iberian Pyrite Belt" with special reference to its genetic correlation of the Yanahara ore deposits and other in the inner zone of southwest Japan. University of Okayama, Japan.
- Mizutani T., Fukushima Y., Okada A., Kamigaito O. y Kobayashi T., 1991.** Synthesis of 1:1 and 2:1 iron phyllosilicates and characterization of their iron state by Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 39: 381-386.
- Möller P., Dieterle M.A., Dulski P., Germann K., Scheneider H.J. y Schütz W., 1983.** Geochemical proximity indicators of massive sulphide mineralization in the Iberian Pyrite Belt and the East Pontic Metallotect. *Mineralium Deposita*, 18: 387-398.
- Moreno C., 1987.** Las facies del Culm del anticlinorio de La Puebla de Guzmán (Huelva, España). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Moreno C., 1988.** Dispositivos turbidíticos sincrónicos en el Carbonífero inferior de la Faja Pirítica Ibérica (Zona Sudportuguesa). *Estudios Geológicos*, 44: 233-242.
- Moreno C., 1993.** Postvolcanic Paleozoic of the Iberian Pyrite Belt: An example of Basin Morphological Control on sediment distribution in a turbidite basin. *Journal of Sedimentary Petrology*, 63(6): 1118-1128.
- Moreno C. y Sáez R., 1989.** Petrología y procedencia de las areniscas del Culm de la parte occidental de la Faja Pirítica Ibérica (Zona Sur-portuguesa). *Boletín Geológico y Minero*, 100: 134-147.
- Moreno C. y Sequeiros L., 1989.** The Basal Shaly Fm of Iberian Pyrite Belt (South Portuguese Zone): Early Carboniferous bituminous deposits. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 73: 233-341.
- Moreno C. y Sáez R., 1991.** The palaeogeographic significance of shallow marine facies in the PQ group of the Iberian Pyrite Belt. En: *European Dinantian environments*. Strogon P., Sommerville I.D. y Jones G.L. (Eds.). Geological Society (London) Special Publication, 107.
- Moreno C., Sierra S. y Sáez R., 1996.** Evidence for catastrophism at the Famennian-Dinantian boundary in the Iberian Pyrite Belt. *Recent Advances*. En: *Lower Carboniferous Geology*. Strogon P., Somerville D. y Jones G.L. (Eds.). Geological Society (London) Special Publication, 107.
- Moreno C., Capitán M.A., Doyle M., Nieto J.M., Ruiz F. y Sáez R., 2003.** Edad mínima del gossan de Las Cruces: implicaciones sobre la edad del inicio de los ecosistemas extremos en la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 33: 67-70.
- Moreno C. y González F., 2004.** En: *Geología de España*. Vera J.A. (Ed.). Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico y Minero de España.
- Morral F.R., 1990.** "A mini-history of the Rio Tinto (Spain) region." *The Canadian Institute of Mining and Metallurgy Bulletin*, 83: 150-154.
- Munhá J., 1979.** Blue amphiboles, metamorphic regime and plate tectonic modelling in the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69: 279-289.
- Munhá J., 1983a.** Hercynian magmatism in the Iberian Pyrite Belt. En: Lemos de Sousa M.J. y Oliveira J.T. (Eds.), *The Carboniferous in Portugal*. *Memorias dos Servicos Geologicos de Portugal*, 29.

- Munhá J., 1983b.** Low-grade regional metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Comunicações Serviços Geológicos de Portugal*, 29: 39-81.
- Munhá J., 1990.** Metamorphic evolution of the South Portuguese/Pulo do Lobo Zone. En: *Pre-Mesozoic geology of Iberia*. Dalmeyer R.D. y Martínez García E. (Eds.). Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Munhá J. y Kerrich R., 1980.** Seawater basalt interaction in spilites from the Iberian Pyrite Belt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 73(2): 191-200.
- Munhá J., Fyfe W.S. y Kerrich R., 1980.** Andulaira, the characteristic mineral of felsic spilites. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75: 191-200.
- Munhá J., Barriga F.J.A.S. y Kerrich R., 1986.** ^{18}O ore-forming fluids in volcanic hosted base metal massive sulphide deposits: geologic $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H evidence for the Iberian Pyrite Belt; Crandon, Wisconsin; and Blue Hill, Maine. *Economic Geology*, 81: 530-552.
- Nesbitt H.V. y Jambor J.L., 1998.** Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology. En: *Modern approaches to ore and environmental mineralogy*. Cabri L.J. y Vaughan D.J. (Eds.). Short Course Series Vol. 27. Mineralogical Association of Canada. Ottawa, Ontario.
- Nesbitt R.W., Pascual E., Fanning C.M., Toscano M., Saez R., y Almodóvar G.R., 1999.** U-Pb dating of stockwork zircons from the eastern Iberian Pyrite Belt. *Journal Geological Society*, 156: 7-10.
- Nieto J.M., Almodóvar G.R., Pascual E., Sáez R. y Jagoutz E., 2000.** Evidencias isotópicas sobre el origen de los metales en los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica. *Cuadernos Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 25: 139-142.
- Nieto J.M., Capitán M.A., Sáez R. y Almodóvar G.R., 2003.** Beudantite: a natural sink for As and Pb in sulphide oxidation processes. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)*, 112: 293-296.
- Nishimura T. and Tozawa K., 1978.** On the solubility products of ferric, calcium and magnesium arsenates. *Bull. Inst. Miner. Dress. Metall.*, 34: 20-26.
- Nocete F., Alex E., Nieto J.M., Sáez R. y Bayona M.R., 2005.** An archaeological approach to regional environmental pollution in the South-Western Iberian Peninsula related to Third Millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*, 32: 1566-1576.
- Nordstrom D.K., 1982.** Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. En: Kittrick J.A. et al. (eds). *Acid sulfate weathering*. Soil Science Society of America. Special Publications, 10: 37-56.
- Nordstrom D.K., Jenne E.A. y Ball J.W., 1979.** Redox equilibria of iron in acid mine waters. En: Jenne E.A. (Ed.), *Chemical modeling in aqueous systems*. Am. Chem. Soc. Symp. Washington D.C. Series, 93: 51-79.
- Nordstrom D.K. y Alpers C.N., 1999a.** Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96: 3455-3462.
- Nordstrom D.K. y Alpers C.N., 1999b.** Geochemistry of acid mine waters. En: Plumlee G.S. y Logsdon M.J. (Eds.), *The environmental geochemistry of Mineral Deposits: Part A. Processes, Methods, and Health Issues*. *Reviews in Economic Geology*, 6(A).

- Odum J.K., Hauff P.L., y Farrow R.A., 1982.** A new occurrence of ammoniojarosite in Buffalo, Wyoming. *Canadian Mineralogist*, 20: 91-95.
- Oliveira J.T., 1990.** South Portuguese Zone. 1. Introduction. 2. Stratigraphy and synsedimentary tectonism. En: *Pre-Mesozoic geology of Iberia*. Dallmeyer R.D. y Martínez García E. (Eds.). Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Oliveira J.T., Carvalho P., Pereira Z., Pacheco N., Fernandez J.P. y Korn D., 1997.** Stratigraphy of the Neves Corvo mine region. *Neves Corvo Field Conference Abstracts*, Society of Economic Geologists, Lisbon: 86-87.
- Oliveira V., Matos J., Bengala M., Silva N., Sousa P. y Torres L., 1998.** Geology and geophysics as successful tools in the discovery of the Lagao Salgada Orebody (Sado Tertiary Basin - IPB), Grandola, Portugal. *Mineralium Deposita*, 33(1-2): 170-187.
- Onuma N., Clayton R.N. y Mayeda T.K., 1972.** Oxygen isotope cosmo thermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 169-188.
- Ovejero G., 2004.** Las Cruces.- Descubrimiento, Minería, Hidrometalurgia y Medio Ambiente de un nuevo Proyecto de Cobre. Faja Pirítica Ibérica. En: *Metallum. La Minería Suribérica*. Romero Macías E. y Pérez Macías J.A. (Eds.). Universidad de Huelva.
- Parker R.L., 1962.** Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite. *American Mineralogist*, 47: 127-136.
- Pascual E., Ruiz de Almodóvar G., Sáez R., Toscano M. y Donaire T., 1994.** Petrología y geoquímica de tobas vítreas del área de Aznalcóllar (Faja Pirítica Ibérica). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 17: 155-156.
- Pascual E., Donaire T. y Valenzuela A., 2004.** En: *Geología de España*. Vera J.A. (Ed.). Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico y Minero de España.
- Pereira Z., Sáez R., Pons J.M., Oliveira J.T. y Moreno C., 1996.** Edad devónica (Estruniense) de las mineralizaciones de Aznalcóllar (Faja Pirítica Ibérica) en base a palinología. *Geogaceta*, 20: 1609-1612.
- Peters S.C. y Blum J.D., 2003.** The sources and transport of arsenic in a bedrock aquifer, New Hampshire, USA. *Applied Mineralogy*, 18: 1773-1787.
- Phillips J.A., 1881.** Occurrence of remains of recent plants in brown iron ore (Rio Tinto). *Quart. Jour. Geol. Soc.*, 27. London.
- Pinedo Vara I., 1963.** Piritas de Huelva: Su historia, minería y aprovechamiento. Ed. Summa, Madrid.
- Pons J.M., Sáez R., Almodóvar G.R., Lopez J.R., Moreno C., Toscano M., Donaire T., Maestre A. y Pascual E., 1993.** Geología y estructura de los yacimientos de sulfuros masivos de Aznalcóllar y Los Frailes. En: *Symposium on polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt*, Evora 3-6 Oct 1993, Portugal, 1.9.1-1.9.16.
- Portero García J.M. y Alvarado López M., 1984.** Depresión del Guadalquivir, Cuenca de Antepaís durante el Neógeno. Génesis, evolución y relleno final. *I Congreso Esp. Geol.*, 3: 242-252.
- Prietzl J. y Mayer B., 2005.** Isotopic fractionation of sulfur during formation of basaluminite, alunite and natroalunite. *Chemical Geology*, 215: 525-535.

- Pring A., Birchew W.D., Dawe J., Taylor M., Deliens M. y Walenta K., 1995.** Kintoreite, $\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$, a new mineral of the jarosite-alunite family, and lusungite discredited. *Mineralogical Magazine*, 59: 143-148.
- Pryor R.N., Rhoden H.N. y Villalón M., 1974.** Sampling of Cerro Colorado, Rio Tinto, Spain. *Transactions Institution Mining and Metallurgy, Section B*: 156-172.
- Pugh C.E., Hossner L.R. y Dixon J.B., 1984.** Oxidation ratio of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria. *Soil Science*, 137: 309-314.
- Quesada C., 1998.** A reappraisal of the structure of the Spanish segment of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 33 (1-2): 31-44.
- Rambaud F., 1969.** El sinclinal carbonífero de Riotinto (Huelva) y sus mineralizaciones asociadas. Mem. IGME, 71. PhD Thesis, Universidad de Madrid.
- Ramírez R. y Leyva F., 1983.** Hoja Geológica Magna nº 982. La Palma del Condado (2ª Serie). IGME. Madrid.
- Raven K.P., Jain A. y Loeppert R.H., 1998.** Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science Technology*, 32: 344-349.
- Relvas J.M.R.S., 2000.** Geology and metallogenesis at the Neves Corvo deposit, Portugal. Tesis Doctoral, Univ. Lisboa.
- Relvas J.M.R.S., Barriga F.J.A.S., Pinto A., Ferreira A., Pacheco N., Barriga G., Baptista d., Oliveira V., Munhá J. y Hutchinson R.W., 2002.** The Neves Corvo deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal: Impact and future, 25 years after the discovery. *Soc. Economic Geology Special Publication*, 9: 155-176.
- Ribeiro A. y Silva J.B., 1983.** Structure of South Portuguese Zone. *Memorias dos Servicos Geologicos de Portugal*, 29: 83-90.
- Robins R.G., 1987.** Solubility and stability of scorodite $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: discussion. *American Mineralogist*, 72: 842-844.
- Robinson B.W. y Kusakabe M., 1975.** Quantitative preparation for sulfur dioxide for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47: 1179-1181.
- Roca A., Viñals J., Arranz M. y Calero J., 1999.** Characterization and alkaline decomposition/cyanidation of beudantite-jarosite materials from Rio Tinto Gossan Ores. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38(2): 93-103.
- Roddick J.C., Cliff R.A. y Rex D.C., 1980.** The evolution of excess argon in alpine biotites: A $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis. *Earth and Planetary Science Letters*, 48: 185-208.
- Roscoe S.M., 1965.** Geochemical and isotopic studies, Noranda and Matagami areas. *Can. Inst. Min. Metall. Trans.*, 68: 279-285.
- Rothenberg B. y García Palomero F., 1986.** The Rio Tinto Enigma-no more. I.A.M.S. nº 8, Londres.
- Routhier P., Aye F., Boyer C., Lècolle M., Molière P., Picot P. y Roger G., 1978.** La Ceinture Sud-Ibérique à amas sulfurés dans sa partie espagnole mediane. *Mém. BRGM*, 94 : 1-265.

- Ruan H.D., Frost R.L., Kloprogge J.T. y Duong L., 2002a.** Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: II. Effect of aluminium substitution on the behaviour of hydroxyl units. *Spectrochimica Acta, Part A*, 58: 479-491.
- Ruan H.D., Frost R.L., Kloprogge J.T. y Duong L., 2002b.** Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: III. FT-IR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite. *Spectrochimica Acta, Part A*, 58: 967-981.
- Ruiz de Almodóvar G. y Sáez R., 1992.** Los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Sur-Ibérica. En: Recursos Minerales de España. García Guinea J. y Martínez Frías J. (Eds.). C.S.I.C., Madrid.
- Ruiz de Almodóvar G., Pascual E., Marcoux E., Sáez R. y Toscano M., 1994.** Mineralogía de las zonas de alteración cloríticas asociadas a los sulfuros masivos del área de Aznalcóllar. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, 17: 163-165.
- Rye R.O., Bethke P.M., Lanphere M.A. y Steven T.A., 1993.** Age and stable isotope systematics of supergene alunite and jarosite from the Creed mining district, Colorado: implication for supergene processes and Neogene geomorphic evolution and climate of the Southern Rocky Mountains. *Geological Society of America. Abstract Programs*, 25: 274.
- Saaltink M.W., Domènech C., Ayora C. y Carrera J., 2002.** Modelling the oxidation of sulphides in an unsaturated soil. En: *Mine Water Hydrogeology and Geochemistry*. Younger P.L. y Robins N.S. (Eds.). Geological Society Special Publications, 198.
- Sáez R., Pascual E., Almodóvar G.R. y Rodríguez-Gordillo J., 1987.** Mineralizaciones de Sn-W en la Palma del Condado (Huelva). Nota previa. *Mem. Mus. Labor. Miner. Geol. Fac. Ciencias do Porto*, 1: 249-273.
- Sáez R., Almodóvar G.R. y Pascual E., 1988.** Mineralizaciones estratoligadas de scheelita en la Faja Pirítica del Suroeste Ibérico. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, 11: 135-142.
- Sáez R. y Almodóvar G.R., 1991.** Metasomatic stratabound Sn-W ores related to Mn-rich calc-silicate rocks in the Iberian Pyrite Belt. En: *Source, transport and deposition of metals*. Pagel M. y Leroy J.L. (Eds.). Balkema, Rotterdam.
- Sáez R. y Almodóvar G.R., 1993.** An introduction to the ore geology of the Iberian Pyrite Belt. En: *Field-Trip Guide, Second Biennial S.G.A. Meeting*. Fenoll P., Torres-Ruiz J., Gervilla F. y Velasco-Roldán F. (Eds.). University of Granada, Spain.
- Sáez R., Almodóvar G.R. y Pascual E., 1996.** Geological constrains on massive sulphide genesis in the Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews*, 11: 429-451.
- Sáez R. y Alonso-Chaves F., 1998.** Control estructural de las mineralizaciones del Grupo La Ratera-Masegoso, Faja Pirítica Ibérica. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía*, 21A: 186-187.
- Sáez R., Pascual E., Toscano M. y Almodóvar G.R., 1999.** The Iberian type of volcano-sedimentary massive sulphide deposits. *Mineralium Deposita*, 34: 549-570.
- Sáez R., Nocete F., Nieto J.M., Capitán M.A. y Rovira S., 2003.** The extractive metallurgy of copper from Cabezo Juré, Huelva, Spain: Chemical and mineralogical study of slags dated to the Third Millenium B.C. *Canadian Mineralogist*, 41: 627-638.
- Sáez R., Moreno C., Gozález F., 2005.** Los diques clásticos de Filón Norte (Tharsis). Interpretación en relación con la crisis finidevónica de la cuenca de la Faja Pirítica Ibérica. *Geogaceta*, 37: 59-62.

- Salkield L.U., 1990.** A technical history of the Rio Tinto mines: some notes on exploitation from pre-Phoenician times to the 1950s. The Institution of Mining and Metallurgy.
- Samson S.D. y Alexander Jr. E.C., 1987.** Calibration of the interlaboratory $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standard, MMhb-1. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 66(1-2): 27-34.
- Santos A., Prada J.M., Rosales F., 1993.** Aspectos geológicos del yacimiento de Migollas. En: Symposium on polymetallic sulphides of the Iberian Pyrite Belt, Évora 3-6 Oct 1993, Portugal, 1.8.1-1.8.20.
- Sanz de Galdeano C., 1989.** I Coloquio Neógeno Atlántico Mediterráneo, 85-89.
- Schermerhorn L.J.C., 1970.** The deposition of volcanics and pyrite in the Iberian Pyrite Belt. Mineralium Deposita, 5: 273-279.
- Schermerhorn L.J.G., 1971.** An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. Boletín Geológico y Minero, LXXXII, Madrid.
- Schermerhorn L.J.G., 1975.** Spilites, regional metamorphism and subduction in the Iberian Pyrite Belt – some comments. Boletín Geológico y Minero, 54(1): 23-35.
- Schidlowski M., 1987.** Application of stable isotopes to early biochemical evolution on earth. Ann. Rev. Earth and Planetary Science Letters, 15: 47-72.
- Schwertmann U., Bigam J.M. y Murad E., 1995.** The 1st occurrence of schwertmannite in natural stream environment. European Journal of Mineralogy, 7: 547-552.
- Scott K.M., 1987.** Solid solution in, and classification of gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. American Mineralogist, 72: 178-187.
- Scott K.M., Ashley P.M. y Lawie D.C., 2001.** The geochemistry, mineralogy and maturity of gossans derived from volcanogenic Zn-Pb-Cu deposits of the eastern Lachlan Fold Belt, NSW, Australia. Journal of Geochemical Exploration, 72: 169-191.
- Sheppard S.M.F., 1977.** The Cornubian batholith, SW England: D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ studies of kaolinite and other alteration minerals. Journal Geological Society, 133: 573-591.
- Sierra J., 1984.** Geología, mineralogía y metalogenia del yacimiento de Aznalcóllar (Segunda parte: Mineralogía y sucesión mineral). Boletín Geológico y Minero, 95: 553-568.
- Sillitoe R.H. y McKee E.H., 1996.** Age of supergene oxidation and enrichment in the Chilean porphyry copper province. Economic Geology, 91: 164-179.
- Silva J.B., Oliveira J.T. y Ribeiro A., 1990.** South Portuguese Zone. Structural Outline. En: Pre-Mesozoic geology of Iberia. Dallmeyer R.D. y Martínez-García E. (Eds.). Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Simancas J.F., 1986.** La deformación en el sector oriental de la zona Sudportuguesa. Boletín Geológico y Minero, 97: 148-159.
- Simancas J.F. y Rodríguez-Gordillo J.F., 1982.** Evolución geotectónica de la Zona Sudportuguesa: datos geoquímicos de las rocas volcánicas. Cuadernos Laboratorio Xeológico de Laxe, 3: 207-229.
- Singh D.B., Prasad G. y Rupaiwar D.C., 1996.** Adsorption technique for the treatment of As(V) rich effluents. Colloid Surf., A Physicochem. Eng. Asp., 111: 49-56.

- Smith D.K., Roberts A.C., Bayliss P. y Liebau F., 1998a.** A systematic approach to general and structure-type formulas for minerals and other inorganic phases. *American Mineralogist*, 83: 126-132.
- Smith E., Naidu R. y Alston A.M., 1998b.** Arsenic in the soil environment. *Adv. Agron.*, 64: 149-195.
- Solomon M., Walshe J.M. y García Palomero F., 1980.** Formation of massive sulphide deposits at Rio Tinto, Spain. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 89: 16-24.
- Soriano C. y Casa J.M., 2002.** Variscan tectonics in the Iberian Pyrite Belt, South Portuguese Zone. *Int. J. Earth Sci. (Geol Rundsch)*, 91: 882-896.
- Stapel G., 1999.** The nature of isostasy in West Iberia. P.D. thesis, 148 pp. Vrije Univ. Amsterdam.
- Stoffregen R.E. y Cygan G.L., 1990.** An experimental study of Na-K Exchange between alunite and aqueous sulfate solutions. *American Mineralogist*, 75: 209-220.
- Stoffregen R.E., Alpers C.N. y Jambor J.L., 2000.** Allunite-jarosite crystallography, thermodynamics, and geochronology. En: *Sulfate Minerals: crystallography, geochemistry & environmental significance*. Alpers C.N., Jambor J.L. & Norstrom D.K. (Eds.). *Reviews in Mineralogy*, Vol. 40.
- Strauss G.K., 1970.** Sobre la geología de la provincia piritífera del suroeste de la Península Ibérica y de sus yacimientos, en especial sobre la mina de pirita de Lousal (Portugal). *Mem. IGME*, 77: 226 pp.
- Strauss G.K. y Madel J., 1974.** Geology of massive sulfide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt. *Geol. Rundschau*, 63: 191-211.
- Strauss G.K., Madel J. y Fernández-Alonso F., 1977.** Exploration practice for strata-bound volcanogenic sulfide deposits in the Spanish-Portuguese Pyrite Belt. En: *Time and strata-bound ore deposits*. Klemm D.D. y Schneider H.J. (Eds.). Berlin, Heidelberg, New York.
- Strauss G.K., Roger G., Lécolle M. y Lopera E., 1981.** Geochemical and geological study of the Volcano-Sedimentary Sulfide Orebody of La Zarza, Huelva Province, Spain. *Economic Geology*, 76: 1975-2000.
- Strauss G.K. y Gray K.G., 1986.** Base metal deposits in the Iberian Pyrite Belt. En: *Geology and metallogeny of copper deposits*. Friedrich G.H., Genkin A.D., Naldrett A.J., Ridge J.D., Sillitoe R.H. y Vokes F.M. (Eds.). Berlin, Heidelberg, New York, Springer.
- Strauss G.K. y Beck J.S., 1990.** Gold mineralizations in the SW Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, 25: 237-245.
- Tardy Y. y Roquin C., 1992.** Geochemistry and evolution of lateritic landscapes. En: *Weathering Soils and Paleosols*. Martini I.P. y Chesworth W. (Eds.). Amsterdam-Lausanne-New York: Elsevier.
- Taylor B.E., Wheeler M.C. y Nordstrom D.K., 1984.** Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2669-2678.
- Taylor B.E. y Wheeler M.C., 1994.** Sulfur- and oxygen-isotope geochemistry of acid mine drainage in the western United States. In: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*. Alpers C.N. y Blowes D.W. (Eds). American Chemical Society. Symp. Ser., 550: 481-514.
- Taylor G.F. y Thornber M.R., 1992.** Gossan and ironstone surveys. En: *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*. Butt C.R.M. y Zeegers H. (Eds.). *Handbook of exploration geochemistry*, Vol. 4. Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.

- Taylor G.F. y Thornber M.R., 1995.** The mechanisms of sulphide oxidation and gossan formation. Proceeding of the 17th International Geochemical Exploration Symposium, Townsville, Queensland, Australia. 115-138.
- Taylor H.P., 1974.** The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, (¿?): 843-883.
- Taylor S.R. y McLennan S.M., 1985.** *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, 312 p.
- Thiéblemont D., Pascual E. y Stein G., 1998.** Magmatism in the Iberian Pyrite Belt: petrological constrains on a metallogenic model. *Mineralium Deposita*, 33 (1-2): 98-110.
- Thornber M.R. y Taylor G.F., 1992.** The mechanisms of sulphide oxidation and gossan formation. En: *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*. Butt C.R.M. & Zeegers H. (Eds.). Handbook of exploration geochemistry, Vol. 4. Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- Tornos F., González Clavijo E. y Spiro B., 1998.** The Filon Norte orebody (Tharsis, Iberian Pyrite Belt): a proximal low-temperature shale-hosted massive sulphide in a thin-skinned tectonic belt. *Mineralium Deposita*, 33: 150-169.
- Tornos F., Casquet C., Relvas J.M.R.S., Barriga F.A.J.S. y Sáez R., 2002.** The relationships between ore deposits and oblique tectonics: the SW Iberian Variscan Belt. En: *The timing and location of major ore deposits in an evolving orogen*. Blundell D.J., Neubauer F. y von Quadt A. (Eds). Geological Society (London) Special Publication, 204: 179-198.
- Tornos F., 2005.** Environment of formation and styles of volcanogenic massive sulfides: The Iberian Pyrite Belt. *Ore Geology Reviews* (en prensa).
- Van den Boogaard, 1967.** *Geology of the Pomarao region (Southern Portugal)*. PhD Thesis. Univ. Rotterdam, Deltro, Rotterdam.
- Vasconcelos P.M., 1992.** Timing and rates of evolution of hydrochemical systems in semiarid and humid environments by application of K-Ar and laser-heating ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating of K-bearing weathering product minerals. PhD Univ. California, Berkeley.
- Vasconcelos P.M., 1999.** K-Ar and ³⁹Ar/⁴⁰Ar geochronology of weathering processes. *Annual Reviews Earth Sciences*, 27: 183-229.
- Vasconcelos P.M., Brimhall G.H., Becker T.A. y Renne P.R., 1994.** ⁴⁰Ar/³⁹Ar analysis of supergene jarosita and alunite: Implications to the paleowathering history of western USA and West Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 401-420.
- Vegas R., De Vicente G. y Vera J.A., 2004.** Sierra Morena. En: *Geología de España*. J.A. Vera (Ed.). Editorial IGME. SGE Y MECD, Madrid.
- Vegas R. y Muñoz M., 1976.** El contacto entre las zonas Sur-portuguesa y Ossa-Morena en el SW de España. Una nueva interpretación. *Comunicações Serviços Geológicos de Portugal*, 60: 31-51.
- Velasco F., Sánchez-España J., Boyce A.J., Fallick A.E., Sáez R. y Almodóvar G.R., 1998.** A new sulphur isotopic study of some Iberian Pyrite Belt deposits: evidence of a textural control on sulphur isotope composition. *Mineralium Deposita*, 34: 4-18.

- Velasco F., Álvaro A., Suárez S., Herrero J.M. y Yusta I., 2005.** Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, IPB (SW Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 87: 45-72.
- Viñals J., Roca A., Cruells M. y Nuñez C., 1995.** Characterization and cyanidation of Rio Tinto gossan ores. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 34(2): 115-122.
- Virtue T.L., 1996.** Geology, mineralogy, and genesis of supergene enrichment at the Cananea porphyry copper deposit, Sonora, Mexico. Master's Thesis Univ. Tex. El Paso.
- Wasserman M.D., Rye R.O., Bethke P.M. y Arribas A., 1990.** Methods for separation of alunite from associated minerals and subsequent analysis of D, $^{18}\text{O}_{\text{OH}}$, $^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, and ^{34}S . *Economic Geology*, Session 54. Annual Meeting, Dallas, Texas; A135; N° 15007.
- Webb A.W. y McDougall I., 1968.** The geochronology of the igneous rocks of eastern Queensland. *J. Geol. Soc. Aust.*, 15: 313-343.
- Webster J.G., Nordstrom D.K. y Smith K.S., 1994.** Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. En: "Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation". Alpers C.N. y Blowes D.W. (Eds.). ACS Symposium series, 550: 244-260.
- Wells M.A., Gilkes R.J., Singh B. y Fitzpatrick R.W., 1992.** Differential X-Ray Diffraction (DXRD) of poorly crystalline materials in synthetic, metal-substituted goethite and hematite. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 155: 423-429.
- Williams D., 1934.** The geology of the Rio Tinto mines, Spain. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 43: 593-640.
- Williams D., 1950.** Gossanized breccia-ores, jarosites and jaspers at Rio Tinto Spain. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 526: 1-12.
- Williams D., Stanton R.L. y Rambaud F., 1975.** The Planes-San Antonio pyritic deposit of Riotinto, Spain: its nature, environment and genesis. *Transactions Institution Mining and Metallurgy*, 84: B73-B82.
- Wolska E., 1988.** Relations between the existence of hydroxyl ions in the anionic sublattice of haematite and its infrared and X-Ray characteristics. *Solid State Ionics*, 28-30: 1349-1351.
- Wolska E. y Sajad W., 1985.** Structural and spectroscopy characteristics of synthetic hydrohaematite. *Journal of Materials Science Letters*, 20: 4407-4412.
- Wolska E. y Schwertmann U., 1989.** Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 189: 223-237.
- Yamamoto M., Kase K., Carvalho D., Nakamura T. Y Mitsuno C., 1993.** Ore mineralogy and sulfur isotopes of the volcanogenic massive sulphide in the Iberian Pyrite Belt. *Resour. Geol. Spec. Iss.*, 15: 67-80.
- Yapp C.J., 1983.** Stable hydrogen isotopes in iron oxides – isotope effects associated with the dehydration of a natural goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1277-1287.
- Zimbelman D.R., Rye R.O. y Breit G.N., 2005.** Origin of secondary sulfate minerals on active andesitic stratovolcanoes. *Chemical Geology*, 215: 37-60.

