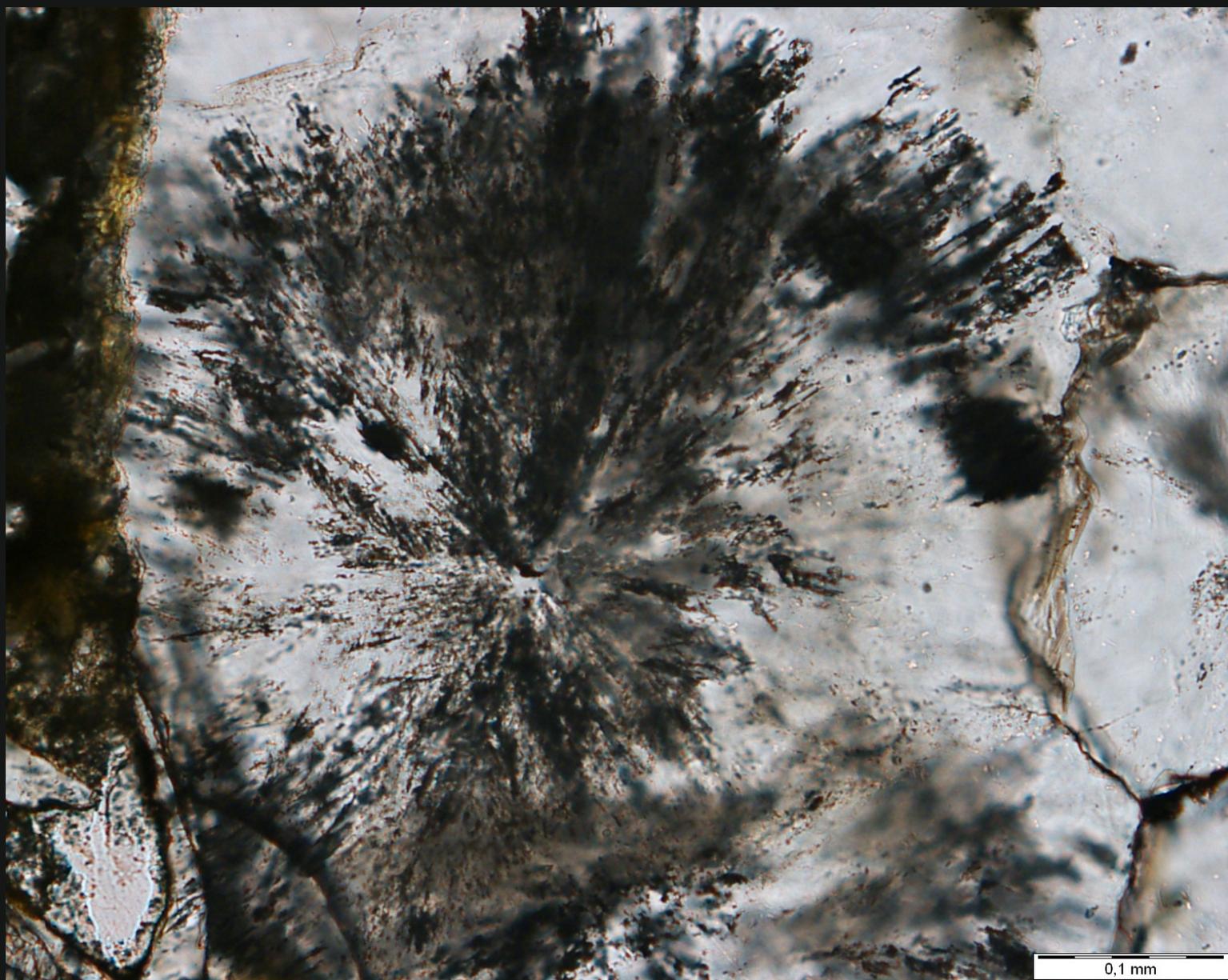


MINERALIZACIONES EPITERMALES DE SAN JOSÉ: FORMACIÓN, EVOLUCIÓN Y CONTEXTO EN EL SISTEMA VOLCÁNICO CALCOALCALINO DEL SE DE ESPAÑA



Iñaki Esteban Arispe
Tesis Doctoral, 2017

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Iñaki Esteban Arispe
ISBN: 978-84-9163-074-6
URI: <http://hdl.handle.net/10481/44601>



Programa Doctorado
Ciencias de la Tierra



ugr

Universidad
de Granada



Mineralizaciones epitermales de San José: formación, evolución y contexto en el sistema volcánico calcoalcalino del SE de España

San José epithermal mineralizations: formation, evolution and context in calc-alkaline volcanic system of SE Spain

Memoria presentada el 11 de enero de 2017 por

IÑAKI ESTEBAN ARISPE

para optar al Grado de Doctor en Geología con Mención Internacional

Directores:

**SALVADOR MORALES RUANO
FRANCISCO VELASCO ROLDÁN
FRANCISCO JAVIER CARRILLO ROSÚA**

A mi familia

*La ciencia, muchacho, está hecha de errores, pero de errores
útiles de cometer, pues poco a poco, conducen a la verdad*
Julio Verne

ÍNDICE

RESUMEN	ix
ABSTRACT	xv
AGRADECIMIENTOS	xxi
PUBLICACIONES	xxv
1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2.- CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL: VULCANISMO Y YACIMIENTOS MINERALES	5
2-1. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	5
2-1.1. Cordilleras Béticas: materiales y unidades	5
2-1.2. Evolución pre-Neógena	9
2-1.3. Evolución geológica del Oligoceno a la actualidad	11
2-1.4. Tectonismo: modelos genéticos para la Cordillera Bética	12
2-1.5. Magmatismo Neógeno en la Cordillera Bética	13
<i>2-1.5.1. Origen del magmatismo: modelos tectónicos</i>	<i>17</i>
2-2. GEOLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO	20
2-2.1. San José	20
<i>2-2.1.1. Materiales volcánicos</i>	<i>21</i>
<i>2-2.1.2. Alteración hidrotermal</i>	<i>22</i>
2-2.2. Otras zonas de estudio en rocas calcoalcalinas	22
<i>2-2.2.1. Rodalquilar</i>	<i>23</i>
<i>2-2.2.2. Carboneras</i>	<i>25</i>
2-2.3. Mazarrón	26
2-2.4. Tectónica en las zonas de estudio	28
<i>2-2.4.1. Sector Sur</i>	<i>29</i>
<i>2-2.4.2. Sector Norte</i>	<i>29</i>
2-3. METALOGENIA DE LOS DEPÓSITOS MINERALES LIGADOS AL CINTURÓN VOLCÁNICO DE CABO DE GATA-CARTAGENA	30
2-3.1. Yacimientos minerales encajados en rocas volcánicas calcoalcalinas	31
<i>2-3.1.1. San José (Almería)</i>	<i>31</i>
<i>2-3.1.2. Rodalquilar (Almería)</i>	<i>32</i>
<i>2-3.1.3. Palai-Islica en Carboneras (Almería)</i>	<i>34</i>
2-3.2. Yacimientos minerales no asociados a rocas volcánicas calcoalcalinas	34
<i>2-3.2.1. Las Herrerías (Almería)</i>	<i>34</i>
<i>2-3.2.2. Sierra Almagrera (Almería)</i>	<i>35</i>
<i>2-3.2.3. Águilas (Murcia)</i>	<i>35</i>
<i>2-3.2.4. Mazarrón (Murcia)</i>	<i>35</i>
<i>2-3.2.5. Cartagena (Murcia)</i>	<i>36</i>
2-3.3. Minería no metálica	37
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	39

3-1. MUESTRAS	39
3-1.1. Muestras de las zonas alteradas hidrotermalmente	39
3-1.2. Muestreo de las mineralizaciones metálicas	39
3-1.3. Muestreo de sulfatos de Fe-Al	40
3-2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	40
3-3. ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJOS PORTÁTIL	41
3-4. ANÁLISIS QUÍMICOS	43
3-4.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)	43
3-4.2. Espectrometría de masas (ICP-MS)	44
3-4.3. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo por fusión (FUS-ICP), por digestión (TD-ICP) y análisis por activación neutrónica (AAN-INAA)	44
3-5. MICROSCOPIA Y MICROANÁLISIS	44
3-5.1. Microscopía óptica	45
3-5.2. Microscopía electrónica	45
3-5.2.1. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	45
3-5.2.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)</i>	46
3-5.3. Catodoluminiscencia	46
3-5.4. Microsonda electrónica (EPMA)	46
3-6. ESTUDIO MICROTERMOMÉTRICO: INCLUSIONES FLUIDAS	47
3-7. ESTUDIO ISOTÓPICO	49
3-7.1. Isótopos estables	49
3-7.1.1. <i>Estudio isotópico del azufre</i>	49
3-7.1.2. <i>Estudio isotópico del oxígeno</i>	51
3-7.1.3. <i>Estudio isotópico del carbono</i>	54
3-7.1.4. <i>Estudio isotópico del hidrógeno</i>	54
3-7.2. Isótopos radiogénicos	55
3-7.2.1. <i>Estudio isotópico del estroncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) y Sm/Nd ($^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$)</i>	55
3-7.2.2. <i>Dataciones mediante el método analítico de K/Ar</i>	55
3-7.2.3. <i>Estudio isotópico de Ar/Ar</i>	56
3-7.2.4. <i>Estudio isotópico de Pb</i>	56
4.- ALTERACIÓN HIDROTERMAL DE LA ROCA DE CAJA	57
4-1. ANTECEDENTES	57
4-1.1. Definición: historia y evolución del concepto epitermal	57
4-1.2. Principales características de los depósitos epitermales	57
4-1.3. Factores que controlan su emplazamiento	58
4-1.4. Clasificación	58
4-1.5. Alteración hidrotermal de la roca de caja en yacimientos epitermales	62
4-1.5.1. <i>Depósitos de alta sulfuración</i>	62
4-1.5.2. <i>Depósitos de baja sulfuración</i>	64
4-1.5.3. <i>Otros casos</i>	64
4-2. DESARROLLO Y CARACTERÍSTICAS DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL EN LA ROCA DE CAJA EN EL DISTRITO DE SAN JOSÉ: COMPARATIVA CON OTROS DISTRITOS	65
4-2.1. San José (Almería)	65
4-2.2. Rodalquilar (Almería)	67

4-2.3. Carboneras (Almería)	67
4-2.4. Mazarrón (Murcia)	69
4-2.5. Problemática relativa a la detección mineral	70
4-2.5.1. <i>Pirofilita</i>	70
4-2.5.2. <i>Sulfatos de Fe-Al</i>	72
4-2.5.3. <i>Minerales del grupo del caolín</i>	73
4-2.5.4. <i>Grupo de las micas</i>	73
4-2.5.5. <i>Grupo de las esmectitas</i>	77
4-2.5.6. <i>Grupo de la clorita</i>	77
4-2.5.7. <i>Epidota</i>	77
4-2.5.8. <i>Grupo de los carbonatos</i>	77
4-2.6. Discusión	77
4-2.7. Conclusiones	80
4-2.8. Concluding remarks	82
4-3. MINERALOGÍA DE LA ROCA ALTERADA: TRANSFORMACIONES MINERALES EN EL DISTRITO DE SAN JOSÉ	83
4-3.1. Microscopía óptica	83
4-3.1.1. <i>Alteración propilitica</i>	84
4-3.1.2. <i>Alteración argílica</i>	86
4-3.1.3. <i>Alteración argílica avanzada</i>	86
4-3.1.4. <i>Alteración silícica</i>	87
4-3.2. Examen de las zonas de alteración con microscopía electrónica	90
4-3.3. Caracterización química (SEM-EPMA) de las fases de alteración de San José	92
4-3.3.1. <i>Quimismo de los minerales de la roca no alterada</i>	92
4-3.3.2. <i>Minerales de la roca con alteración hidrotermal</i>	97
-Feldespatos potásico	
-Clorita	
-Mica	
-Minerales del grupo del caolín	
-Pirofilita	
4-3.4. Estudio de las muestras con técnicas de microscopía de alta resolución (HREM/TEM)	116
4-3.4.1. <i>Minerales del grupo del feldespato</i>	116
-Alteración propilitica	
-Alteración argílica	
-Alteración argílica avanzada	
-Alteración silícica	
4-3.4.2. <i>Piroxenos/Anfiboles</i>	121
-Alteración propilitica	
-Alteración argílica	
4-3.4.3. <i>Biotita</i>	124
-Alteración propilitica	
-Alteración argílica	
4-3.4.4. <i>Matriz</i>	124
-Alteración propilitica	
4-3.5. Discusión	126
4-3.5.1. <i>Transformaciones minerales: control de la mineralogía primaria</i>	126

4-3.5.2. <i>Comparativa con otros depósitos epitermales del SE de España</i>	133
4-3.5.3. <i>San José: sistema heterogéneo a nanoescala</i>	133
4-3.5.4. <i>San José: evolución de los procesos de alteración</i>	134
4-3.5.5. <i>Condiciones de formación y evolución de los sistemas hidrotermales</i>	137
4-3.6. Conclusiones	138
4-3.7. Concluding remarks	139
4-4. GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE LA ROCA ALTERADA	140
4-4.1. Análisis mediante fluorescencia de rayos X (XRF)	140
4-4.1.1. <i>San José</i>	141
4-4.1.2. <i>Rodalquilar</i>	144
4-4.1.3. <i>Carboneras</i>	144
4-4.1.4. <i>Mazarrón</i>	148
4-4.2. Discusión	152
4-4.2.1. <i>San José</i>	152
4-4.2.2. <i>Comparativa con otros distritos de la zona</i>	155
4-4.3. Conclusiones	158
4-4.4. Concluding remarks	158
4-5. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE LA ROCA HIDROTÉRMALMENTE ALTERADA	159
4-5.1. Isótopos estables	159
4-5.1.1. <i>Isótopos estables en arcillas</i>	159
4-5.2. Isótopos radiogénicos	160
4-5.2.1. <i>Isótopos de Sr</i>	160
4-5.2.2. <i>K/Ar</i>	163
4-5.3. Discusión	163
4-5.4. Conclusiones	167
4-4.5. Concluding remarks	167
5.- MINERALIZACIÓN METÁLICA	169
5-1. ANTECEDENTES	169
5-1.1. Mineralización metálica asociadas a depósitos epitermales	169
5-1.2. Texturas y estructuras en las mineralizaciones epitermales	170
5-1.3. Mecanismos de transporte y precipitación de los metales en los sistemas epitermales	172
5-2. DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES OBSERVADAS EN EL DISTRITO DE SAN JOSÉ: TEXTURAS Y ESTRUCTURAS	174
5-2.1. Mineralización diseminada	174
5-2.2. Mineralización en venas	176
5-3. MINERALOGÍA Y QUIMISMO DE LAS MINERALIZACIONES DEL DISTRITO DE SAN JOSÉ	176
5-3.1. Pirita	176
5-3.1.1. <i>Pirita asociada a mineralizaciones diseminadas</i>	176
5-3.1.2. <i>Pirita asociada a mineralizaciones en venas</i>	177
5-3.1.3. <i>Estudio al SEM: zonaciones e inclusiones</i>	179
5-3.1.4. <i>Quimismo de la pirita</i>	182
5-3.1.5. <i>Evolución geoquímica del sistema hidrotermal</i>	184
5-3.1.6. <i>Secuencia paragenética de la pirita</i>	185
5-3.2. Esfalerita	187

5-3.2.1. <i>Esfalerita asociada a mineralizaciones diseminadas</i>	187
5-3.2.2. <i>Esfalerita asociada a mineralizaciones en venas</i>	187
5-3.2.3. <i>Quimismo de la esfalerita</i>	189
5-3.2.4. <i>Implicaciones de la presencia de wurtzita y geoquímica mineral. Comparativa con el Distrito de Carboneras</i>	189
5-3.3. Galena	192
5-3.3.1. <i>Galena asociada a mineralizaciones diseminadas</i>	192
5-3.3.2. <i>Galena asociada a mineralizaciones en venas</i>	193
5-3.3.3. <i>Quimismo de la galena</i>	194
5-3.4. Calcopirita	194
5-3.4.1. <i>Calcopirita asociada a mineralizaciones en venas</i>	194
5-3.4.2. <i>Calcopirita en esfalerita: la enfermedad de la calcopirita (“chalcopyrite disease”)</i>	195
5-3.4.3. <i>Quimismo de la calcopirita</i>	197
5-3.5. Pirrotita	197
5-3.5.1. <i>Quimismo de la pirrotita</i>	199
5-3.6. Sulfosales de cobre	199
5-3.6.1. <i>Quimismo de los sulfosales de cobre</i>	199
5-3.6.2. <i>Formación de los sulfosales de cobre</i>	201
5-3.7. Calcocita-covellita	201
5-3.8. Acantita	202
5-3.9. Fluorita	202
5-3.10. Oxi-hidróxidos de Fe	204
5-3.10.1. <i>Quimismo de los oxi-hidróxidos de Fe</i>	207
5-3.10.2. <i>Formación de los oxi-hidróxidos de Fe</i>	209
5-3.11. Óxido de Ti	209
5-3.12. Óxidos de Mn	210
5-3.12.1. <i>Quimismo de los óxidos de Mn</i>	210
5-3.12.2. <i>Formación de los óxidos de Mn</i>	211
5-3.13. Carbonatos de Ca-Fe-Mn	213
5-3.14. Hemimorfita	213
5-3.15. Cerusita	214
5-3.16. Malaquita	215
5-3.17. Atacamita	215
5-3.18. Barita	215
5-3.18.1. <i>Barita asociada a mineralizaciones diseminadas</i>	215
5-3.18.2. <i>Barita asociada a mineralizaciones en venas</i>	215
5-3.18.3. <i>Texturas de la barita</i>	215
5-3.18.4. <i>Formación de la barita</i>	217
5-3.19. Sulfatos de Fe-Al y Ca	217
5-3.20. Arseniatos	218
5-3.21. Cuarzo	218
5-3.21.1. <i>Cuarzo asociado a mineralizaciones diseminadas</i>	218
5-3.21.2. <i>Cuarzo asociado a mineralizaciones en venas</i>	219
5-3.21.3. <i>Estudio al SEM: texturas y estructuras</i>	219
5-3.21.4. <i>Relación entre texturas y procesos de ebullición</i>	225
5-3.22. Filosilicatos	225
5-3.23. Feldespato potásico	225

5-4. SECUENCIA PARAGENÉTICA DE LAS MINERALIZACIONES METÁLICAS DEL DISTRITO DE SAN JOSÉ: CONDICIONES DE FORMACIÓN Y SU EVOLUCIÓN	226
5-5. PARAGENETIC SEQUENCE OF METALLIC MINERALIZATIONS IN SAN JOSÉ DISTRICT: FORMATION CONDITIONS AND EVOLUTION	230
5-6. INCLUSIONES FLUIDAS	232
5-6.1. Caracterización de las inclusiones fluidas	232
5-6.1.1. <i>Cuarzo</i>	232
5-6.1.2. <i>Barita</i>	233
5-6.1.3. <i>Esfalerita</i>	236
5-6.1.4. <i>Fluorita</i>	236
5-6.2. Determinación microtermométrica	236
5-6.2.1. <i>Cuarzo</i>	237
5-6.2.2. <i>Barita</i>	237
5-6.2.3. <i>Esfalerita</i>	238
5-6.2.4. <i>Fluorita</i>	238
5-6.3. Discusión	238
5-6.4. Conclusiones	243
5-6.5. Concluding remarks	243
5-7. GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE LAS MINERALIZACIONES	244
5-7.1. Elementos mayores	244
5-7.2. Elementos traza	246
5-7.3. Discusión	248
5-7.4. Conclusiones	249
5-7.5. Concluding remarks	251
5-8. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE LAS MINERALIZACIONES	251
5-8.1. Isótopos estables: datos obtenidos	251
5-8.1.1. <i>Isótopos estables en sulfuros: S</i>	252
5-8.1.2. <i>Isótopos estables en barita: S y O</i>	252
5-8.1.3. <i>Isótopos estables en cuarzo: O</i>	252
5-8.1.4. <i>Isótopos estables analizados directamente en fluidos hidrotermales: H en inclusiones fluidas</i>	255
5-8.2. Isótopos radiogénicos: datos obtenidos	255
5-8.2.1. <i>Isótopos de Sr</i>	256
5-8.2.2. <i>Isótopos de Pb</i>	256
5-8.3. Discusión	257
5-8.3.1. <i>Termometría isotópica</i>	257
5-8.3.2. <i>Origen del azufre</i>	257
5-8.3.3. <i>Sulfatos: relación con el resto de la mineralización y claves de su formación</i>	259
5-8.3.4. <i>Origen del H₂O de los fluidos hidrotermales de San José</i>	259
5-8.3.5. <i>Origen de los fluidos a partir de los isótopos de Sr</i>	263
5-8.3.6. <i>Origen de los metales a partir de los isótopos de Pb</i>	264
5-8.3.7. <i>Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena: formación de los depósitos a escala regional</i>	264
5-8.4. Conclusiones	270
5-8.5. Concluding remarks	272

6.- SULFATOS DE Fe-Al	275
6-1. ANTECEDENTES	275
6-1.1. Características y naturaleza de los sulfatos de Fe-Al en depósitos epitermales: apuntes bibliográficos	275
6-1.1.1. <i>Modo de aparición</i>	275
6-1.1.2. <i>Origen: ambientes de formación</i>	275
6-1.1.3. <i>Fluidos mineralizantes: reacciones minerales</i>	277
6-1.2. Estudios previos de sulfatos en el Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena	277
6-1.2.1. <i>Rodalquilar</i>	277
6-1.2.2. <i>Carboneras</i>	278
6-1.2.3. <i>Sierra Almagrera</i>	278
6-1.2.4. <i>Mazarrón</i>	278
6-2. MINERALOGÍA Y QUIMISMO MINERAL DE LOS SULFATOS DE Fe-Al	279
6-2.1. Alunita	279
6-2.1.1. <i>San José</i>	279
6-2.1.2. <i>Rodalquilar</i>	281
6-2.1.3. <i>Mazarrón</i>	281
6-2.1.4. <i>Quimismo de la alunita</i>	284
6-2.2. Jarosita	286
6-2.2.1. <i>San José</i>	286
6-2.2.2. <i>Rodalquilar</i>	286
6-2.2.3. <i>Mazarrón</i>	287
6-2.2.4. <i>Quimismo de la jarosita</i>	288
6-2.3. Natroalunita	290
6-2.4. Natrojarosita	291
6-2.5. Yeso	292
6-2.6. Hinsdalita ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)	292
6-2.7. Beudantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)	293
6-2.8. Escorodita ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	293
6-2.9. Otras fases no pertenecientes al grupo de los sulfatos	293
6-2.9.1. <i>Hematites</i>	293
6-2.9.2. <i>Cuarzo</i>	293
6-2.9.3. <i>Filosilicatos</i>	295
6-2.9.4. <i>Óxidos de Ti</i>	295
6-2.9.5. <i>Casiterita</i>	295
6-2.9.6. <i>Circón</i>	295
6-2.9.7. <i>Minerales de las tierras raras</i>	295
6-2.10. Discusión	295
6-2.10.1. <i>Secuencia paragenética</i>	295
6-2.10.2. <i>Quimismo mineral: origen</i>	299
6-2.11. Conclusiones	302
6-2.12. Concluding remarks	303
6-3. GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA DE LOS SULFATOS DE Fe-Al	305
6-3.1. Geoquímica elemental	305
6-3.2. Geoquímica de isótopos estables	305
6-3.2.1. <i>Isótopos de S</i>	306
6-3.2.2. <i>Isótopos de O</i>	308

6-3.2.2. <i>Isótopos de H</i>	309
6-3.3. Geoquímica de isótopos radiogénicos: dataciones mediante Ar/Ar	309
6-3.4. Discusión	309
6-3.4.1. <i>Geoquímica elemental: relación del quimismo mineral con los procesos mineralizadores involucrados</i>	309
6-3.4.2. <i>Geoquímica isotópica: origen y naturaleza de los fluidos</i>	310
6-3.5. Conclusiones	315
6-3.6. Concluding remarks	316
7.- METALOGÉNESIS DE SAN JOSÉ	317
7-1. MODELO GENÉTICO DE SAN JOSÉ	317
7-1.1. Vulcanismo inicial	317
7-1.2. Implantación del sistema hidrotermal. Etapa alcalina: potasificación (adularitización)	317
7-1.3. Desarrollo del sistema hidrotermal. Etapa ácida 1: depósito epitermal de alta sulfuración	318
7-1.4. Episodios finales del sistema epitermal de alta sulfuración (waning stage): implantación de sulfatos de Fe-Al en venas	320
7-1.5. Final del proceso hidrotermal. Etapa ácida 2: mineralizaciones epitermales de baja sulfuración	320
7-1.6. Condiciones supergénicas	324
7-2. GENETIC MODEL OF SAN JOSÉ	324
7-2.1. Initial volcanism	324
7-2.2. Start of hydrothermal system. Alkaline step: potasification (adularitization)	325
7-2.3. Development of hydrothermal system. First acid step: high sulfidation deposit	325
7-2.4. Last events of high sulfidation epithermal system (waning stage): Fe-Al bearing sulfate veins formation	326
7-2.5. The end of hydrothermal process. Second acid step: low sulfidation epithermal mineralizations	326
7-2.6. Supergenic conditions	327
8.- BIBLIOGRAFÍA	329

RESUMEN

El Distrito Minero de San José se sitúa en el extremo sur del Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena, que conforma la denominada Provincia Volcánica del SE de España. El inicio y desarrollo de este vulcanismo se vincula a procesos extensionales posteriores a la aproximación de las placas Eurasiáticas y Africanas. Estos procesos dieron lugar a la Orogenia Alpina, concretamente a la Orogénesis Bético-Rifeña (Fernández Soler y Muñoz, 1988; Platt y Vissers, 1989; Doblas y Oyarzun, 1989; Fernández Soler, 1996; Turner *et al.*, 1999; Benito *et al.*, 1999). Existe un debate sobre el origen de dichos procesos (Turner *et al.*, 1999; Peccerillo y Martinotti, 2006; Conticelli *et al.*, 2009). Esta distensión provoca una descompresión del manto, posiblemente metasomatizado de forma previa (Blanco y Spakman, 1993; Benito *et al.*, 1999). El ascenso de los magmas y su interacción con corteza de diferente grosor, hizo que diera lugar a diferentes tipos de vulcanismo, con una clara zonación de sur a norte (vulcanismo calcoalcalino > vulcanismo calcoalcalino rico en potasio/shoshonítico > vulcanismo ultrapotásico), y que muestran de forma paralela una disminución de la edad en dicha dirección (López Ruiz *et al.*, 2002).

Vinculado con el mencionado vulcanismo, se desarrolló un importante hidrotermalismo, que dio lugar a la formación de importantes depósitos minerales. Estos yacimientos han permitido una relevante actividad minera histórica, con un desarrollo casi continuado desde época romana hasta mediados del siglo XX, siendo su periodo de apogeo precisamente el siglo XIX y la primera mitad del siglo XX. Muchos de estos depósitos han sido clasificados como epitermales

El Distrito Minero de San José se trata de un conjunto de depósitos e indicios de Zn-Pb-Cu-(Ag), situado en el extremo sur del cinturón volcánico, si bien continúan bajo el mar (Comas *et al.*, 1999), llegando hasta África (Duggen *et al.*, 2005). Estructuralmente, este distrito está limitado por una serie de fallas y fracturas, definiendo un bloque compuesto fundamentalmente por materiales volcánicos, aunque hacia el W se encuentran sepultados por materiales sedimentarios cuaternarios. Los materiales volcánicos consisten en una alternancia de unidades piroclásticas y lávicas (Fernández Soler, 1996). Estas unidades volcánicas muestran un sistema de venas y alteración hidrotermal, cuyo estudio hemos abordado en 3 grandes líneas de investigación:

-Alteración hidrotermal de la roca de caja: la roca volcánica presente en el Distrito Minero de San José está casi en su totalidad alterada hidrotermalmente, en diferentes grados (Páez Carrión y Sánchez Soria, 1965; Pineda Velasco, 1984; Fernández Soler, 1996). Se ha realizado un estudio exhaustivo mediante PIMA y DRX, mostrándose el primero como una herramienta muy útil a la hora de identificar y cartografiar zonas de alteración hidrotermal; dicho estudio revela que existe un importante control estructural y litológico, lo que provoca la ausencia de la clásica zonación concéntrica en este tipo de depósitos, con la existencia de varios centros de fuerte alteración en una zona con menor grado. En todo caso, la existencia de diversas zonas de alteración silícica y argílica avanzada, junto con la presencia de minerales de alteración de alta temperatura (pirofilita, dickita), apuntan a un depósito epitermal de media-alta sulfuración, en contraposición de la clasificación previa de baja sulfuración (Castroviejo, 1994). El estudio, a modo comparativo, se ha extendido a otros depósitos de la región (Rodalquilar, Carboneras, Mazarrón): en todos ellos se repite la ausencia de una zonación concéntrica clara, con un importante control litológico y estructural. En Rodalquilar y Carboneras, las alteraciones apuntan a depósitos epitermales de alta

sulfuración (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 1995; Carrillo Rosúa, 2005), mientras que Mazarrón sería de sulfuración intermedia (Esteban Arispe *et al.*, 2016).

En detalle, y a escala mineral, la alteración hidrotermal muestra una evolución selectiva, con un claro control por parte de la mineralogía volcánica inicial, actuando a escala cristal como un sistema semi-cerrado. En San José se reconocen 3 etapas hidrotermales: la primera de ellas, de tipo alcalino, sería con un enriquecimiento en sílice y K, siendo su máximo exponente la adularización de la plagioclasa primitiva; a este episodio le siguen dos episodios ácidos, siendo el de mayor extensión e intensidad el primero de ellos. En ese episodio es donde se desarrollan las principales zonas de alteración (silícica, argílicas y propilítica), limitándose en el segundo a alteración propilítica entorno a venas mineralizadas. El estudio detallado de la mineralogía, aparentemente homogénea a media y gran escala, se muestra compleja y heterogénea a muy pequeña escala. Un sistema similar se ha podido observar en otras zonas (Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón), si bien con ciertas diferencias entre ellos. En base a la mineralogía, todos los depósitos epitermales de la región muestran la evolución de fluidos ácidos que tienden a neutralizarse, así como un descenso de la actividad de la sílice (si bien no tan claro esto último en Mazarrón).

A escala geoquímica, el presente estudio apunta a que la evolución a lo largo de las diferentes zonas de alteración está estrechamente vinculada con la mineralogía desarrollada en cada zona de alteración y depósito. Se ha observado que, al margen de los elementos previos presentes en las rocas volcánicas, los fluidos hidrotermales aportan al sistema SI, H₂O, S, As, Ba, Rb, Cu, Pb, Zn y K. Es significativo el caso del K, que se muestra enriquecido de forma sistemática en todos los depósitos, si bien difiere el grado al comparar entre ellos. El origen de dicho K se vincula a procesos de metasomatización cortical durante los procesos distensivos, siendo los diferentes valores en depósitos de edades dispares el reflejo de las fluctuaciones en el proceso. La alteración propilítica se muestra como una barrera geoquímica, dándose tal cambio en las condiciones físico-químicas que permite la precipitación de numerosos elementos transportados por los fluidos hidrotermales. En este punto merecen una especial mención los elementos de metales base (Zn, Pb, Cu), cuyo enriquecimiento en la alteración propilítica es mucho más marcado en los depósitos donde abundan fluidos que transportan estos elementos (principalmente en San José y Mazarrón, menor en Carboneras).

Los valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ en San José oscilan entre -3 a 4‰, los correspondientes a condiciones de mezcla de fluidos magmático con fluidos meteóricos. Sin embargo, los valores de δD que oscilan entre -53 a -92‰ no justifican dicha mezcla, apuntando entonces a otras hipótesis, como un fluido diferenciado magmático no reequilibrado o por un fluido connato-metamórfico, respaldando este último el origen propuesto para el K. Esta signatura es más clara en las silicificaciones, mostrando las rocas de menor alteración una signatura de mezcla con el teórico de las rocas volcánicas sin alterar. El estudio isotópico del Sr podría reforzar también la idea de la implicación de fluidos con una cierta interacción o contaminación del basamento metamórfico (no descartando una herencia magmática de rocas no observadas en la zona), que interactuaría en superficie con fluidos marinos. Por último, y a nivel de isótopos radiogénicos (K/Ar), se ha observado un rango de edades comprendidas entre los 10,4 y los 14,1 Ma, que marcarían un funcionamiento coetáneo con el vulcanismo de la zona, y no limitado únicamente al evento magmático terminal, como se proponía anteriormente. Por otro lado, se confirma la secuencia de etapas de alteración propuestas, con los valores más antiguos para la etapa alcalina (13,4 Ma), valores intermedios para la etapa ácida 1 (12 Ma) y los valores más jóvenes corresponderían para la etapa ácida 2 (11,5

Ma). Estas edades son más antiguas que las de Rodalquilar, apuntando a una total independencia genética entre ambas zonas mineralizadas.

-Mineralización metálica: se ha circunscrito principalmente al distrito de San José, el menos conocido y estudiado de todos los depósitos de la zona. El estudio estructural y mineralógico de la zona revela la existencia de dos tipos de mineralizaciones: una primera, que consiste en una mineralización diseminada en las zonas de máxima alteración (silicificación); esta mineralización está vinculada a un proceso hidrotermal de alta sulfuración, causante de la alteración a escala kilométrica en el Cabo de Gata. La segunda, corresponde a mineralizaciones en venas, con abundante mineralogía de metales base y plata, que aparece sobreimpuesta sobre la anterior y apenas genera una débil alteración en las zonas más cercanas a las venas; este sistema de venas sería fruto de un segundo evento hidrotermal, esta vez de tipo baja sulfuración.

La mineralización de alta sulfuración consiste en piritita rellenando fracturas y oquedades de la roca silicificada; de forma minoritaria aparece pirrotita, esfalerita, galena y óxido de Ti. Otras fases presentes son alunita, filosilicatos (pirofilita) y feldespato potásico. En la mineralización de baja sulfuración, hay una mayor variedad mineralógica, con una abundancia en los sulfuros de esfalerita y galena, con calcopirita en proporciones algo más bajas. Otros sulfuros presentes de forma minoritaria son piritita, sulfosales y acantita, junto con cantidades variables de óxidos de Fe y Mn. La fase más importante en la ganga es el cuarzo, con cantidades también significativas de barita y cantidades menores de filosilicatos, fluorita y carbonatos. Como fases claramente productos de la alteración supergénica aparecen hemimorfita, cerusita, calcocita-covellita, malaquita, atacamita, arseniatos y sulfatos de Fe, Al y Ca y oxi-hidróxidos de Fe.

Se ha procedido a un estudio microtermométrico de las mineralizaciones, si bien no ha podido realizarse en muestra inequívocamente del sistema de alta sulfuración, siendo casi todas muestras del sistema de baja sulfuración. Sólo unas pocas muestras podrían corresponder al primer evento mineralizador, aunque ciertos indicios apuntan a un origen ligado al segundo. Las inclusiones fluidas de las venas apuntan a la existencia de dos eventos: uno primero, donde se da la existencia de dos fluidos, de temperatura similar (150-260° C) pero salinidades diferentes, uno con valores más altos (8-12% NaCl eq.) que el otro (4-6% NaCl eq.). Este evento está dominado por procesos de mezcla entre ambos fluidos y de enfriamiento. El segundo evento, clasificado como secundario, corresponde a un fluido de temperaturas variables (150-250° C) y salinidad muy baja (0-3% NaCl eq.), que circuló con posterioridad a la formación de las fases minerales, donde el proceso imperante es el de enfriamiento. En ambos eventos se muestran ocasionalmente tendencias que corresponderían a procesos de ebullición. Estos procesos se observarían indirectamente mediante texturas y mineralogías: cuarzo de baja cristalinidad o colofome (indicando un brusco enfriamiento), aparición de feldespato potásico, existencia de fantasmas de cristales lanceolados (carbonato inicialmente, posteriormente reemplazado por cuarzo) o texturas explosivas en las inclusiones fluidas, según la terminología de Roedder y Bodnar (1997). Si bien aparece en todos los eventos y etapas, no es generalizado ni muestra una clara vinculación con la mineralización metálica (aparece tanto en etapas con sulfuros como sin ellos).

A nivel geoquímico, el estudio de tierras raras y de elementos traza muestra un empobrecimiento sistemático en todos los elementos, tanto en la mineralización diseminada como en venas. Se interpreta esto debido a una lixiviación sistemática de elementos, excepto Ba y Sr, aportados por los propios fluidos hidrotermales; en la mineralización diseminada, se daría una fijación posterior de los LREE. A nivel de estudio isotópico, los valores de S en la mineralización de alta sulfuración (1-4‰ $\delta^{34}\text{S}$)

muestran la existencia de un fluido con una clara signatura magmática (directo y/o lavado de la roca de caja volcánica); los datos isotópicos de O y H en este tipo de mineralización apuntan a un origen magmático (fluidos no reequilibrados) y/o un fluido connato-metamórfico. Sería posible la existencia de procesos de hidrólisis, que permitirían la coexistencia de pirita y barita, y un rápido aumento de la acidez, causante de la alteración hidrotermal. En la mineralización de baja sulfuración, los valores entre 4-11‰ $\delta^{34}\text{S}$ apuntan a la existencia de la mezcla de dos fluidos: por un lado, un fluido profundo ascendente; por otro, un fluido (meteórico)-marino descendente. El fluido profundo consistiría en uno magmático modificado, que interactuaría con fluidos connato-metamórficos que transportasen sulfatos lixiviados de materiales triásicos del basamento. En dicha interacción, los sulfatos sufrirían un proceso de sulfatorreducción termoquímica (TSR), incorporándose el S al fluido mineralizador ascendente. Este hecho permite justificar valores alejados de los netamente magmáticos. Los isótopos de O y H mostrarían inicialmente un origen netamente magmático, pasando posteriormente a condiciones similares a la mineralización diseminada.

La comparativa con otros depósitos muestra que en pocos de ellos el S tendría un origen mayormente magmático (Rodalquilar, Sierra Almagrera, Águilas), dándose en la mayoría de los depósitos (San José, Carboneras, Mazarrón, Cartagena) procesos de TSR (Carrillo Rosúa, 2005; Andreazini Sabaté *et al.*, 2015; Esteban Arispe *et al.*, 2016). La existencia de valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ en Carboneras y Cartagena apuntarían a procesos de sulfatorreducción bacteriana (BSR) (Carrillo Rosúa, 2005; Carrillo Rosúa *et al.*, 2016). De forma adicional, se observa que mientras en algunos sistemas el desarrollo de estos procesos ocurre en sistema abierto (San José), en otros es de forma cerrada (Mazarrón y posiblemente Cartagena).

En cuanto a los isótopos radiogénicos, el Sr apunta a un origen magmático, bien directamente, bien por herencia de la roca de caja. Por su parte, los valores isotópicos de Pb en las mineralizaciones en venas muestran una estrecha relación con su roca de caja, diferenciándose claramente de la mineralización de Rodalquilar y su roca de caja. La mayor afinidad de los datos de San José a los valores del basamento que los de Rodalquilar se debe probablemente a una mayor contaminación cortical.

-Sulfatos de Fe-Al: estas fases minerales aparecen de dos formas diferentes en todos los depósitos minerales de la región, Por un lado, de forma diseminada en las zonas de alteración argílica y silícica; por otro, en venas constituidas casi exclusivamente por estas fases, de forma aislada o en grupos de ellas. La forma generalizada es la presencia en cristales de grano fino a muy fino, salvo excepciones (alteración silícica en Rodalquilar y en venas de cuarzo y barita en San José). La secuencia paragenética establecida es de alunita>jarosita>hematites, si bien existen casos donde la jarosita podría ser de formación primaria (venas botroidales de San José). Estas fases muestran una gran facilidad para transformarse de unas a otras, comenzando el reemplazamiento en los bordes de las venas y, a menor escala, en los bordes de los cristales, avanzando progresivamente hacia el núcleo. El límite entre ambas fases siempre es neto, heredando la fase nueva la morfología previa y conservándose en las etapas más avanzadas restos de la mineralogía primitiva a núcleo del cristal. Las impurezas químicas de las fases primitivas (Pb, As, P) permiten, en el proceso de transformación, su lavado y concentración, formando fases propias (hinsdalita en San José, escorodita y beudantita en Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón).

El estudio composicional de las venas muestra que, en San José, existirían al menos dos eventos de formación, apoyado en diferencias estructurales: una parte sin presencia de Na, mientras que en un segundo hay cantidades significativas de este elemento. En general corresponden a extremos potásicos, con cantidades bajas o

inexistentes de Na, excepto en Carboneras, donde el componente sódico es el principal, y algunos casos de natrojarosita en San José. A escala de trazas, las muestras con claros signos de transformaciones tardías presentan enriquecimientos en metales base, que se vincularían con su removilización en procesos de alteración supergénica de los sulfuros. En las REE, la fraccionación de los LREE se vincularía a un proceso de “atrape” por sustituciones acopladas en los sulfatos, sin descartar un origen magmático.

El grano fino, la morfología pseudocúbica de los cristales de los sulfatos, la signatura isotópica del S y las dataciones de los sulfatos en los diferentes yacimientos apuntan a un origen supergénico de estas fases, formadas a partir de la alteración de los sulfuros de las mineralizaciones. No obstante, la estructura y abundancia de las venas, su falta de relación clara y directa con las mineralizaciones (o incluso indicios de ser coetáneos), edades también relativamente modernas de cristales tabulares de gran tamaño de sulfato y roca alunitizada (tradicionalmente clasificados ambos como de origen hidrotermal) y las relaciones de isótopos S-O en el grupo sulfato y de los pares de oxígenos SO₄-OH, apuntarían a un origen hidrotermal, por mezcla de fluidos magmáticos-hidrotermales con otros meteóricos (que oxidan sulfuros y/o H₂S), a temperaturas entorno a 150° C; en menor medida, también se daría la participación de vapor magmático y/o vapor calentado. Estos sulfatos se reequilibrarían posteriormente a temperatura ambiente, posiblemente ligados a los procesos de recrystalización y transformación de los sulfatos, siendo los grupos OH procedentes de ese nuevo ambiente y reseteando las proporciones isotópicas de Ar, dando entonces valores de edad de dichos procesos de recrystalización/transformación.

En síntesis, los resultados del presente trabajo permiten modelizar las condiciones de formación de las mineralizaciones del distrito de San José. Así, en San José se desarrollan procesos hidrotermales vinculados al vulcanismo existente en la zona, concretamente con el emplazamiento en profundidad de cuerpos magmáticos cuyo calor activa las células convectivas de los sistemas epitermales. Un primer evento dio lugar a un depósito epitermal de alta sulfuración, donde los fluidos mineralizadores presentan un claro influjo magmático, y vinculado al cual aparece una mineralización diseminada y la alteración hidrotermal de la roca de caja. Con posterioridad, se desarrolla un segundo evento hidrotermal, de tipo baja sulfuración, que da lugar a las mineralizaciones en venas de metales base y plata. En este último caso, el proceso mineralizador se desarrolló en varios pulsos, con la participación de un fluido profundamente modificado (magma+connato-metamórfico) y, en menor medida, de fluidos con signatura marina y meteórica, con un proceso de TSR importante. Entre los diversos pulsos mineralizadores y con posterioridad a los mismos se desarrollarían procesos hidrotermales de tipo terminal, que permitieron la formación de sulfatos de Fe-Al en venas, algo ya observado en sistema modernos (Nueva Zelanda, Japón). Por otro lado, el estudio de ciertos aspectos de los depósitos epitermales de San José, como el desarrollo de la alteración en la roca de caja y la mencionada formación de los sulfatos de Fe-Al, complementado con información adicional de otros depósitos, no sólo permite conocer y comprender el funcionamiento de este tipo de depósitos a escala regional, sino incluso a escala global.

ABSTRACT

The San José Mining District is situated in the southern extreme of Cabo de Gata-Cartagena Volcanic Belt, which defined SE Spain Volcanic Province. The origin and development of this volcanism is linked with extensional processes after approximation of Eurasian and African plates. This process formed Alpine Orogeny, concretely Betic-Rif Orogeny (Fernández Soler and Muñoz, 1988; Platt and Vissers, 1989; Doblas and Oyarzun, 1989; Fernández Soler, 1996; Turner *et al.*, 1999; Benito *et al.*, 1999). The origin of process is discussed (Turner *et al.*, 1999; Peccerillo and Martinotti, 2006; Conticelli *et al.*, 2009). This extension causes mantle decompression, probably previously metasomatized (Blanco and Spakman, 1993; Benito *et al.*, 1999). The rise of magmas and their interaction with crust with variable thickness allowed the development of different types of volcanism, with a clear south-north zonation (calc-alkaline volcanism > high-K calc-alkaline/shoshonitic volcanism > ultrapotassic volcanism), decreasing age northward (López Ruiz *et al.*, 2002).

An important hydrothermalism developed, linked to this volcanism, forming important mineral ores. These mineral deposits allowed a significant historic mining activity, practically continuous from Roman age to middle XX century, with mayor activity at XIX century and first half of XX century. Many of these deposits are classified as epithermal.

San José Mining District is a group of Zn-Pb-Cu-(Ag) deposits and occurrences on southwest zone of volcanic belt, although volcanic rocks continue under the sea (Comas *et al.*, 1999), reaching Africa (Duggen *et al.*, 2005). Structurally, this district is limited by a group of faults and fractures, defining a block formed basically by volcanic rocks, although westward are buried by Quaternary sediments. Volcanic rocks are an alternation of pyroclastic and lava units (Fernández Soler, 1996). These units are hydrothermally altered and crosscutted by veins, which studied in 3 main research areas:

-Host rock hydrothermal alteration: volcanic rocks of San José Mining District are almost completely hydrothermally altered with different degrees (Páez Carrión y Sánchez Soria, 1965; Pineda Velasco, 1984; Fernández Soler, 1996). The detailed study using PIMA and XRD shows that first is a very useful tool identifying and mapping alteration. This study reveals an important structural and lithological control, with the existence in these deposits of several high alteration centres in a zone with less level, and not classical concentric structures. The development of silicic and advanced argillic alterations, with the presence of alteration minerals formed at high temperature (pyrophyllite, dickite), allow the classification as medium-high sulfidation epithermal deposit, opposite to previously classification as low sulfidation (Castroviejo, 1994). The study extended to other deposits of the zone (Rodalquilar, Carboneras and Mazarrón): in all these deposits repeat the inexistence of well-defined concentric alteration, with an important lithological and structural control. In Rodalquilar and Carboneras alterations corresponds to high sulfidation epithermal deposits (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 1995; Carrillo Rosúa, 2005), whereas that Mazarrón is an intermediate sulfidation system (Esteban Arispe *et al.*, 2016).

At mineral scale, hydrothermal alteration shows a selective evolution, with a clear control by primitive volcanic mineralogy, working at crystal scale as middle-closed system. In San José recognize 3 hydrothermal steps: firstly, alkaline one, with enrichment in silica and K, with the adularitization of volcanic plagioclase; this step is followed by other two acid steps. First of these acid processes is the most widespread and intense, developing great alteration zones (silicic, argillics and propylitic). The

second step limited to propylitic alteration around mineralized veins. The detailed study of mineralogy reveals that apparently homogeneous mineralogy at great scale is actually complex and heterogeneous at nanoscale. Similar system is observed in other zones (Rodalquilar, Carboneras and Mazarrón), with several differences between them. Based on the mineralogy, all deposits of the zone have a trend of neutralization of acid fluids, with decreasing in silica activity (last this not clear in Mazarrón).

At geochemistry scale, this study suggests that evolution along different alteration zones is closely related with mineralogy developed in each alteration zone and deposit. Apart from the elements previously present in volcanic rocks, hydrothermal fluids add to the system Si, LOI, S, As, Ba, Rb, Cu, Pb, Zn and K. Is significant the case of K, which appear systematically enriched in all deposits, although differ when comparing between them. The origin of this K is linked with cortical metasomatism during extension processes, and the different values at deposit with different age reflect variations in this process. In all cases, propylitic alteration work as geochemical wall, thereby changing physicochemical conditions that precipitate several elements transported by hydrothermal fluids. Special mention to base metal elements (Zn, Pb, Cu), which show further enrichment in propylitic alteration of those deposits with important amounts of minerals of these elements -sphalerite, galena, chalcopyrite- (especially in San José and Mazarrón, and minor in Carboneras).

The isotopic values of $\delta^{18}\text{O}$ in San José vary between -3 to 4‰, which correspond to mixing of magmatic and meteoric fluids. Nevertheless, δD values between -53 a -92‰ move away from this hypothesis and point to other possibilities, as not reequilibrated magmatic differentiated fluids or connate-metamorphic fluid. Last case justifies purposed origin for K. This signature is clearer at silicic alteration, showing rocks with less alteration mixing signature with non-altered volcanic rocks. The Sr isotopic study reinforces the idea about fluids that interacts/contaminates with metamorphic basement (not excluded previously non-observed magmatic heritage) mixing with marine fluids at surface. Finally, at radiogenic isotopes (K/Ar), obtained ages are between 10,4 and 14,1 Ma, contemporary with volcanic activity of the zone, and not limited only to last magmatic event, as previously proposed. Obtained data also confirm mentioned alteration steps, with oldest values in alkaline step (13,4 Ma), intermediate value for first acid step (12 Ma) and youngest value in second acid step (11,5 Ma). Obtained values are older than Rodalquilar, point out the independence in the formation of both deposits.

-Ore mineralization: this study limited mainly to San José District, the less known and studied deposit of the zone. The structural and mineralogical study reveals two different mineralizations: first one, consisting of disseminated mineralization at maximum altered zones (silicification); this mineralization is linked to a high sulfidation hydrothermal system that develops extensive alteration in Cabo de Gata. Second mineralization consists in veins enriched in base metals and silver bearing mineralogy. This mineralization overlaps previous system and just generates a weak alteration in zones surrounding veins. This vein system is linked to second hydrothermal pulse, low sulfidation type.

High sulfidation mineralization is formed by pyrite filling fractures and cavities of silicified rock, with minor pyrrhotite, sphalerite, galena and Ti oxide, and presence of alunite, phyllosilicates (pyrophyllite) and potassium feldspar. In low sulfidation mineralization prevails sphalerite, galena and less chalcopyrite, with minor pyrite, fahlore, acanthite and variable amounts of Fe-Mn oxides. The gangue is defined basically by quartz, with significant amounts of barite and minor phyllosilicates, fluorite and carbonates. Other secondary minerals (result of supergenic alteration) are

hemimorphite, cerussite, chalcocite-covellite, malachite, atacamite, Fe-Al-Ca bearing arsenates and sulfates and Fe bearing oxyhydroxides.

In present work develops a microthermometric study, although almost all samples correspond to low sulfidation mineralization, because it has been impossible obtain adequate samples of high sulfidation system. Only a few specimens could correspond to this first sample, but several signs linked to low sulfidation event. Fluid inclusions of veins point out the existence of two events: firstly, a primary event, with the existence of two fluids, with similar temperature (150-260° C) but different salinities, one with higher values (8-12% NaCl eq.) than other (4-6% NaCl eq.). The most important processes are mixing of fluids and cooling. The second event, classified as secondary, developed with a fluid with temperature variable (150-250° C) and low salinity (0-3% NaCl eq.), which circulated after the formation of minerals. In this case, the most important process is cooling. In both events show tendencies linked with boiling processes. This point linked with the existence of several textures and mineralogy: low crystallinity or colloform quartz (indicating a sudden cooling), presence of potassium feldspar, ghost of bladed crystals (carbonates later replaced by quartz) or explosive textures in fluid inclusions. Boiling appears in all events and steps, but not systematic, either clear link with metallic mineralization (appears in both stages with and without sulfides).

At geochemical level, the study of rare earth and trace elements show a systematic impoverishment in all elements, both disseminated and veins mineralizations. This explained as complete washing, with the exception of Ba and Sr that hydrothermal fluids provide. In disseminated mineralization, later are fixed LREE elements. At isotopic scale, $\delta^{34}\text{S}$ values at high sulfidation system (1-4‰) indicate the existence of fluid with clear-cut magmatic signature (directly derived from magmas and/or lixiviated from volcanic host rock). The possible hydrolysis could explain the coexistence of pyrite and barite, and the suddenly raising in acidity, causing hydrothermal alteration. In low sulfidation, 4-11‰ $\delta^{34}\text{S}$ values of mineralization pointing a mixture of two fluids: in one hand, a raising modified fluid; in the other hand, descendant (meteoric-) marine fluid. Modified fluid consists in magmatic fluid, which interacts with connate-metamorphic fluids that lixiviated sulfates from Triassic evaporites of basement. In this interaction sulfates suffer thermochemical sulfaterreduction (TSR), adding S to mineralizing upwelling fluid. In this mode is possible an S isotopic signature remote from pure magmatic fluid. In this way, O and H isotopes show pure magmatic source firstly, that become to disseminated mineralization conditions.

The comparison with other mineral deposits reveals that only in some deposits (Rodalquilar, Sierra Almagrera, Águilas) the magmatic S is main source. In several deposits (San José, Carboneras, Mazarrón, Cartagena) TSR is an important source (Carrillo Rosúa, 2005; Andreazini Sabaté *et al.*, 2015; Esteban Arispe *et al.*, 2016). Additionally, negative S isotopic values in Carboneras and Cartagena point out the existence of bacterial sulfaterreduction (BSR) (Carrillo Rosúa, 2005; Carrillo Rosúa *et al.*, 2016). In some cases, hydrothermal system develops in open system (San José), and in others like closed (Mazarrón and probably Cartagena).

At radiogenic isotopes, Sr shows magmatic origin directly or host rock heritage. On the other hand, according to Pb isotopic signature of veins mineralization in San José, deposits have close relation with their host rock, and clearly differentiated from Rodalquilar mineralization and its host rock. In the same way, San José is closer to basement than Rodalquilar, probably because has more cortical contamination than other.

-Fe-Al bearing sulfates: these minerals have two different forms of appearance in all districts of the zone. First form is as disseminate crystals on argillics and silicic alterations; second form, as veins formed almost exclusively by these minerals, alone or in groups. These minerals appear in fine to very fine-grained crystal size, with some exceptions (silicic alteration in Rodalquilar and in veins with quartz and barite in San José). Established paragenetic sequence is alunite>jarosite>hematite, although in some cases the jarosite could be primary (botryoidal veins in San José). These minerals have great facility to transform from one to another, starting transformations, in veins, at the edges thereof and, at microscale, at the edges of crystals, and moving towards the core. The limit between both phases is always sharp, inheriting new phase the morphology of previous mineral, and, in advanced transformations, remains of primitive mineralogy at core. Chemical impurities (Pb, As, P) of previous mineralogy allow, in replacement process, lixiviation of these elements and formation of new minerals (hinsdalite in San José, scorodite and beudantite in Rodalquilar, Carboneras and Mazarrón).

Compositional study of veins in San José reveals at least the existence of two mineralizing events, also defined by structural differences: first one corresponds to Na free event, and second one with presence in this element. In all deposits are specially enriched in K, with small amounts of Na or not present, with the exception of Carboneras, which Na is main element, and some cases of natrojarosite in San José. In veins with late transformation signals, samples have enrichment in base metals, linked with remobilization of these elements by supergenic alteration of sulfides. The fractionation of LREE justifies with “catch” by sulfates in cases of coupled substitutions, but not discards magmatic origin.

The fine-grained, the pseudocubic morphology of sulfate crystals, the isotopic signature of S and datings of sulfates of different districts point out supergenic origin of these minerals, forming from sulfide alteration of mineralizations. However, several characteristics indicate a hydrothermal origin, by mixing of magmatic-hydrothermal fluids with other meteorics (that oxidizing sulfides and/or H₂S), with temperatures near 150° C: the structure and abundance of veins, the unclear relationship with ore mineralizations (or even signs of being coeval), relatively modern datings of large tabular sulfate crystals and alunitized rock (tradicionalmente classified both as hydrothermal) and S-O isotope relations in sulfate group and SO₄-OH oxygen pairs. Lesser extent, also participate magmatic steam and/or steam heated as source. These sulfates later reequilibrates at ambient temperature, probably linked to recrystallization processes and sulfates transformations, taking OH groups from new environment and restarting Ar isotopic dating, for this actual existence of inconsistent data.

In summary, obtained data in present work allows modelling characteristics of formation of mineralizations in San José District. According to this, in San José develops hydrothermal processes linked to volcanic pulses, concretely with emplacement at deep of magmatic bodies whose heat active convective cells of epithermal systems. First event create high sulfidation epithermal deposit, with magmatic mineralizing fluids that appears linked to disseminated mineralization and hydrothermal alteration of host rock. Later develops second hydrothermal pulse, low sulfidation type, developing in base metal and silver vein mineralizations. This last case develops in several mineralization pulses, with participation of deep modified fluid (magmatic+connate-metamorphic) and, in lesser extent, fluids with marine and meteoric signature, with important TSR process. During mineralizing fluids and after them develops terminal type hydrothermal processes, which allow Fe-Al sulfate veins formation, observed in other similar modern systems (New Zealand, Japan). On the

other hand, the study of some characteristics of San José epithermal deposits, like evolution of host rock hydrothermal alteration and the formation of aforementioned Fe-Al sulfate veins formation, supplemented with additional information of other deposits, not only allows knowing and understanding behaviour of these deposits at regional scale, also at global scale.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis tiene que agradecer mucho a mucha gente, por lo que empezaremos con un “gracias” de todo corazón a la gente que ha permitido su realización, bien de forma directa en forma de ayuda científica y logística, bien con su apoyo y comprensión.

En primer lugar, quisiera agradecer al trío directivo que me ha dirigido en la presente tesis (Salvador Morales, Francisco Velasco y Javier Carrillo), por su infinita paciencia y comprensión conmigo. A Salva, por darme la oportunidad de realizar esta tesis, ser el que más me ha soportado y al que le ha tocado mayor papel en el deber de llevarme por el buen camino; a Paco, por animarme por seguir en el camino de la investigación (incierto y dudoso desde la perspectiva de un simple estudiante), y por sus acertadas “collejas” a la hora de rectificarme en el tortuoso camino científico; a Javi, por su constante ayuda y colaboración, con una paciencia infinita. Sin todos ellos, dudo que hubiera sido capaz de realizar este trabajo.

Tengo también que dar especiales gracias a Purificación Fenoll, que tanto me ha animado y ayudado, siempre con un gran corazón, que en pocas personas de este mundo puede encontrarse a ese nivel; y a Pedro Pablo Gil, por ser, junto con Paco Velasco, responsable en gran medida de que continuara mi formación investigadora, permitiéndome la realización de una Tesis de Licenciatura que fue el punto de partida para llegar hasta aquí.

Agradecer a todos los integrantes del Departamento de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, el haberme acogido en su seno estos años, convirtiéndose en mi casa. Muchas gracias a Juan Manuel Fernández Soler por su ayuda con las rocas volcánicas de Cabo de Gata, y cuya Tesis es una de las bases fundamentales de la presente Memoria; a Daniel Martín, por su inestimable ayuda en el campo de la difracción de rayos X, con su excelente software de interpretación a la cabeza; a Fernando Nieto, por su ayuda fundamental en temas relativos al estudio de minerales de las arcillas. Especial mención a los dos directores de Departamento que han trabajado en esta época, Miguel Ortega y Nicolás Velilla, gracias a los cuales he podido realizar el trabajo de investigación de la mejor forma posible; no menos importante la labor de Antonio García Casco, que además de su labor científica, debo de agradecer enormemente su impagable trabajo como Coordinador de Doctorado, ayudando y gestionando pacientemente incontables ocasiones. La lista continúa: Fernando Gervilla, Alberto López, Eduardo Sebastián, Francisca Martínez, Inmaculada Palomo, Carolina Cardell, Giuseppe Cultrone, José Torres, Antonio Sánchez, Manuel Rodríguez y Carlos Rodríguez, que me han atendido en diversos temas científicos, docentes e incluso más mundanos. Asimismo, ha sido de vital importancia todo el trabajo del cuerpo técnico y administrativo de este departamento, sin los cuales hubiera sido imposible realizar gran parte del trabajo aquí desarrollado: a Isabel Nieto y Emilia Abarca, por su enorme paciencia y ayuda a la hora de permitirme trabajar en el Laboratorio de Arcillas; a Agustín Rueda(†) y Jesús Montes, por su gran trabajo, permitiendo realizar sin problemas el estudio mediante lámina delgada; Juan Santamarina, por todos los análisis de DRX que tuvo que soportar; a Rafael Loza(†), Inés Pascual y Sandra Marfil, por toda su ayuda y aguante para conseguir que todos los temas administrativos siempre estuvieran de forma correcta a tiempo.

Estoy igualmente agradecido con el personal del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada, por su inestimable ayuda a la hora de obtener muestras, y analizar e interpretar los datos obtenidos, con una paciencia infinita: Juan de Dios Bueno y Concepción Hernández, preparando las muestras; Isabel Sánchez, Alicia González, Isabel Guerra y María del Mar Abad, analizando y/o ayudando a analizar en los diferentes equipos de microscopía electrónica; y Olga Cazalla y Pilar González Montero, con los equipos de ICP y TIMS.

Una buena parte del trabajo realizado y plasmado en esta Memoria se ha realizado en el Departamento de Mineralogía y Petrología del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Tengo que agradecer enormemente a Iñaki Yusta por su ayuda en la realización de análisis de fluorescencia de rayos X, y su infinita paciencia ayudándome a interpretar y discutir los datos obtenidos. A José Miguel Herrero le debo el solucionar en incontables ocasiones problemas informáticos de lo más variopinto.

I am extraordinarily grateful to staff of NERC Isotope Community Support Facility: Adrian Boyce (for fruitful discussion about stable isotopes), Terry Donnelly (with whom I spent short periods of time at home... thanks for treating me like someone else family), Alison McDonald (thanks for your infinite patience), Chris Taylor (go Liverpool!), Andrew Tait, Julie Dougans and Gordon Cook for all facilities. Special thanks to Margaret Thomson and Nicole Doran for their assistance in administrative matters.

También agradecer a Diego Morata su ayuda para la realización de análisis de K/Ar y Ar/Ar en los laboratorios del SENARGEOMIN (Chile). Y a Angela Tate, por su paciencia e incalculable ayuda para aprender inglés, pese a lo imposible que pareciese en mi caso.

Pero son los compañeros predoctorales/postdoctorales a los que debo mi eterno agradecimiento y cariño, por su gran apoyo y ayuda en todos los campos, forjando una gran amistad: en Granada, compañeros de despacho como Francis, David, Encarni, Josemari, Anna, Maja, Juan, Vanesa, Eduardo, Nazaret y Hidas; en el Departamento, como Claudio, José Alberto, Pedro, Ana, Julia, Cristina, Verónica, Carmen, Marta y Aitor; e incluso de otros departamentos, como Sila, Pili, Satur... La lista es inmensa, y a todos les debo el camino realizado. En Bilbao, agradezco mil veces a Saioa y Ana su ayuda desde el principio, antes incluso de empezar la Tesis Doctoral; otros compañeros allí fueron Xabi, Egoitz, Cristina, Idoia y Amaia. En mi estancia en Escocia también conocí a gente que dejó marca en mi vida (Romy). Incluso a lo largo de los congresos y seminarios conocí a gente excepcional (Marcos, Vanessa, Pi...).

Este trabajo no hubiera sido posible sin la ayuda y colaboración de la Empresa Michelin, en concreto a su Centro de Experiencias Michelin Almería (CEMA), donde se encuentra gran parte del Distrito Minero de San José, y cuyo amable personal me ha permitido trabajar con total tranquilidad y comodidad en sus terrenos.

Quiero tener un recuerdo especial a todos aquellos amigos que, al margen del mundo académico, me han apoyado siempre: Sergio, Rubén, Andrea, Maite... Si bien nos conocimos en un congreso, quiero incluir en este grupo a Sonia, una luchadora que me ha ayudado mucho y a la que le deseo todo lo mejor.

Y por supuesto, le debo todo este trabajo a mi familia, por su constante apoyo y ayuda: mi hermano Jesús, a mis padres Mariví y Fernando, a mi abuela Amalia, a mis tíos/as y mis primos/as. Se lo dedico a todos ellos, especialmente a mi padre, que no pudo verlo acabado a tiempo.

MUCHAS GRACIAS DE CORAZÓN

PUBLICACIONES

Durante la realización de la presente Tesis Doctoral, el autor ha participado en los siguientes trabajos:

- Esteban**, I., Gil, P. P., Velasco, F. (2006). Presencia de la Delafosita CuFeO_2 en la zona de alteración supergénica de los filones de Fe-(Cu) de Mina Primitiva (Bilbao, Vizcaya). *Macla*, 6, p. 183-185.
- Esteban**, I., Morales-Ruano, S., Carrillo-Rosúa, J., Yusta, I., Velasco, F. (2007). Aplicación de la Espectroscopía de Infrarrojo para definir zonas de alteración hidrotermal asociadas a yacimientos epitermales del SE de España. *Macla*, 7, p. 104.
- Esteban Arispe**, Iñaki, Velasco Roldán, Francisco, Carrillo Rosúa, Francisco Javier, Yusta Arnal, Iñaki, Morales Ruano, Salvador. (2008). Alteración Hidrotermal en el Depósito Epitermal de San José (Almería): Quimismo y Mineralogía. *Macla*, 9, p. 89.
- Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., **Esteban-Arispe**, I., Hach-Alí, P. F. (2009). Significance of Phyllosilicate Mineralogy and Mineral Chemistry in an Epithermal Environment. Insights from the Palai-Islica Au-Cu Deposit (Almeria, Se Spain). *Clays and Clay Minerals*, Volume 57 (1), p. 1-24.
- Esteban Arispe**, I., Carrillo Rosúa, J., Morales Ruano, S., Yusta Arnal, I., Boyce, A. J., Velasco Roldán, F. (2009). Las mineralizaciones de Pb-Zn-Cu-Mn-(Au)-(Ag) de San José (Almería, España): mineralogía y geoquímica. *Macla*, 11, p. 81-82.
- Esteban**, I., Boyce, A. J., Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Velasco, F., Yusta, I. (2009). Geochemistry of the Zn-Pb-Cu-(Ag)-(Au) epithermal deposits from San José (SE Spain). *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, Volume 73, p.A339.
- Esteban-Arispe**, I., Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Velasco-Roldán, F., Boyce, A. J. (2009). Hydrothermal base metal mineralization at Mazarrón (Murcia, Spain). Fluid and Melt Inclusions: using bubbles to decode the Earth. *Proceedings of the XX European Current Research on Fluid Inclusions*, p. 77-78.
- Esteban-Arispe**, I., Carrillo-Rosúa, F. J., Morales-Ruano, S., Velasco-Roldán, F., Boyce, A. J. (2009). Mineralogy and fluid evolution of Pb-Zn-Cu(Ag-Au) epithermal veins in San José (Almeria, Southeastern Spain). Fluid and Melt Inclusions: using bubbles to decode the Earth. *Proceedings of the XX European Current Research on Fluid Inclusions*, p. 79-80.
- Esteban**, I., Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Velasco, F., Yusta, I., Boyce, A. J. (2010). The Zn-Pb-(Ag) epithermal mineralization of Mazarrón (Spain): A preliminary isotope study. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, Volume 74, p.A273.
- Esteban-Arispe**, I., Velasco-Roldán, F., Boyce, A. J., Morales-Ruano, S., Yusta, I., Carrillo-Rosúa, J. (2016). Unconventional non-magmatic sulfur source for the Mazarrón Zn-Pb-Cu-Ag-Fe epithermal deposit (SE Spain). *Ore Geology Reviews*, Volume 72 (1), p. 1102-1115.

1.- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El presente trabajo se centra en el estudio de diversas mineralizaciones de metales nobles y sulfuros de metales base situados a lo largo del Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena, que conforma la denominada Provincia Volcánica del SE de España. La aparición y desarrollo de dicho cinturón volcánico está asociada al proceso extensional que siguió al engrosamiento litosférico tras la colisión continental entre las placas africana e ibérica, en el contexto de la orogénesis Bético-Rifeña. Ligado al vulcanismo se desarrollaron numerosos sistemas hidrotermales, cuya principal consecuencia fue la formación de importantes depósitos minerales que han sido clasificados como epitermales encajados en rocas volcánicas (“*volcanic-hosted epithermal deposits*”). En Rodalquilar, constituye incluso un yacimiento tipo (Arribas *et al.*, 1995). En la región hay otros depósitos sulfurados de media-baja temperatura encajados en rocas metamórficas del basamento y rocas sedimentarias neógenas, que también podrían estar conectados con sistemas hidrotermales asociadas al magmatismo.

En esta zona, la minería ha sido muy importante, con un desarrollo casi continuado desde época fenicia hasta mediados del siglo XX, siendo su periodo de apogeo el siglo XIX y la primera mitad del siglo XX. Históricamente, los principales metales explotados en esta zona han sido Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Fe y Ba. Si bien esta producción ha sido de una gran importancia, muchos de los depósitos históricos muestran reservas potencialmente explotables muy significativas, como lo demuestran los estudios mineros realizados por diversas compañías mineras en época reciente: Asarco, Billiton, Navan, Serrata Resources (Rodríguez e Hidalgo, 1997; Carrillo Rosúa, 2005; Esteban Arispe *et al.*, 2016)...

Debido a la importancia anteriormente citada de estos depósitos, el Grupo de Investigación de Mineralogía, Petrología y Yacimientos Minerales” (GIMPY) de la Universidad de Granada ha realizado un continuado trabajo de investigación desde hace más de 20 años (Morales Ruano y Fenoll Hach-Alí, 1990; Morales Ruano *et al.*, 1999, 2000 y 2004; Carrillo Rosúa *et al.*, 1999, 2001a, 2001b, 2001c, 2002a, 2002b, 2003a, 2003b, 2003c, 2005, 2008 y 2009; Carrillo Rosúa y Morales Ruano, 2003) y el desarrollo de tesis doctorales (Morales Ruano, 1994; Carrillo Rosúa, 2005). Dicho trabajo de investigación continúa en la presente Memoria de Tesis Doctoral, inscrita en el Proyecto de Excelencia RNM736, “Recursos Minerales y Medio Ambiente: Aplicaciones de los analizadores espectroscópicos portátiles de infrarrojos y fluorescencia (PIMA y PXRFA)”, auspiciado por la Junta de Andalucía.

Concretamente, el presente estudio se centra especialmente en el Distrito Minero de San José (Provincia de Almería, Comunidad Autónoma de Andalucía), el menos estudiado de toda la región; no obstante, y debido al especial interés en algunos aspectos, la investigación se ha extendido a otros depósitos del cinturón para proporcionar una visión regional, con especial hincapié en Mazarrón. Existen estudios previos en San José que describen las mineralizaciones presentes en la zona y la alteración hidrotermal asociada (Páez Carrión y Sánchez Sierra, 1965; Leal y Sierra, 1970; Pineda Velasco, 1984; Castroviejo, 1992; Arribas Rosado y Arribas Moreno, 1995; Demoustier y Castroviejo, 1997; Demoustier *et al.*, 1998). Algo similar ocurre en Mazarrón (Comunidad Autónoma de la Región de Murcia), donde al inicio del presente proyecto existía una bibliografía variada, consistente en una serie de trabajos específicos

(Morales Ruano y Fenoll Hach-Alí, 1990; Arana *et al.*, 1993), informes de las campañas de exploración de las compañías mineras (Rodríguez e Hidalgo, 1997), trabajos historiográficos de la minería de la zona (Agüera Martínez *et al.*, 1993; Hernández Ortiz, 2002) y trabajos metalogenéticos regionales (Friedrich *et al.*, 1964; Graeser y Friedrich, 1970; Arribas y Tosdal, 1994; Arribas Rosado y Arribas Moreno, 1995).

En ambos casos, y pese a la bibliografía mencionada, no se ha abordado en profundidad un estudio detallado y pormenorizado, de cara a establecer el modelo genético de dichos depósitos. Algo que no ocurre en Rodalquilar y Carboneras (ambos en la Provincia de Almería), donde se cuenta con mucha información que ha permitido modelizar la formación y desarrollo de dichos yacimientos hidrotermales (Arribas, 1992; Carrillo Rosúa, 2005; ver bibliografía de forma más detallada en la sección de contexto geológico, en el capítulo 2); además, San José y Mazarrón son depósitos donde abundan los metales base tales como Pb y Zn, en mayor medida que en Rodalquilar y Carboneras, donde los metales que abundan son Au y Cu.

El objetivo principal de la investigación enmarcada en la presente memoria es establecer el modelo genético de los depósitos epitermales de San José, las condiciones de formación y su evolución durante el proceso mineralizador. Para ello, el estudio se ha abordado siguiendo tres líneas principales de investigación.

La primera consiste en el estudio de la alteración hidrotermal asociada a la formación de las mineralizaciones. Este punto conecta con el objetivo principal del Proyecto de Excelencia RNM736 de establecer la validez del uso de espectrómetros portátiles (PIMA) para la determinación de las diferentes zonas de alteración de los depósitos epitermales. Del mismo modo, el objetivo es demarcar la disposición y distribución de dichas zonas de alteración hidrotermal. Este objetivo ha conducido a que la investigación se realice a escala macroscópica, incluyendo el análisis geoquímico; pero también extendido a escala microscópica, a las transformaciones minerales ocurridas a escala mineral, a lo largo de las diferentes zonas de alteración.

La segunda línea de investigación se centra en el estudio de las propias mineralizaciones metálicas. Para ello, además de su identificación y su descripción estructural, se ha procedido a reconocer su mineralogía y, mediante un detallado trabajo petrográfico, la secuencia paragenética de la misma. Se ha procedido al estudio del quimismo mineral y geoquímica isotópica de las fases minerales presentes, que junto al microtermométrico de inclusiones fluidas permite caracterizar las condiciones de formación y la procedencia de los elementos pertenecientes al sistema.

La tercera y última línea de investigación corresponde al estudio de los sulfatos de Fe-Al, presentes abundantemente en todos los depósitos hidrotermales encajados en rocas volcánicas de esta región. Estos sulfatos se presentan tanto de forma diseminada en las zonas de mayor grado de alteración hidrotermal (alteraciones caracterizadas como argílicas y silicificación), como formando venas. A partir de un reconocimiento de estas diferentes asociaciones, se ha procedido a establecer la secuencia paragenética de las fases correspondientes a estos sistemas.

En relación con todas las líneas de investigación, se ha realizado un detallado estudio isotópico, tanto de tipo estable como radiogénico. En el caso de los isótopos estables (+ los isótopos de Rb-Sr), se trata de conocer las condiciones de formación de

los diferentes minerales, y de caracterizar los fluidos que los originaron: en resumen, establecer la evolución del sistema epitermal. Los isótopos radiogénicos de Pb y K-Ar (y Ar-Ar), nos permiten, respectivamente, conocer el origen de los metales de las mineralizaciones y datar su formación.

Los datos obtenidos, no sólo permiten establecer las condiciones generales de formación del depósito de San José, sino también, mediante comparativa con los valores obtenidos en los otros yacimientos (con datos propios o tomados de bibliografía), establecer las similitudes y diferencias con otros sistemas hidrotermales vecinos y así poder inferir conclusiones a escala de esta región volcánica.

A modo de síntesis, se establecen los siguientes objetivos para esta Tesis doctoral:

- 1.- Objetivo general: establecer el modelo genético del Distrito de San José, las condiciones de formación y su evolución durante el proceso mineralizador.
- 2.- Objetivo específico: determinar la validez del uso de espectrómetros de infrarrojos portátiles a la hora de reconocer la alteración hidrotermal en depósitos epitermales.
- 3.- Objetivo específico: reconocer los procesos de transformación mineral en las rocas volcánicas hidrotermalmente alteradas.
- 4.- Objetivo específico: observar la evolución geoquímica a lo largo de las diferentes zonas de alteración, y la comparativa entre los diferentes depósitos.
- 5.- Objetivo específico: establecer las similitudes del modelo genético de San José con otro depósito de sulfuros de metales base análogos (Mazarrón).
- 6.- Objetivo específico: estudiar en detalle la naturaleza, origen y desarrollo de los sulfatos de Fe-Al en las mineralizaciones epitermales.

2.- CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL: VULCANISMO Y YACIMIENTOS MINERALES

2-1. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

Los depósitos minerales estudiados en el presente trabajo aparecen vinculados a diferentes manifestaciones volcánicas, todas ellas correspondientes al Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena. Dicha unidad se presenta en el extremo oriental de las Cordilleras Béticas.

2-1.1. Cordilleras Béticas: materiales y unidades

Las Cordilleras Béticas se encuentran al sur de la Península Ibérica, limitando al norte con el Macizo Ibérico (parte occidental) y con la Cordillera Ibérica (parte oriental). Esta unidad, junto con las Cordilleras del Rif y del Tell, situadas en el Norte de África, conforma el Orogéno Bético-Rifeño. Este sistema representa el extremo occidental del Orogéno Alpino Perimediterráneo (Vera, 2004), expresión tectónica que circunda el Mar Mediterráneo como resultado del acercamiento entre las placas litosféricas Africana y Eurasiática (Figura 2-1), con una clara continuidad litológica a lo largo del Sur de España y Norte de África, Baleares y Península Itálica. El Orogéno Bético Rifeño se refleja mediante las mencionadas cordilleras que la conforman, alineadas según la dirección NE-SW, articuladas mediante una estructura flexurada, denominada Arco de Gibraltar (Figura 2-2).

El estudio de los diferentes materiales, unidades y estructuras en esta zona ha sido muy prolífico (Egeler, 1964; Egeler y Simon, 1969; Durand-Delga, 1980; García Dueñas y Comas, 1983; García Dueñas y Balanyá, 1986; García Dueñas *et al.*, 1987 y 1988; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Gómez Pugnaire *et al.*, 1989; Arribas, 1992; Fernández Soler, 1996; García Tortosa *et al.*, 2002, etc.). De esta forma, existe una primera subdivisión histórica de este orógeno (Figura 2-2), en función de la posición relativa que presentaban las diferentes zonas respecto a los márgenes continentales (Fallot, 1948; Fontboté, 1970; Julivert *et al.*, 1977), con correspondencia en los orógenos africanos:

1.- Zonas Externas: corresponden a aquellas regiones que se hallaban de forma más próxima a los márgenes continentales, constituyendo la cobertera del zócalo que continuaba hacia el sur del Macizo Ibérico (Vera, 2004). Su construcción principal ocurrió entre el Cretácico y el Paleógeno.

2.- Zonas Internas: aquellas áreas más alejadas de los antiguos márgenes continentales, e incorporadas al orógeno durante el Oligoceno-Plioceno.

En la actualidad, el orógeno Bético-Rifeño se divide en una serie de dominios corticales, cuya diferenciación y posterior subdivisión se ha realizado en base a su estratigrafía y el grado de metamorfismo que presentan los materiales que los constituyen. A continuación, se especifican dichos dominios, detallados desde los más externos a los más internos:

1.- Dominio Sudibérico (García Dueñas y Comas, 1983; García Dueñas y Balanyá, 1986; García Dueñas *et al.*, 1988): su equivalente en el norte de África se conoce como Dominio Maghrebí. Están constituidos principalmente por materiales del Mesozoico y Cenozoico Inferior, con intercalaciones de rocas subvolcánicas y volcánicas básicas de edad Triásica-Jurásica. El metamorfismo es inexistente en el Dominio Sudibérico, alcanzando bajo grado en el Dominio Maghrebí. En ambos dominios se observa la existencia de una plataforma somera hasta el Lías, a partir del cual se desarrollan subcuencas donde la propuesta de fuerte subsidencia hace que se de-

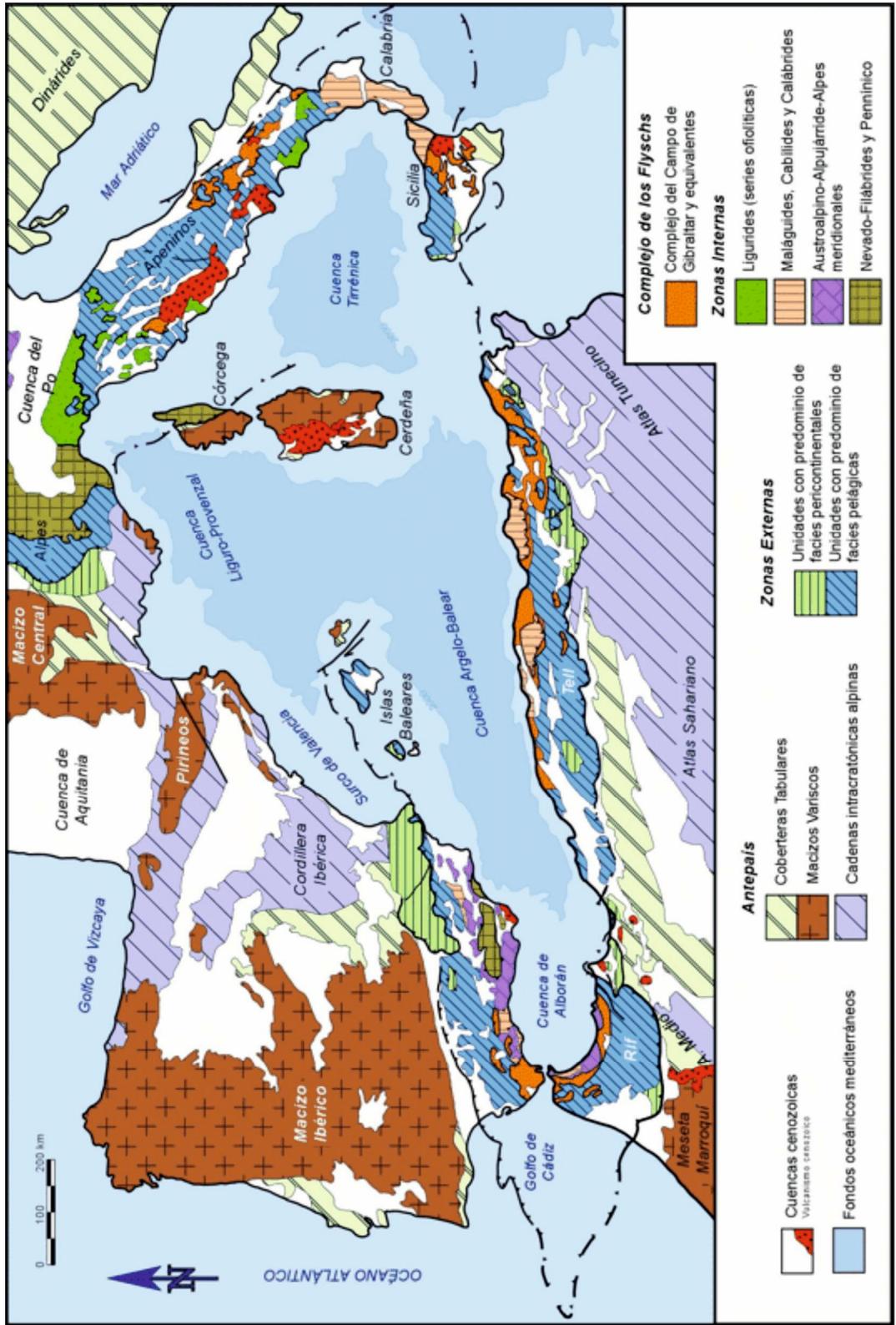


Figura 2-1. Mapa geológico donde se detallan las principales características estructurales y geológicas del sector occidental del Orógeno Alpino Mediterráneo (Vera, 2004).

positen materiales pelágicos. Este hecho ha permitido una segunda subdivisión (García Hernández *et al.*, 1980):

I.- *Unidad Subbética*: situada al sur dentro del dominio (Figura 2-2), la presencia de materiales pelágicos indica la existencia de condiciones profundas. Dentro de esta unidad, aparece una serie de materiales que por actividad tectónica han sufrido un intenso proceso de fracturación y removilización, no reconociéndose la estructura sedimentaria inicial. A esta parte de la unidad se le conoce como los Complejos Caóticos Subbéticos (Vera, 2004).

II.- *Unidad Prebética*: situada al norte (Figura 2-2), está representada por materiales marinos de poca profundidad. Esta unidad es cabalgada por la Subbética.

Parte de este dominio, y por efecto gravitatorio, se ha desplazado sobre los materiales sedimentarios más modernos depositados en la Cuenca de Guadalquivir. A estos materiales se les denomina como Complejo Olistostrómico del Guadalquivir.

2.- Dominio del Surco de los Flysch o Complejo del Campo de Gibraltar: situado en el límite entre las Zonas Externas e Internas, consiste en materiales turbidíticos profundos depositados entre los márgenes ibérico y africano durante el Cretácico y el Mioceno, posteriormente despegados y cabalgados sobre el Dominio Sudibérico. Se han interpretado como materiales depositados sobre una corteza continental adelgazada o de tipo oceánico, en transición a corteza continental (Biju-Duval *et al.*, 1977; Bourgois, 1978; Durand-Delga, 1980; Wildi, 1983; Dercourt *et al.*, 1986; Martín Algarra, 1987; García Tortosa, 2002). Este dominio constituye de forma principal el Arco de Gibraltar.

3.- Unidades de Dorsal y Predorsal (Durand-Delga y Foucault, 1968; Olivier, 1984): se trata de materiales carbonatados mesozoicos y terciarios que se hayan intercalados entre los Dominios Sudibérico y del Surco de los Flysch y el Complejo Maláguide. Muy posiblemente se trata de materiales que conformaban una cobertera oceánica. Su clasificación, problemática debido a diversos factores tectónicos y paleogeográficos, ha conducido a que actualmente estas unidades se incluyan en las denominadas Unidades Frontales de las Zonas Internas Béticas.

4.- Dominio de Alborán (García Dueñas y Balanyá, 1986; Balanyá y García Dueñas, 1986 y 1987): área más interna del orógeno que coincide con la Zona Interna de la antigua clasificación (Fallot, 1948; Egeler y Simon, 1969; Kampschuur y Rondeel, 1975). Este dominio, basamento del actual Mar de Alborán, está constituido por materiales paleozoicos y mesozoicos que presentan metamorfismo de muy diverso grado. Está formado por una serie de mantos apilados, cabalgando este conjunto el Dominio del Surco de los Flysch. En base a la estratigrafía, el desarrollo estructural y el metamorfismo se han identificado tres unidades internas (Egeler y Simon, 1969):

I.- *Complejo Nevado-Filábride* (Durand Delga, 1963; Egeler, 1964; Egeler y Simon, 1969): se trata del complejo basal de todo el sistema (Figura 2-2). Existe una amplia literatura sobre la clasificación interna de este complejo (Brouwer, 1926, a y b; García Dueñas *et al.*, 1988; de Jong y Bakker, 1991; Martínez Martínez *et al.*, 2002; Puga *et al.*, 2002a; de Jong, 2003; Vera, 2004). En general, todas ellas coinciden en la existencia de 3 unidades diferentes, siendo el caso más usado el modelo expresado por García Dueñas *et al.* (1988):

*Unidad Veleta (Lafuste y Pavillon, 1976; Gómez-Pugnaire *et al.*, 1982): muestra una alternancia de cuarcitas y esquistos de edad Precámbrica y Paleozoica.

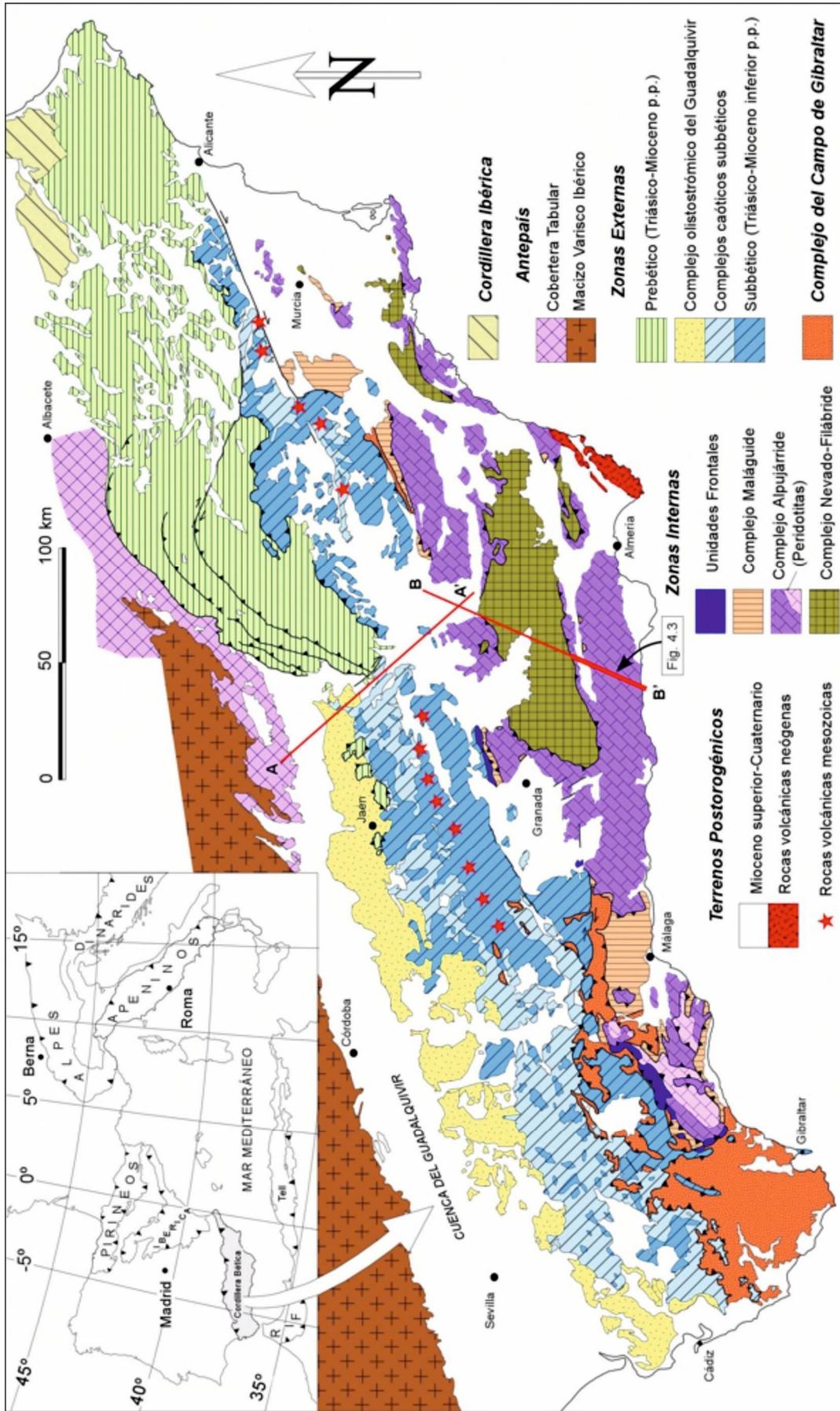


Figura 2-2. Mapa geológico donde se detallan las principales unidades y estructuras de la Cordillera Bética (Vera, 2004).

*Unidad Calar Alto: metapsamitas y metapelitas depositadas en condiciones marinas someras en el Paleozoico y el Permotrias.

*Unidad Bédar-Macael (Fallot *et al.*, 1961; Nijhuis, 1964): son principalmente mármoles de edad Paleozoica-Permotriásica, junto con calcoesquistos, cuarcitas, gneises y rocas ígneas de carácter básico y ultrabásico.

Este complejo muestra el metamorfismo más intenso registrado en el Dominio de Alborán. El metamorfismo comenzó con un proceso de alta presión-baja temperatura (facies esquistos azules y eclogitas), dando paso con posterioridad a un proceso de presión menor (facies de esquistos verdes en las dos unidades inferiores y facies de anfíbolitas con granate (almandino) en la superior) (Roever y Nijhuis, 1964; Nijhuis, 1964; Puga, 1977; Vissers, 1981; Gómez Pugnaire y Fernández Soler, 1987; Gómez Pugnaire *et al.*, 1989; Bakker *et al.*, 1989; Soto, 1991).

II.- *Complejo Alpujárride* (Van Bemmelen, 1927; Egeler y Simon, 1969; Aldaya *et al.*, 1979): la columna litológica está definida, de muro a techo, por granulitas, gneises y migmatitas paleozoicas; esquistos paleozoicos con pasadas cuarcíticas permotriásicas; filitas Permo-Werfenienses con pasadas de cuarcitas, evaporitas y rocas piroclásticas de composición riolítica y andesítica; el techo de la serie corresponde a una serie carbonatada del Trias Medio y Superior, con intercalaciones detríticas, evaporíticas y subvolcánicas. En las unidades superiores alpujárrides se da la presencia de peridotitas y piroxenitas (Peridotitas de Ronda) (Figura 2-2) cortadas por leucogranitos procedentes del Manto Superior (Lundeen, 1978; Tubía, 1985; Reisberg y Zindler, 1986; Balanyá y García Dueñas, 1987, 1988, 1991; Reisberg *et al.*, 1989 y 1991; Gervilla y Remaïdi, 1993; Garrido, 1995). La columna litológica se repite en la vertical, debido a la acumulación de escamas cabalgantes (unidades tectónicas). No existe un consenso en cuanto al número de unidades, si bien se reconoce la existencia de un metamorfismo decreciente hacia el techo de cada unidad. Sin embargo, las unidades superiores muestran un metamorfismo de mayor grado que los inferiores. Esto evidencia que el metamorfismo es previo al apilamiento de escamas tectónicas. En general, se supone que en un inicio se dio un metamorfismo de alta P-baja T, y que posteriormente cambió a P media-baja y alta temperatura (Aldaya, 1969 y 1970; Westerhof, 1975; Torrés Roldán, 1979; Tubía, 1985; Goffé *et al.*, 1989; Tubía y Gil Ibarra, 1991; Azañón y Goffé, 1991 y 1997; Balanyá *et al.*, 1997).

III.- *Complejo Maláguide* (Blumenthal, 1927; Durand Delga y Foucault, 1968) (Figura 2-2): la base está compuesta por metapelitas silúricas, cuyo desarrollo continúa hasta el Permotrias, cuando se depositan materiales detrítico-arcillosos con niveles de carbonatos. Sobre ellos descansan materiales carbonatados Jurásicos, en ocasiones obliterados por materiales detríticos cretácicos y paleógenos. Los materiales Paleozoicos están cortados por diques básicos de edad Neógena. El metamorfismo de origen alpino es mínimo, siendo de mayor importancia el metamorfismo epizonal varisco de los materiales paleozoicos (Ruiz Cruz y Rodríguez Jiménez, 2002).

2-1.2. Evolución pre-Neógena

En base a diversas observaciones, se establece que durante el Pérmico, las Zonas Externas constituían la prolongación meridional del Macizo Ibérico, mientras que las Zonas Internas conformaban el margen continental septentrional de Gondwana, que muestran una sedimentación de carácter profundo y un metamorfismo regional de bajo gradiente ligado a la Orogenia Varisca. En el Pérmico Superior, la fragmentación de

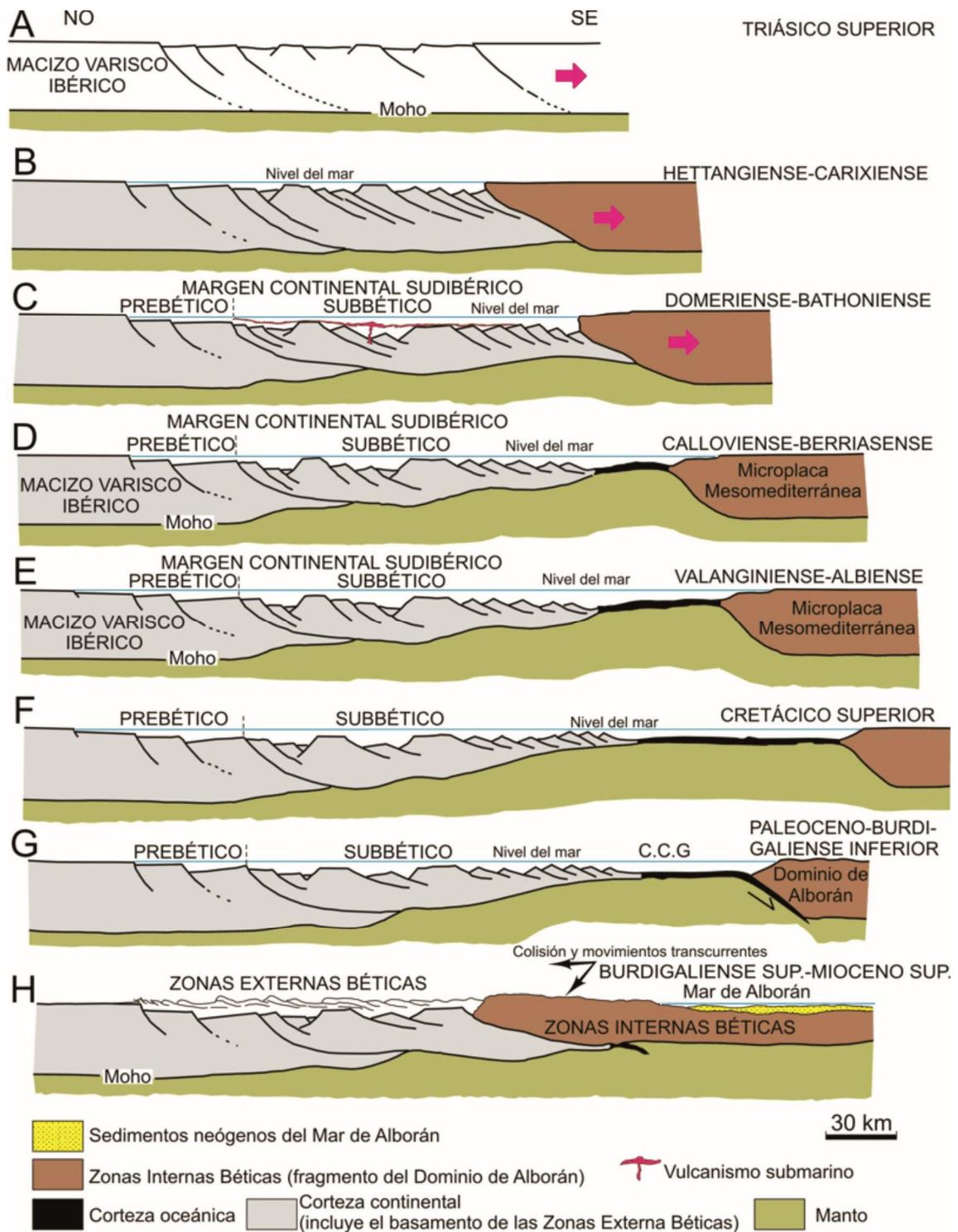


Figura 2-3. Evolución del margen continental sudibérico (modificado de Vera, 2004). C.C.G.: Complejo del Campo de Gibraltar.

Pangea tuvo como reflejo en esta zona el desarrollo de una fuerte fracturación, proceso que continuó de forma intermitente durante el Triásico y Jurásico (Figura 2-3.A; Vera, 2004). El desarrollo de este sistema fue de carácter transtensivo, al encontrarse en la zona de separación entre Europa y África con un importante movimiento transcurrente.

El proceso estuvo acompañado de un claro adelgazamiento cortical (Figura 2-3.B), junto al desarrollo esporádico de procesos volcánicos y una profundización de las

cuencas sedimentarias, que con posterioridad dieron lugar a los diferentes dominios de las Zonas Externas e Internas (Figura 2-3.C). Ya en el Jurásico Medio-Cretácico Inferior, se llega incluso a formar corteza oceánica (Figura 2-3.D), si bien nunca en proporciones significativas. Los procesos de fracturación continúan hasta el Cretácico Medio, que unido a una dispar subsidencia térmica, hace posible el desarrollo de un importante sistema de altos y surcos, explicando así la importante diversificación en los sistemas sedimentarios de dicha época (Figura 2-3.E).

En resumen, los principales rasgos estructurales actuales de la zona se deben a los procesos desarrollados durante la Orogenia Alpina. Esta Orogenia en la zona se debe fundamentalmente a la aproximación N-S de las placas Eurasiática y Africana desde el Cretácico Superior (Figura 2-3.F), debido a un proceso de carácter transpresivo. Si bien existen diversas teorías para la evolución de la región, hay consenso en la existencia de una primera fase de aproximación en donde se desarrollaría la subducción de la corteza oceánica comprendida entre ambas placas (Figura 2-3.G) (Blanco y Spakman, 1993; Zeck, 1996). Ligado a este evento se dio la adición de manto litosférico subcontinental, dando lugar a la formación de los afloramientos peridotíticos. Al finalizar dicha subducción, tuvo lugar la colisión entre ambos continentes, con el consiguiente engrosamiento cortical por apilamiento de cabalgamientos (Figura 2-3.H), y desarrollo de un metamorfismo en profundidad (Gómez Pugnare y Fernández Soler, 1987; Tubía y Gil Ibarguchi, 1991), que fue intensificándose hasta alcanzar su máximo en el Paleoceno-Eoceno.

2-1.3. Evolución geológica del Oligoceno a la actualidad

La colisión continental condujo a la deformación y emersión de los materiales implicados, dando lugar a los principales sistemas montañosos observados en la actualidad. Se distinguen 2 pulsos sedimentarios diferentes:

1.- En el primero, de carácter sinorogénico y desarrollado en el Mioceno Inferior-Medio, se da la formación de cuencas sedimentarias en el interior del orógeno. Principalmente se sitúan al sur, son conocidas como Cuencas Intracadena (Sanz de Galdeano y Vera, 1991 y 1992). En el margen norte aparece una cuenca de antepaís, conocida como Estrecho Norbético (Colom, 1952), Cuenca Proto-Gualdalquivir (Sanz de Galdeano y Vera, 1991 y 1992) y Cuenca de Antepaís Norbética (Soria, 1998). La posterior evolución de esta última cuenca dará lugar a la Cuenca del Guadalquivir (Vera, 2004). El hecho de ser contemporáneo a los procesos orogénicos provoca que se encuentren fuertemente deformadas, así como que, en algunos casos, se emplacen sobre ellos materiales más antiguos (anteriormente citado Complejo Olistostrómico).

2.- El segundo pulso se da a partir del Mioceno Superior, con la formación de las Cuencas Postorogénicas, desarrolladas a lo largo de todo el orógeno. Su formación responde exclusivamente a procesos de acercamiento entre África y Europa, cuyo reflejo es el levantamiento de diferentes sistemas montañosos, que individualizan las diferentes cuencas (Cuencas de Almería-Níjar, Tabernas, Sorbas, Vera...; Braga *et al.*, 2003). Si bien la individualización de estas cuencas hace que cada una de ellas muestre diferentes desarrollos, se observan características comunes:

-Los primeros sedimentos de todas las cuencas son conglomerados y areniscas rojas, reflejo del levantamiento de relieves emergidos cercanos, así como su posterior erosión.

-Desarrollo de sistemas arrecifales en las zonas más costeras (Mioceno Superior), mientras que en la zona de talud se depositaba un potente sistema de sedimentos

detríticos (conglomerados y areniscas) mediante un sistema de abanicos submarinos, sobre los que posteriormente se desarrollaron calizas bioclásticas y margas.

-En el Messiniense, el cierre del Mar Mediterráneo permitió su desecación (acontecimiento conocido como “Crisis Salina del Messiniense”). Este hecho permitió el depósito de un importante sistema evaporítico, que en algunas zonas llegó a tener más de un kilómetro de espesor. Estas evaporitas son especialmente ricas en sulfatos (esencialmente yeso), y su presencia se puede observar en las cuencas intramontañosas mencionadas.

-A partir de dicho momento y hasta el Plioceno, continuaron depositándose materiales marinos, siendo inicialmente margas y posteriormente materiales detríticos.

-La posterior emersión de estas cuencas no sólo interrumpió los procesos sedimentarios, sino que con ello comenzaron los procesos erosivos, excepto en zonas deprimidas (sistemas deltaicos y ramblas).

2-1.4. Tectonismo: modelos genéticos para la Cordillera Bética

La interpretación tectónica de los diferentes procesos alpinos, así como de los diferentes datos geológicos (estudios gravimétricos, sismológicos...) no permiten obtener una clara historia geológica en lo referente al tectonismo de la zona. De hecho, existen diversas teorías que intentan explicar la evolución de este sector, y que se sintetizan a continuación (Calvert *et al.*, 2004) (Figura 2-4):

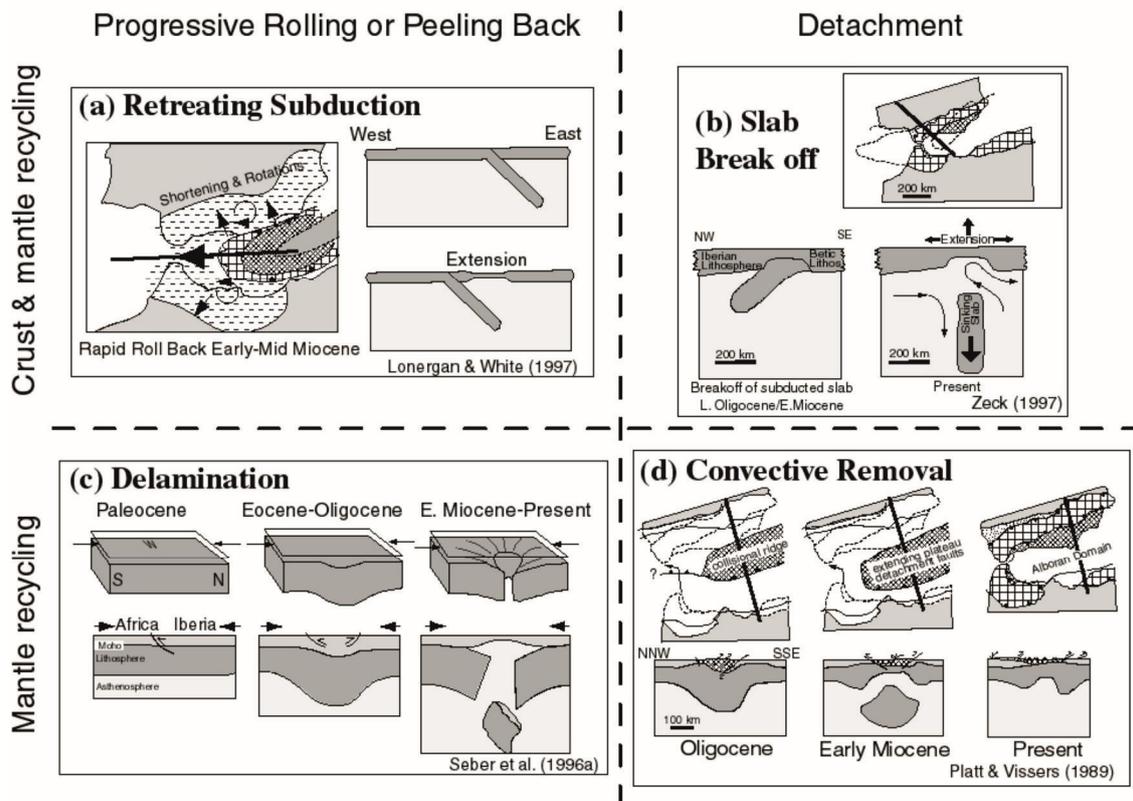


Figura 2-4. Diferentes modelos tectónicos propuestos para la evolución de la Cordillera Bética (tomado de Calvert *et al.*, 2000).

-Migración hacia el W de la “Microplaca de Alborán” (Andrieux *et al.*, 1971) (Figura 2-4.A). Durante los procesos de acortamiento y acercamiento de las placas Europea y Africana, se daría una subducción desde la zona atlántica hacia el este, provocando un proceso de “roll-back” o movimiento de la Placa de Alborán hacia el W (Royden, 1993), estando la zona de subducción situada en el Arco de Gibraltar (Sengör, 1993; Lonergan y White, 1997).

-Fracturación de bloque litosférico en la subducción (Figura 2-4.B). Esta teoría se basa en la existencia de subducción continental bajo la placa de Alborán. Propone que un bloque litosférico subdujo durante el Cretácico y Paleógeno, fracturándose durante el Mioceno. Este hecho dio lugar a la ascensión, extensión y cabalgamientos exteriores. El bloque subducente estaría actualmente en una posición vertical por debajo del mar de Alborán, concretamente a la altura del SE español. No obstante, existen divergencias sobre la dirección de la subducción: hacia el N (Zeck, 1996, 1997, 2004), hacia el S-SE (Galindo Zaldívar *et al.*, 1997; Morales *et al.*, 1999) o de doble subducción (Torres Roldán *et al.*, 1986).

-Delaminación de la litosfera bajo el mar de Alborán (García-Dueñas *et al.*, 1992; Docherty y Banda, 1995; Seber *et al.*, 1996; Tandon *et al.*, 1998; Calvert *et al.*, 2000) (Figura 2-4.C). Datos geofísicos revelan la existencia de un cuerpo litosférico hundiéndose en el manto en la zona oeste del orógeno, además de un fragmento aún más profundo y ya desprendido de la litosfera. Ello se interpreta como el despegue de una raíz litosférica engrosada e inestable.

-Reemplazamiento convectivo de un engrosamiento litosférico por un manto astenosférico (Platt y Visser, 1989; Platt *et al.*, 1998) ((Figura 2-4.D). Similar a la hipótesis anterior, se basa en el desprendimiento de una raíz cortical formada en el proceso de colisión continental.

2-1.5. Magmatismo Neógeno en la Cordillera Bética

Se han desarrollado importantes procesos volcánicos en este orógeno desde el Mioceno hasta la actualidad. El grueso del vulcanismo aparece representado en el extremo E formando un cinturón volcánico que se extiende desde Cartagena (Murcia) hasta Cabo de Gata (Almería). No obstante, se debe señalar que los afloramientos de materiales volcánicos continúan bajo el mar a lo largo de la zona de Alborán, llegando a ser volumétricamente más importantes que los que afloran en superficie (Comas *et al.*, 1999). Este vulcanismo aparece de nuevo en superficie en el norte de África, en las cordilleras del Rif y Tell (Duggen *et al.*, 2005) (Figura 2-5).

Este vulcanismo, en las Cordilleras Béticas, define la denominada Provincia Volcánica del SE de España (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; Fernández Soler, 1996). La gran variabilidad en cuanto a la geoquímica, petrología y tipología de los diferentes eventos magmáticos hacen que exista una gran variedad de materiales ígneos. No obstante, se pueden clasificar en 5 grandes grupos:

-Serie toleítica: se trata de los materiales volcánicos más antiguos y más occidentales. Consisten en una serie de diques básicos en las cercanías de Málaga (Tubía, 1985; Torres Roldán *et al.*, 1986), que se presentan atravesando materiales Maláguides y Alpujárrides. Dichos autores, y mediante el método radiométrico K/Ar, les adjudican una edad de 22-24 millones de años (Ma), si bien trabajos más recientes (Turner *et al.*, 1999) calculan edades más antiguas (27-30 Ma). A este grupo también corresponden las andesitas piroxénicas encontradas en la Isla de Alborán y muestras del fondo del Mar de Alborán (Molin, 1980; Fernández Soler y Comas, 2001; Duggen *et*

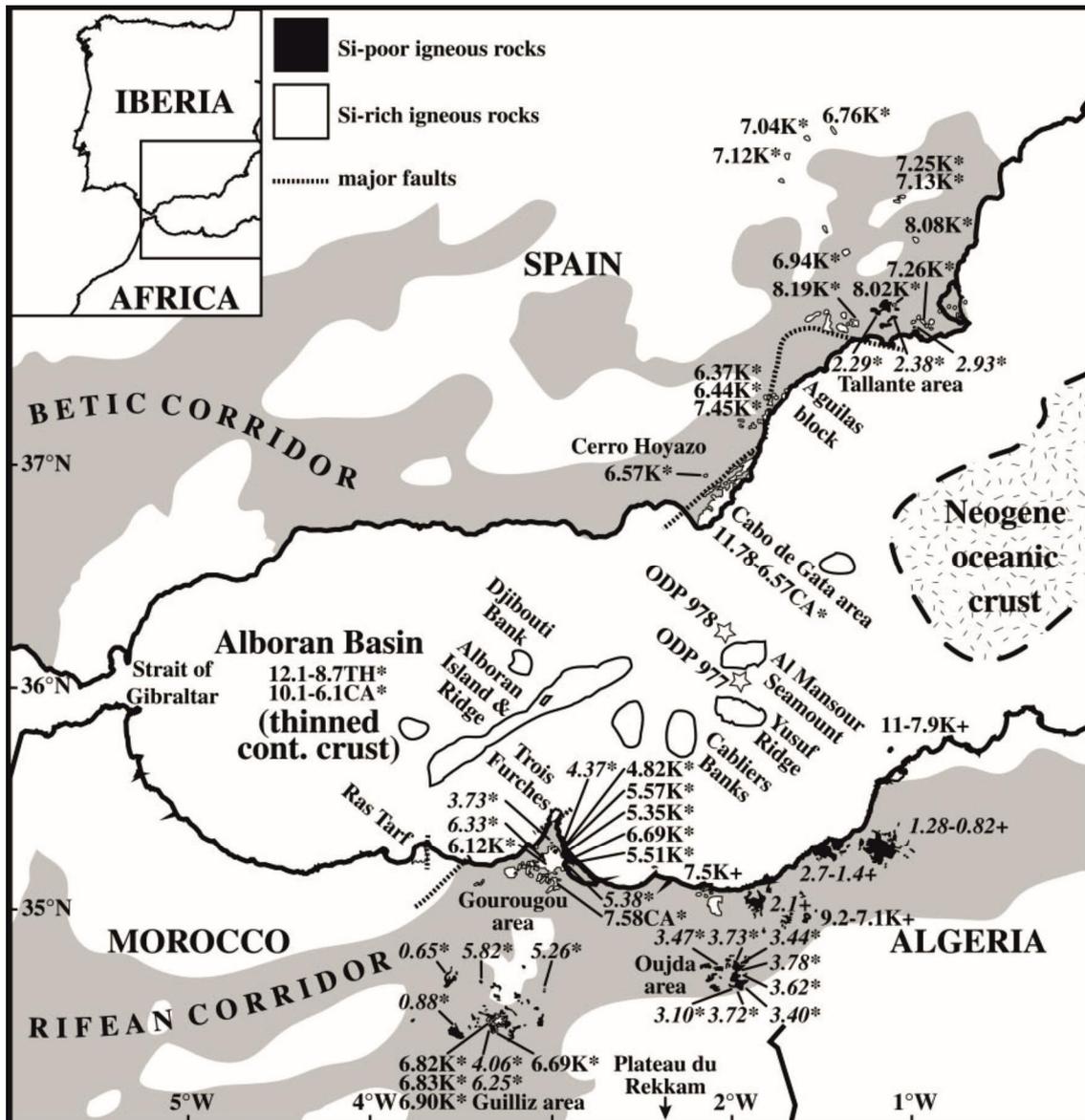


Figura 2-5. Distribución de los materiales volcánicos en el SE de España y N de África, así como sus dataciones (Duggen et al., 2005).

al., 2004), con una edad comprendida entre 9 y 11 Ma (Duggen et al., 2004).

-Serie calcoalcalina (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980): volumétricamente es el vulcanismo más importante, con una continuidad desde Cabo de Gata hasta Carboneras (Figura 2-6), limitándose hacia el NW por la Falla de Carboneras. Aparece representada por andesitas basálticas, andesitas, dacitas y riolitas, con predominio de andesitas y dacitas, correspondiendo a materiales calcoalcalinos con contenidos intermedios en potasio (Gill, 1981; Fernández Soler, 1996). Depositados en un ambiente submarino somero o de carácter costero (Fernández Soler, 1996), estos materiales dieron lugar a estructuras tales como campos de domos y depósitos de piroclastos. Fernández Soler (1996) propone la existencia de cámaras magmáticas someras, con magmas evolucionados de carácter ácido. Los mecanismos de funcionamiento de estos sistemas magmáticos serían los siguientes:

*De forma episódica, magmas de mayor temperatura y de tipo básico irrumpirían en dichas cámaras (Figura 2-7.A, caso A):

*La interacción de estos magmas con las paredes de la cámara provocarían fenómenos de asimilación (Figura 2-7.B), dando lugar a diferenciados básicos (zona inferior) y ácidos (zona superior).

*Al cesar el aporte de fundidos periódicos, la citada diferenciación cesaría, y su posterior extrusión daría lugar a la formación de los campos de domos (Figura 2-7.A, caso B).

*Al interaccionar los magmas con aguas meteóricas-marinas, daría lugar a erupciones hidromagmáticas (Figura 2-7.A, caso C).

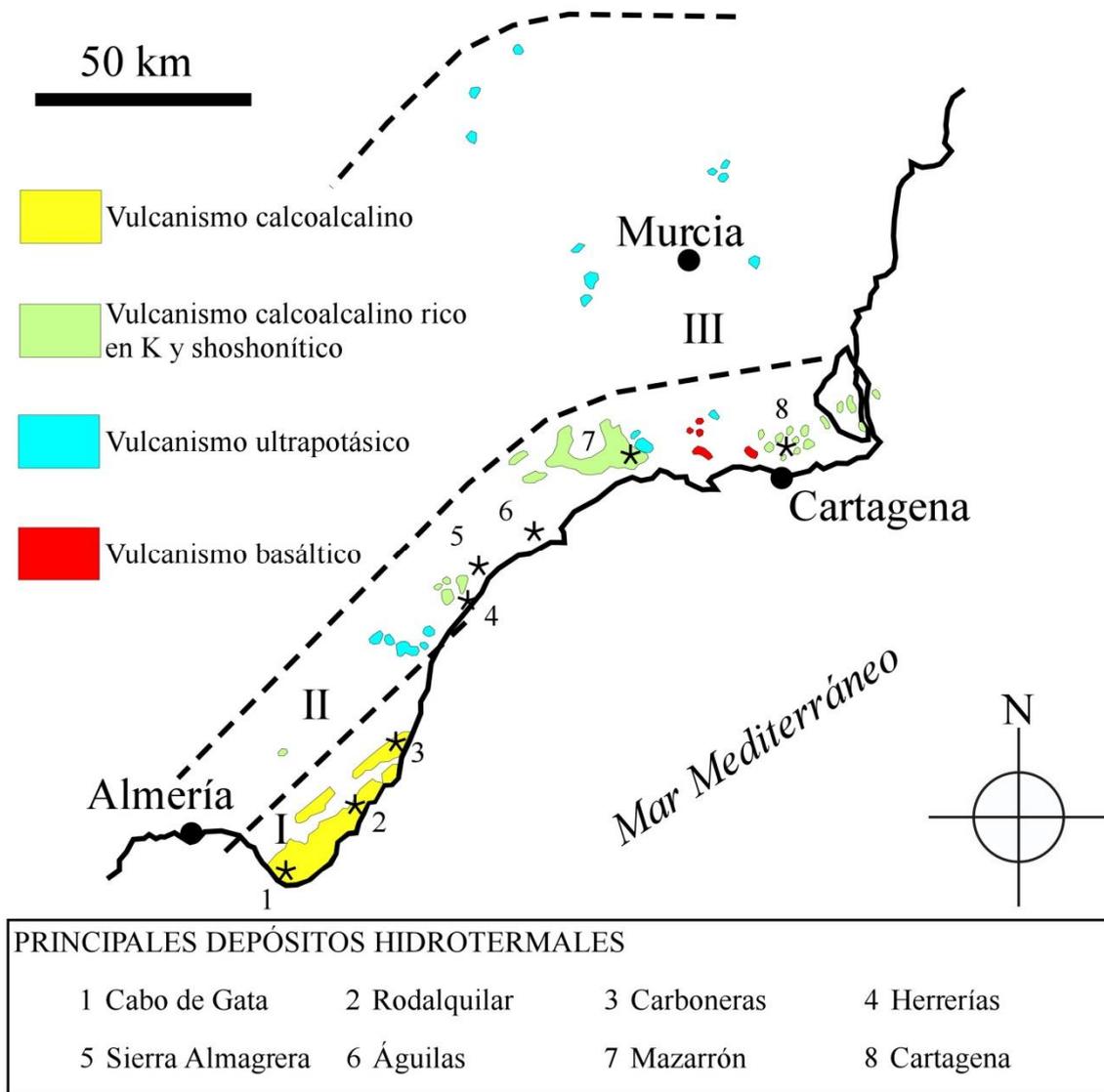
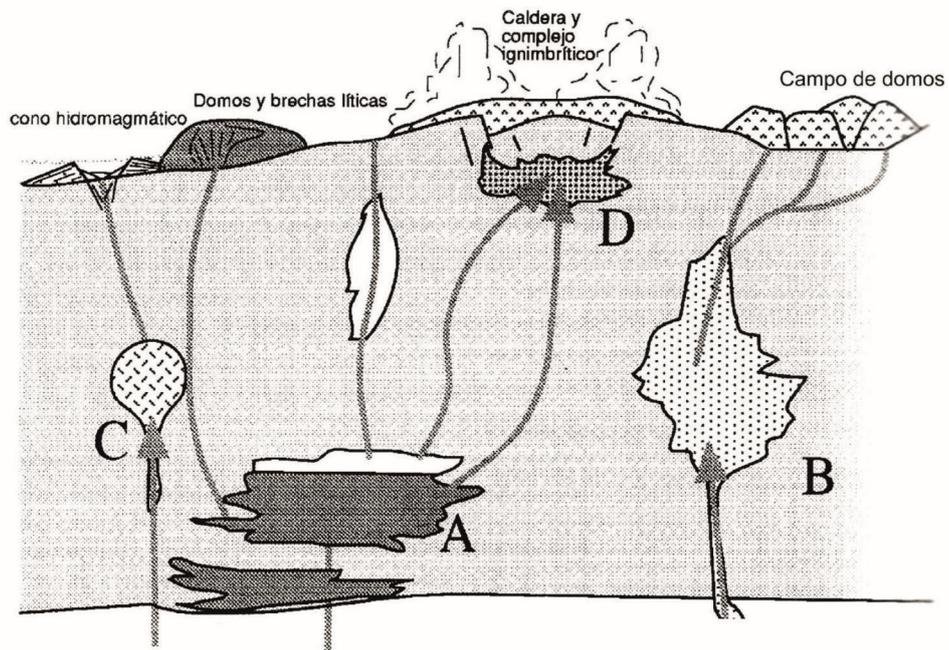


Figura 2-6. Afloramiento de materiales volcánicos en el SE de España, diferenciando entre las diferentes series definidas. Las zonas I, II y III, separadas por líneas discontinuas, definen regiones con diferentes tipologías en el vulcanismo. Asimismo, se han incluido algunos de los depósitos minerales más importantes de la zona, vinculados a procesos hidrotermales ligados al vulcanismo (modificado de López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980).

(A)



(B)

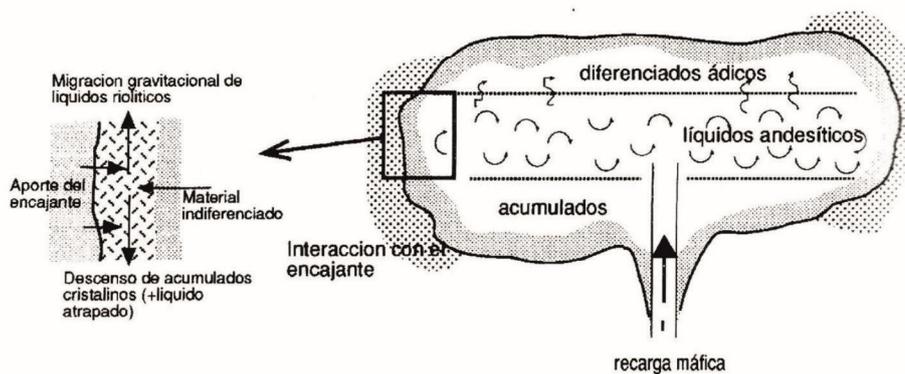


Figura 2-7. A.- Desarrollo, evolución y emplazamiento de los magmas en zonas de la corteza continental superior. B.- Evolución de los magmas en las cámaras magmáticas, con procesos de asimilación de las paredes del mismo (Fernández Soler, 1996).

*En ocasiones, la interacción de magmas ácidos con otros más básicos en cámaras someras pudieron provocar erupciones de carácter explosivo, formando estructuras en forma de caldera (Figura 2-7.A, caso D).

Las dataciones realizadas mediante correlación estratigráfica de los materiales sedimentarios intercalados entre las series volcánicas arrojan una edad del vulcanismo comprendido entre finales del Oligoceno y el Tortonense (Arribas, 1992). Las dataciones de edad absoluta en roca volcánica mediante el método $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ arrojan una edad comprendida entre los 16 y los 7,5 Ma (Bellon y Brousse, 1977; Bellon *et al.*, 1983; Di Battistini *et al.*, 1987; Turner *et al.*, 1999; Zeck *et al.*, 2000). Datos recientes apuntan a edades más antiguas (20,2 Ma; Scotney *et al.*, 2000). No obstante, a escala de este vulcanismo no se observa una edad decreciente hacia el norte (Arribas, 1992).

-Serie calcoalcalina rica en potasio y shoshonítica (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; Bellon *et al.*, 1983; Hernández *et al.*, 1987) (Figura 2-6): los edificios volcánicos de este tipo son de escasa entidad, desarrollándose domos, brechas de domos y diques, en forma de andesitas, dacitas, riódacitas, banakitas y latitas. En general, se trata de rocas de tipo peraluminoso (con corindón normativo), si bien no es una característica general (Fernández Soler, 1996); en menor proporción, se desarrollan también depósitos piroclásticos. Este tipo de vulcanismo muestra un claro control estructural, al estar limitado por sistemas de fracturas. Una característica singular es el importante contenido en enclaves, tanto de rocas metamórficas como ígneas. Entre las rocas metamórficas (metamorfismo térmico sobreimpuesto a metamorfismo regional) son especialmente abundantes los gneises de posible origen cortical profundo, representando restos de la formación de magmas (Zeck, 1970); también se observan enclaves de cuarcitas y esquistos, procedentes de la roca de caja cercana. En cuanto a los enclaves de origen ígneo, se trata de restos de un magma básico incorporado a los anteriormente mencionados fundidos anatéticos. Las dataciones realizadas arrojan una edad comprendida entre 11 y 6,2 Ma (Bellon *et al.*, 1983; Munksgaard, 1984).

-Serie ultrapotásica: consiste en lamproitas que extruyen sedimentos en forma de domos, diques y pequeñas coladas. Se trata de rocas muy escasas en la naturaleza, con minerales modales característicos tales como olivino y flogopita. Se encuentran repartidas por Almería, Murcia y Albacete (Figura 2-6), tienen una edad de 8,6-5,7 Ma (Nobel *et al.*, 1981; Bellon *et al.*, 1983; Turner *et al.*, 1999). Para su formación se establece un origen por fusión parcial de un manto superior rico en flogopita, no excluyendo posibles aportes corticales (Venturelli *et al.*, 1984).

-Basaltos alcalinos: basaltos olivínicos que aparecen en coladas asociadas a conos estrombolianos en el NW de Cartagena (Figura 2-6). Se tratan de estructuras aisladas, siendo abundantes los xenolitos, tanto de origen mantélico (peridotitas, piroxenitas, anfíbolitas) como cortical profundo (esquistos); también se observan xenocristales de olivino, piroxeno y anfíboles (Sagredo, 1972 y 1973; Boivin, 1982; Vielzeuf, 1983; Capedri *et al.*, 1989). La edad de estos materiales está en torno a 4-2 Ma (Bellon y Brousse, 1977; Bellon *et al.*, 1983), si bien se han obtenido edades de hasta 11 Ma (Turner *et al.*, 1999).

2-1.5.1. Origen del magmatismo: modelos tectónicos

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en el Neógeno, y tras la etapa comprensiva que dio lugar al Orogéno Bético-Rifeño por colisión continental, tuvo lugar un proceso distensivo, al cual muchos autores vinculan el vulcanismo de la región (Fernández Soler y Muñoz, 1988; Platt y Vissers, 1989; Doblas y Oyarzun, 1989 y 1991; Fernández Soler, 1996; Turner *et al.*, 1999; Benito *et al.*, 1999). No obstante, existen autores que asocian su origen con el funcionamiento de zonas de desgarre, mediante fracturas subverticales (Bousquet, 1979; Hernández *et al.*, 1987; De

Larouzière *et al.*, 1988; Martín Escorza y López Ruiz, 1988). Sin embargo, para esta última teoría existe el inconveniente de que, si bien el funcionamiento en la actualidad de dichas fracturas está confirmado, no queda claro si se desarrolló durante los procesos magmáticos.

Para la hipótesis ligada a los procesos extensionales, las teorías propuestas parten de la existencia de un manto litosférico previamente metasomatizado. Este requisito se cumpliría partiendo de la existencia en el Cretácico Superior-Oligoceno, de un proceso de subducción (Figura 2-8.A) originado durante la aproximación de las placas litosféricas continentales (Benito *et al.*, 1999; López Ruiz *et al.*, 2002; Beccaluva *et al.*, 2004; Duggen *et al.*, 2004).

La placa subducente, bien corteza oceánica, bien corteza continental adelgazada, transporta fluidos que metasomatizan intensamente el manto litosférico. El metasomatismo finaliza en el momento de colisión continental (y por lo tanto, interrupción de la subducción) en el Paleógeno Inferior (Figura 2-8.B). No obstante, algunos autores hablan de que el proceso de reemplazamiento metasomático es previo, con una edad de hace más de 1.000 Ma (Pearson *et al.*, 1991; Fernández Soler, 1996).

En una primera fase, durante el Oligoceno final-Mioceno inicial se dan los primeros esfuerzos distensivos (al menos de forma local) (Figura 2-8.C). Esto permite la formación de los primeros procesos magmáticos en forma de rocas de la serie toleítica (vulcanismos toleíticos en Málaga e Isla de Alborán). Sin embargo, a partir del Mioceno medio, y ligado a un claro proceso extensional (de origen discutido, ver capítulo 2-1.4) es cuando se desarrolla la principal actividad volcánica en la zona (Figura 2-8.D). Se observa una disposición zonada de las rocas volcánicas, así como una gradación en la edad. Estas características apoyan la idea (López Ruiz *et al.*, 2002) de que en la zona de mayor adelgazamiento cortical se desarrolló el vulcanismo de la serie calcoalcalina. Posteriormente el vulcanismo calcoalcalino rico en potasio y shoshonítico apareció en zonas de menor adelgazamiento. Finalmente, el vulcanismo ultrapotásico se produjo en zonas de mínimo adelgazamiento. Esta teoría justifica que los fundidos en la zona central de la estructura sean predominantemente mantélicos, y que el engrosamiento cortical hacia los bordes permite una progresiva contaminación. Este proceso se da, bien por interacción de los magmas ascendentes, bien por adicción en los propios procesos de subducción (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; Fernández Soler 1996; Benito *et al.*, 1999; Turner *et al.*, 1999; Fernández Soler y Comas, 2001). Asimismo, esclarece que estos procesos únicamente ocurran en las zonas delimitadas por los cabalgamientos frontales y despegues extensionales de las Béticas y del Rif.

Por el contrario, los basaltos alcalinos no tendrían aparentemente una vinculación con estos procesos, y estarían más vinculados a manifestaciones volcánicas similares como las de Campo de Calatrava, Levante y Gerona en España, Marruecos, Macizo Central en Francia y Macizo Renano y Macizo de Bohemia en Centroeuropa (Vera, 2004). Si bien han existido diversas teorías para explicar estos procesos (e.g. teoría de la superpluma), lo que queda patente es que el vulcanismo está vinculado a procesos extensionales (Figura 2-9), justificables como resultado del aumento de los esfuerzos comprensivos a partir del Mioceno (Ziegler, 1994).

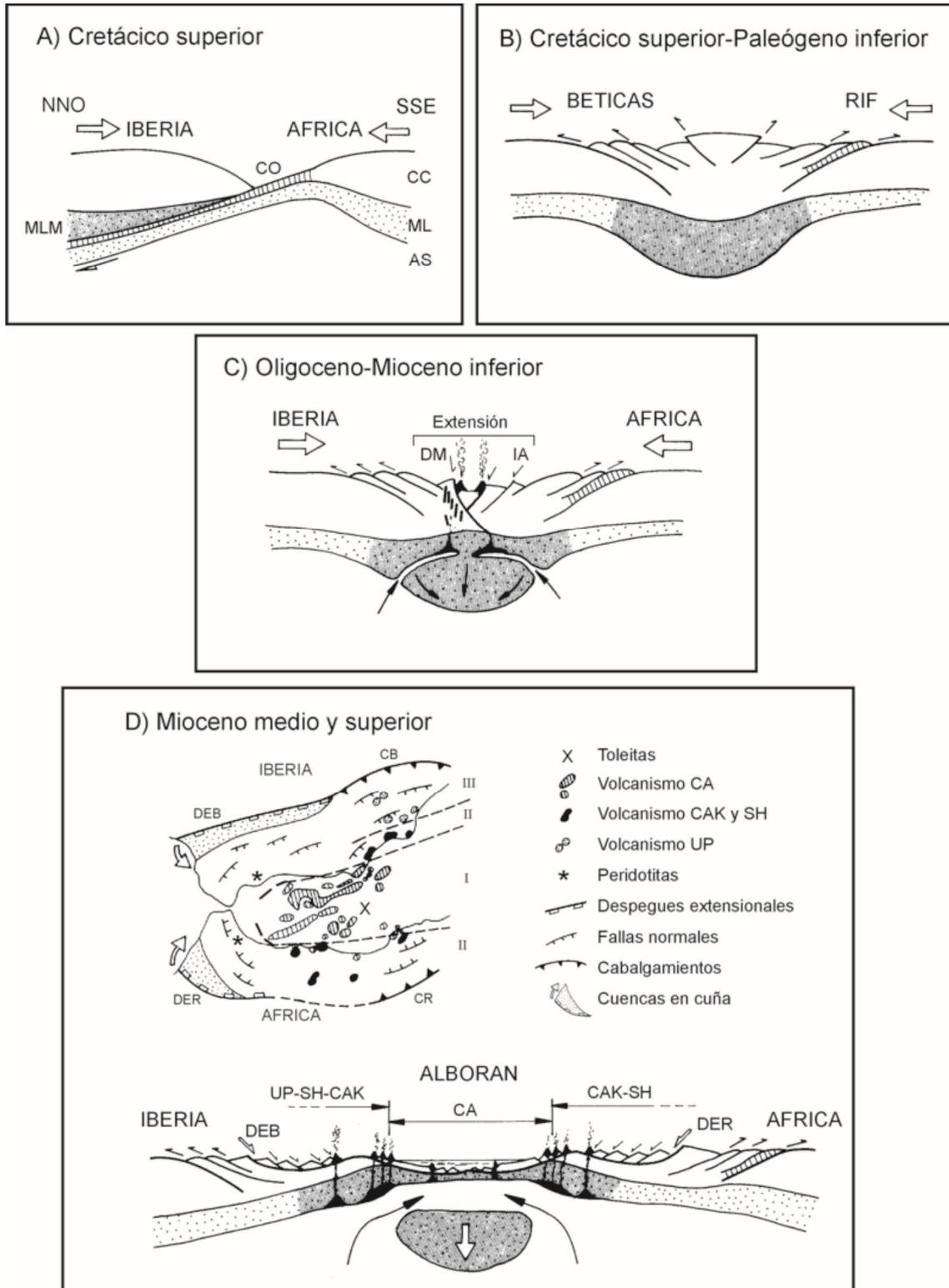


Figura 2-8. Evolución tectónica propuesta para el Orogéno Bético-Rifeño y la formación de los procesos magmáticos Neógenos (modificado de López Ruiz et al., 2002; Vera, 2004). AS = astenosfera; CA = vulcanismo calcoalcalino; CAK = vulcanismo calcoalcalino rico en potasio; CB = cabalgamientos frontales de la cordillera Bética; CC = corteza continental; CO = corteza oceánica; CR = cabalgamientos frontales del Rif; DEB = despegues extensionales de la cordillera Bética; DER = despegues extensionales del Rif; DM = diques toleiticos de Málaga; IA = magmatismo toleitico en la isla de Alborán; ML = manto litosférico; MLM = manto litosférico metasomatizado; SH = vulcanismo shoshonítico; UP = vulcanismo ultrapotásico. Para I, II y III, ver Figura 2-6.

2-2. GEOLOGÍA DE LA ZONA DE ESTUDIO

2-2.1. San José

Se trata de la región emergida más meridional de la provincia volcánica del SE, conformado por materiales de la serie calcoalcalina. Se sitúa en la zona sur del Cabo de Gata, área montañosa situada al W del pueblo de San José, en el término municipal de Níjar (Almería). La zona se sitúa a una altitud relativamente baja (las cotas más altas se sitúan en los cerros Carneros (435 m) y Revancha (385 m)). Debido a la orografía más abrupta y la fuerte alteración hidrotermal que han sufrido los materiales, es una de las áreas menos estudiadas en cuanto al vulcanismo. Bordet (1985) la estudió, pero el trabajo más detallado es, sin duda, el de Fernández Soler (1996), que además consideró para el estudio de las rocas volcánicas la existencia de alteración.

Se debe puntualizar que existe una amplia gama de litologías y eventos volcánicos, lo cual dificulta aún más el estudio de la secuencia estratigráfica en este vulcanismo.

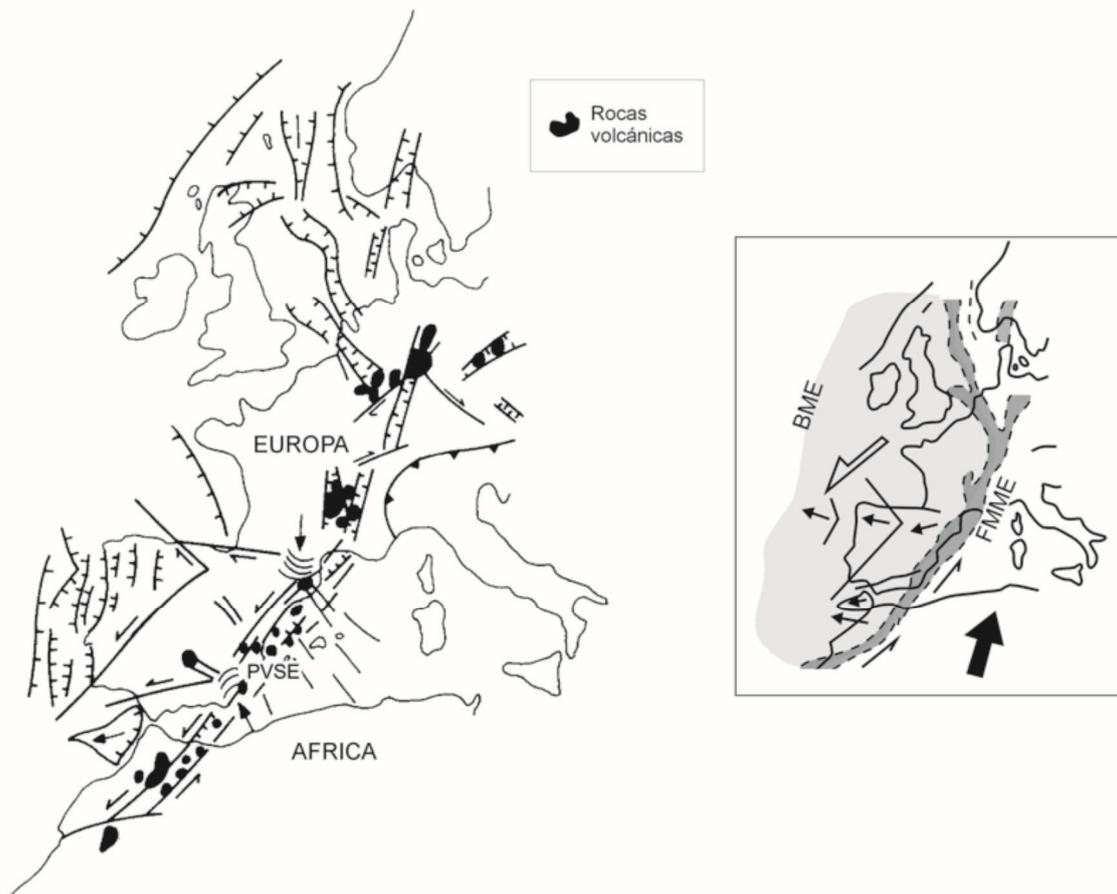


Figura 2-9. Esquema geodinámico propuesto para el vulcanismo alcalino en Europa (modificado de López Ruiz et al., 2002; Vera, 2004). Existiría una megafalla sinistral/extensional “marroquí mediterráneo europea” (FMME), diferenciando un “bloque mediterráneo-europeo” (BME) al oeste de la misma. PVSE: Provincia Volcánica del SE de España.

Esta región está separada del resto de materiales volcánicos hacia el NE por la Falla de San José. Esta falla, de dirección NW-SE y de tipo de desgarre senestra, limita el bloque aquí estudiado, y donde la alteración hidrotermal es generalizada, de otro bloque donde no existe dicha alteración. Debido a la presencia de alteración, y los rápidos cambios laterales de litología, es difícil establecer el salto de dicho accidente. Hacia el W, los materiales sedimentarios modernos sepultan los materiales volcánicos, si bien su existencia en profundidad se ha constatado en perforaciones realizadas.

2-2.1.1. Materiales volcánicos

Debido a la mencionada alteración, el estudio de los materiales volcánicos se ha centrado especialmente en su extremo sur, donde la alteración es de bajo grado (Fernández Soler y Muñoz, 1988; Fernández Soler, 1996). Bordet (1985) define en principio la existencia de dos volcanes en escudo (volcanes de la Majada de Lo Alto y Alemanes Nuevos), los cuales están conformados por materiales riódacíticos y riolíticos, que son posteriormente cortados por diques y domos. Fernández Soler (1996) sugiere que dicha hipótesis es excesivamente simplista, proponiendo un sistema mucho más complejo, con una columna estratigráfica más heterogénea, que de muro a techo se sintetiza de la siguiente manera (Figura 2-10.A):

-Serie Piroclástica Inferior: esta serie la forman los materiales volcánicos más antiguos aflorantes en San José. De origen explosivo, se diferencian dos unidades:

*La primera, en posición basal, constituida por coladas piroclásticas blancas (Figura 2-10.B), con una gran extensión horizontal y una potencia mínima de un kilómetro (no se ha observado nunca la base de esta unidad), ricas en fragmentos de pómez y de tipo lítico. Petrográficamente se clasifican como riolitas y riódacitas, compuestas por cuarzo, plagioclasa, biotita y anfíboles.

*La segunda unidad, concordante respecto a la anterior, se clasifican como rocas volcanoclásticas intermedias. Estas últimas llegan a alcanzar 80 metros de potencia, constituidas por coladas piroclásticas pumíticas, depósitos de *surge* y brechas líticas.

-Rocas Masivas del Ciclo Inferior: son lavas formando domos (Figura 2-10.C) que se presentan cortando la Serie Piroclástica Inferior (Figura 2-10.D); ocasionalmente presentan una transición gradual estos domos y las unidades piroclásticas anteriores, lo que demuestra que son coetáneos. Estos domos aparecen de forma aislada o en grupos conformando dispositivos de aspecto radial, y que se vinculan con la formación de morfologías de tipo caldera de pequeño tamaño (Fernández Soler y Muñoz, 1988). Presentan composición dacítica con fenocristales de anfíbol y biotita. Se observan estructuras de claro origen volcánico, como lo son los bandeados de flujo y la disyunción columnar, con foliación de flujo y pliegues en los bordes de los domos.

-Serie Piroclástica Superior: se trata de rocas andesíticas piroxénicas, de color oscuro, donde predominan las rocas masivas y las brechas líticas autoclásticas asociadas (Figura 2-10.E), que llegan a mostrar 100 metros de potencia; también se observan brechas líticas piroclásticas, junto con coladas pumíticas y niveles de *surge*.

-Andesitas Anfibólicas Tardías: sólo existe un afloramiento de estos materiales en superficie, conformando el área topográfica conocida como Cerro Martos. Estas rocas muestran altos contenidos en anfíboles, biotita y piroxeno. De grano fino-medio, su formación se vincula a condiciones marinas someras. Este vulcanismo cierra la actividad volcánica en la zona.

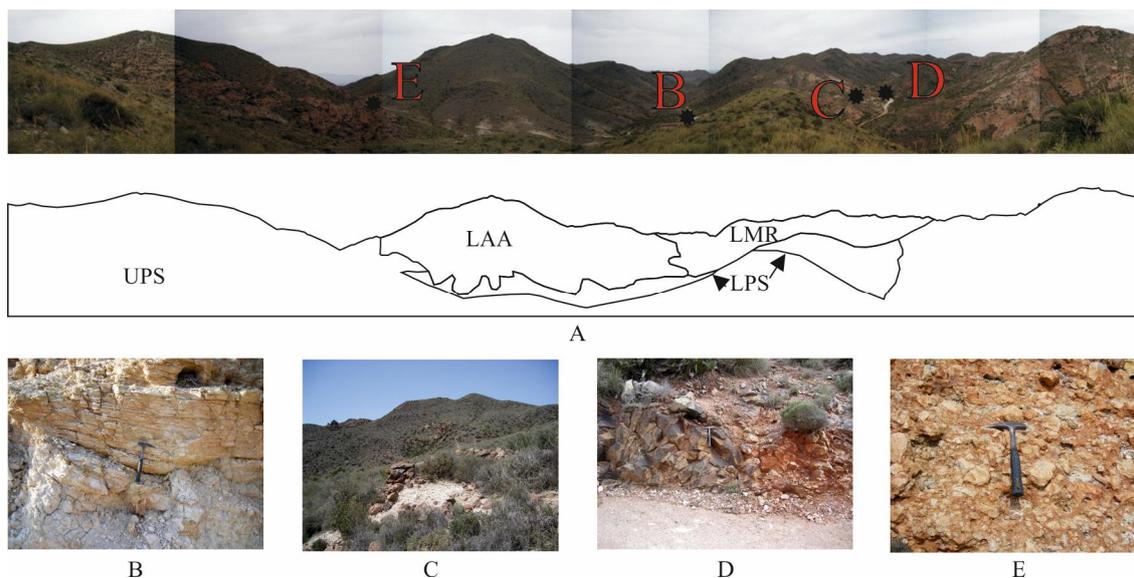


Figura 2-10. Visión panorámica del Distrito de San José. Los puntos marcados representan la situación de las imágenes en detalle posteriores. A.- Esquema de la posición de los diferentes materiales existentes en dicha panorámica. LPS, Serie Piroclástica Inferior; LMR, Rocas Masivas del Ciclo Inferior; UPS, Serie Piroclástica Superior; LAA, Andesitas Anfibólicas Tardías. B. Coladas piroclásticas blancas de la Serie Piroclástica Inferior. C. Unidades domales de la serie de Rocas Masivas del Ciclo Inferior. D. Detalle del contacto de las Rocas Masivas del Ciclo Inferior cortando la Serie Piroclástica Inferior. E. Brecha piroclástica de la Serie Superior.

Las dataciones realizadas en estos materiales revelan una edad comprendida entre los 10,8 y 14 Ma (Bellon, 1976; Bellon *et al.*, 1983; Di Battistini *et al.*, 1987). No obstante, sondeos realizados han llegado a sobrepasar los 1.000 metros de profundidad, sin llegar al basamento (Fernández Soler, 1996), lo cual hace posible la existencia de edades superiores, ya observadas en otras zonas del sector. Todo esto permite comprobar la existencia de una alternancia de procesos efusivos tranquilos (domos) alternados con otros de carácter explosivo (unidades piroclásticas), si bien la alteración hidrotermal y la abundancia en procesos volcánicos justifican que no puedan distinguirse claramente estructuras del tipo de calderas volcánicas.

2-2.1.2. Alteración hidrotermal

La fuerte alteración hidrotermal en esta área es muy patente (Páez Carrión y Sanchez Soria, 1965; Pineda Velasco, 1984; Fernández Soler, 1996). Todos ellos apuntan a que la mineralogía volcánica ha sido transformada en mayor o menor medida. Estos autores distinguen dos tipos principales de alteración (Figura 2-11): un primero, de bajo grado, y que se limita a transformaciones minerales, conservándose las estructuras y texturas primarias volcánicas; el segundo tipo correspondería a un mayor grado de alteración, donde los procesos hidrotermales han borrado incluso las mencionadas texturas y estructuras.

2-2.2. Otras zonas de estudio en rocas calcoalcalinas

Las características del Distrito de San José se han comparado con las de otros distritos vecinos.

2-2.2.1. Rodalquilar

Se sitúa al NE de San José, a escasos kilómetros. La petrología ha sido ampliamente estudiada, pese a sufrir también importantes procesos de alteración hidrotermal (Lodder, 1966; Sánchez Cela, 1968 a y b; Bordet, 1985; Rytuba *et al.*, 1990; Fernández Soler, 1996). En base a todos estos estudios, se distinguen las siguientes unidades (Fernández Soler, 1996) (Figura 2-12):

-Roca precaldera: corresponde a los materiales volcánicos más antiguos en la zona, representado por andesitas con proporciones variables de piroxeno, anfíboles y biotita, formando brechas, coladas y domos en estratovolcanes.

-Coladas piroclásticas del Cinto y domos riolíticos: sobre los materiales precaldera se depositaron coladas piroclásticas que llegan a desarrollar grandes potencias en algunos puntos (superior a los 200 metros). Su base corresponde a una

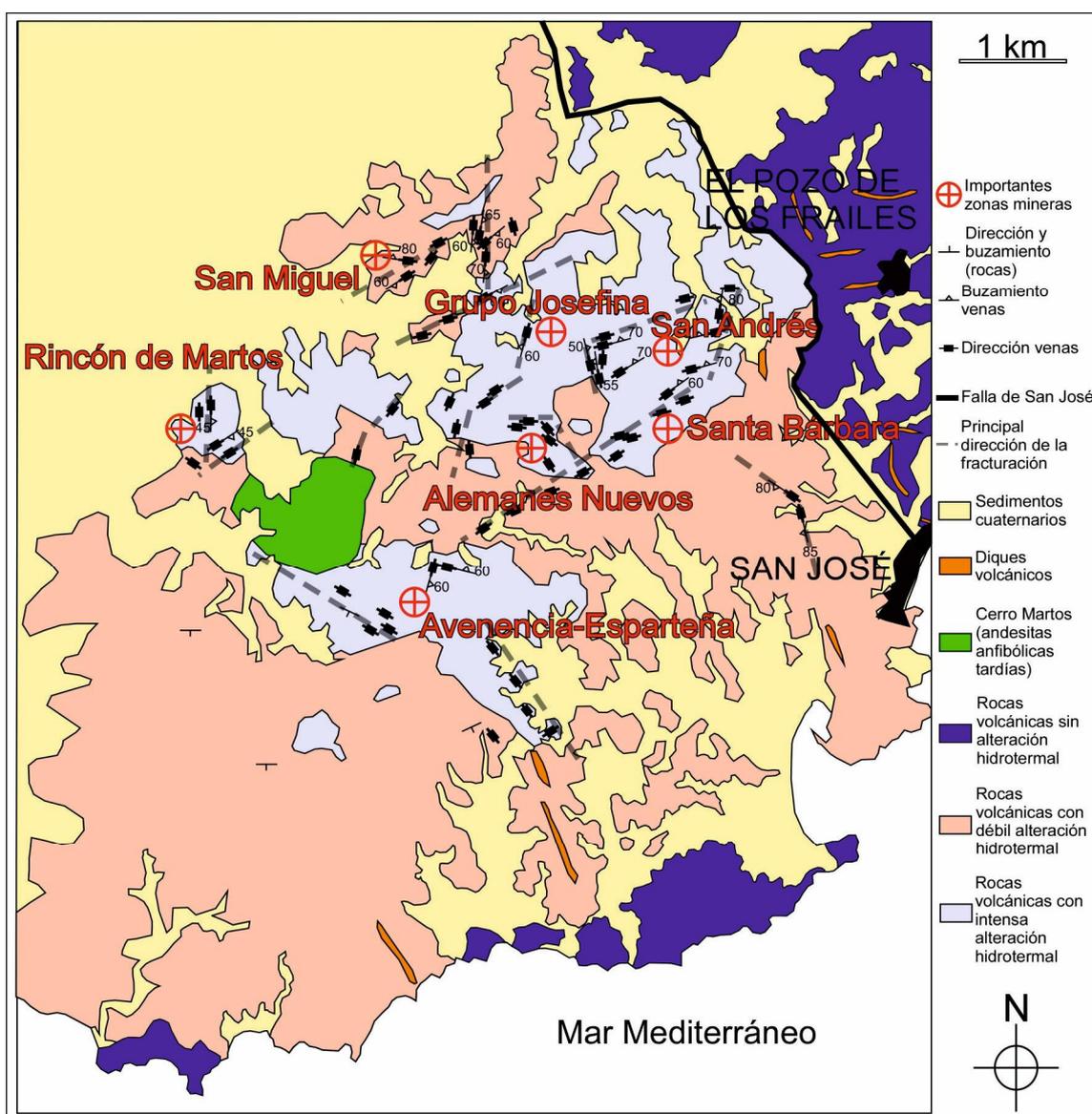


Figura 2-11. Mapa geológico de la zona de San José, donde además de los materiales volcánicos y las zonas hidrotermalmente alteradas, se representan las principales áreas de trabajos mineros (en rojo) (modificado de la hoja N° 1060 del plan MAGNA (IGME) y Pineda Velasco (1984)).

sucesión de 3 coladas, que fosilizan el paleorrelieve. Las rocas corresponden a dacitas y riolitas que contienen cuarzo, plagioclasa y en menor medida biotita y anfíbol. La zona superior corresponde a una ignimbrita de gran potencia, de composición dacítica, con una mineralogía de cuarzo, plagioclasa y biotita. En ambos casos, es común la existencia de cuarzo con golfos de corrosión.

-Cortando la unidad anterior aparecen una serie de domos, de composición riolítica, que a lo largo de las mismas presentan claras estructuras de flujo y en cuyos bordes muestran procesos de brechificación. Los fenocristales están constituidos por cuarzo, anfíbol y biotita.

-Ignimbritas de Las Lázaras: se desarrolla un segundo evento explosivo que, si bien no alcanza la magnitud de la primera, es suficiente como para poder depositar más de 100 metros de potencia de materiales. Las rocas correspondientes a este nivel son *surges* y niveles ricos en roca pómez en la base, de composición riodacítica, sobre los que se depositan otros epiclásticos e ignimbríticos. Los fenocristales de estas rocas son feldespatos, cuarzo, anfíbol y biotita.

-Sobre los materiales piroclásticos se depositó una delgada secuencia (no superior a los 10 metros de potencia) donde se alternan finas capas de sedimentos lacustres y marinos con depósitos ignimbríticos.

-Los procesos volcánicos terminan con la emisión de andesitas piroxénicas (Andesitas de Los Lobos). Muestran textura porfídica, en las que abundan los cristales de plagioclasa, piroxeno y minerales opacos, en una matriz microcristalina o vítrea. Las dataciones realizadas en dichos materiales apuntan a una edad de 7,9 Ma.

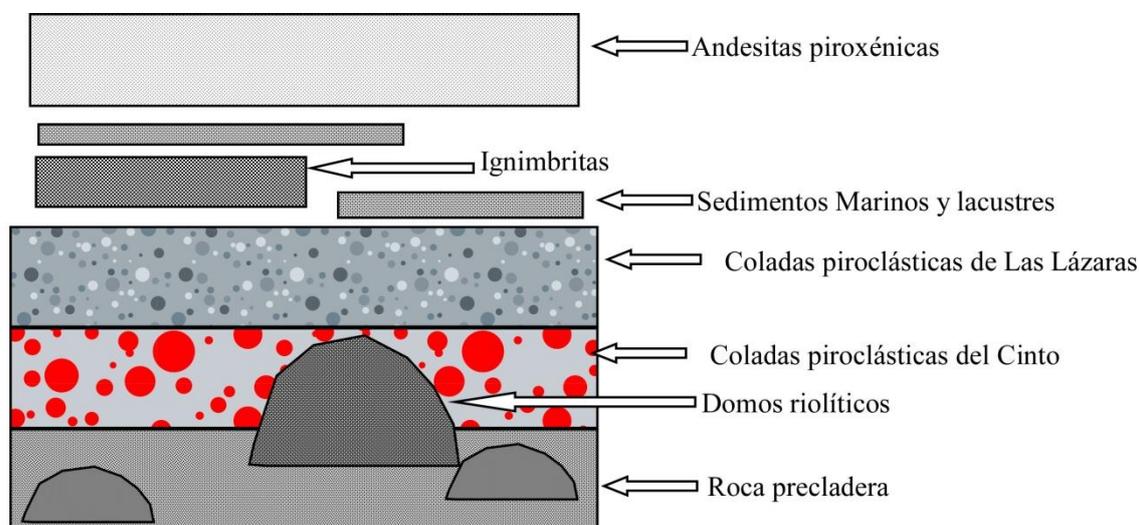


Figura 2-12. Síntesis de los materiales volcánicos presentes en la zona de Rodalquilar, a partir de los datos de Rytuba *et al.* (1990), Arribas (1992) y Fernández Soler (1996).

En síntesis, se establece la existencia de un sistema de calderas, que indican la alternancia de emisiones efusivas tranquilas con otras de carácter explosivo (Rytuba *et al.*, 1990; Arribas, 1992; Fernández Soler, 1996). En detalle, la primera etapa es de tipo efusiva, con la formación de estratovolcanes por materiales riolíticos (Figura 2-13.A). El colapso de una cámara magmática a poca profundidad permite la formación de la Unidad del Cinto, y la formación de la Caldera de Rodalquilar (Figura 2-13.B). Una

nueva emisión efusiva deposita domos riolíticos, especialmente en los bordes de la caldera (Figura 2-13.C). Un segundo evento de colapso da lugar a la formación de la Caldera de La Lomilla y el depósito de la Unidad de Las Lázaras (Figura 2-13.D). El sistema se cierra con la emisión efusiva final que define las Andesitas de Los Lobos.

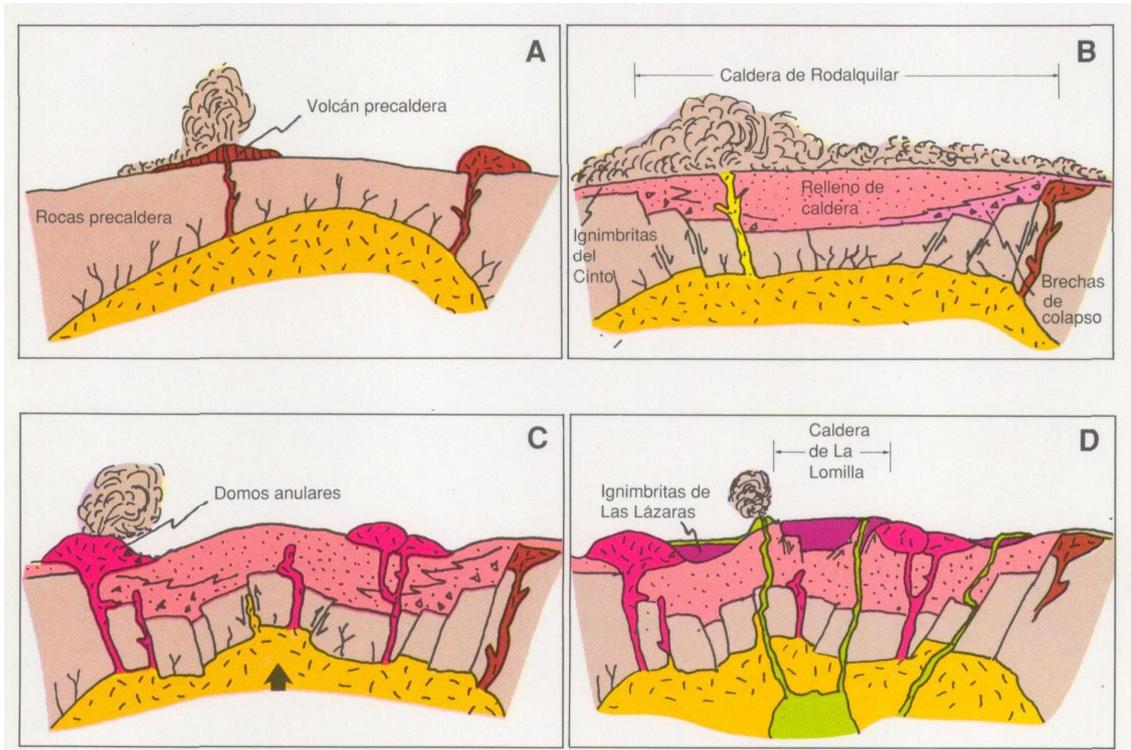


Figura 2-13. Evolución del vulcanismo en el sector de Rodalquilar (tomado de Arribas, 1992).

2-2.2.2. Carboneras

Además de materiales volcánicos y sedimentarios neógenos, en este sector afloran materiales del basamento paleozoico, especialmente en el sector NW (Figura 2-14). Estas rocas de carácter metamórfico, pertenecen a las unidades que conforman la estructura anticlinal de Sierra Cabrera, entre las que encontramos esquistos, filitas y gneises, correspondientes a los Complejos Nevado-Filábrides y Alpujárrides (Fernández Soler, 1996; Carrillo Rosúa, 2005).

Alternando con los materiales volcánicos o superponiéndose a ellos aparecen materiales sedimentarios miocenos y cuaternarios (Figura 2-14). Los materiales más antiguos de este tipo (Tortonense), están constituidos por margas y turbiditas (Serrano, 1988), sobre los que se depositaron materiales carbonatados (Messiniense) y depósitos aluviales (Plioceno y Cuaternario). Montenat *et al.* (1987) establece que estos sistemas sedimentarios son el resultado del funcionamiento de sistemas de fallas, depositándose estos materiales en las zonas deprimidas.

Fernández Soler (1996) define los materiales volcánicos presentes en Carboneras en 4 unidades diferentes (Figura 2-15):

-Unidad de Malco: definido por lavas y autobrechas que petrográficamente se han clasificado como andesitas piroxénicas o piroxénico-anfibólicas. Se trata de los materiales más antiguos de Carboneras, con una edad de 15,5-12,2 Ma (Bellon *et al.*, 1983); estudios recientes muestran edades más antiguas (20 Ma; Scotney *et al.*, 2000).

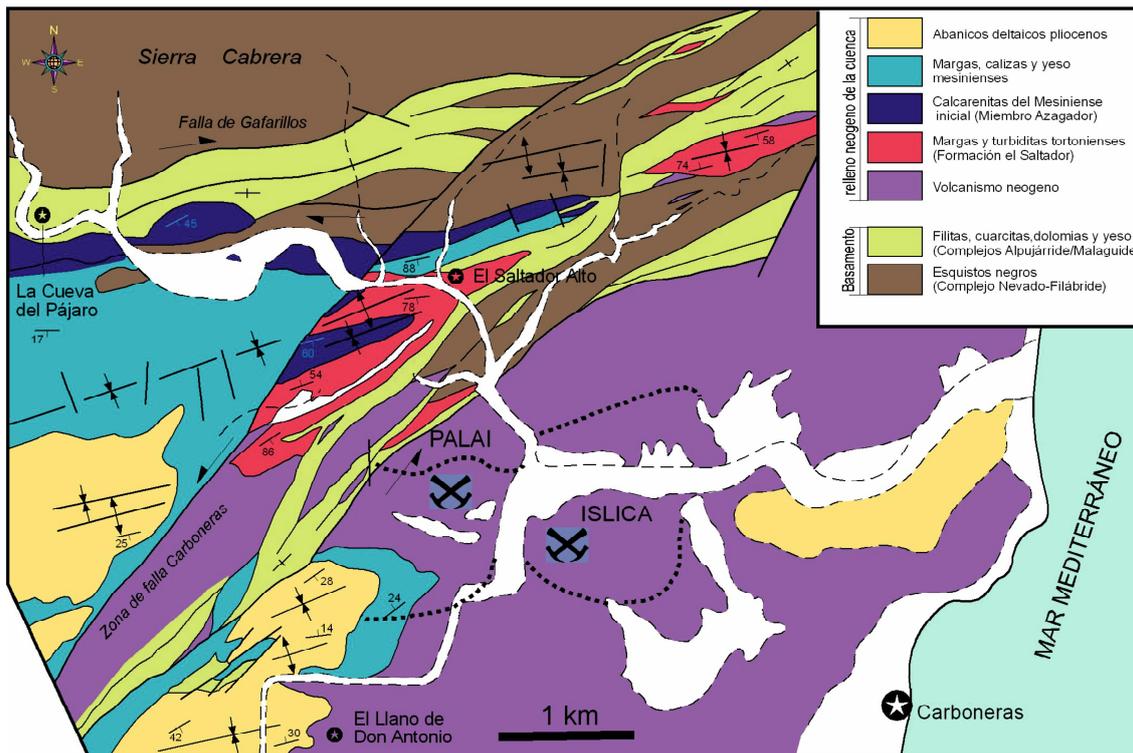


Figura 2-14. Mapa geológico de la zona de Carboneras (tomado de Carrillo Rosúa, 2005).

-Unidad de Santo: se trata de un conjunto de materiales muy heterogéneos y de límites mal definidos. Por lo general, la base de esta unidad está definida por coladas piroclásticas, sobre los que descansan depósitos de *surge*. La parte superior y principal de la unidad está conformada por depósitos piroclásticos de piedra pómez, ricos en fragmentos líticos de muy diverso origen (sedimentario, volcánico, metamórfico). Composicionalmente esta serie está compuesta de andesitas anfibólicas, datadas en 10,7 Ma (Bellon *et al.*, 1983). Estas rocas están compuestas por fenocristales de plagioclasa y anfíbol, con piroxeno en menor cantidad, en una matriz vítrea (Fernández Soler, 1996).

-Unidad de Carboneras: son domos que gradualmente dan paso a brechas de domo, compuestos por andesitas ácidas y dacitas. Las rocas de textura porfídica muestran fenocristales de hornblenda y plagioclasa en una matriz vítrea o microcristalina (Carrillo Rosúa, 2005). Se han obtenido unas edades para esta unidad de 10,4 Ma (Bellon *et al.*, 1983).

-Unidad de Mesa Roldán: constituye el episodio volcánico final, representado por un domo de gran tamaño con una orla de autobrechas con actividad hidrotermal asociada. La edad calculada para esta unidad se estima en 8,7 Ma (Bellon *et al.*, 1983). Sus rocas están compuestas por fenocristales de piroxeno y plagioclasa, en una matriz microlítica de las dos fases mencionadas junto con minerales opacos.

2-2.3. Mazarrón

A diferencia de los depósitos anteriores, el vulcanismo de Mazarrón no corresponde a la serie calcoalcalina, sino a la alcalina rica en potasio y shoshonítica (Figura 2-16.A; López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980). El vulcanismo aquí está representado por rocas de carácter ácido e intermedio (dacitas, riódacitas y andesitas), las cuales aparecen formando estructuras domales (Arana *et al.*, 1993) (Figura 2.16.B).

Las rocas están formadas principalmente por fenocristales de plagioclasa, piroxeno, biotita, cristobalita, y cuarzo, en una matriz generalmente vítrea, si bien ocasionalmente también se ha observado microlítica. Arana *et al.* (1993) describe estas rocas como “toscanitas” (con una mineralogía compuesta principalmente por plagioclasa, sanidina, biotita y cuarzo), banakitas (añadiendo a las anteriores clinopiroxeno) y andesitas potásicas (plagioclasa, biotita y cuarzo). Composicionalmente los piroxenos corresponden a la serie enstatita-ferrosilita, mientras que los clinopiroxenos son cummingtonita. No se ha observado de forma directa cristobalita en ninguno de los trabajos realizados en esta zona (incluida la presente memoria). Pero tanto en trabajos anteriores (Arana *et al.*, 1993) como en el presente se ha detectado mediante DRX, por lo que se deduce que se presenta de forma microcristalina.

Además de las fases mencionadas, otros minerales minoritarios presentes en estas rocas son apatito, circón (generalmente incluida en biotita), turmalina, espinela y opacos; estas últimas, presentes tanto diseminados en la matriz como incluidas en piroxeno y anfíbol, son fundamentalmente magnetita, titanomagnetita, ilmenita y hematites, desarrollándose en ocasiones intercrecimientos de las dos últimas (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1984).

Estas rocas volcánicas atraviesan los materiales sedimentario-metamórficos del basamento bético, compuesto por pizarras, micacitas, cuarcitas, rocas carbonatadas y anfíbolitas correspondientes a unidades del Complejo Nevado-Filábride. Es de reseñar que fragmentos de estas rocas aparecen como enclaves dentro de los materiales volcánicos (Figura 2-16.C).

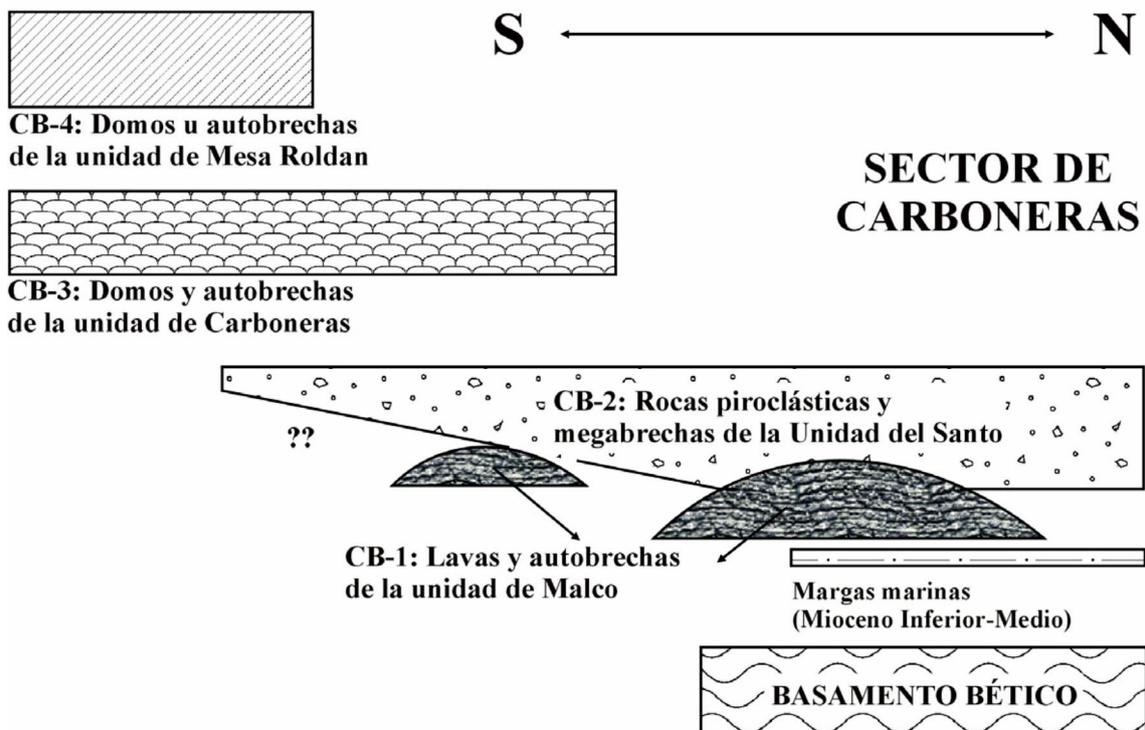


Figura 2-15. Columna estratigráfica definida para los materiales volcánicos de Carboneras (Fernández Soler, 1996; tomado de Carrillo Rosúa, 2005).

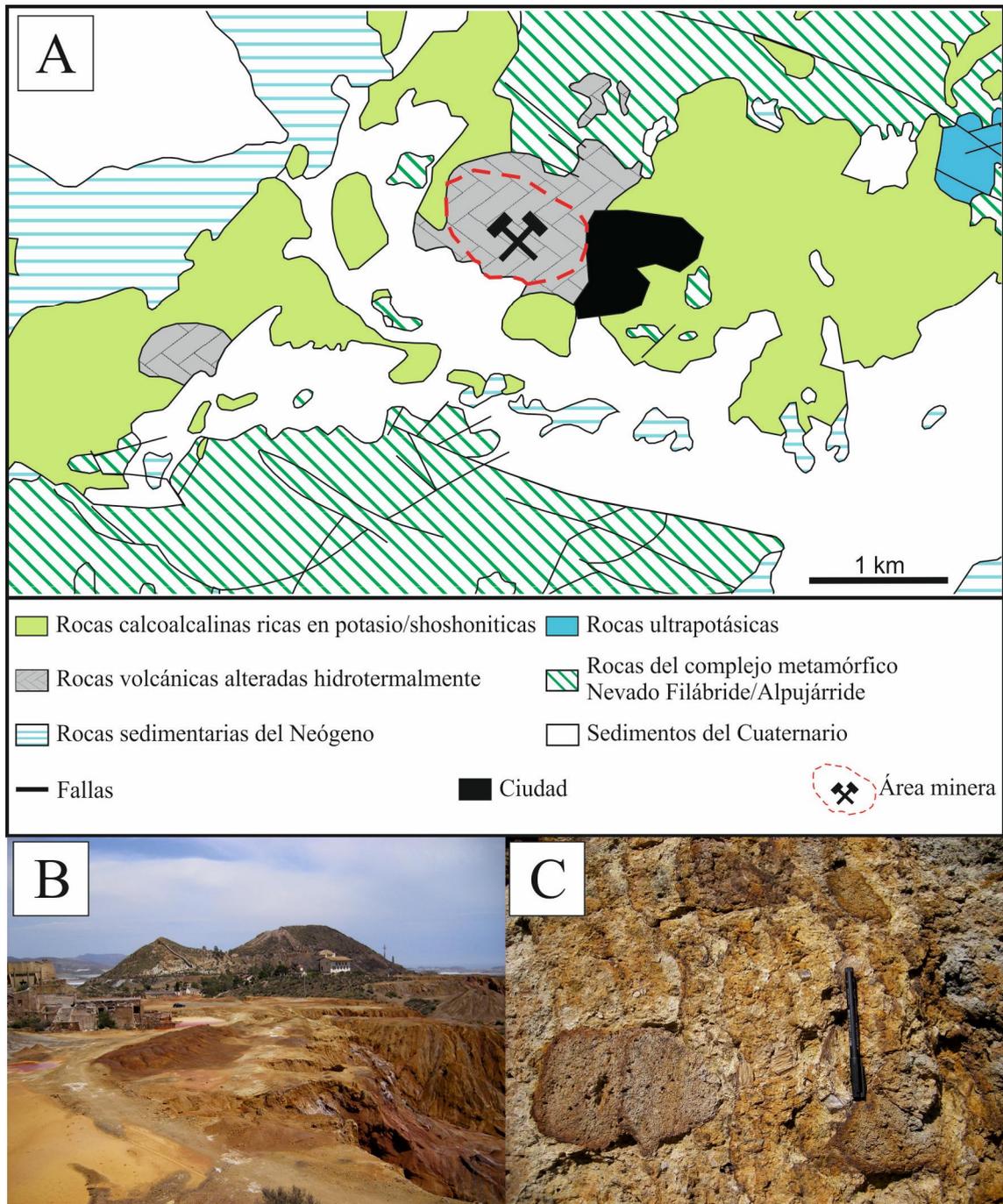


Figura 2-16. A.- Mapa geológico en detalle de la zona de Mazarrón. B.- Vista general de la zona volcánica de Mazarrón, la cual ha sufrido una intensa actividad minera. C.- Unidades volcánicas, con abundantes enclaves y xenolitos correspondientes al basamento bético.

2-2.4. Tectónica en las zonas de estudio

Si bien todas las zonas volcánicas que hemos mencionado han evolucionado en el mismo evento orogénico, a menor escala podemos diferenciar los depósitos descritos en dos grupos, en función del tipo de vulcanismo y depósito: por un lado, los depósitos del Sector Sur (zonas de San José, Rodalquilar y Carboneras); por el otro, los situados más al norte (Mazarrón).

2-2.4.1. Sector Sur

Está limitada por el W por la Falla de Carboneras (Figura 2-17), que en realidad consiste en un grupo principal de fallas de dirección NE-SW, con fallas de menor importancia de dirección E-W y ENE-WSW. Su funcionamiento comenzó en el Burdigaliense y continúa en la actualidad (Keller *et al.*, 1995; Sanz de Galdeano *et al.*, 1995). Este accidente de desgarre senestro genera saltos de hasta 40 kilómetros en la horizontal (Keller *et al.*, 1995) y de hasta un kilómetro en vertical (Scotney *et al.*, 2000). Esta zona de falla limita el vulcanismo casi por completo al bloque oriental, con casos aislados en el occidental (e.g. El Hoyazo). Cabe reseñar que la Falla de Carboneras, en su sector central, ha generado la acumulación de escamas tectónicas (Serrata de Níjar), en las que encontramos unidades metamórficas del basamento, volcánicas neógenas y sedimentarias.

Se han descrito otras fallas menores subverticales, de dirección NW-SE, que dividen el vulcanismo calcoalcalino en una serie de bloques. Estas fracturas no son visibles y realmente son inferidas. No obstante, la existencia de estas fallas explica los movimientos verticales observados entre los bloques.

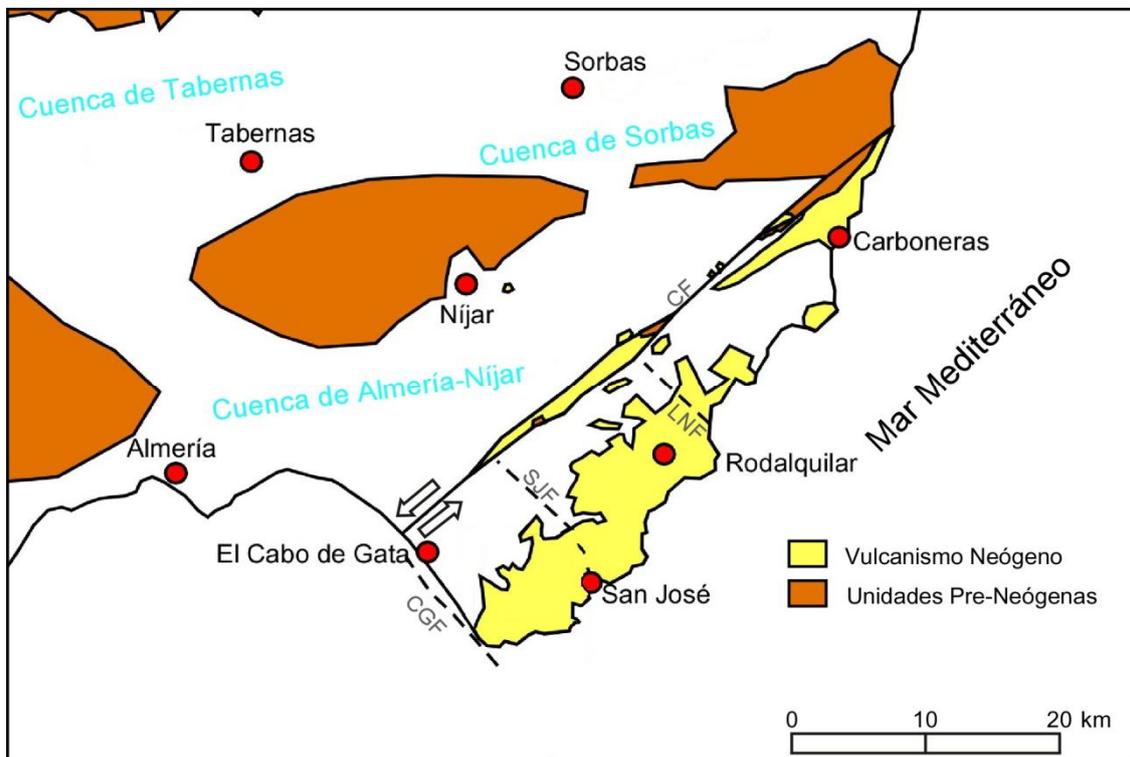


Figura 2-17. Mapa estructural de la zona del vulcanismo calcoalcalino. CF=Falla de Carboneras; CGF=Falla de Cabo de Gata; SJF=Falla de San José; LNF=Falla de Las Negras.

2-2.4.2. Sector Norte

Mazarrón se encuentra en una cuenca sedimentaria de su mismo nombre, de unos 9 kilómetros de longitud, definida por fallas normales al este y el oeste, y por sistemas de desgarre al norte (Hinójar-Guadalentín, de tipo senestro) y al sur (Las Moreras, de tipo dextro). Esta cuenca es el resultado de esfuerzos distensivos, primeramente locales (sinorogénicos) y posteriormente sistemáticos. Son el origen de la fracturación observada en la región y la compartimentación en bloques distribuidos en

forma de altos y zonas deprimidas. Entre estas últimas estarían la cuenca de Mazarrón, que funcionó como una cuenca intramontañosa, de carácter marino somero (materiales carbonatados) de forma inicial y posteriormente de tipo continental (materiales detríticos de carácter deltaico, fluvial y coluvial). Precisamente, estos movimientos distensivos son los que permitieron el desarrollo del vulcanismo.

2-3. METALOGENIA DE LOS DEPÓSITOS MINERALES LIGADOS AL CINTURÓN VOLCÁNICO DE CABO DE GATA-CARTAGENA

Tal y como se ha mencionado anteriormente, las unidades volcánicas de esta región presentan frecuentemente procesos de alteración hidrotermal. Estos procesos se pueden clasificar en 2 grupos, en función de la temperatura de los fluidos (Fernández Soler, 1996):

-Alteración hidrotermal de baja temperatura: fluidos de temperatura inferior a 100°C, generalmente aguas meteóricas y/o marinas a temperatura ambiente, al circular por los poros de las rocas volcánicas (e. g. rocas piroclásticas). Los efectos de este tipo de alteración son leves y locales (Paez Carrión y Sánchez Soria, 1965), a modo de hidratación del vidrio y procesos de cloritización, carbonatación y albitización.

En casos de mínima alteración (roca fresca), han podido ser usadas como material para la construcción. Cuando la alteración fue más intensa, las rocas volcánicas fueron completamente transformadas a bentonitas. Sus derivados son usados en la construcción, fabricación de compuestos absorbentes y en lodos de perforación. En la región del SE de España, existen numerosos depósitos de este tipo, explotados de forma desigual, siendo los materiales volcánicos de Almería la principal fuente en España (yacimientos de Rambla Viejas, Morrón de Mateo, Los Trancos, Pozo Usero...) (Caballero *et al.*, 1985).

-Alteración hidrotermal de alta temperatura: fluidos a una mayor temperatura (superiores a 100°C) han podido afectar a la roca de caja volcánica. Diversos autores (e. g. Pineda Velasco, 1984; Fernández Soler, 1996) sitúan el emplazamiento de cámaras magmáticas someras en el motor de estos procesos de alteración. Estos emplazamientos provocan la activación de grandes circuitos convectivos, donde aguas meteóricas y/o marinas se infiltran en profundidad y, en las cercanías de los citados focos calientes, cambiando su quimismo (Arribas, 1992; Fernández Soler, 1996). La circulación de estos fluidos es facilitada por la extensa fracturación de la zona, bien por el sistema de fallas de la zona, bien por la propia actividad volcánica explosiva (e. g. formación de calderas), que posibilita la existencia de una densa red de fracturación.

Al ascender estos fluidos hidrotermales, interactúan con la roca volcánica circundante, provocando una serie de reacciones y transformaciones minerales. Estos procesos serán más virulentos en las cercanías de los focos de emisión de los fluidos, mitigándose sus efectos a medida que nos alejamos progresivamente de ellos. Esto provoca una zonación, dando lugar a una estructura de alteración sub-circular, donde cada zona viene definida por una asociación mineral, formada a partir de la interacción roca-fluido hidrotermal (Figura 2-18).

La neutralización de los fluidos hidrotermales permite la precipitación de los metales transportados, especialmente en fracturas y zonas inmediatamente cercanas. Estos depósitos, conocidos como mineralizaciones epitermales, son frecuentes en áreas con vulcanismo y han sido ampliamente estudiados a escala mundial (Hayba *et al.*, 1985; White y Hedenquist, 1990; Sillitoe, 1993; Hedenquist y Lowenstern, 1994;

Arribas *et al.*, 1995; Simmons, 1995; Hedenquist, 1996; Hedenquist *et al.*, 2000; Camprubí *et al.*, 2003; Camprubí y Albinson, 2006). Este tipo de depósitos está ampliamente representado en la Provincia Volcánica del SE de España. Se deben de diferenciar 2 grupos de depósitos epitermales diferentes: el primer grupo corresponde a aquellos que encajan en las rocas volcánicas, debido a una actividad volcánica tardía; el segundo grupo, son depósitos minerales que no tienen una relación directa con rocas volcánicas, encajando en materiales metamórficos del basamento o en los sedimentos neógenos, pero cuya formación se relaciona indirectamente con los procesos magmáticos que ocurrieron en las inmediaciones.

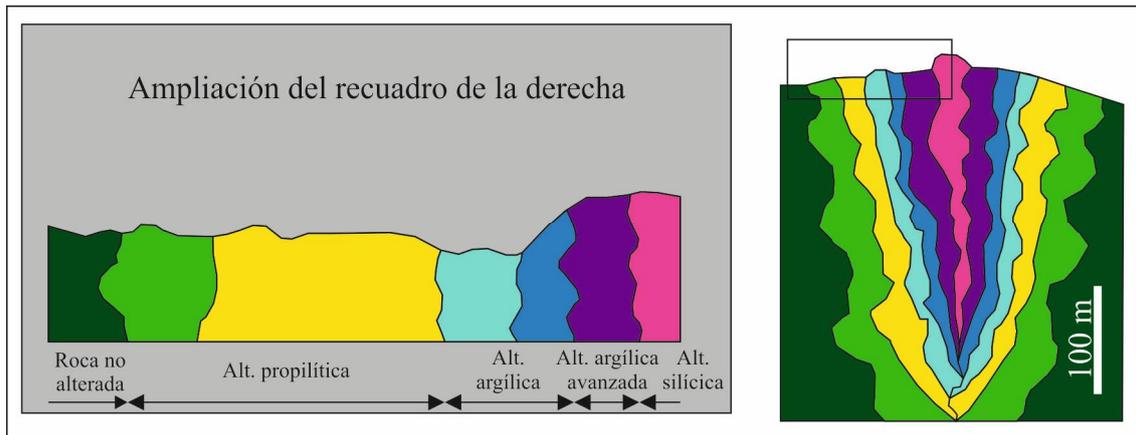


Figura 2-18. Esquema de la zonación hidrotermal definida en el yacimiento de Summitville (Colorado, USA), especificando las diferentes zonas de alteración (“Alt.”) (modificado de Steven y Ratte, 1960; Stoffregen, 1987).

2-3.1. Yacimientos minerales encajados en rocas volcánicas calcoalcalinas

2-3.1.1. San José (Almería)

Se ha clasificado como depósito de baja sulfuración (Castroviejo, 1994), y descrito como un depósito de Pb-Zn-(Cu-Au-Ag). Se trata de un distrito minero en donde existió una explotación de Pb y Ag, con Zn y Cu de forma ocasional. Dicha explotación comenzó a principios del siglo XIX, aumentando su importancia en la segunda parte del siglo XIX, con zonas de explotación a lo largo de toda la región montañosa al W de San José (San Miguel, Grupo Josefina, San Andrés. Rincón de Martos, Santa Bárbara, Alemanes Nuevos, Avenencia-Esparteña). El agotamiento de las zonas de mayor ley, el consecuente encarecimiento en los costes de producción, y problemas con inundaciones de las minas sin solución provocó la decadencia en esta minería desapareciendo a lo largo de principios del siglo XX, cesando completamente en la década de los 50 del mismo siglo (Arribas *et al.*, 2005). En la actualidad, la práctica totalidad de los antiguos terrenos mineros se sitúan dentro del Centro de Experiencias Michelin de Almería (CEMA), complejo de experimentación de la empresa Michelin, en funcionamiento desde 1973, y que a su vez se encuentra actualmente dentro de los límites del Parque Natural de Cabo de Gata. No obstante, algunas compañías han realizado algunos trabajos de tipo exploratorio en forma de sondeos (Fernández Soler, 1996).

Los depósitos minerales en San José consisten en un sistema de venas de cuarzo, generalmente subverticales, que se presentan cortando andesitas piroxénicas (Páez Carrión y Sánchez Sierra, 1965; Leal y Sierra, 1970), afectadas por grados variables de

alteración. Según Pineda Velasco (1984), la alteración es más intensa en la zona central. En esta área se ha descrito asimismo un caso de posible chimenea hidrotermal de brechas (*brecchia-pipe*). El desarrollo de las venas es variable, siendo la potencia desde decimétrica hasta 4 metros, con una continuidad lateral y en profundidad de varios centenares de metros. Se han observado que siguen varias direcciones de fracturación (Figura 2-19): N0-20°E, N50-60°E, N80-90°E, N100-130°E, N140-150°E, N160-180°E. Los datos de leyes de diferentes compañías mineras revelan variaciones entre 5-10% de Pb, 1-5% de Zn, 0,4-1% de Cu, y 20-30 g/t de Ag y 0,5-2 g/t Au, si bien su reparto no es uniforme: las mineralizaciones orientales (San Andrés, Santa Bárbara) eran los depósitos más ricos en plata, mientras que los occidentales (Rincón de Martos) serían los más auríferos (Pineda Velasco, 1984).

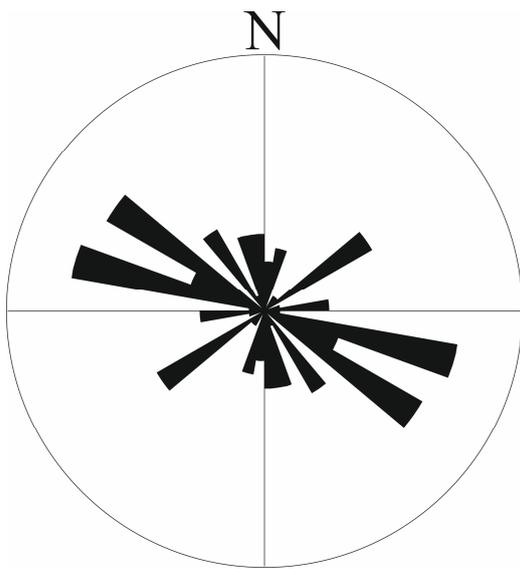


Figura 2-19. Diagrama estereográfico polar con las direcciones de las venas del Distrito de San José (datos propios y de Pineda Velasco, 1984).

Estas venas se componen fundamentalmente de cuarzo, con cantidades significativas de barita y, de forma minoritaria, carbonatos de tipo ankerita-siderita. La mineralización metálica la componen principalmente galena, esfalerita, calcopirita, pirita, hematites y rutilo, con cantidades minoritarias de pirrotita, wurtzita, pearceita, tetraedrita-freibergita, oro y plata nativos (Pineda Velasco, 1984; Castroviejo, 1992). Pineda Velasco (1984) señala que en las mineralizaciones que atraviesan materiales con alteración propilítica, la mineralización metálica es reemplazada por óxidos e hidróxidos de Mn, presentes de forma bandeada, estableciendo un origen supergénico, a partir de la alteración de una mineralogía primaria de rodonita y rodocrosita, de la cual apenas queda rastro.

Estudios preliminares de inclusiones fluidas revelan un rango de temperaturas entre 200-250°C, con fluidos poco salinos (Demoustier y Castroviejo, 1997).

2-3.1.2. Rodalquilar (Almería)

Se trata de un depósito de Au-Cu-(Pb-Zn-Ag), explotado antes de finales del siglo XIX para la obtención de plomo, cinc, cobre y plata, y posteriormente, en el siglo XX, pasó a una minería de oro. Su producción continuó de forma intermitente por diversas compañías mineras (EMARSA, ADARO, St Joe Transaction) hasta 1990, fecha en la que cesaron definitivamente los trabajos. La producción minera total de oro en la zona asciende a un total de 10 toneladas de oro, estableciéndose una ley media de 2 a 8 ppm de Au (llegando a 500 g/t en el filón 340, el más productivo). Estas grandes

variaciones hicieron posible la explotación de grandes volúmenes de material en sus últimos años, al mezclar zonas de alta ley con rocas con baja ley, usando para ello especialmente el método de cianuración para la liberación y concentración de oro (Arribas *et al.*, 2005). La explotación se realizaba principalmente de forma subterránea, siguiendo zonas de enriquecimiento o bonanza. No obstante, en las últimas etapas de explotación, la mezcla con materiales más pobres se realizaba con el proveniente de la explotación a cielo abierto en forma de bancales (Cerro del Cinto).

Se ha caracterizado como un depósito epitermal de alta sulfuración (Arribas, 1992), en torno al cual se desarrolla un claro patrón de zonado en la alteración de la roca de caja: núcleos de alteración silíceo, rodeada sucesivamente por alteración argílica avanzada, argílica y propilítica, adoptando en profundidad el aspecto de cono invertido (Figura 2-18), si bien en profundidad también aparece alteración sericítica (Arribas, 1992).

Se diferencian 2 tipos de mineralizaciones (Arribas *et al.*, 1995):

-Depósito de alta sulfuración (AS): corresponden a venas de cuarzo de grano fino (calcedonia, cuarzo jasperoide), con una mineralización de Au-(Cu-Te-Sn), asociada a zonas de silicificación de la roca de caja. El oro aparece asociado especialmente a este tipo de venas y a las silicificaciones asociadas, en niveles someros, nunca más profundo que 100 metros de profundidad (Sierra y Leal, 1968). La mineralización primaria está formada principalmente por pirita, con cantidades menores de marcasita, pirrotita, galena, esfalerita, enargita, tetraedrita-tennantita, bornita, cinabrio, calcocita-covellita, calcopirita, colusita, casiterita, bismutinita, emplectita, calaverita y oro y telurio nativos (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 2005). Entre las fases supergénicas, cabe destacar la presencia de la Rodalquilarita, siendo su localidad tipo (Sierra y Leal, 1968).

-Depósito de baja sulfuración (BS): se trata de venas de cuarzo con una mineralización de Pb-Zn-(Cu-Ag-Au), compuesto por sulfuros de metales base (galena, esfalerita, pirita y calcopirita) y oro nativo, junto con cantidades menores de calcocita-covellita y tetraedrita-tennantita. Se sitúan de forma distal a las anteriores, lejos de la alteración más ácida y con halos de alteración sericítica.

Los estudios de inclusiones fluidas realizados en el distrito revelan, para los depósitos de alta sulfuración, unas temperaturas de homogeneización entre 170 y 300°C, con unas salinidades entre 2 - 15 % NaCl eq. (Sänger von Oepen *et al.*, 1989; Arribas *et al.*, 1995). Para los depósitos de baja sulfuración, las temperaturas de homogeneización se sitúan entre 150 - 250°C con salinidades entre 0 y 10 % NaCl eq. (Sänger von Oepen *et al.*, 1990). A estos datos se debe de añadir los análisis realizados en muestras de zonas con alteración sericítica, que a una profundidad superior de 400 metros señalan fluidos de muy alta temperatura (>400°C) y salinidad (superior a 40 % NaCl eq.). Estos fluidos parecen sugerir la presencia de salmueras magmáticas (Sänger von Oepen *et al.*, 1989; Arribas *et al.*, 1995).

El depósito de Rodalquilar es, sin duda, el mejor estudiado del cinturón volcánico, de acuerdo con la amplia bibliografía sobre el mismo: Martín Vivaldi *et al.*, 1971; Sänger von Oepen *et al.*, 1989; Rytuba *et al.*, 1990; Sänger von Oepen *et al.*, 1990; Cunningham *et al.*, 1990; Arribas, 1992; Arribas y Tosdal, 1994; Arribas *et al.*, 1995; Fernández Soler, 1996; Arribas, 1998; Arribas *et al.*, 2005.

2-3.1.3. Palai-Islica en Carboneras (Almería)

Se trata de una mineralización de Au-Cu, encajada en las rocas volcánicas calcoalcalinas. Existió una minería de pirita y metales base a finales del siglo XIX, mediante un sistema de pozos (8 en total), repartidos en un área de 300 metros de diámetro (Pineda Velasco, 1984). Los trabajos de exploración por parte de algunas compañías mineras se realizaron entre los años 80 y el año 2000. En el primero de los mismos, realizado por Billiton, se estiman unas reservas de 755.000 toneladas, con unas leyes de oro recuperables de 2,17 ppm. Posteriormente, Navan Resources estimó reservas de 314.817 t a 1,94 ppm de Au en Palai, y de 150.265 t a 2,62 ppm de Au en la zona de Islica (Navan Resources PLC Annual Report, 1991). Por último, Serrata Resources S.L. realizó una campaña que incluyó una investigación a mayor profundidad que en los dos primeros casos, descubriendo que la mineralización tiene continuación en profundidad (Carrillo Rosúa, 2005). El trabajo más relevante sobre estas mineralizaciones es la Tesis Doctoral de Carrillo Rosúa (2005), la cual ha sido soporte de una significativa producción científica (Carrillo Rosúa *et al.*, 1999, 2001a, b y c, 2002a y b, 2003a, b y c, 2005, 2008, 2009; Carrillo Rosúa y Morales Ruano, 2003; Morales Ruano *et al.*, 1999, 2000 y 2004).

El depósito mineral de Palai-Islica corresponde a un afloramiento de 4 km². en superficie de roca intensamente alterada, cortada por venas de cuarzo con algunos sulfuros. Esta mineralización se reparte entre 2 zonas, Islica al este y Palai al oeste, separados ambos por los rellenos coluviales y aluviales asociados al río Alias (Carrillo Rosúa, 2005) (Figura 2-14).

Carrillo Rosúa (2005) define para el distrito la existencia de una mineralización de media-baja sulfuración representada por venas de Fe-Cu-(Pb-Zn-(Au-Ag)), con cuarzo acompañado por pirita, calcopirita, galena y esfalerita, con cantidades menores de electrum, cobres grises, sulfosales de Ag-Bi-Pb-(Cu), acantita, pirargirita, polibasita, telururos de Ag, bismutinita, tetradimita, marcasita, pirrotina, bornita, calcosina, covellita, estannita, niquelina y distintos óxidos de Ti, Fe y Sn. Sobre esta mineralización se sobreimpone un segundo proceso, de tipo alta sulfuración, cuya expresión son silicificaciones masivas con una mineralización de Fe-(Cu-Au) diseminada por el cuarzo. La fase metálica principal es la pirita, con cantidades menores de oro nativo, calcocita, covellita y cobre nativo.

De este modo, Carrillo Rosúa (2005) diferencia 2 pulsos mineralizadores principales, asociados a 2 pulsos de actividad volcánica: el primero tuvo lugar a partir de fluidos hidrotermales a una temperatura de 300°C, con un pH cercano a la neutralidad, mientras que el segundo tenía una temperatura de 250-300°C y un pH mucho más ácido (pH<3). En cuanto a la salinidad, el máximo de salinidad en el depósito de alta sulfuración (7 % NaCl eq.) es ligeramente superior al de las mineralizaciones de baja-media sulfuración (5 % NaCl eq.).

2-3.2. Yacimientos minerales no asociados a rocas volcánicas calcoalcalinas

2-3.2.1. Las Herrerías (Almería)

Se trata de un depósito de tipo Ba-Sb-Ag-Fe-Hg que encaja en materiales carbonatados de Mioceno Superior, sobre el que descansa un delgado (10 m) nivel de exhalitas formado por barita y cuarzo (Martínez Frías *et al.*, 1989). La mineralización consiste principalmente en barita, junto con jaspe, óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, restringiéndose la mineralización metálica a plata nativa y sulfuros de metales base (Martínez Frías *et al.*, 1989; Carrillo Rosúa *et al.*, 2003c).

La minería en esta zona, junto con el de Sierra Almagrera, se desarrolló desde la antigüedad, si bien en esta zona alcanzó su cenit a finales del siglo XX, con la explotación a cielo abierto para la obtención de barita, terminando los trabajos a principios del presente siglo (de la mano de la Sociedad Anónima Minas de Herrerías). La producción total se estima en unos 2 millones de toneladas.

El estudio de inclusiones fluidas de dicha barita revela temperaturas para los fluidos mineralizadores entre 160 y 360°C (Martínez Frías *et al.*, 1989).

2-3.2.2. Sierra Almagrera (Almería)

Se trata de un conjunto de mineralizaciones que aparecen diseminadas a lo largo del sistema montañoso de Sierra Almagrera. Consiste en una serie de venas de tipo Cu-Pb-Zn-Ba-Ag, subverticales con cuarzo y carbonatos, esencialmente de tipo siderita (Morales Ruano, 1994), que aparecen atravesando esquistos grafitosos del Complejo Alpujárride. Morales Ruano (1994) define una mineralogía metálica primaria que incluye galena, calcopirita, pirita, marcasita, veenita y esfalerita con cantidades menores de cobres grises, bournonita, arsenopirita, bismutinita, sulfosales de Ag-Bi-Pb y gersdorffita.

La explotación de estas mineralizaciones comenzó en época romana. La explotación moderna se desarrolló a mediados del siglo XIX, desapareciendo a lo largo del siglo XX. Se ha estimado que la producción total de la zona se eleva a 200.000 t de Pb y 1.300 de Ag (Arana y Guillén Mondéjar, 1992).

Morales Ruano (1994) mediante estudios microtermométricos establece una temperatura de 145-258°C, con una salinidad comprendida entre 3 y 7 % NaCl eq.

Se estima que, tanto en Las Herrerías como en Sierra Almagrera, los fluidos mineralizadores son derivación magmática a partir del vulcanismo shoshonítico.

2-3.2.3. Águilas (Murcia)

Consisten, al igual que en el caso anterior, en filones subverticales que aparecen cortando rocas del basamento bético, del tipo Nevado-Filábride y Alpujárride. Estas venas de cuarzo presentan pirita, marcasita, galena, esfalerita y pirrotina, con fases accesorias tales como arsenopirita, argentopentlandita, cubanita, bismutinita, sulfosales de Ag-Bi-Pb y bismuto nativo, llegándose a citar oro nativo y casiterita (Castroviejo *et al.*, 1991).

Para los fluidos mineralizadores, de forma similar a Las Herrerías y Sierra Almagrera, se les estima una temperatura de hasta 400°C, con una elevada salinidad (hasta 23 % NaCl eq.), vinculándola a la actividad volcánica (Morales Ruano, 1994).

2-3.2.4. Mazarrón (Murcia)

Encaja en rocas volcánicas (vulcanismo calcoalcalino rico en potasio/shoshonítico), aunque en algunos casos y de forma local pueda llegar a cortar rocas metamórficas del basamento bético, si bien se tratan de bloques arrancados al zócalo y que aparecen “flotando” en los materiales volcánicos (Morales Ruano y Fenoll Hach-Alí, 1990).

Existen diversas mineralizaciones a lo largo de la región de Mazarrón (Murcia), asociadas a diferentes cuerpos domales (Cabezo San Cristóbal-Los Perules, Pedreras Viejas, Coto Fortuna). No obstante, trataremos solo de Cabezo San Cristóbal-Los Perules, también conocido como Cabezo Rajado, ya que se trata del depósito de mayor volumen y más explotado históricamente.

La minería en esta zona cuenta ya con referencias protohistóricas, continuando su explotación por fenicios, cartagineses, romanos y árabes, resurgiendo en el siglo XIX con la minería moderna para la extracción de plomo, cesando finalmente a mediados del siglo XX (Agüera-Martínez *et al.*, 1993). Las diversas exploraciones mineras realizadas desde 1972 por diversas compañías mineras (Asarco, Billiton Española S.A. y Navan S.A.) han puesto de manifiesto un gran potencial minero, estimando reservas con 15,8 millones de toneladas con un 2,4% de Zn, 0,90% Pb y 26 g/t de Ag en la zona de Los Perules y de 4,9 millones de toneladas con un 2,1% de Zn, 0,61% de Pb y 0,19 g/t de Ag para la zona de Cabezo Rajado (Rodríguez e Hidalgo, 1997).

Históricamente se ha clasificado como un depósito Zn-Pb-(Ag), de baja sulfuración (Morales Ruano y Fenoll Hach-Alí, 1990; Carrillo Rosúa, 2005). La mineralización consiste en una red de venas, en algunas ocasiones dando lugar a estructuras de tipo *stockwork*, siendo la vena de mayor potencia la de San Miguel, al cual están unidos las demás venas secundarias en profundidad y cuya explotación dio lugar al tajo que concede el sobrenombre de Cabezo Rajado (Ramallo y Arana Castillo, 1985). Se trata de una red de venas paralelas, con dirección media N120°E, con cierta continuidad en superficie (1250×350 m aproximadamente según Arana *et al.*, 1993).

La mineralogía metálica consiste principalmente en galena argentífera (0,15-0,20% Ag), esfalerita, pirita y marcasita, con cantidades menores de arsenopirita, magnetita, calcopirita, tetraedrita-tennantita, antimonita, berthierita y cinabrio; la ganga consiste en calcita, siderita, barita, dolomita y cuarzo (Morales Ruano y Fenoll Hach-Alí, 1990; Arribas, 1992; Arana *et al.*, 1993). Se ha observado la existencia de una zonación vertical, con esfalerita y galena abundantes en superficie, desapareciendo en profundidad, donde la fase predominante pasa a ser la pirita (Arana *et al.*, 1993). El desarrollo de este sistema de venas lleva asociado una fuerte alteración de la roca de caja.

Datos microtermométricos preliminares en muestras de barita de este yacimiento revelan la existencia de temperaturas cercanas a 200°C (Morales Ruano y Fenoll Hach-Alí, 1990).

2-3.2.5. Cartagena (Murcia)

Las mineralizaciones conforman el distrito minero de Sierra de Cartagena-La Unión, una zona con una extensión de 50 km². Se estima que es el distrito minero con mayores reservas del SE de España, estimadas en 7 millones de toneladas de plomo y zinc, y 65 millones de toneladas de Fe (Carrillo Rosúa, 2005). La minería comenzó en época cartaginesa, continuándose en la época romana. En la etapa moderna, a mediados del siglo XIX, comenzó la obtención de Pb, Zn, Ag, óxidos de Mn y, especialmente en los últimos años, barita. Los trabajos mineros concluyeron en la década de los 90 del siglo XX, al cerrar las últimas canteras.

Las mineralizaciones encajan principalmente en materiales metamórficos Nevado-Filábrides y Alpujárrides, si bien también lo hacen en materiales volcánicos de la serie shoshonítica y materiales sedimentarios miocenos (Oen *et al.*, 1975). Teniendo en cuenta el tipo de mineralización y la gran variabilidad de su mineralogía, existen muy diversas clasificaciones para este tipo de yacimiento (Pavillon, 1969 y 1972; Espinosa Godoy *et al.*, 1974; Oen *et al.*, 1975; Kager, 1980).

Los depósitos económicamente rentables son de tipo manto, los cuales encajan en las unidades carbonatadas del Alpujárride Inferior y en el Nevado-Filábride Superior (Arana, 2007). Se diferencian los mantos donde predomina la pirita y los mantos donde dominan silicatos y/o magnetita. Arana (2007) señala que en el primer caso, la mineralogía consiste principalmente en clorita, carbonatos (siderita), sílice y sulfuros,

entre los que se encuentran pirita, esfalerita, galena, marcasita y pirrotita, con cantidades menores de calcopirita, arsenopirita, tetraedrita y estannita. En el segundo, la fases mayoritarias son greenalita, magnetita, sílice (calcedonia, ópalo, amatista), carbonatos (siderita, rodocrosita) y sulfuros (galena, esfalerita, pirita, marcasita y calcopirita, con tetraedrita y tennantita de forma accesoria).

Otro tipo de depósito lo forman las diseminaciones de pirita, marcasita, esfalerita y galena, en niveles detríticos de sedimentos del Mioceno.

Además de estos depósitos *stratabound*, son importantes también los depósitos que se presentan en forma de venas, en ocasiones dando lugar a estructuras de tipo *stockwork*. Estas venas siguen fallas preexistentes de dirección N130°E (Arana, 2007), con una mineralogía metálica de pirita, galena y esfalerita; mientras que en otros consiste en barita, calcita y óxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Encajan tanto en materiales metamórficos paleozoicos como volcánicos neógenos (Manteca y Ovejero, 1992) existiendo raros casos con otros tipos de mineralogía, como por ejemplo con casiterita xiloide (Arribas *et al.*, 1984).

Estas mineralizaciones de carácter epitermal se han clasificado como de baja sulfuración, estableciendo que su temperatura de formación es menor a los 250°C (Oen *et al.*, 1975) principalmente en base a las asociaciones minerales observadas. Estas mineralizaciones llevan asociadas alteraciones hidrotermales en las rocas en las que encajan, especialmente las rocas volcánicas.

La formación de estas mineralizaciones se asocia generalmente al desarrollo del vulcanismo neógeno (Oen *et al.*, 1975; Arana, 2007), si bien para algunas (especialmente los de tipo manto) se propone un origen previo, quizás de edad triásica (Ovejero *et al.*, 1976).

2-3.3. Minería no metálica

Además de los depósitos metálicos mencionados, los efectos de la intensa alteración hidrotermal, ha permitido el reemplazamiento de grandes volúmenes de rocas volcánicas por alunita o el desarrollo de una importante y densa red de venas de sulfatos de Fe-Al (jarosita-alunita), bien encajando en rocas volcánicas, o en materiales metamórficos del basamento. Su explotación fue especialmente importante en los siglos XV y XVI, extrayéndose la alunita para su empleo en la industria del curtido de cuero (Hernández Ortiz, 2002). Esta explotación se dio a lo largo de todo el SE de España, con numerosos centros de extracción y tratamiento (San José, Rodalquilar, Sierra Almagrera, Mazarrón) (Pineda Velasco, 1984; Martínez Frías *et al.*, 1989; Arribas, 1992; Agüera-Martínez *et al.*, 1993).

Finalmente, y tal y como se ha mencionado anteriormente, se ha beneficiado en época moderna barita en aquellos depósitos en los que su volumen y calidad la hace económicamente rentable (Las Herrerías y Cartagena).

3.- MATERIALES Y MÉTODOS

3-1. MUESTRAS

Se ha realizado un muestreo principalmente en San José, focalizado en tres tipologías de afloramiento: de roca volcánica alteradas hidrotermalmente, mineralizaciones metálicas propiamente dichas y sulfatos de Fe-Al. En roca hidrotermalmente alterada y sulfatos de Fe-Al, además de muestras en San José, se han tomado en Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón; en las mineralizaciones metálicas, las muestras empleadas son principalmente de San José y, en menor medida, Mazarrón.

3-1.1. Muestras de las zonas alteradas hidrotermalmente

El muestreo se ha proyectado a partir de la información bibliográfica previa de cartografía de las alteraciones y trabajos previos, sobre la cartografía geológica previa del plan Magna (IGME). No obstante, han existido limitaciones debidas a la propia orografía (ocasionalmente muy escarpada y de difícil acceso), así como el acceso a terrenos de carácter privado. A la hora de recoger las muestras de roca, se ha intentado obtener los “núcleos” de fragmentos de roca que pudieran estar menos afectados por la meteorización; se realizó una clasificación aproximada, en función de diversas observaciones de *visu*.

En San José, una parte importante del área investigada se sitúa dentro de los terrenos del Centro de Experimentación Michelin Almería (CEMA), si bien la empresa Michelin ha facilitado el acceso a gran parte de sus instalaciones. A partir de la cartografía básica de las zonas alteradas de Pineda Velasco (1984), se procedió a realizar una serie de cortes longitudinales, que representarían la alteración, dando lugar a un perfil de muestreo de dirección ENE-WSW, y 3 perfiles perpendiculares a éste, de dirección NNW-SSE, siendo obtenidas un total de 305 muestras de roca volcánica.

Como se ha comentado anteriormente, la recogida de este tipo de muestras se ha extendido a otros casos de depósitos minerales, de cara a completar los datos existentes y poder establecer una comparativa entre los mismos y sus pautas comunes. Los depósitos, con sus principales características de muestreo, son los siguientes:

-Rodalquilar: de forma previa contaba con una detallada cartografía de las alteraciones realizada por Arribas (1993). Se han recogido un total de 336 muestras, en una serie de perfiles de muestreos limitados especialmente por la orografía y la existencia de una cobertera sedimentaria actual importante.

-Palai-Islica: se partió de la información recopilada por Carrillo Rosúa (2005). Corresponden a un solo perfil de muestreo en Islica, mientras que en Palai se han realizado pequeños perfiles, cortando los afloramientos que aparecen de forma discontinua. El total de muestras asciende a 271.

-Mazarrón: se han recogido un total de 43 muestras de rocas con diversa alteración hidrotermal. Sin bibliografía previa que aportase información de la alteración hidrotermal, uno de los factores determinantes del proceso de recogida de muestras es la intensa actividad minera existente, generando relieves abruptos y extensiones cubiertas por escombreras.

3-1.2. Muestreo de las mineralizaciones metálicas

Como ya se ha mencionado, gran parte de las muestras corresponden a San José, recogiendo un total de 91, repartidas entre varios cotos mineros: San Andrés, Santa Bárbara, Grupo Josefina, Alemanes Nuevos, Avenencia-Esparteña y Rincón de Martos

(Figura 2-11). En Mazarrón, se han empleado un total de 79 muestras. En ambos depósitos, si bien existen ejemplares procedentes de afloramientos *in situ*, la gran mayoría proceden de los propios apiles mineros, dado que en superficie dichas venas muestran generalmente una alteración supergénica, y es imposible acceder de forma segura a áreas no alteradas a través de las antiguas labores mineras (en su mayor parte de tipo subterráneo).

3-1.3. Muestreo de sulfatos de Fe-Al

En este grupo se incluyen tanto muestras de dichos sulfatos diseminados en la roca de caja, como en venas. En el primero de los grupos, las muestras corresponden a las del inventario de roca alterada. En el segundo, las muestras de venas incluyen tanto muestras monominerálicas de estos sulfatos como transformaciones parciales o totales a óxidos de hierro, fundamentalmente hematites. Se han tomado un total de 105 muestras en San José, 79 en Rodalquilar, 26 en Carboneras y 7 en Mazarrón; puntualmente se han empleado muestras correspondientes a las utilizadas en el estudio y realización de la memoria doctoral de Carrillo Rosúa (2005), indicándose en tal caso.

3-2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Las muestras de roca volcánica alterada y de sulfatos de Fe-Al recogidas han sido en gran número (una cantidad superior a los 300) analizadas mediante DRX, de cara a la caracterización y cuantificación mineralógica de las fases presentes. Los análisis realizados son en su mayoría en muestra total pulverizada, si bien en ocasiones se han hecho de fracciones menores a 2 μm (para el estudio del grupo mineral de las arcillas). Para el proceso de separación de esta fracción fina se empleó una centrifugadora Kubota KS 8000®, aplicando unas condiciones de velocidad de 1.000 rpm durante 100 segundos. La suspensión se deja secar sobre un vidrio porta-objetos, potenciando así la reflexión basal de estos minerales. De cada muestra se realizan 4 preparados, los cuales serán analizados después de sufrir diferentes tratamientos:

- Muestra 1 (AO): no sufrió ningún tratamiento.
- Muestra 2 (550): tratamiento térmico durante 90 minutos a 550°C.
- Muestra 3 (EG): tratada con etilen-glicol, a 60°C durante 24 horas.
- Muestra 4 (DMSO): tratada con dimetil-sulfóxido, a 80°C durante 72 h.

El objetivo de todos estos tratamientos es diferenciar las fases minerales presentes en la fracción menor de 2 μm , basándose en la respuesta variable de los mismos (Tabla 3-1).

Excepcionalmente, se ha procedido a la realización de agregados desorientados de la fracción <2 μm . La muestra se prepara en portamuestras de cristal en posición vertical, añadiendo la muestra generando movimientos rítmicos, lo cual provoca que los microcristales se orienten de forma perpendicular al fondo del portamuestras. Posteriormente, la difracción se realizará con el contenedor en posición horizontal, por lo que se potencia las difracciones no basales, esencial para diferenciar politipos.

Tabla 3-1. Picos de difracción (en Å) más representativos de cada mineral, y su evolución en función de los diferentes tratamientos, ya sea térmico (550°C), etilen-glicol (EG) o dimetil-sulfóxido (DMS) (adaptado de Moore y Reynolds, 1997). (*)Marca los casos en presencia de agua.

Mineral/Tratamiento	550°C	EG	DMS
Caolinita	7,1→ 7,1	7,1→ 7,1	7,1→ 11
Illita	10→ 10	10→ 10	10→ 10
Pirofilita	9,3	9,3	9,3
Clorita	14→ 14	14→ 14	7→ 7
Esmectita	14 (12*)→ 10	14→ 17	14→ 17-18
Vermiculita	14→ 10-12	14→ 15,5	14→ 18,8

Todas estas preparaciones se han realizado usando dos equipos de DRX, pertenecientes al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada y al Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (C.S.I.C – Universidad de Granada). El primero de ellos es Phillips PW 1710[®], equipado con monocromador de grafito, rendija automática y utilizando la radiación Cu-K α . El barrido de la muestra analizada mediante difracción está comprendido entre 2 y 64° y se hizo con velocidad de integración de 0,4 segundos, siendo el salto de ángulo de 0,04°. El segundo equipo, es un modelo X'Pert PRO MPD de Panalytical, con cargador automático y detector X'Celerator, en el cual los análisis se completan en condiciones análogas al anterior.

Los datos obtenidos se han procesado fundamentalmente con el programa X Powder[®] (Martín-Ramos, 2006), el cual sirve asimismo para monitorizar el difractor Phillips. La cuantificación mediante dicho programa se ha realizado empleando el método de Relación de Intensidades de Referencia (RIR), siendo dicha relación diferente en función del mineral. De forma minoritaria, se ha empleado también el software X'Pert HighScore[®].

3-3. ESPECTROMETRÍA DE INFRARROJOS PORTÁTIL

El analizador mineral de infrarrojos portátil (PIMA), quizás no aun extensamente conocido y empleado, es comercializado desde 1991 por Integrated Spectronics Pty. Ltd. Se trata de un equipo de reducido tamaño (27×17×12 cm) y peso (3,4-3,9 kg), lo cual permite su transporte a los propios afloramientos, si bien la relativamente baja autonomía de la batería (30-50 análisis) impide su uso durante largos períodos. Los datos pueden almacenarse en un ordenador, aunque para el trabajo de campo es más útil un ordenador de mano (palm) que va adjunto al aparato (Figura 3-1).

El objetivo de este analizador es realizar una identificación mineral gracias a una medida de la radiación electromagnética comprendida en el rango 1.300-2.500 nm, correspondiente al infrarrojo cercano. Para ello, el analizador cuenta con una lámpara interna, el cual genera un haz de luz infrarroja que es proyectado en la muestra a analizar a través de una “ventana de análisis”, conformado por un espejo reforzado. Los minerales presentes en la muestra analizada absorberán de diferente manera el haz de infrarrojo, el resultante del cual será recogido y medido por el analizador a través de la ventana de análisis (por lo tanto, funciona tanto como emisor como receptor). El intervalo de recogida de datos es de 2 nm, siendo su resolución final de 7-10 nm. El tiempo medio para la realización de un análisis es de 37 segundos, si bien éste puede durar entre 17 segundos y 6 minutos.

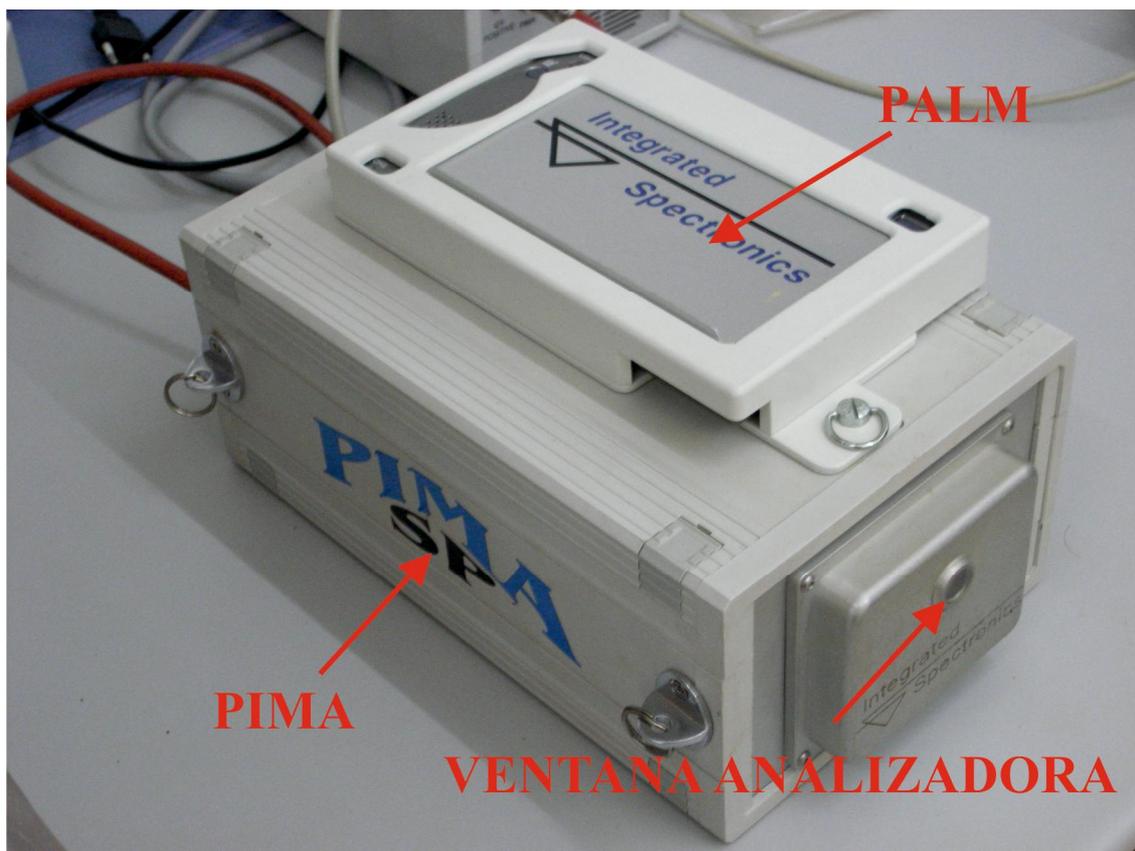


Figura 3-1. Fotografía del espectrómetro PIMA utilizado en el presente trabajo, remarcando los diferentes componentes del mismo.

Esta técnica se basa en diferencias en las longitudes de onda absorbidas entre los minerales que cuentan con grupos NH_4 , OH , H_2O y CO_3 , así como los enlaces entre OH y otros elementos (Fe , Al y Mg). Las fases que no cuenten con dichos grupos atómicos no serán reconocidas, por lo que no se puede tomar como un método de identificación definitivo.

Para una correcta detección, la fase mineral debe de estar presente al menos en un 5%, si bien la fiabilidad de la detección se sitúa en el 10% en las fases con alta reflectividad, ascendiendo a 20% en los menos reflectivos. Las propias limitaciones técnicas han hecho aconsejable la realización de un estudio preliminar de cara a refinar y ajustar la base de datos del software de interpretación (PIMAVIEW[®]) lo más realista posible, para evitar distorsiones con falsas detecciones o detección en proporciones erróneas. Por ello, se ha partido de una reducida población de muestras ($n \sim 75$) de diferentes alteraciones de la Región de Cabo de Gata, con contenidos mineralógicos ya definidos mediante DRX. La base de datos se ha modificado convenientemente hasta presentar resultados similares al obtenido mediante DRX. Una vez llegado a este punto, se ha procedido a analizar todas las muestras de forma sistemática.

Mediante esta técnica se han realizado cerca de 3.200 análisis a casi 1.000 muestras de roca volcánica alterada y de venas de sulfatos de Fe-Al . Cada muestra, sin molienda previa, se analizó al menos tres veces, utilizándose para las medidas diferentes áreas, representativas de sus heterogeneidades observables a simple vista (cambio de color, textura, tamaño de grano, etc.). No obstante, la superficie analizada debía ser lo menos irregular posible y situándose en contacto con la ventana de análisis la máxima área posible para evitar dispersión de los infrarrojos. Además, de forma previa las

muestras debían de estar completamente secas para evitar así las interferencias generadas por el agua. Los minerales índices de cada tipo de alteración utilizado en el presente trabajo son los que se pueden observar en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Síntesis de la mineralogía característica de las diferentes zonas de alteración descritas para los depósitos hidrotermales. (*) Pese a constatar la existencia de alteraciones silíceas, no se ha empleado el cuarzo como mineral índice (ver texto).

ALTERACIÓN	MINERALOGÍA
Silícica	Cuarzo (*)
Argílica avanzada	Alunita (+ jarosita) + pirofilita+dickita
Argílica	Caolinita + mica blanca
Propilítica proximal	Montmorillonita
Propilítica distal	Clorita + carbonatos + epidota

Se debe señalar que la determinación de la alteración silícica es imposible mediante PIMA, ya que el espectro que se obtiene del cuarzo es tan pobre que no siempre puede ser identificado o se confunde con el agua. A la dificultad de identificación se añade que el cuarzo es una fase mineral muy abundante en todas las zonas de alteración, e incluso aparece de forma primaria en la roca volcánica; su clasificación como alteración silícica dependería por lo tanto no sólo en su presencia, sino también en su proporción, que debido al citado error analítico resulta imposible. Sin embargo, la facilidad con la que este tipo de alteración se reconoce tanto en el campo como en muestras de mano, hace posible su determinación mediante observación directa.

Los análisis realizados han sido tratados y representados en la cartografía a partir de su posicionamiento vía GPS.

3-4. ANÁLISIS QUÍMICOS

3-4.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Un total de 128 análisis se han ejecutado mediante fluorescencia de rayos X en rocas volcánicas (generalmente alteradas, si bien hay muestras de roca fresca), mineralización metálica y en venas de sulfatos de Fe-Al, seleccionando las muestras de roca alterada en función de las diferentes zonas de alteración, establecidas previamente mediante PIMA y DRX. Los análisis se han realizado en un espectrómetro PHILIPS PW 1480[®] automatizado (Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco), calibrado en función de 58 patrones geoquímicos internacionales, cuyos datos han sido parcialmente modificados (Yusta *et al.*, 1994). Estos análisis han comprendido tanto elementos mayores (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P) como menores (As, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, F, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sn, Sr, V, W, Y, Zn, Zr). El análisis de elementos mayoritarios se hace sobre muestras preparadas como perlas de boratos de litio, y el de elementos trazas sobre pastillas de polvo prensado.

Los datos de FRX se han empleado para realizar una modelización del balance de masa. Para ello, se ha utilizado el software informático ISOCON[®], versión 3.1.0., basado en Baumgartner y Olsen, 1995.

3-4.2. Espectrometría de masas (ICP-MS)

Corresponden 40 análisis de separados minerales (fundamentalmente de las rocas volcánicas hidrotermalmente alteradas), analizados mediante espectrometría de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma (ICP-MS), de cara al análisis de elementos traza. En el presente trabajo, los elementos analizados son La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Li, Cs, Rb, Ba, Th, U, Ta, Nb, Sr, Zr, Y, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Hf, Mo, Sn, Tl y Pb

Las muestras se disolvieron mediante HNO₃ y HF. A la disolución se le añade Rh en una proporción determinada (200 ppb), usado como patrón interno, realizándose el calibrado a partir de muestras de roca estándar, tratadas de igual forma que las muestras objeto de estudio.

Los análisis se han realizado en un espectrómetro de masas con fuente de ionización por antorcha de plasma y filtro de iones por cuadrupolo PERKIN ELMER Sciex-Elan 5000, con un error de $\pm 2\%$ para 50 partes por millón (ppm) y $\pm 5\%$ para 5 ppm. La disolución de las muestras y el análisis de las mismas se han desarrollado en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada.

3-4.3. Espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo por fusión (FUS-ICP), por digestión (TD-ICP) y análisis por activación neutrónica (AAN-INAA)

Se han analizado 7 muestras mediante estos métodos en los laboratorios Activation Laboratories Ltd. (Actlabs), en Canadá. Los elementos analizados, sus límites de detección (tanto inferior como superior) y los diversos métodos pueden consultarse en la Tabla 3-3.

Para la preparación de las muestras de cara al estudio de elementos mayores y algunos trazas, en dicho laboratorio han procedido a la fusión completa de 0,2 g en una mezcla de metaborato y tetraborato de litio. La mezcla se funde en un crisol de grafito, agitándose el producto hasta su disolución total en una solución de ácido nítrico al 5%, analizándose el resultante mediante un ICP Thermo Jarell-Ash Enviro II.

En los análisis de elementos de metales base y otros elementos traza, se ha procedido a la digestión de 0,25 g de muestra, disolviendo la muestra en ácido hidrofúrico y después en una mezcla de ácido nítrico y perclórico, en un sistema de calentamiento programado hasta el secado completo. El producto resultante es disuelto en ácido hidroclicórico, analizándose entonces la muestra mediante un ICP Varian Vista.

La gran mayoría de elementos traza han sido analizados mediante INAA, para lo cual 1g de muestra es encapsulado en un vial de polietileno, irradiándose con un flujo de neutrones termal de 7×10^{12} n/cm²s. Después de dejar 7 días para una desintegración radiactiva de Na²⁴, la muestra es analizada en un detector de Ge de gran pureza, con una resolución mayor a 1,7 KeV para el punto máximo fotónico de 1332 KeV de Co⁶⁰. Los flujos de onda obtenidos son comparados con los correspondientes a materiales de referencia internacionales certificados y conocidos. El 10-30% de las muestras son reevaluadas mediante un reanálisis.

3-5. MICROSCOPIA Y MICROANÁLISIS

De cara a la realización de un estudio mineralógico y textural de las rocas hidrotermalmente alteradas y de las mineralizaciones, se ha procedido a preparar un total de 210 láminas delgadopolidas (30 μ m).

3-5.1. Microscopía óptica

Se ha empleado en el estudio de todas las láminas delgadopolidas así como de láminas bipulidas (40-120 μm), destinadas fundamentalmente al estudio de inclusiones fluidas. Se ha realizado mediante un microscopio Olympus®, modelo BX-60, que cuenta también con una cámara digital Olympus DP-10, la cual es gestionada por ordenador mediante el software DP-soft Olympus®.

Tabla 3-3. Diferentes elementos analizados en los laboratorios Actlabs, observándose las unidades en las que se cuantificaron (porcentaje en peso de óxido (% wt) en el caso de los elementos mayoritarios, partes por millón (ppm) y partes por billón (ppb) de los elementos minoritarios y trazas), los límites de detección de cada caso y el método analítico empleado. Abreviaturas en el último caso: FUS-ICP, espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo por fusión; INAA, análisis por activación neutrónica; MULT INAA, análisis por activación neutrónica multielemental; TD-ICP, espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo por digestión total.

ELEMENTOS ANALIZADOS													
Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (t)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	S	P ₂ O ₅	LOI	Total
Unidad	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt	% wt
Límite detección inferior	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,001	0,01	0,01	1,01
Límite detección superior	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Método analítico	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	TD-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP
Elemento	Ag	As	Au	Ba	Be	Bi	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
Unidad	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Límite detección inferior	1	1	1	1	1	2	0,5	0,5	1	0,1	0,5	0,2	1
Límite detección superior	100.000	-	30.000	-	10.000	10.000	-	5.000	10.000	10.000	100.000	-	10.000
Método analítico	MULT INAA/ TD-ICP	INAA	INAA	FUS-ICP	FUS-ICP	TD-ICP	INAA	TD-ICP	INAA	INAA	INAA	INAA	TD-ICP
Elemento	Eu	Hf	Hg	Ir	La	Lu	Mo	Nd	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc
Unidad	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Límite detección inferior	0,05	0,2	1	1	0,05	0,01	2	1	1	5	10	0,1	0,01
Límite detección superior	-	-	-	-	10.000	-	10.000	10.000	10.000	5.000	-	10.000	-
Método analítico	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	INAA	TD-ICP	INAA	TD-ICP	TD-ICP	INAA	INAA	INAA
Elemento	Se	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
Unidad	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Límite detección inferior	0,5	0,01	2	0,3	0,1	0,1	0,1	5	1	1	0,05	1	2
Límite detección superior	-	10.000	-	10.000	-	10.000	10.000	-	10.000	10.000	-	100.000	-
Método analítico	INAA	INAA	FUS-ICP	INAA	INAA	INAA	INAA	FUS-ICP	INAA	FUS-ICP	INAA	MULT INAA/ FUS-ICP	FUS-ICP

3-5.2. Microscopía electrónica

Para este tipo de estudio se han empleado 5 equipos diferentes:

3-5.2.1. Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica se ha empleado principalmente para reconocimiento mineral, estudio de microtexturas, observación de zonaciones y análisis cuantitativos de sulfuros, sulfatos, silicatos y óxidos, así como determinación de pureza de granos minerales separados para estudios de isótopos radiogénicos, los cuales iban montados en bases o plataformas (“setas”) adheridos mediante carbono.

Dentro de este grupo, se han empleado 4 diferentes equipos para tal fin:

-Microscopio electrónico de barrido convencional (SEM): se ha empleado un equipo Zeiss® DSM 950, equipado con un sistema EDX, sistema de microanálisis LINK ISIS de OXFORD y detector de Catodoluminiscencia PanaCL 302 de Oxford, todo ello controlado digitalmente.

-Microscopio electrónico de barrido de alta resolución (FE-SEM): corresponde a un microscopio electrónico de alta resolución LEO (Carl Zeiss), modelo GEMINI-1530.

-Microscopio electrónico de barrido de presión variable (VP-SEM): el aparato utilizado corresponde a un modelo LEO 1430-VP.

-Microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM): consta de un equipo modelo Qanta 400. A diferencia del resto de los equipos, donde es necesario la existencia de una fina capa o recubrimiento de carbono que trabaje como conductor, se ha trabajado sin dicho recubrimiento.

3-5.2.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Se ha empleado en el estudio de 6 muestras de roca volcánica hidrotermalmente alterada. Para ello se prepararon láminas con bálsamo de Canadá, adhesivo que es sensible al calor. Una vez estudiadas las láminas, y determinadas las áreas de interés, se fijaron aros de cobre en dichos puntos con *araldite*; dichos aros muestran un diámetro interno de 0,8 mm. El área circundante es cortada y separada mediante calor, y la muestra despegada es limpiada con acetona de todo resto de pegamento. Posteriormente la muestra es adelgazada mediante bombardeo iónico (mediante un equipo CIO MILL Mod. 'Gatan'), se realiza un orificio en el núcleo de la muestra (quedando muestra adelgazada en los bordes de forma adecuada a lo necesario para la técnica, $\sim 100 \text{ \AA}$) y finalmente se metaliza. Tanto en esta técnica, como en el de la microscopía electrónica de barrido, el proceso de metalizado se produce mediante una unidad de evaporación con carbón HITACHI.

El microscopio empleado es un STEM Philips[®] CM20, el cual ha sido utilizado en el estudio de las transformaciones minerales en los procesos hidrotermales, especialmente en los silicatos, realizándose análisis cuantitativos y adquiriendo imágenes de alta resolución en contraste y de barrido.

Todos los equipos de microscopía electrónica mencionados pertenecen a Universidad de Granada, a través de su Centro de Instrumentación Científica. En el mismo centro se han realizado gran parte de las preparaciones mencionadas (adelgazamiento de aros, metalizado).

3-5.3. Catodoluminiscencia

El uso de este equipo se concentra en la observación de diferentes generaciones minerales, de cara a estudios microtermométricos más detallados.

Se ha utilizado un equipo Technosyn Cold Cathode Luminescence 8200 MKII conectado a un microscopio Olympus BH-2 (Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco). El estudio se realizó sobre muestras de cuarzo y barita, que son los minerales que han mostrado una variación en su comportamiento en condiciones de catodoluminiscencia, y por lo tanto susceptibles para ser estudiadas mediante este método.

3-5.4. Microsonda electrónica (EPMA)

A partir de láminas delgadas metalizadas, se han obtenido análisis cuantitativos de minerales mediante esta técnica, tanto de minerales de las rocas hidrotermalmente alteradas como de las mineralizaciones metálicas (ambas en San José) y los sulfatos de Fe-Al (en muestras procedentes de San José, Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón). Los análisis se han realizado en el equipo perteneciente al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco. Consiste en una microsonda Camebax-MBX/Cameca equipada con 4 espectrómetros verticales, operado en las siguientes condiciones: para el análisis de sulfuros (procedures CPY y SPH) un voltaje de

aceleración de 20 kV y corriente del haz de 20 nA; en los silicatos y sulfatos, estos parámetros cambian a 15 kV y 10 nA, respectivamente. Se emplearon patrones internacionales de la marca Spi Structure Probe Inc.: jadeita (Na-10,54%), sanidina (K-10,05%), dióxido (Ca-18,39%), espodumena Al-14,50%; Si-30,18%), hematites (Fe-69,94%), olivino (Mg-31,10%), y metales puros (Mn y Ti).

Para evitar errores derivados de la deshidratación de minerales con un alto porcentaje de agua en su estructura, de grano muy fino y/o ricos en elementos ligeros (Na, K, Al), tal como ocurre durante el análisis de los sulfatos en la presente memoria (p. ej. alunita), se aplicaron procedimientos especiales. Éstos consisten en:

- 1.- Desenfocar el haz de la microsonda hasta 15 μm , para evitar en lo posible daños por deshidratación de la muestra.
- 2.- Acortar los periodos de tiempo de contaje (15-5 s en pico).
- 3.- Disminuir la intensidad del haz (< 10 nA).

Las condiciones ideales para el análisis de alunita y jarosita fueron 8 μm como diámetro del haz, un tiempo de contaje de 10 segundos y 10 nA de intensidad de corriente. Por otro lado, se reordenó la secuencia de contaje para que Na y Al fueran medidos los primeros.

No obstante, la suma de los óxidos resultado de los análisis señala un déficit respecto al esperado para la estequiometría del grupo alunita-jarosita. Cabe la posibilidad que la existencia de otros componentes no analizables (tales como H_3O^+ , H_2O o vacancias); otra posibilidad es que persisten los errores analíticos, posiblemente ligado al hecho que el diámetro del haz es similar al tamaño medio de los granos minerales de estas fases (10 μm), siendo más que probable el análisis de las zonas intersticiales entre granos, donde posiblemente existan moléculas de agua que ayuden a la existencia de dicho error analítico.

3-6. ESTUDIO MICROTERMOMÉTRICO: INCLUSIONES FLUIDAS

Se han estudiado muestras con inclusiones fluidas procedentes de las mineralizaciones de San José y Mazarrón, con el objetivo de conocer las características de los fluidos mineralizadores y por ende de las condiciones de formación de las mineralizaciones. Este estudio se ha desarrollado en aquellas fases minerales suficientemente transparentes que permitan la observación de dichas inclusiones, siendo el cuarzo el mineral más apto para tal fin. No obstante, ha sido posible desarrollar el estudio de inclusiones fluidas en otras fases minerales, tales como barita, esfalerita y fluorita.

Para tal fin se han empleado dos equipos diferentes:

- 1.- Una platina Linkam[®] THMSG, realizándose el control de la temperatura de forma automática mediante un sistema TMS93, estando integrado en un microscopio con objetivos 50x y 80x, y conectado a una cámara de video que permite seguir por una pantalla de televisión la evolución de las inclusiones durante el enfriamiento y el calentamiento. Este equipo pertenece al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Esta platina ha sido calibrada con patrones inorgánicos Merck[®], en un rango de temperaturas comprendido entre -95° y 419°C . Para los procesos de enfriamiento se empleó un sistema LNP2.

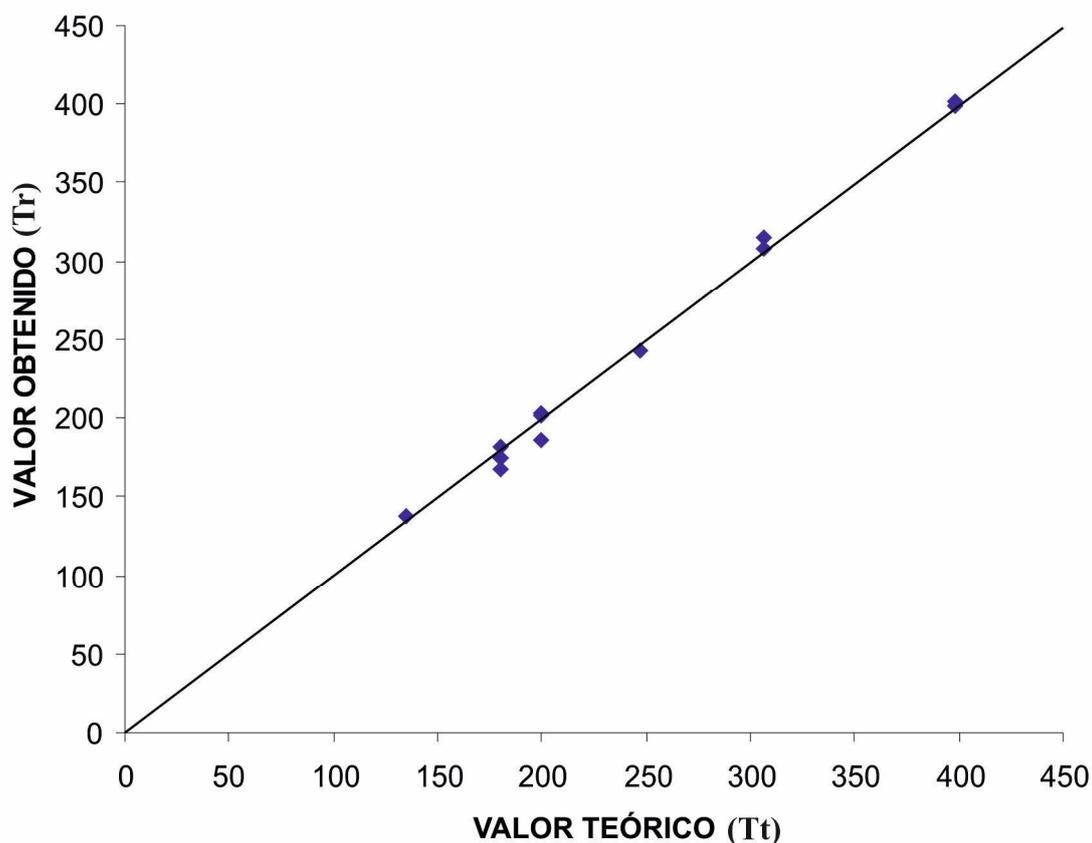


Figura 3-2. Gráfico donde se representan los datos de cada uno de los estándares empleados en la calibración de la platina Chaixmeca, enfrentando la temperatura obtenida (T_r) con el valor teórico correspondiente a cada caso (T_t). La recta representa la relación 1:1.

2.- Una platina Chaixmeca (Nancy, Francia), equipándose en un microscopio Nikon Labophot-Pol, que cuenta para ello con 3 objetivos específicos para tal fin (de 10x, 50x y 80x). Para una mayor precisión de las mediciones se empleó una cámara de video Philips CCD, que permitía seguir por una pantalla de televisión la evolución de las inclusiones durante el enfriamiento y el calentamiento. En este último proceso, y para evitar la generación de escarcha que impidiese la observación en los ensayos, se ha rodeado la muestra con gel de sílice (que absorbe el exceso de humedad ambiental) y se ha procedido al sellado de la región entre el objetivo y la platina mediante pasta de silicona. El calibrado mediante diferentes estándares muestra que el instrumental empleado tiene una gran precisión (ver Figura 3-2). Este equipo pertenece al Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco.

En ambos se comienza con el proceso de enfriamiento, llevado de forma rápida hasta los -120°C mediante el empleo de nitrógeno líquido. Le sigue un lento calentamiento, en el que se miden las diferentes temperaturas de fusión (hielo, hidrohalita), con el objetivo de conocer la composición y salinidad de los fluidos mineralizadores (e.g. Shepherd *et al.*, 1985), empleando para la obtención de esta última diversas ecuaciones en función de las diferentes condiciones (Potter *et al.*, 1978; Sterner *et al.*, 1988; Bodnar, 1992). Con posterioridad, la misma inclusión fluida es calentada hasta conseguir la homogeneización total de las diferentes fases presentes en su interior (líquidos, sólidos y gases), con el objetivo de conocer la temperatura mínima de formación de las mismas.

3-7. ESTUDIO ISOTÓPICO

3-7.1. Isótopos estables

El estudio de isótopos estables se ha desarrollado por completo en el Scottish Universities Environmental and Research Centre (SUERC), a través de una serie de estancias breves. Este trabajo se ha realizado en colaboración con el Dr. Adrian J. Boyce, que junto al Dr. Anthony E. Fallick son los responsables del “Stable Isotope Facility”.

En el presente trabajo, se ha investigado los isótopos de S, O, H y C. Un total de 197 análisis se han obtenido en muestras correspondientes a San José, 8 en Rodalquilar, 28 en Carboneras y un total de 101 en Mazarrón. La preparación de los diferentes minerales para los diversos métodos de análisis empleados son muy diversos, procediendo a continuación a exponer cada método de forma pormenorizada.

3-7.1.1. Estudio isotópico del azufre

Los análisis isotópicos de S se obtienen tanto de manera convencional como mediante ablación láser. Dentro del método convencional, la metodología varía en función de si se trata de sulfuros o sulfatos. De forma desglosada:

-Método convencional de extracción de S a partir de sulfuros (Robinson y Kusakabe, 1975): Se requieren para el análisis entre 5-10 mg de separado de sulfuro, que es molido y mezclado con óxido de cobre (200 mg), hasta obtener un polvo homogéneo. Este es sellado mediante fibra de vidrio (material inerte y poroso) en un tubo de vidrio e introducido en un sistema de vacío en un horno, a 1075°C durante un tiempo de 25 minutos. De esta manera el sulfuro se descompone, creando SO₂. El gas obtenido es posteriormente purificado (principalmente de CO₂) mediante un método de congelación a -130°C en n-pentano (a partir de nitrógeno) y su posterior calentamiento gradual, comprobándose que la proporción de gas obtenida es congruente con la cantidad de muestra analizada (*yield*).

Se han realizado un total de 63 análisis mediante este método, siendo 39 correspondientes a San José y 24 a Mazarrón.

-Método convencional de extracción de S a partir de sulfatos (Coleman y Moore, 1978) (Figura 3-3.A): 10-15 mg de muestra de sulfato es molida junto con 200 mg de óxido de cobre (Cu₂O) y 400 mg de cuarzo, hasta obtener una mezcla homogénea, introducido en un tubo de vidrio y sellado por fibra de vidrio, que es calentado en un horno. La temperatura del horno es aquí de 1120°C, mantenido durante 25-30 minutos, reduciéndose el azufre del sistema de SO₃ a SO₂ mediante la presencia de cobre metálico a unos 600°C. Con posterioridad, el gas sufre un proceso de concentración y purificación equivalente al de los sulfuros, cerciorándose de que el *yield* obtenido es congruente con la muestra analizada.

Se han realizado un total de 48 análisis de este tipo, correspondientes a varios yacimientos estudiados: San José (n = 27), Rodalquilar (n = 2), Carboneras (n = 8) y Mazarrón (n = 11).

-Método láser (Kelley y Fallick, 1990) (Figura 3-3.B): este método se fundamenta en la obtención del SO₂ a analizar a partir de la combustión del sulfuro mediante un láser. Se desarrolla a partir de un fragmento pulido de la muestra a analizar. Tiene una serie de ventajas respecto al método convencional, como es la posibilidad de poder analizar minerales de grano fino, así como diferenciar entre diferentes partes de un cristal (núcleo-borde), zonaciones o bandeados.

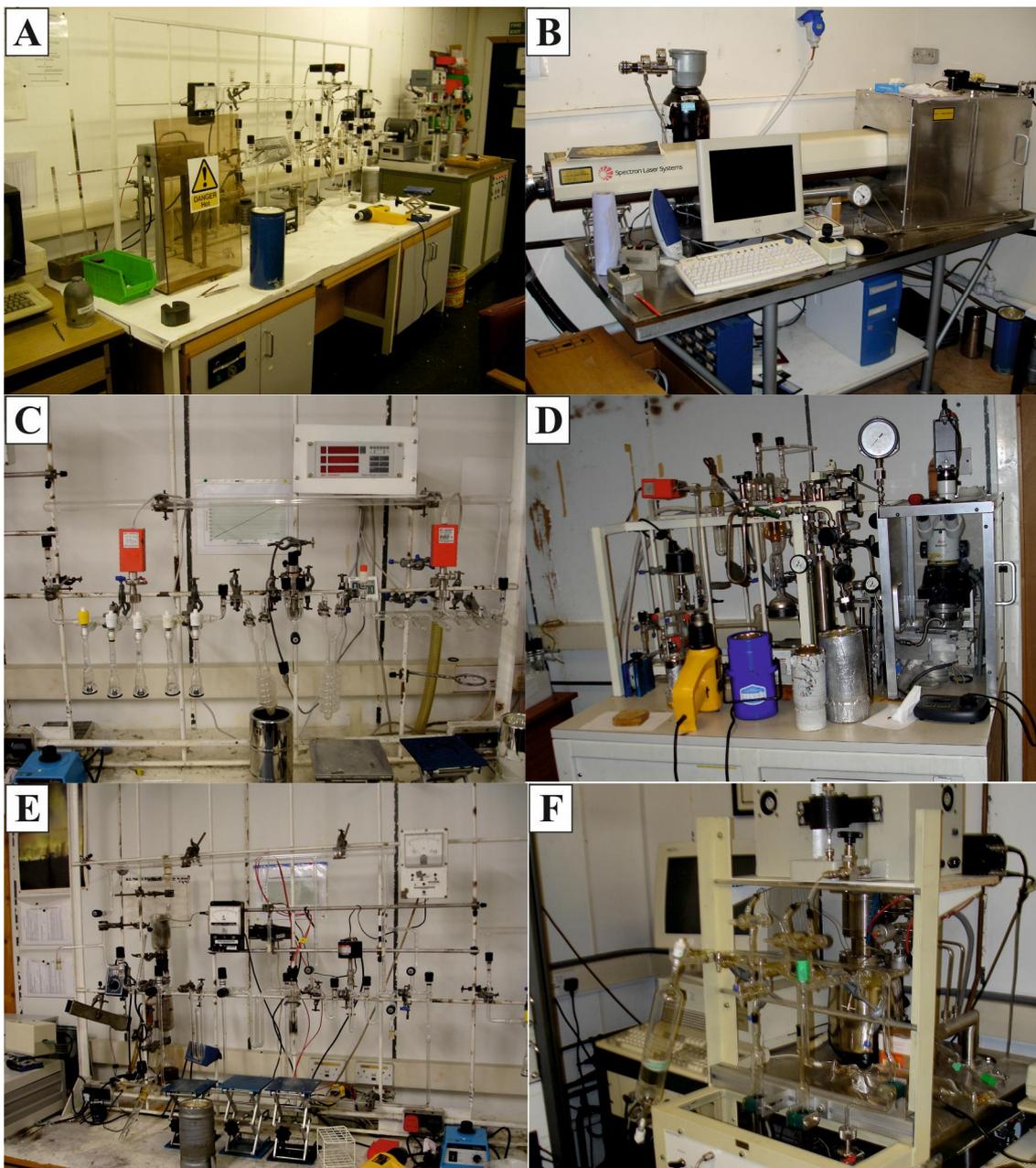


Figura 3-3. Diferentes imágenes de las instalaciones utilizadas en el estudio isotópico. A. Línea para extracción convencional de S. B. Láser utilizado para análisis puntuales de S en sulfuros. C. Línea para extracción del O presente en el grupo SO_4 de los sulfatos. D. Línea de fluorinación para la extracción de O. E. Línea para extracción del H. F. Espectrómetro.

Se han realizado un total de 38 análisis, siendo 7 de San José y el resto ($n = 31$) de Mazarrón.

Para la realización del análisis, se procede a introducir la muestra en una cámara, donde se realiza primeramente un vacío, y posteriormente se añade oxígeno (O_2) que funcionará como reactante. De este modo, se procederá a hacer el análisis mediante el láser, el cual se guiará mediante un *joystick*, controlándose a partir de la imagen de la zona de análisis, monitorizada mediante una cámara de video.

El láser empleado es de la compañía Spectron Lasers[®], modelo 902Q CW Nd:YAG, funcionando en un modo TEM_{00} (Fallick *et al.*, 1992), pudiéndose modular el

diámetro del haz dependiendo de las necesidades (25 a 100 μm). El gas obtenido es purificado y tratado en una línea similar a la del método convencional, estableciéndose como norma general un mínimo necesario de gas generado de 0,02 μmol .

El SO_2 obtenido es analizado mediante un espectrómetro de masas modelo SIRA-II[®], fabricado por VG Isotech (actual Micromass), convenientemente calibrado con patrones internacionales (*Vienna Canyon Diablo Troilite*, V-CDT). El dato obtenido se expresa como $\delta^{66}\text{SO}_2$, a partir del cual se calculará el $\delta^{34}\text{S}$, gracias a la utilización de estándares (CP1, NBS 123 y NBS127). Este cálculo está condicionado por el calibrado del espectrómetro respecto al estándar.

Se debe tener en cuenta que la realización de análisis mediante láser ha demostrado el desarrollo de una fraccionación, constante en cada mineral y diferente entre ellos (Kelley y Fallick, 1990; Wagner *et al.*, 2002) (Tabla 3-4).

De cara al cálculo de las proporciones isotópicas del fluido mineralizador, existen diversas ecuaciones sobre el fraccionamiento isotópico. En los sulfuros, existen ecuaciones para cada uno de ellos (Ohmoto y Rye, 1979). No obstante, la corrección que genera dichas ecuaciones respecto al error del método analítico es menor, por lo cual no se ha aplicado en el presente trabajo, trabajando entonces directamente con los datos obtenidos en los análisis, de forma similar a la amplia bibliografía existente al respecto. Un hecho similar ocurre con la signatura isotópica del azufre en los sulfatos (Ohmoto y Rye, 1979).

Con los datos obtenidos de signatura isotópica de azufre de sulfuros y sulfatos se han realizado cálculos termométricos, fundamentado en el equilibrio de pares de sulfuro-sulfuro y sulfuro-sulfato (ecuaciones de fraccionamiento en Ohmoto y Rye, 1979, Tabla 3-4).

3-7.1.2. Estudio isotópico del oxígeno

Se trata del isótopo estable de utilización más extendida en investigación en Ciencias de la Tierra, si bien existen diversas variantes, en función del mineral y la posición del oxígeno analizado en el mineral. El dato obtenido ha sido en relación con el patrón *Vienna Estándar Mean Ocean Water* (V-SMOW), de acuerdo con Craig (1961). Independientemente del mineral analizado, todos han implicado una conversión del O del mineral a CO_2 , que es la sustancia que en última instancia ha sido analizada en un espectrómetro VG Isotech, modelo SIRA-10[®], con una precisión analítica de 0,5%.

-Estudio del oxígeno en los grupos SO_4 de los sulfatos (Figura 3-3.C): este tipo de análisis se han realizado en barita, yeso y sulfatos de Fe-Al (alunita y jarosita). Los análisis se han de realizar en barita, por lo que el yeso, la jarosita y la alunita, se deben de disolver dichos minerales, para posteriormente precipitar barita (Wasserman *et al.*, 1992). Para la conversión del mineral a CO_2 , se ha seguido el método de Hall *et al.* (1991). En base a esta técnica, se prepara una mezcla homogénea y bien molida de la barita a analizar (10 mg) junto con carbono (10 mg), en un crisol de platino, y se deja en un tubo de vidrio desgasificando toda una noche. Al día siguiente, se realizará la extracción del oxígeno, para lo cual se calentará la muestra mediante radiofrecuencia hasta una temperatura de 1.200°C (en la que se mantendrá durante 30 minutos) de forma progresiva, de cara a evitar que un brusco cambio de temperatura provoque la salida fuera del crisol del material a analizar. Como resultado de este proceso se da la formación de CO, el cual se hace pasar por un catalizador de platino, mediante el cual se transforma el gas en CO_2 , el cual será analizado en el espectrómetro.

Tabla 3-4. Síntesis de los diferentes tipos de isótopos estables analizados, metodologías, mineralogías, mineralogías y ecuaciones aplicadas en cada caso, así como su referencia bibliográfica.

ISÓTOPO	OBJETIVO	MINERAL	ECUACIÓN	AUTOR(ES)		
$\delta^{34}\text{S}$	CORRECCIÓN MÉTODO LÁSER	PIRITA	$\delta^{34}\text{S} + 0,8$	Kelley y Fallick, 1990 Wagner <i>et al.</i> , 2002		
		MARCASITA	$\delta^{34}\text{S} + 0,8$			
		ESFALERITA	$\delta^{34}\text{S} + 0,4$			
		GALENA	$\delta^{34}\text{S} + 2,4$			
$\delta^{34}\text{S}$	TERMOMETRÍA PARES MINERALES	PIRITA-CALCOPIRITA	$0,67 \times 10^3 / \Delta^{0,5}$	Ohmoto y Rye, 1979		
		PIRITA-ESFALERITA	$0,55 \times 10^3 / \Delta^{0,5}$			
		PIRITA-GALENA	$1,01 \times 10^3 / \Delta^{0,5}$			
		ESFALERITA-GALENA	$0,85 \times 10^3 / \Delta^{0,5}$			
		BARITA-PIRITA (<350° C)	$2,16 \times 10^3 / (\Delta - 6)^{0,5}$			
$\delta^{18}\text{O}$	FRACCIONAMIENTO SULFATOS	BARITA	$(2,58 \times 10^9 / T^2) - 4,3$	Friedman y O'Neil, 1979 Lloyd, 1968		
		YESO	$(3,25 \times 10^9 / T^2) - 5,6$			
		ALUNITA	$(3,09 \times 10^6 / T^3) - 2,94$	Stoffregen <i>et al.</i> , 1994 Rye y Stoffregen, 1995		
		JAROSITA	$(3,53 \times 10^6 / T^3) - 6,91$			
		$\delta^{18}\text{O}$	FRACCIONAMIENTO SILICATOS	CUARZO	$(2,58 \times 10^9 / T^2) - 4,3$	Matsuhisa <i>et al.</i> , 1979 Sheppard y Gilg, 1996
				ILLITA	$(2,39 \times 10^6 / T^2) - 3,76$	
				CLORITA	$(2,693 \times 10^9 / T^3) - (6,342 \times 10^6 / T^2) + 2969 / T$	Cole y Ripley, 1998 Savin y Lee, 1988 Sheppard y Gilg, 1996 Sheppard y Gilg, 1996
				CLORITA	$(0,056 \times 10^{12} / T^4) + (-0,623 \times 10^9 / T^3) + (3,39 \times 10^6 / T^2) + (2560 / T) - 11,86$	
				CAOLINITA	$(2,76 \times 10^9 / T^2) - 6,75$	
				ESMECTITA	$(2,55 \times 10^9 / T^2) - 6,75$	
$\delta^{18}\text{O}$	FRACCIONAMIENTO CARBONATOS	DOLOMITA	$(3,34 \times 10^6 / T^2) - 3,34$	O'Neil y Epstein, 1966 Carothers <i>et al.</i> , 1988		
		SIDERITA	$(3,13 \times 10^6 / T^2) - 3,5$			
δD	FRACCIONAMIENTO SILICATOS	ILLITA	$(-45,3 \times 10^3 / T) + 94,7$	Capuano, 1992 Graham <i>et al.</i> , 1987		
		CLORITA	$(-3,7 \times 10^6 / T^2) - 24$			
		CAOLINITA	$(-2,26 \times 10^6 / T^2) - 7,7$	Gilg y Sheppard, 1996 Yeh, 1980 Venemmann y O'Neil, 1996		
		ESMECTITA	$(-19,6 \times 10^3 / T) + 25$			
		ILLITA	$(-316,851 \times 10^9 / T^3) - (584,796 \times 10^7 / T) - 515,684$			
		CAOLINITA	$(-162,245 \times 10^9 / T^3) + (1241,164 \times 10^7 / T) - 1291,110$			

Para la realización de la presente memoria se han realizado un total de 36 análisis, de los cuales 20 corresponden a San José, 2 a Rodalquilar, 7 a Carboneras y otros 7 a Mazarrón. Las ecuaciones empleadas para el cálculo de la signatura de O del fluido se recogen en la Tabla 3-4.

-Estudio del oxígeno en el grupo OH de los sulfatos: el método anterior no implica al oxígeno existente en posiciones OH en sulfatos que contienen dicho grupo, tales como la alunita y la jarosita. Se ha procedido a realizar la extracción del oxígeno mediante el método de fluorinación láser (Sharp, 1990) (Figura 3-3.D). Para ello 2 mg de muestra permanece desgasificando una noche entera. El análisis se realiza aplicando en la muestra en polvo el haz de un láser Surgical[®], en un ambiente enriquecido en ClF₃ como reactante. Al igual que en el proceso anterior, se da la formación de CO, que se hace pasar por un catalizador de platino para transformarlo en CO₂.

El dato obtenido mediante fluorinación no muestra una signatura resultado de la mezcla homogénea obtenida del oxígeno en posiciones SO₄ y OH. Se establece que mediante el método de la fluorinación se libera el 50% del oxígeno de las posiciones SO₄ y el 100% del oxígeno que se encuentra en posiciones OH, hecho observado experimentalmente (Pickthorn y O'Neil, 1985; Arribas, 1992). Dichos datos experimentales permite realizar un cálculo de la signatura isotópica del oxígeno, mediante una ecuación de equilibrio de masas (Wasserman *et al.*, 1992; Arribas, 1992):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Fluor.}} = 0,40[\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \Delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 (\text{Graph-Fluor})}] + 0,60\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$$

donde $\delta^{18}\text{O}_{\text{Fluor}}$ es el dato obtenido a partir de los análisis mediante fluorización; 0,4 y 0,6 representan razones molares del oxígeno liberado de SO₄ y OH en la fluorización; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ corresponde al dato obtenido en el análisis de O en el grupo sulfato; y finalmente $\Delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 (\text{Graph-Fluor})}$ es el factor de fraccionamiento, variable en función del laboratorio. Steele (1996), que realizó los análisis en el mismo laboratorio, usa el de 10,5‰, empleado por Wasserman, y que es el que se usará en el presente trabajo. Esta ecuación fue inicialmente ideada para la alunita, si bien posteriormente se ha empleado por extensión en la jarosita (Lueth *et al.*, 2005), por lo que se empleará en ambas en el presente trabajo.

Para el cálculo de la signatura isotópica del fluido se han utilizado la ecuación $(2,28 \times (10^6/T^2) - 3,9)$ de Stoffreggen *et al.* (1994) para alunita, y la ecuación $(2,1 \times (10^6/T^2) - 8,77)$ de Rye y Stoffreggen (1995) para jarosita.

Se han obtenido un total de 18 datos de este tipo, siendo 8 correspondientes a San José, 2 a Rodalquilar, 3 a Carboneras y 5 a Mazarrón.

-Estudio del oxígeno en cuarzo y filosilicatos: se procede a un sistema idéntico al de fluorinación de sulfatos (Figura 3-3.D). Las ecuaciones de fraccionamiento empleadas se encuentran en la Tabla 3-4.

A este tipo de analítica se circunscriben 62 análisis de San José y 5 de Mazarrón.

-Estudio del oxígeno en carbonatos: la muestra se ha descompuesto a 100°C en contenedores de vidrio mediante H₃PO₄, variando el tiempo en función del tipo de carbonato analizado, dolomita (24 horas) o siderita (72 horas). El CO₂ obtenido de este modo es purificado convenientemente, analizándose posteriormente en un espectrómetro VG Isotech, modelo SIRA-10[®], con una precisión analítica de 0,5%, siendo el patrón de referencia el anteriormente descrito V-SMOW. Los 8 análisis realizados en este tipo de muestras corresponden al depósito de Mazarrón. Las ecuaciones de fraccionamiento aplicadas en cada caso se recogen en la Tabla 3-4.

2-7.1.3. Estudio isotópico del carbono

El estudio de carbono corresponde íntegramente a muestras de carbonatos, realizándose a la vez el análisis del carbono y del oxígeno. El proceso de preparación y el espectrómetro empleado son los mismos que en el oxígeno, siendo también la precisión analítica de 0,5%, si bien el patrón de referencia utilizado es el Peedee Belemnite Limestone (PDB). Como se ha mencionado anteriormente, los análisis corresponden a muestras de Mazarrón (n = 8).

3-7.1.4. Estudio isotópico del hidrógeno

El estudio de hidrógeno se ha realizado en 3 tipos de muestras:

-H en filosilicatos: para la realización de los análisis, se han empleado por lo general 30-40 mg de muestra de la fracción de arcillas.

Existen diversas ecuaciones de fraccionamiento, si bien aportan resultados diferentes entre ellas, resultado de una menor experimentación y de que el comportamiento de fraccionamiento en el hidrógeno no es lineal, con una serie de máximos y mínimos a determinadas temperaturas. En la Tabla 3-4 se incluyen aquellas ecuaciones de fraccionamiento empleadas en el presente trabajo.

A este grupo corresponden 21 análisis en muestras de San José.

-H en sulfatos: los análisis corresponden a aquellas fases que contienen este elemento en su estructura (alunita, jarosita y yeso) en muestras de entre 20 y 80 mg.

En la alunita, no existe una ecuación de fraccionamiento definida, si bien los datos experimentales muestran que existe un factor de fraccionamiento, variable según la temperatura, en un rango que oscila entre -19 a 450°C a -6 a 250°C (Stoffreggen *et al.*, 1994). Un hecho similar ocurre en la jarosita, donde no existe una ecuación definida en la fraccionación del hidrógeno, si bien el ensayo experimental ha revelado que existe un fraccionamiento de -50 (± 12) en una temperatura comprendida entre los 150 y los 250°C (Rye y Stoffreggen, 1995), que pasa a ser -60 a una temperatura de 25°C (Alpers *et al.*, 1988). Ya en el yeso, Fontes y Gonfiantini (1967) definen que existe una fraccionación isotópica del hidrógeno de un 15%.

Se han realizado 9 análisis de H en sulfatos en muestras de San José, 2 en Rodalquilar, 10 en Carboneras y 2 en Mazarrón.

-H a partir de inclusiones fluidas: dado que el objetivo es analizar la signatura isotópica del hidrógeno existente en el fluido de las inclusiones fluidas, se ha empleado la fracción 0,5-2 mm de muestras de cuarzo y esfalerita, en proporciones cercanas a 1 gr. Si bien usualmente se ha tomado que la signatura así obtenida indica de forma directa la correspondiente a los fluidos hidrotermales originales. No obstante, se ha puesto de manifiesto en bibliografía que en numerosas ocasiones el dato analítico obtenido muestra una signatura mucho más negativa que la real del propio fluido mineralizador, bien por la existencia de inclusiones de fases minerales con grupos (OH), bien por la existencia de inclusiones de gotas de agua, liberada en el proceso de recristalización de calcedonia inicial (Gleeson *et al.*, 2008). Por ello, los análisis se obtienen en bajas temperaturas, para intentar evitar dichos procesos contaminantes. Los datos se toman en el presente trabajo con un umbral de incertidumbre, estipulando una corrección de 0 a +20%. Los análisis de este tipo (n = 5) se han realizado exclusivamente en muestras de San José.

La muestra a analizar es preparada en un crisol de platino, previamente desgasificada durante una noche a una temperatura superior a los 100°C, salvo en el

yeso, que ha sido desgasificada durante una noche a temperatura ambiente para evitar su transformación. Posteriormente la muestra se calienta progresivamente mediante radiofrecuencia hasta una temperatura de 1.200°C (200-400°C en las inclusiones fluidas), temperatura a la cual se mantiene durante 45 minutos. El gas obtenido es reducido a H₂ mediante un horno de cromo, recogiendo la muestra resultante mediante un sistema de bombeo mediante mercurio (Figura 3-3.E). La muestra final es analizada mediante un espectrómetro VG Micromass 602D®, siendo el patrón de referencia V-SMOW (Figura 3-3.F).

3-7.2. Isótopos radiogénicos

3-7.2.1. Estudio isotópico del estroncio (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)

Corresponden a un total de 16 análisis en muestras de San José y 12 de Mazarrón. Estos análisis corresponden a muestras de roca volcánica, hidrotermalmente alterada o no, y muestras procedentes de las mineralizaciones en venas.

En el grupo de muestras de la roca volcánica, los análisis son tanto en muestra total como en separaciones de la fracción arcillosa en rocas hidrotermalmente alteradas, compuesta por fases minerales formadas en dicho proceso hidrotermal. En el segundo tipo, se han seleccionado aquellas muestras monominerálicas, o cercanas al 100% de presencia de un mineral. La separación de la fracción arcillosa se ha realizado mediante centrifugadora.

De forma similar se han analizado concentrados de filosilicatos de venas mineralizadas, así como una serie de muestras monominerálicas, si bien aquí se ha obtenido suficiente muestra mediante un método de separado manual usando una lupa binocular.

Para la obtención de las disoluciones de las muestras a partir de las que se realizaron los análisis, se utilizó la misma metodología que en los análisis mediante ICP-MS, si bien la disolución sufre un posterior proceso de secado y redisolución del residuo restante mediante un ácido (HCl, a 2,5 N), realizándose entonces una separación cromatográfica mediante columnas de intercambio catiónico, empleando para ello una resina de tipo BIORAD®. La muestra final es analizada mediante un espectrómetro de masas con fuente de ionización por filamento de Re, calentado eléctricamente, y filtro de iones por sector magnético con filtro posterior por cuadrupolo de potencial retardado, marca FINNIGAN MAT 262® RPQ. Dicho espectrómetro, perteneciente al Centro de Instrumentación Científica, ha sido calibrado a partir del patrón NBS-987.

3-7.2.2. Dataciones mediante el método analítico de K/Ar

A este caso corresponden 4 análisis realizados, para lo cual se ha concentrado en dos muestras cristales o masas cristalinas de feldespato potásico inalterado, mientras que en las otras dos muestras se han concentrado la fracción arcillosa existente en la misma y que se ha formado por los procesos hidrotermales. Para tal fin se han empleado muestras monominerálicas o cercanas a ello.

Para esta analítica se ha empleado un Espectrómetro de Masas AEI MS-10-S, de 180° sector y campo magnético fijo, semi-automatizado de bajo volumen y multiplicado de electrones, que cuenta con dos líneas de alto vacío.

El instrumental pertenece a los laboratorios del Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN) de Chile, situados en Santiago de Chile.

3-7.2.3. Estudio isotópico de Ar/Ar

Para tal fin se han realizado sendos análisis en una muestra de alunita y otra de jarosita, ambas de San José, de cara a una datación de los sulfatos. Para ello la muestra se calienta en sucesivos pasos, analizando el gas resultante mediante un Espectrómetro de Masas MAP 215-50 modificado, realizándose el calentamiento mediante un sistema láser y línea automatizada. Este estudio se ha desarrollado en el laboratorio de Geocronología del Servicio Nacional de Geología y Minería (SENARGEOMIN) del Gobierno de Chile (Santiago de Chile).

3-7.2.4. Estudio isotópico de Pb

Corresponde a un total de 8 análisis de isótopos de Pb en muestras con una alta concentración de galena (o incluso pura) de San José. Para ello se ha utilizado un espectrómetro de masas de sector magnético con fuente de ionización térmica (TIMS), equipado con 8 cajas de Faraday automatizadas, pirómetro óptico, multiplicador de electrones secundarios para contaje de iones y RPQ. El análisis y determinación de valores con las diversas relaciones de ^{208}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb y ^{204}Pb corresponde a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco.

4.- ALTERACIÓN HIDROTERMAL DE LA ROCA DE CAJA

4-1. ANTECEDENTES

4-1.1. Definición: historia y evolución del concepto epitermal

Existe una amplia bibliografía referente al estudio de depósitos hidrotermales y concretamente de tipo epitermal, tal como históricamente se han clasificado la mayoría de los yacimientos del SE de España.

Conocidos desde la antigüedad, fueron explotados principalmente para oro y plata. En el caso de la plata, los depósitos epitermales son actualmente los yacimientos de los que se obtienen la mayoría de la producción mundial, si bien aportan otros metales tales como Zn, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Bi, Se, Te, Ga, Ge, In, Tl, Mo y Sn (Bornhorst *et al.*, 1995). La minería en torno a este tipo de depósitos relacionados con el vulcanismo es igual de variada, extendiéndose desde la producción de metales hasta diversos minerales industriales generalmente asociados a estos depósitos (caolinita, bentonita, alumbres, sílice).

El primero en emplear el uso del término epitermal fue Lindgren en 1922, englobando en él una serie de yacimientos de metales base y preciosos formados a partir de fluidos de origen magmático a bajas temperaturas (<200° C) y ambientes poco profundos (<1.000 m), sufriendo los fluidos mineralizadores (de baja salinidad y bajo contenido gaseoso) un proceso de ebullición. Esta clasificación ha variado con el tiempo, tomándose actualmente como epitermal aquellos depósitos con una temperatura comprendida entre los 150 y los 300° C, profundidades menores a 2 km. y presiones que llegan a los varios centenares de bares (White and Hedenquist, 1995).

4-1.2. Principales características de los depósitos epitermales

Los depósitos epitermales aparecen siempre ligados espacial y/o temporalmente a procesos ígneos. Este vulcanismo suele ser de tipo ácido o intermedio, generalmente subaéreo, asociado a magmas calcoalcalinos que dan lugar a rocas en un rango de andesitas basálticas a riolitas, incluyendo andesitas y dacitas (Cooke y Simmons, 2000). En raras ocasiones aparece asociado a un vulcanismo de carácter básico, siendo entonces de composición alcalina-shoshonítica o bimodal basáltico-andesítica (Camprubí y Albinson, 2006). Tectónicamente, estos depósitos se vinculan a arcos volcánicos en zonas de márgenes convergentes (Sillitoe, 1977; Hedenquist, 1986) y en áreas de rifting de cuencas retroarco (White, 1982; Hedenquist, 1986). De forma sistemática las mineralizaciones encajan en rocas volcánicas proximales a la estructura efusiva principal (Sillitoe y Bonham, 1984), raramente situados de forma distal (Wood *et al.*, 1990; Camprubí y Albinson, 2006).

La gran mayoría de los depósitos epitermales clasificados como tales son de edad Terciaria o Cuaternaria. Este hecho se asocia a que estos depósitos se forman a relativamente poca profundidad, por lo que fenómenos posteriores, tales como erosión y metamorfismo, pueden hacer desaparecer o al menos dificultar su reconocimiento en materiales más antiguos (Heald *et al.*, 1987). No obstante, diversos autores han reconocido algunos depósitos epitermales antiguos, como son los de Campbell (Ontario, Canadá; Penczak y Mason, 1997), de edad Arcaica; de Enåsen (Suecia; Hallberg, 1994), Tapajós (Brasil; Jacobi, 1999), Mahd adh Dhahab (Arabia Saudí; Huckerby *et al.*, 1983) e Imiter (Cheilletz *et al.*, 2002), del Proterozoico; existen diversos depósitos epitermales de época paleozoica como el de Rhynie (Escocia, Reino Unido; Rice y Trewin, 1988), si bien es en Australia donde más abundan (Wake y Taylor, 1988; Wood *et al.*, 1990; Cunneen y Sillitoe, 1989; White *et al.*, 1989; White y Hedenquist, 1995).

4-1.3. Factores que controlan su emplazamiento

Diversos trabajos han profundizado en los agentes que controlan principalmente este tipo de yacimiento, si bien de un autor a otro varía el énfasis sobre aspectos que son determinantes (White y Hedenquist, 1990; Cooke y Simmons, 2000; Camprubí y Albinson, 2006):

1.- Litología: la naturaleza de la roca donde encaja la mineralización. Esta puede ser la roca volcánica causante del proceso hidrotermal, y/o el basamento que atraviesa dicho vulcanismo (que pueden ser rocas volcánicas no relacionadas con el evento hidrotermal, metamórficas y/o sedimentarias, en este último caso incluso sin consolidar). Además de la propia naturaleza de dichas rocas, su abundancia en la zona, composición química y porosidad son factores de gran importancia en el desarrollo de un sistema epitermal. La existencia de una litología homogénea permitirá el desarrollo de un sistema más uniforme que en los casos de una mayor heterogeneidad, donde los fluidos hidrotermales tenderán a circular a través de unidades que permitan hacerlo más fácilmente. Otro factor importante es el quimismo de las unidades litológicas afectadas por el sistema hidrotermal, siendo determinante para explicar el tipo de alteración de la roca encajante, así como los cambios en la porosidad y en los fluidos hidrotermales. La porosidad, tanto primaria como secundaria debido a la alteración hidrotermal de la roca, es un factor que controla la circulación de los fluidos hidrotermales y, por tanto, el desarrollo y formación del depósito epitermal.

2.- Características tectónicas y estructurales: como hemos mencionado, estos depósitos se desarrollan en zonas tectónicamente activas, por lo que en general existe una importante fracturación, tanto del basamento como en las rocas volcánicas con las que están genéticamente relacionadas. Esta fracturación es la que permite la circulación a gran escala de los fluidos hidrotermales, siendo la principal vía para el transporte de los fluidos hidrotermales en su ascenso, e incluso para recarga en el sistema. Su desarrollo es fundamental en la formación y evolución de los sistemas hidrotermales.

3.- Fluidos hidrotermales: las características de los fluidos es, sin duda, uno de los aspectos principales, para explicar la existencia y desarrollo de un yacimiento epitermal. Entre las más importantes tenemos la naturaleza del fluido (aguas magmáticas, meteóricas, marinas, connatas...), la temperatura, presión y salinidad, composición química (elementos transportados, gas presente) y, en general, los recursos hídricos de la zona (capacidad de recarga del sistema, interacción con otros fluidos en el ascenso del sistema hidrotermal). Especial mención para el quimismo del fluido (proporción de elementos metálicos, azufre oxidado o reducido, pH) que, junto al quimismo de la roca de caja, controlan la alteración, extensión y desarrollo del sistema epitermal.

4-1.4. Clasificación

Más de un siglo de estudio de estos depósitos ha facilitado que se presenten numerosas propuestas para su clasificación. Todas, basadas en la geoquímica de los depósitos, minerales de alteración y forma de presentarse el azufre. En la actualidad existe un consenso en presentar dos tipos diferentes de depósitos epitermales en base a una clara diferencia en la geoquímica de los fluidos hidrotermales (Giggenbach, 1992), en función del estudio de sistemas hidrotermales activos en la actualidad (Henley y Ellis, 1983; Reyes, 1990 y 1991; Hedenquist *et al.*, 2000; Camprubí y Albinson, 2006) (Figura 4-1.A):

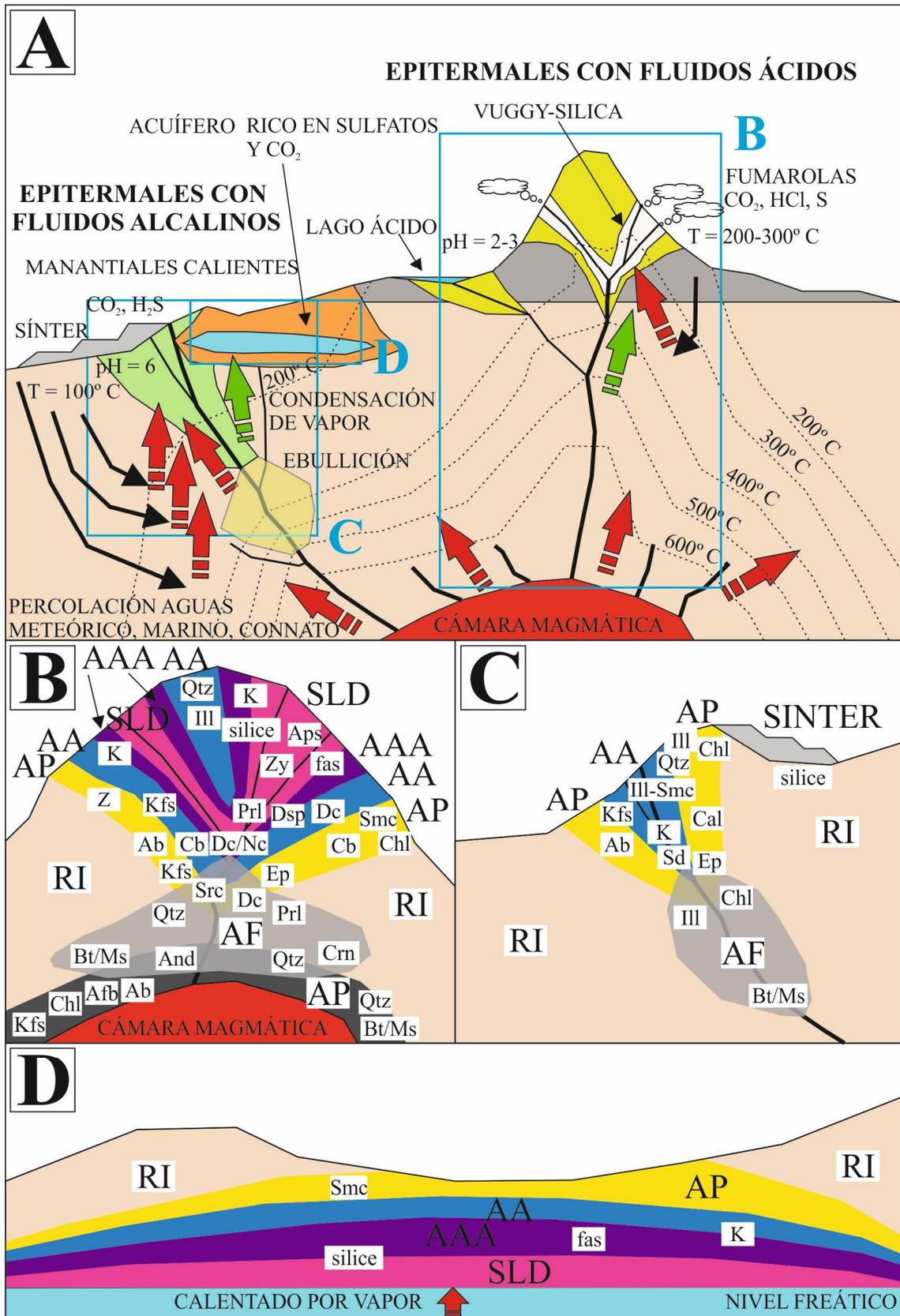


Figura 4-1. A. Esquema del desarrollo de sistemas epitermales, en función del fluido formador, por ascenso de fluidos (flechas en rojo) y gases (flechas en verde). Dicho ascenso da lugar a la alteración de la roca de caja, tanto por fluidos ácidos (en amarillo y blanco), como alcalinos (verde) o por lagos ácidos (naranja); se marcan las zonas ampliadas en las siguientes secciones. B. Esquema en detalle de la alteración ligada a un depósito de fluidos ácidos (alta sulfuración). C. Esquema en detalle de la

alteración ligada a un depósito de fluidos alcalinos (baja sulfuración). D. Esquema en detalle de un sistema "steam heated" o calentado por vapor. Datos adaptados a partir de Cooke y Simmons (2000), Hedenquist et al. (2000) y Camprubí y Albinson (2006). Abreviaturas: SLD = silicificación, AAA = alteración argílica avanzada, AA = alteración argílica, Alteración propilitica, AP = alteración potásica, AF = alteración filítica, RI = roca inalterada. Ab = albita, Afb = anfíbol, Al = alunita, And = andalucita, aps = aluminio-fosfato sulfato, Bt/Ms = biotita/moscovita, Cal = calcita, Cb = carbonatos, Chl = clorita, Crn = corindón, Dc = dickita, Dsp = diásporo, Ep = epidota, fas = sulfatos de Fe-Al, Ill = illita, K = caolinita, Kfs = feldespatos potásicos, Nc = nacrita, Prl = pirofilita, Qtz = cuarzo, Sd = siderita, sílice = grupo de minerales de la sílice, Smc = minerales del grupo de la esmectita, Src = sericita, Z = minerales del grupo de las zeolitas, Zy = zunyita.

-Baja sulfuración: fluidos cuyo pH es neutro o cercano al mismo y de carácter reducido. El ascenso de dichos fluidos ha sido suficientemente lento como para reequilibrarse con la roca de caja alterada. Este fluido suele ser de baja salinidad (1-2 % NaCl eq.) y rico en gas (CO₂ y H₂S dominantes). En superficie, estos sistemas suelen situarse a cierta distancia del edificio volcánico que en profundidad desarrolla el sistema hidrotermal (distancias de hasta 10 km). El fluido, al llegar a superficie, entra en ebullición y se desarrolla entonces un sínter silíceo entorno a manantiales calientes. En algunos casos, el ascenso de vapor caliente hidrotermal y su interacción con aguas superficiales da lugar a su enriquecimiento en sulfatos y CO₂, además de su acidificación, llegando a formar reservorios de este tipo de aguas.

-Alta sulfuración: corresponde a sistemas cercanos o encajados en las estructuras volcánicas causantes de la actividad hidrotermal, los cuales afloran o están muy cerca de la superficie. En este caso los fluidos de carácter magmático ascienden a través de las fracturas hasta la superficie, donde forman fumarolas, con aguas ácidas y de alta temperatura, las cuales reaccionan con el encajante circundante (Giggenbach, 1992). Su alta reactividad se debe al tratarse de fluidos muy ácidos y muy oxidantes.

Si bien claramente diferenciados, ambos depósitos pueden coexistir e incluso formarse a partir de un mismo evento, desarrollándose ambos a distancias de apenas unos pocos kilómetros de separación.

A partir de estos dos ambientes, se han realizado diferentes clasificaciones para los yacimientos de tipo epitermal, cuya síntesis puede observarse en la Tabla 4-1. En todos los casos, la clasificación se fundamenta en las variaciones que generan la existencia de uno u otro fluido, tanto de mineralogía metálica, como de la alteración generada (composición y mineralogía) y estructuras en superficie. Puede considerarse que este tipo de yacimientos estaban presentes dentro de la clasificación de "cuarcitas secundarias", realizado por científicos rusos a principios del siglo XX (Fedorov, 1903; Rusakov, 1926; Nakovnik, 1933, 1934 y 1968), y que clasificaba aquellos yacimientos que mostraban una litocapa de cuarzo de origen hidrotermal, englobando a depósitos epitermales de alta sulfuración, pórfidos y sulfuros masivos. El primer autor en clasificar de forma específica un yacimiento como epitermal fue Ransome (1909), que clasificó a los depósitos formados a partir de los fluidos ácidos de tipo Goldfield, utilizando este yacimiento como modelo. Lindgren, en los mismos trabajos donde definió y clasificó los depósitos epitermales (1922 y 1933), los diferencia a partir de la mineralogía metálica, denominando "oro-alunita" a los yacimientos formados a partir de fluidos ácidos, ya que ambos se forman de forma primaria en dicho ambiente; por el contrario, no define con un nombre concreto a los yacimientos con fluidos alcalinos y reducidos en origen, si bien los define como sistemas de venas con diversas combinaciones de oro, plata, sulfuros de metales base, cinabrio y antimonita. La clasifi-

Tabla 4-1. Nomenclaturas utilizadas para la clasificación de los yacimientos epitermales.

Fluidos mineralizadores alcalinos	Fluidos mineralizadores ácidos	Autores (año)
	Cuarcitas secundarias	Fedorov, 1903; Rusakov, 1926; Nakovnik, 1933, 1934 y 1968
	Tipo Goldfield	Ransome, 1909; Bethke, 1984
Venas de oro-cuarzo en andesita y riolita Venas de Ag-Au, Au-Te y Au-Se Venas de metales base con Au-Ag Venas de cinabrio y antimonita	Oro-alunita	Lindgren, 1922 y 1933
Alcalino	Ácido	Sillitoe, 1977
	Oro-enargita	Ashley, 1982
Fuentes termales		Giles y Nelson, 1982
Adularia-sericita	Ácido-sulfato	Hayba <i>et al.</i> , 1985; Heald <i>et al.</i> , 1987
Sulfuro bajo	Sulfuro alto	Bonham, 1986
Adularia-sericita	Alunita-caolinita	Berger y Henley, 1989
Baja sulfuración	Alta sulfuración	Hedenquist, 1987
	Litocapa de cuarzo-alunita estéril	Sillitoe, 1995; Hedenquist <i>et al.</i> , 2000
Baja sulfuración	Alta sulfuración	Hedenquist <i>et al.</i> , 2000; Einaudi <i>et al.</i> , 2003; Sillitoe y Hedenquist, 2003
Sulfuración intermedia		

cación de Ramsome fue posteriormente reutilizada por otros autores (Bethke, 1984).

La intensa búsqueda de yacimientos de oro a escala global en los años 70 y 80 reactivó el estudio y, por lo tanto, la clasificación de este tipo de depósitos. De este modo, Ashley (1982) reclasificó los yacimientos “oro-alunita” en “oro-enargita”, al tomar estos dos minerales como los más característicos de este tipo de mineralización. Por su parte, Giles y Nelson (1982) observaron que, en superficie, los yacimientos a partir de fluidos alcalinos y reductores desarrollaban fuentes termales (*hot springs*) en superficie. No obstante, en ambos casos los términos se tomaron como insuficientes, ya que ni siempre se formaba enargita, ni siempre se conservaban las estructuras asociadas a las fuentes calientes (principalmente por desmantelamiento debido a la erosión).

Bonham (1986) propuso la división sulfuro alto vs sulfuro bajo, ya que la mineralización metálica suele ser mayor en los yacimientos formados por fluidos ácidos que en el caso de los alcalinos. Sin embargo, el control del depósito de los sulfuros no sólo depende de este hecho, así como que puedan existir procesos posteriores que modifiquen esta característica (p. e. alteración de los sulfuros). Por otro lado, han

continuado los esfuerzos en buscar clasificaciones para cada tipo de yacimiento en función de la presencia de fases minerales y características en la alteración hidrotermal. Para fluidos alcalinos, “adularia-sericita” (Hayba *et al.*, 1985; Heald *et al.*, 1987; Berger y Henley, 1989); en el caso de condiciones ácidas, términos tales como “ácido-sulfato” (Hayba *et al.*, 1985; Heald *et al.*, 1987), “alunita-caolinita” (Berger y Henley, 1989) y “litocapa de cuarzo-alunita estéril” (Sillitoe, 1995; Hedenquist *et al.*, 2000). No obstante, si bien la presencia de las características definidas en cada término suelen desarrollarse en los depósitos a los que genéricamente clasifican, no siempre se forman, e incluso pueden aparecer en determinadas condiciones en los otros depósitos, como por ejemplo la alteración de tipo ácido-sulfato que puede mostrarse en torno a un acuífero modificado (Figura 4-1).

Incluso las acepciones “ácido y alcalino” han sido propuestas, en base a los fluidos formadores (Sillitoe, 1977). Sin embargo, no resulta práctico a la hora de realizar la clasificación.

Actualmente es usada la clasificación propuesta por Hedenquist en 1987, que se fundamenta en el estado de oxidación del azufre en los fluidos mineralizadores. En el caso de los fluidos de tipo ácido y oxidado, el azufre se presentaría en forma de SO_2 o SO_4^{-2} , conociéndose a dichos depósitos como de **alta sulfuración**; en el caso de los fluidos alcalinos y reductores, el azufre se presentaría en forma de S^{-2} , clasificándose entonces como de **baja sulfuración**. Posteriormente esta clasificación ha sufrido una modificación, con la aparición de una subdivisión de los depósitos de baja sulfuración (Hedenquist *et al.*, 2000; Einaudi *et al.*, 2003; Sillitoe y Hedenquist, 2003): mientras que se conserva un grupo considerado de baja sulfuración *sensu stricto*, se crea un nuevo grupo, denominado “**sulfuración intermedia**”. En este tercer grupo se encuentran todos aquellos yacimientos que, si bien estructuralmente son muy similares a los de baja sulfuración, por su mineralogía y geoquímica son más próximos a los de alta sulfuración (Camprubí y Albinson, 2006).

Como hemos podido observar, existe un detallado estudio de las diferencias existentes entre depósitos epitermales de alta, media y baja sulfuración, tanto a nivel estructural, como geoquímico, textural y mineralógico, considerando la mineralización propiamente dicha, así como en la roca de caja hidrotermalmente alterada.

4-1.5. Alteración hidrotermal de la roca de caja en yacimientos epitermales

La alteración hidrotermal de la roca de caja en las que se desarrolla este tipo de mineralización es una de las principales características en los yacimientos epitermales (Cooke y Simmons, 2000; Hedenquist *et al.*, 2000; una síntesis de ambos se expone en este capítulo). Su desarrollo, además de un control estructural y litológico, depende del tipo de fluido hidrotermal que lo origina.

4-1.5.1. Depósitos de alta sulfuración

El desarrollo de la alteración, es mucho mayor que en los yacimientos de baja-media sulfuración, en condiciones estructurales y litológicas similares, extendiéndose hasta centenares de metros desde la fractura por la que circulan los fluidos hidrotermales, la cual funciona como área fuente. En la alteración asociada a estos depósitos se distinguen las siguientes zonas, de mayor a menor grado de transformación (Figura 4-1.B):

1.- Silicificación: en las cercanías al área fuente, la roca de caja sufre tal intensa interacción con fluidos ácidos, que se descomponen todas las fases minerales excepto la sílice, la cual también reemplaza parcial o totalmente el área ocupada por las fases minerales que han desaparecido. Este proceso de silicificación, en caso de ser sólo parcial y respetar los espacios ocupados por los antiguos fenocristales volcánicos, da lugar a una roca porosa conocida como cuarzo oqueroso o *vuggy-silica* (Hedenquist *et al.*, 2000). Debido a su gran resistencia frente a la meteorización respecto a las otras zonas de alteración, dan lugar a resaltes y afloramientos fácilmente reconocibles. Otras fases minerales presentes en esta alteración, de forma minoritaria, son minerales del grupo de la arcilla (principalmente caolinita), sulfatos de Fe-Al (alunita y jarosita) y sulfofosfatos de aluminio (svanbergita y woodhouseita), barita, zunyita, azufre nativo, rutilo-anatasa y mineralización metálica en forma de sulfuros (Cooke y Simmons, 2000). Éstos últimos suelen encontrarse rellenando los huecos en la *vuggy-silica*; las otras fases minerales, bien pueden hacer lo mismo o aparecer reemplazando la antigua matriz junto a la sílice. En este punto se debe de señalar que en los yacimientos epitermales de alta sulfuración, dentro del grupo de la sílice, la más abundante es el cuarzo, si bien también se pueden encontrar ópalo, cristobalita y tridimita.

2.- Alteración argílica avanzada: está separada de la silicificación por un límite neto. La alteración ha sido muy intensa, desarrollándose un alto grado de lixiviación (especialmente sobre las rocas más básicas), si bien no llega a la disolución completa de las fases minerales previas, como en el caso anterior, por lo que no desarrolla porosidad secundaria importante. La mineralogía es dominada por sílice y alunita en aquellas zonas más cercanas a la silicificación, mientras que en las demás dominan son sílice y caolinita. Abundan también piritita y pirofilita, junto con otros sulfatos y halógenos.

3.- Alteración argílica: el grado de alteración sigue descendiendo, pero es suficientemente intensa como para hacer desaparecer gran parte de la textura primitiva de la roca de caja. Al igual que en la alteración argílica avanzada, existe una concentración de fases minerales, con importante formación de caolinita en las zonas proximales, mientras que en las más distales pasa a dominar la illita. Además de las fases mencionadas, también aparece cuarzo, con cantidades menores de diásporo y alunita (Sillitoe, 1993).

4.- Alteración propilítica: se trata de la alteración más externa del sistema epitermal, que pasa a roca no alterada por procesos hidrotermales. El área cercana a la alteración argílica está dominada por la presencia de esmectitas (especialmente montmorillonita), que da paso a un área donde domina la clorita. Junto a las mencionadas especies aparecen también minerales del grupo de las zeolitas. Estos minerales funcionan como geotermómetros: natrolita, chabasita, mordenita, heulandita, laumontita, wairakita (de menor a mayor temperatura), óxidos de hierro y carbonatos. Por lo general, en esta alteración la mayoría de las estructuras originales de la roca se preservan.

Los límites entre las alteraciones mencionadas, exceptuando la ya comentada entre silicificación y alteración argílica avanzada, son graduales, intuyéndose el cambio de una a otra por la variación gradual y aparición/desaparición de ciertas fases minerales.

En profundidad la zonación continúa, produciéndose cambios en la mineralogía de las citadas zonas: p. ej. en la alteración argílica avanzada, la aparición de diásporo, pirofilita y dickita/nacrita marcan la profundización del sistema; algo similar ocurre en la alteración argílica, siendo dickita, diásporo y carbonatos testigos de la profundización. Por último, la profundización del sistema en la alteración propilítica viene marcada por

la presencia de epidota y feldespato de neoformación. En las regiones más profundas y cercanas al emplazamiento de los magmas causantes de los procesos hidrotermales, se desarrolla en un principio una alteración potásica, dominada por la aparición de feldespato potásico y plagioclasa neoformada, cuarzo, anfíboles, clorita y mica bien cristalizada (biotita, moscovita). Sobre dicha alteración, y por el influjo de agua meteórica en los estadios finales del sistema hidrotermal, se da el desarrollo de alteración filítica (o sericítica), con la formación de cuarzo, pirofilita, dickita y sericita en las zonas más superficiales (pasando gradualmente a alteración argílica avanzada), siendo en profundidad cuarzo, andalucita, mica y corindón.

Se debe señalar que el término sericita que empleamos es el de Meyer y Hemley (1967), designando como tal a una mezcla de mica blanca de grano fino, compuesta por illita, moscovita-2M y micas dioctaédricas con potasio intermedio (Hedenquist *et al.*, 2000).

4-1.5.2. Depósitos de baja sulfuración

En estos depósitos (Figura 4-1.C) no existe la alteración argílica avanzada, presentando la máxima alteración la alteración argílica, que se limita en superficie a unos pocos metros (en torno a las fracturas conductoras de los fluidos mineralizadores). Esta alteración argílica está representada por el reemplazamiento de la mineralogía previa por cuarzo y adularia, cuya proporción disminuye gradualmente al alejarse del foco de la alteración. Otras fases que acompañan a estos dos minerales son illita y esmectitas, comúnmente formando interestratificados, junto con caolinita y siderita, encontrándose piritita de forma diseminada a lo largo de la roca alterada.

La alteración argílica pasa lateralmente y en profundidad de forma gradual a propilítica. Esta alteración es la dominante a escala regional; es de características similares a lo expuesto anteriormente, con una mineralogía que consiste en cuarzo, clorita, illita, piritita, calcita, albita y adularia, apareciendo además epidota sustituyendo a la clorita en zonas profundas.

En profundidad, la alteración propilítica pasa a filítica, dominando en superficie clorita e illita, siendo reemplazados por micas de tipo 2M en áreas más abisales: illita, moscovita y biotita.

Una característica en los depósitos epitermales de baja sulfuración es el desarrollo de sínter, formado donde los fluidos han alcanzado la ebullición en la superficie. El sínter lo forma sílice amorfa depositada en un sistema tipo terraza. Este material generalmente recristaliza a cuarzo en un periodo de ca. 50.000 años (Herdianita *et al.*, 2000).

4-1.5.3. Otros casos

Entre los dos tipos de yacimientos descritos, que representan los extremos en sistemas epitermales, existe un amplio abanico de casos intermedios, que en su mayor parte corresponderían a depósitos de sulfuración intermedia.

Puede desarrollarse una alteración ligada a la interacción de vapor liberado en procesos de ebullición (a cierta profundidad) con niveles freáticos (*steam heated*; Sillitoe, 1993), dando lugar a la alteración de la roca de caja (Figura 4-1.D). Esta alteración puede llegar a mostrar zonación (siempre por encima del nivel freático), con el desarrollo de una silicificación en forma de nivel o capa, en torno a la que se desarrollarían las alteraciones argílica avanzada, argílica y propilítica de forma concéntrica, en un espesor de pocos metros. La mineralogía central estaría dominada por sílice (ópalo, cuarzo, cristobalita), cuya proporción disminuye hacia el exterior; la

alteración argílica avanzada está dominada por la sílice, caolinita y alunita, quedando como principal la caolinita en la alteración argílica. El paso a la alteración propilítica está marcado por la abundancia de esmectita. Esta alteración se superpone a los procesos a escala regional desarrollados anteriormente, y debido a su génesis cercana a la superficie únicamente se conserva en los yacimientos más jóvenes, debido a su rápido desmantelamiento por la erosión.

4-2. DESARROLLO Y CARACTERÍSTICAS DE LA ALTERACIÓN HIDROTERMAL EN LA ROCA DE CAJA EN EL DISTRITO DE SAN JOSÉ: COMPARATIVA CON OTROS DISTRITOS

4-2.1. San José (Almería)

Los datos obtenidos (ver Anexos I y V) confirman la existencia de dos áreas principales de alteración hidrotermal (conocidas como áreas de San José y N del Barranco del Sabinar). La zona intermedia entre ambas y una gran extensión de terreno entorno a ellas estaría definida por rocas volcánicas con una alteración de bajo grado, clasificada como propilítica, con la excepción de las andesitas anfibólicas de Cerro Martos, las cuales no muestran alteración alguna. El estudio petrográfico de esta última muestra que se trata de roca fresca, limitándose la alteración a los ferromagnesianos, si bien no se descarta que se trate de un proceso supergénico. Estas observaciones coinciden con la bibliografía previa (Pineda Velasco, 1984), que observa una “zona de arcillización-silicificación” (fuerte alteración) en una situación central (en realidad dos núcleos muy próximos entre sí), rodeada por la “zona de propilitización intermedia” (Figura 2-11). En el extremo sur aparece una “zona de roca inalterada-incipiente propilitización”, donde la roca apenas muestra alteración. Este autor sostiene que toda esta estructura (grosieramente concéntrica) es el reflejo de un edificio volcánico de tipo estratovolcán (conformado por una o dos estructuras), siendo las zonas de mayor alteración los núcleos de emisión en dichas estructuras, formadas como resultado de los procesos hidrotermales tardíos ligados a los procesos volcánicos, y que afloran hoy día por la profunda erosión del aparato volcánico. Como una prueba adicional señala la existencia de estratos volcánicos que muestran un buzamiento hacia el exterior de dicha estructura volcánica, reflejo del abombamiento y adaptación a la estructura volcánica. Pineda Velasco (1984) refleja también la existencia de cloritizaciones, las cuales están especialmente ligadas al entorno de venas de cuarzo.

A diferencia de trabajos anteriores, se observa que la zonación de la alteración hidrotermal no es sencilla (Anexo I, zona B), tal como se aprecia la existencia de una mezcla de alteraciones propilítica, argílica e incluso argílica avanzada. Se observa una estrecha relación entre la litología (tipología de roca volcánica) y estas diferentes alteraciones, observándose la existencia de unidades piroclásticas en las que se intercalan o son cortadas por domos volcánicos. Las muestras de roca piroclástica son las que muestran un grado de alteración igual o más intenso que la argílica (Figura 4-2.A), mientras que las unidades domales muestran una alteración propilítica (Figura 4-2.B). Un ejemplo de esta observación la tenemos en la zona de menor alteración situada entre las dos zonas de mayor hidrotermalismo, que se tratan de domos de las Rocas Masivas del Ciclo Inferior, observándose al norte y al sur el afloramiento de unidades piroclásticas de la Serie Piroclástica Inferior (Figura 4-2, C y D).

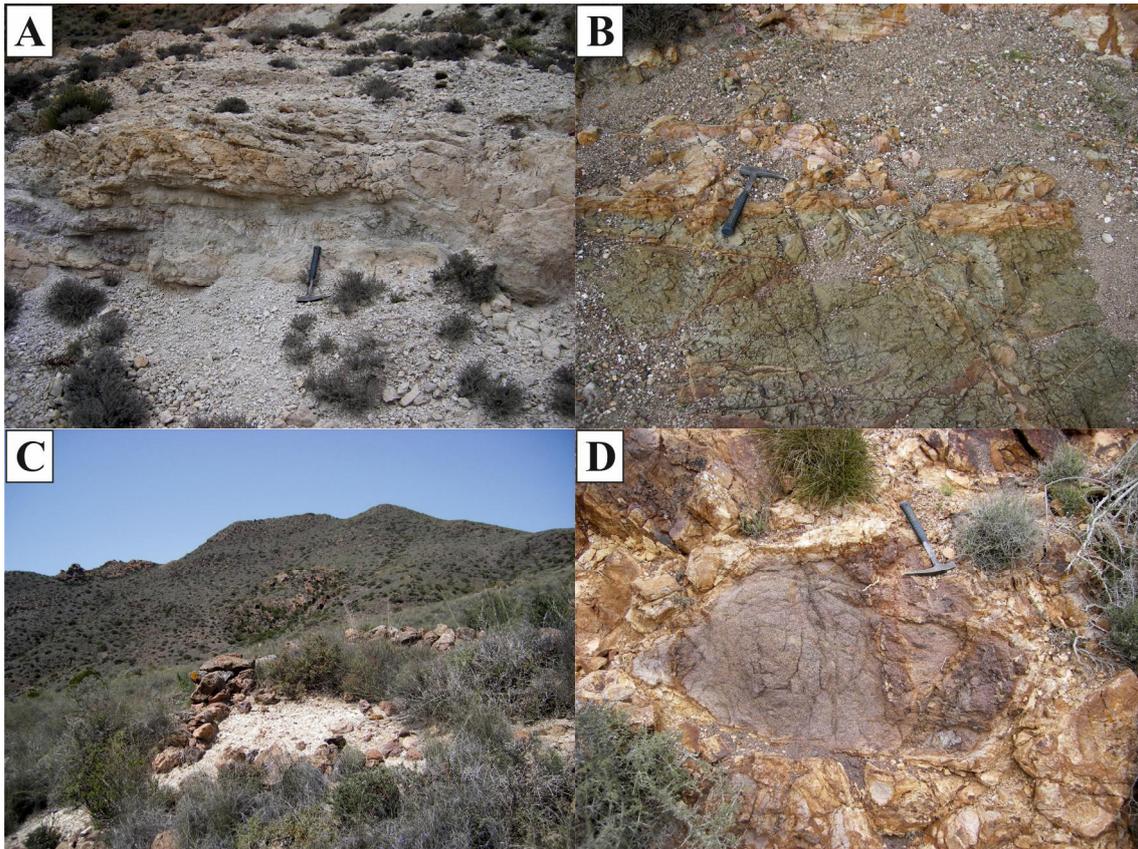


Figura 4-2. A. Unidad piroclástica con desarrollo de alteración argílica sobrepuesta. B. Unidad domal con alteración propilítica, a pocos metros de la unidad piroclástica, que otorga a la roca un color verdoso característico. C. En primer plano se observa una zona de unidad piroclástica con alteración argílica y típica coloración blanquecina; en segundo término, una serie de cerros y colinas correspondientes a unidades domales poco o nada alterados. D. Detalle de una unidad domal con alteración propilítica cortando litologías piroclásticas con mayor alteración.

Se observa la existencia de zonas de alteración argílica avanzada, con sulfatos de Fe-Al diseminados, de dickita y pirofilita. Se han contabilizado 7 espectros con alunita y otros 15 con jarosita. Se trata de fases confirmadas mayormente mediante análisis de XRD que se encuentran en áreas con fuerte fracturación (red de venas con sulfatos). En lo relativo a pirofilita y dickita, la primera ha sido detectada en dos análisis correspondientes a la misma muestra, mientras que ascienden a 12 los espectros donde se ha identificado el mineral del grupo del caolín. De forma anecdótica se ha observado la presencia de diásporo, que no ha podido ser detectada mediante XRD.

La alteración argílica se define mediante caolinita (62 espectros) y moscovita (63 espectros), mientras que la illita aparece muy extendida (191 espectros), con diversos tipos de alteración.

La esmectita, característica de la alteración propilítica interna (especialmente por parte de la montmorillonita), aparece en numerosas ocasiones (404 espectros como montmorillonita y 179 como nontronita). Igual que la illita, su distribución es muy dispar, presentándose en asociaciones pertenecientes a diferentes zonas de alteración, por lo que se ha decidido no emplear dichos minerales como indicadores.

Por último, y en la zona más distal de la alteración propilítica, el mineral más abundante que lo caracteriza es la clorita, con presencia en 55 espectros SWIR. En menor proporción aparecen carbonatos (53 análisis) y epidota (16 análisis). En el caso de la epidota no se ha podido detectar mediante microscopía o DRX.

4-2.2. Rodalquilar (Almería)

Ha sido ampliamente estudiada por Arribas (1992), existiendo una detallada cartografía de la disposición de las diferentes zonas de alteración (Figura 4-3.A). Se aprecia la existencia de una amplia alteración propilítica y argílica, dentro de la cual aparecen dos grandes zonas de alteración argílica avanzada, con la existencia de otras de menor tamaño. En el área de mayor alteración se desarrollan procesos de silicificación y diseminación de sulfatos de Fe-Al (exclusivamente alunita) sobre la roca alterada.

Los datos obtenidos mediante PIMA, a partir de los muestreos realizados (Anexos II y VI), revelan que la alteración se extiende más allá de la indicada en trabajos anteriores, especialmente la alteración propilítica y la zona con aparición de sulfatos (Figuras 4-3, B y C).

Al igual que en San José, la afirmación sobre la existencia de un zonado concéntrico resulta simplista, con el desarrollo de abundantes pequeñas zonas de alteración argílica avanzada a lo largo de la alteración argílica (Figura 4-3.D). Por el contrario, en Rodalquilar, a diferencia de San José, no se ha podido establecer una clara relación entre diferencias litológicas y alteración.

Son abundantes las muestras con presencia de alunita diseminada en la roca alterada ($n = 118$) y en menor medida jarosita ($n = 13$). Por su parte, también aparecen otros minerales empleados para describir la alteración argílica avanzada, como dickita (103 análisis) y, en menor medida, pirofilita (16 análisis).

La alteración argílica se define por la presencia de caolinita ($n = 108$). Otras fases de esta alteración son las micas blancas, con 131 espectros de moscovita y 121 de illita; y las esmectitas, con montmorillonita ($n = 462$) y nontronita ($n = 205$). No obstante, y como en San José, micas blancas y esmectitas aparecen junto a fases de diferentes alteraciones, por lo que se ha descartado su uso como indicador.

En la alteración propilítica (Figura 4-3.E) destaca la presencia de los carbonatos ($n = 27$). Por el contrario, los otros minerales que definen este tipo de alteración escasean, como clorita ($n = 7$) y epidota ($n = 2$).

4-2.3. Carboneras (Almería)

Carrillo Rosúa (2005) describe dos centros de mineralización, muy cercanos el uno al otro, conocidos como Palai e Islica. El campo de alteración hidrotermal de Palai, situado al oeste de Islica, es mayor que este último, si bien se observa que es más intenso en el caso de Islica que en el de Palai.

Los análisis realizados mediante PIMA confirman (Anexos III y VII) que domina la intensa alteración en la zona de Islica, representada por la alteración argílica avanzada no sólo por sulfatos (Figura 4-4.A), tal y como ocurre en la zona de Palai. En esta última se observa una distribución totalmente heterogénea de las diferentes alteraciones (algo que también acontece en Palai, pero de forma menos clara): mezcla de zonas con alteración argílica avanzada, argílica (Figura 4-4.B) y propilítica.

La extensión de la alteración hidrotermal hacia el S-SE (Figura 4-4.C), llega a afectar a algunas escamas de material volcánico trastocadas por la tectónica de la cercana Falla de Carboneras. Sin embargo, la transición se hace en pocos metros (Figura 4-4.D).

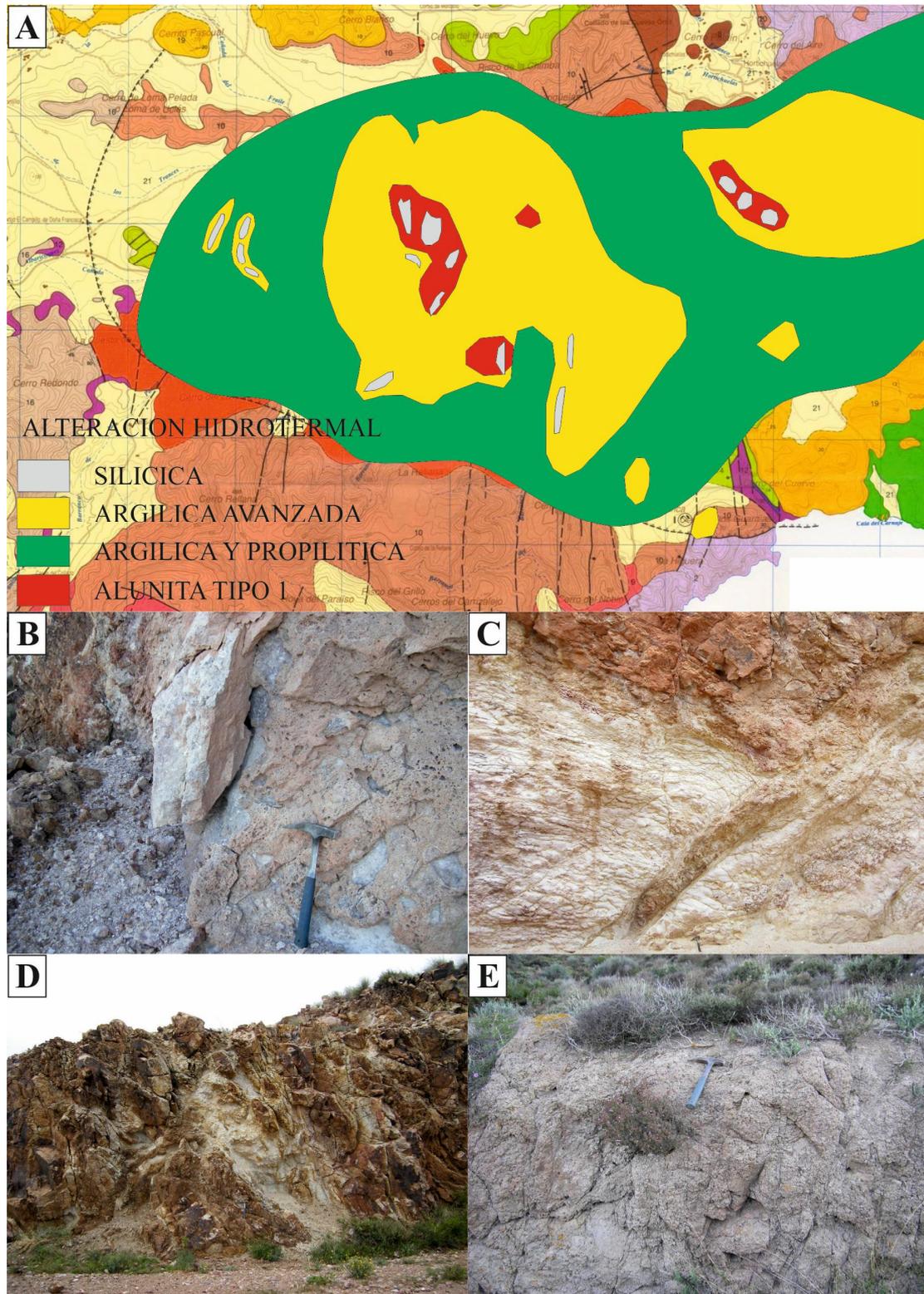


Figura 4-3. A. Mapa geológico de Rodalquilar (modificado de Arribas, 1993) sobre el que se representan las diferentes alteraciones definidas (modificado de Arribas, 1992). Los campos de alunita de tipo 1 representan las zonas con presencia de alunita hipogénica diseminada en la roca alterada. Las líneas intermitentes definen los límites de las calderas de La Lomilla (estructura de menor tamaño) y de Rodalquilar (estructura de mayor tamaño). B. Rocas silicificadas (vuggy-silica). C. Talud de rocas con alteración argílica avanzada, cortada por pequeñas venas de alunita (tonos amarillentos y anaranjados) y una gruesa vena central de cuarzo de grano fino. D. Zona central de alteración argílica avanzada (tonos blanquecinos), rodeada por roca con alteración argílica (tonos ocre). E. Afloramiento rocoso al norte de Rodalquilar, que muestra un bajo nivel de alteración (propilitización).

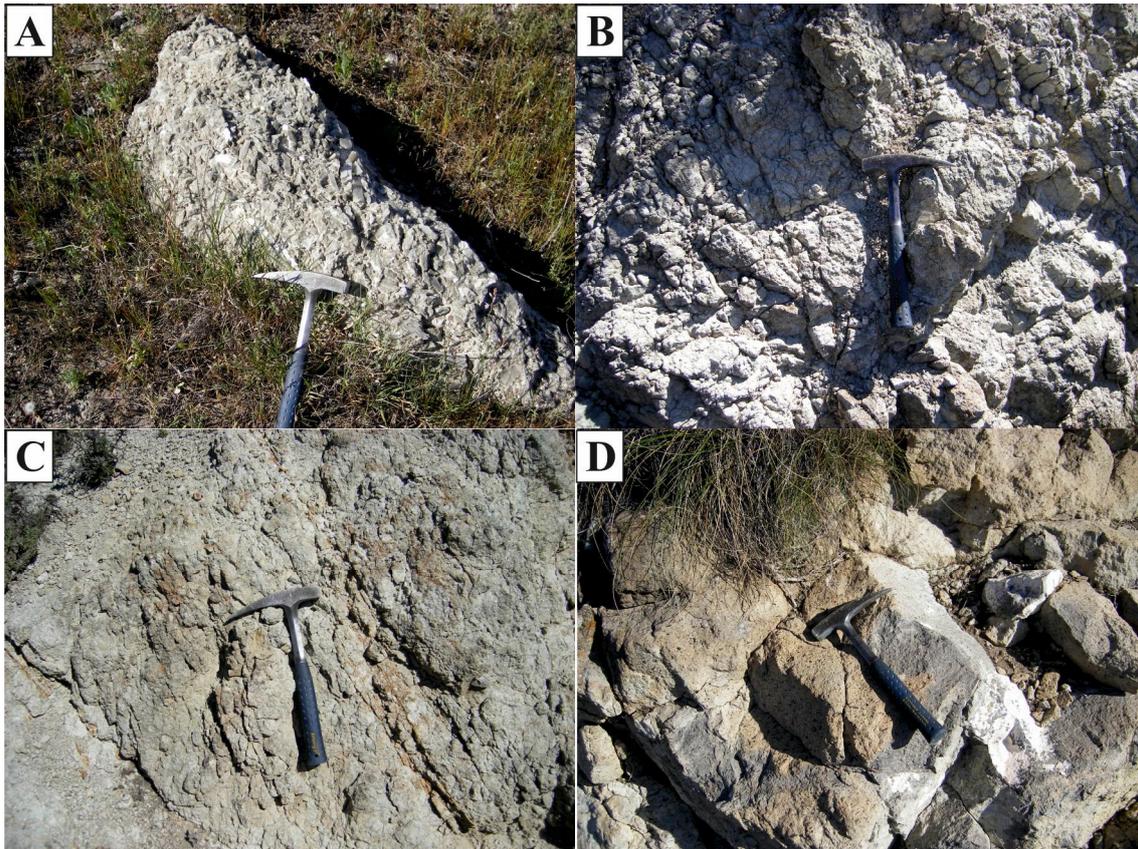


Figura 4-4. A. Bloque de roca compuesto exclusivamente por cristales centimétricos de yeso. B. Afloramiento compuesto por rocas con alteración argílica, otorgándole un característico color blanco. C. Aspecto de una zona que ha sufrido alteración propilítica, donde si bien se conservan algunas estructuras de la roca original, se superpone una coloración verdosa típica de este tipo de alteración. D. Unidad volcánica sin rastro de alteración, conservando todas sus estructuras primarias, a escasas decenas de metros de la zona alterada.

Observando en detalle la mineralogía, se aprecia que gran número de espectros presentan alunita ($n = 22$), parcial o totalmente transformada a jarosita ($n = 47$). En Islica también aparecen dickita ($n = 2$) y pirofilita ($n = 13$). Abundan los espectros correspondientes a la caolinita ($n = 41$), típicos de alteración argílica. Aparecen micas blancas ($n = 334$ en el caso de la moscovita y $n = 72$ en el caso de la illita) y esmectitas ($n = 462$ de montmorillonita y $n = 180$ de nontronita); no obstante, y como anteriormente ha ocurrido, su presencia confirmada en otras zonas de alteración descarta su utilización como minerales índices. Entre los otros minerales que representan la alteración propilítica, cabe destacar la presencia de clorita ($n = 32$), carbonatos ($n = 27$) y, a diferencia de los depósitos anteriores, en este caso se confirma la abundante presencia de epidota ($n = 29$).

4-2.4. Mazarrón (Murcia)

No existen cartografías detalladas previas de la alteración existente, ciñéndose a descripciones de algunas transformaciones minerales (Arana *et al.*, 1993). Cabe señalar que el muestreo realizado se ha visto fuertemente influenciado por los efectos de los trabajos mineros desarrollados en la zona, dando lugar a la escasez de afloramientos accesibles.

La interpretación de los datos obtenidos mediante PIMA (Anexos IV y VIII) muestra una total ausencia de zonación de los diferentes tipos de alteración. No obstante, este análisis está supeditado a la pequeña extensión del afloramiento estudiado y, consecuentemente, la relativa escasa cantidad de muestras disponibles

La alteración argílica avanzada viene definida exclusivamente por la presencia de sulfatos diseminados en la roca, no detectándose ni pirofilita ni dickita. La alunita aparece representada en 16 análisis, mientras que la jarosita aparece en 10.

En el caso de la argílica, su presencia se vincula esencialmente por la aparición de caolinita, presente en 22 análisis. La mica blanca apenas aparece, sin análisis con interpretación de contenido en moscovita y sólo un análisis en el caso de la illita.

La zona propilítica está caracterizada por la presencia de carbonatos ($n = 9$). Como en los tres casos anteriores, se da la sistemática presencia de las esmectitas en todas las alteraciones (45 espectros de montmorillonita y 64 de nontronita), por lo que no se emplean a la hora de caracterizar la alteración propilítica. También es reseñable que no se haya detectado la presencia de epidota y clorita

4-2.5. Problemática relativa a la detección mineral

En ocasiones se han detectado minerales pertenecientes a un mismo grupo, así como la presencia de ciertas asociaciones no concordantes con la clasificación previa de los depósitos minerales. En el presente capítulo se aborda la problemática caso a caso, con la realización de análisis adicionales e interpretación de los mismos.

4-2.5.1. Pirofilita

Se ha identificado mediante el PIMA en una muestra del depósito de San José. La presencia de este mineral se ha confirmado mediante XRD, debido a que se trata de una fase presente en depósitos epitermales de alta sulfuración (White y Hedenquist, 1990), y no en los de tipo baja sulfuración, como como era clasificada hasta ahora San José. El espectro obtenido mediante PIMA demuestra la existencia de los bandas de absorción de dicho mineral, a 1390 y 2190 nanómetros (nm) y, en menor medida, la presencia de bandas menores a 2070, 2080 y 2320 (Figura 4-5). Para contrastar esta información, se han realizado análisis de XRD, tanto convencionales como de agregados orientados, con diferentes tratamientos. La difracción de rayos X convencional muestra la existencia de los picos más importantes (Figura 4-6.A), siendo el mayor el situado en $9,2\text{Å}$. La difracción de la muestra preparada como agregado orientado confirma asimismo la existencia de un pico a $9,3\text{ Å}$ (débil, pero visible), y que persiste ante todo tipo de tratamiento.

La presencia de pirofilita en Rodalquilar, al margen de los análisis propios (Figura 4-6.B), viene confirmada por la bibliografía previa. Así, Arribas (1992) determina su existencia en la alteración silícica (donde aparece rellenando oquedades de antiguos fenocristales volcánicos), argílica avanzada e incluso alteración argílica, pudiendo ser en algunos casos abundante.

De forma similar, este mineral se ha observado en Carboneras, concretamente en Islica. Al igual que en Rodalquilar, esta fase mineral fue identificada de forma previa por Carrillo Rosúa (2005), vinculando su aparición a las zonas silicificadas y a las alteraciones inmediatamente cercanas (alteración argílica avanzada).

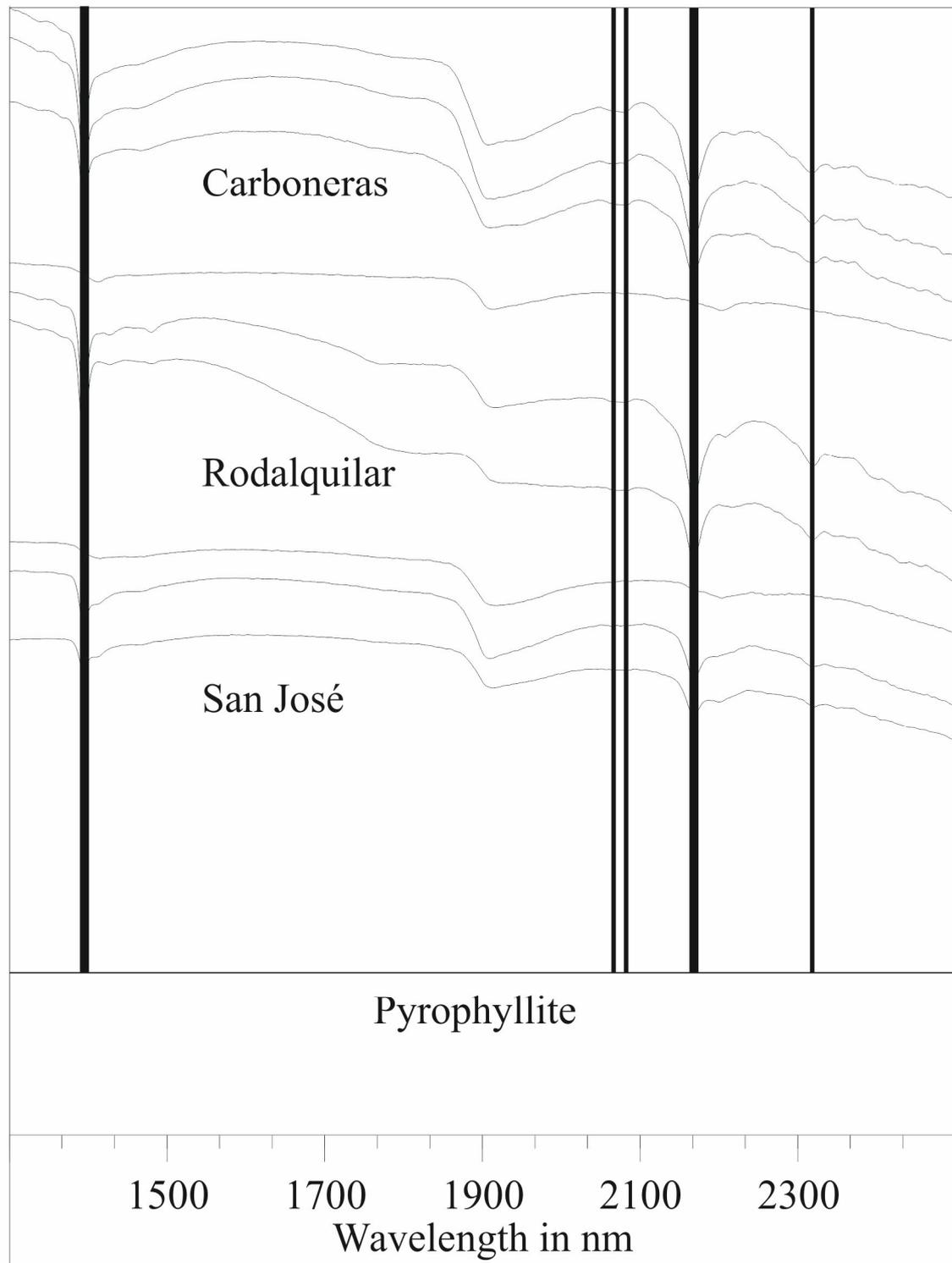


Figura 4-5. Representación gráfica de los espectros obtenidos en muestras de Carboneras, Rodalquilar y San José donde se ha identificado la presencia de pirofilita. Las líneas verticales corresponden a las bandas de absorción de la pirofilita (ver texto), representando las líneas gruesas las bandas más importantes, mientras que las finas corresponden a bandas menos importantes.

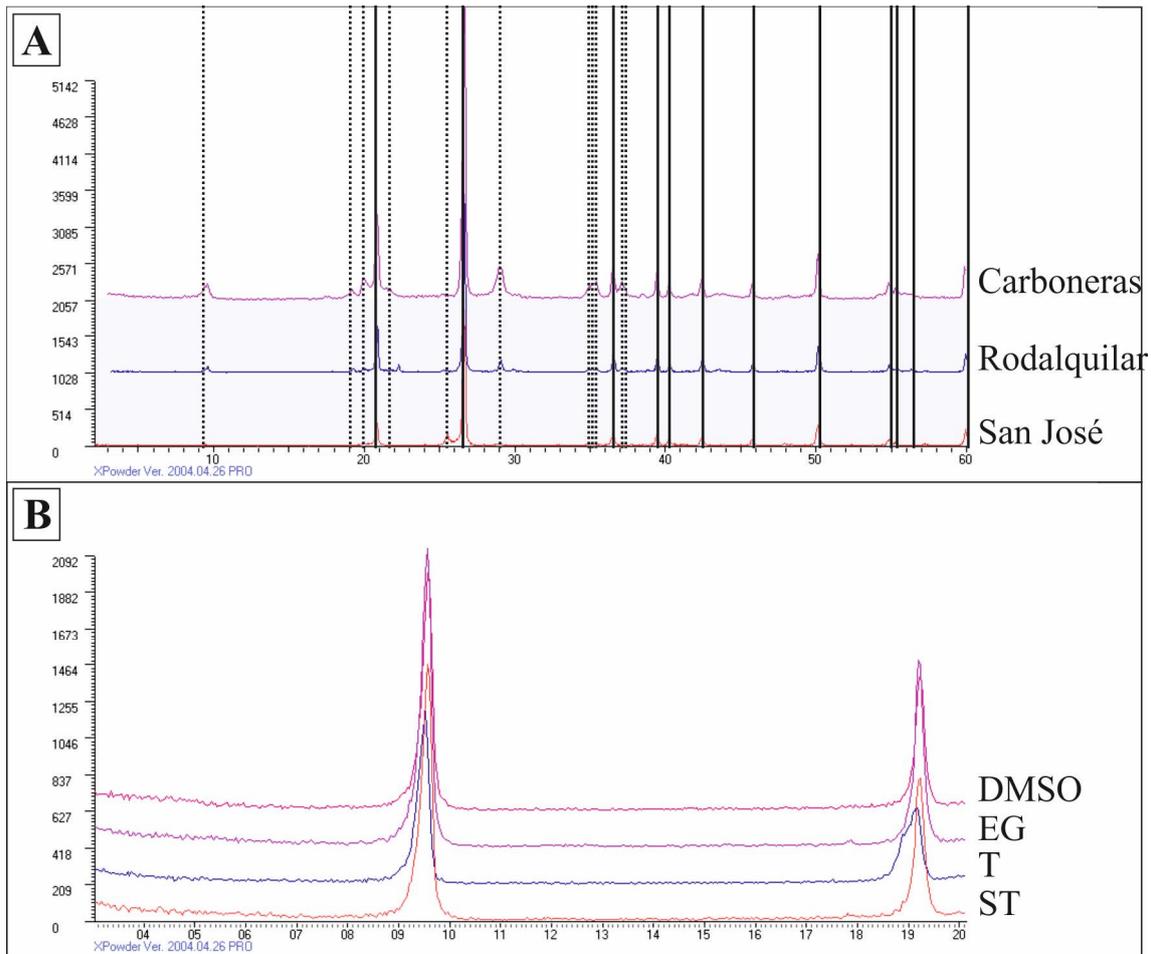


Figura 4-6. A. Difractogramas de las muestras con pirofilita de San José, Rodalquilar y Carboneras. Nótese que en todas ellas, además de cuarzo (líneas continuas), se observa la presencia de pirofilita (líneas discontinuas). B. Montaje donde se observan los difractogramas de agregados orientados a partir de la muestra de Rodalquilar analizada en A, sin tratamiento (ST) o con diferente tipo de procesado: térmico (T), etilenglicol (EG) y dimetil sulfóxido (DMSO). Nótese que existe un pico a 9,3Å, invariable a lo largo de los diferentes tratamientos.

4-2.5.2. Sulfatos de Fe-Al

En el grupo característico de la alteración argílica avanzada se incluye la presencia de sulfatos de Fe-Al, que se encuentra en la roca alterada de forma diseminada. Los sulfatos están representados por alunita y jarosita. A la hora de representar los datos de las muestras analizadas mediante PIMA, se ha tenido especial cuidado en descartar aquellas donde los sulfatos se encuentran en forma de venas, visibles a simple vista. La naturaleza y formación de estas venas es largamente discutida:

- Origen hipogénico: formación temprana de estas fases minerales, desarrollándose durante el proceso hidrotermal.

- Origen supergénico: formación secundaria, a partir de la alteración supergénica de sulfuros.

El análisis y discusión sobre este punto se realiza en el capítulo 6.

La alunita se ha detectado en función de la presencia de importantes bandas de absorción en 1475, 1765 y 2170 nm. Por su parte, el reconocimiento de la presencia de jarosita en los espectros PIMA se realiza a partir de la observación de bandas de

absorción a 1850 y 2265 nm. En todos los casos, las detecciones mediante PIMA han sido confirmadas por análisis de XRD.

4-2.5.3. *Minerales del grupo del caolín*

Dentro de este grupo se encuentran los términos halloysita, caolinita, dickita y nacrita, si bien se ha detectado únicamente las primeras tres fases. La presencia de estos minerales se confirma por la aparición de un pico de difracción a 7,1 Å en los análisis de XRD de las muestras donde es detectada mediante PIMA, que se mueve a 11,1 Å con un tratamiento de Dimetil Sulfóxido (DMSO). En el caso de la dickita, su detección mediante el PIMA resulta al observar sendos dobles bandas de absorción en 1385-1415 y 2180-2210 nm.

La dickita, escasa en San José, es mucho más abundante en Rodalquilar, donde Arribas (1992) la sitúa en la zona de la alteración argílica avanzada. Lodder (1966) señala que este mineral es especialmente abundante en las cercanías de los filones mineralizados. En Carboneras, se ha detectado sólo en una muestra de la zona de Islica. En esta región, Carrillo Rosúa (2005) no descarta la existencia de este polimorfo del caolín, si bien supeditado siempre a la mayor abundancia de caolinita.

Para confirmar la presencia de dickita en San José y Carboneras, se ha procedido a realizar un estudio detallado del espectro de difracción de muestras identificadas mediante PIMA como portadoras de dicha fase, basándose en la diferencias en algunos picos secundarios entre caolinita y dickita. Los resultados de San José (Tabla 4-2), muestran una mayor afinidad con dickita, si bien existen rasgos afines a la caolinita y a la nacrita. Por el contrario, en Carboneras los valores se asemejan especialmente con nacrita, en menor medida con caolinita y dickita (Tabla 4-2).

La falta de claridad en los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X ha obligado a realizar análisis complementarios mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En el caso de San José (Figura 4-7.A), los espectros obtenidos de muestras con presencia de posible dickita (SJ-156) confirman la existencia de propiedades correspondientes a esta fase, si bien no se descarta la existencia de valores transicionales a caolinita. Algo similar se ha podido observar en el depósito de Carboneras (Figura 4-7.B), donde se ha confirmado la presencia de dickita.

Respecto a la presencia de caolinita, es la fase del grupo del caolín más extendida en todos los depósitos. Detectada mediante el PIMA en los 4 yacimientos estudiados, su presencia ha podido ser verificada mediante XRD y FTIR. En este último caso, la caolinita se caracteriza por presentar una importante banda de absorción en 1400 nm., una banda menor en 1450 y una doble banda en el entorno de 2200 nm.

En el caso de la halloysita, ésta ha podido identificarse fácilmente de las demás, al tratarse de la fase menos cristalina de este grupo de minerales, reflejándose en los espectros de XRD en forma de picos anchos.

4-2.5.4. *Grupo de las micas*

Los minerales detectados mediante PIMA corresponden a illita y a moscovita. Para el reconocimiento de la presencia de mica blanca, se ha tenido en cuenta un espectro característico con bandas de absorción en 1400, 2200 y 2350 nm. Para una correcta calibración del PIMA, se ha procedido a comprobar la presencia de estas fases. De esta forma, mediante XRD se observa que siempre aparece mica blanca (pico de difracción a 10 Å, que se conserva en los agregados orientados y en diferentes tratamientos); no obstante, se trata realmente de illita, no habiéndose reconocido la existencia de productos de mayor cristalinidad (p. ej. moscovita).

Tabla 4-2. Picos de difracción obtenidos de dos muestras con contenido en dickita de Carboneras (ISA-39) y San José (SJ-156), según los resultados mediante el PIMA. Los datos se comparan con los picos teóricos de la caolinita, dickita y nacrita, de difracciones de rayos X calculados en estándares (CPDS).

ISA-39	SJ-156	Caolinita	Dickita	Nacrita
7,16511	7,13533	7,16	7,152	7,178
4,45243	4,44496	4,46	4,442	4,441
4,37979	4,36313	4,36	4,362	4,361
4,26291		4,18	4,264	-
4,13632	4,12851	4,13	4,119	4,130
	3,78791	3,741	3,79	3,943
3,57286	3,57552	3,573	3,578	3,588
	3,25659	3,372	3,261	3,117
3,11012		3,144	-	3,117
3,09212		3,097	3,095	-
3,06490		-	-	3,061
	3,02472	3,097	3,095	3,061
	2,94497	3,097	2,936	2,929
	2,82337	2,753	2,794	2,929
2,5679	2,55931	2,558	2,558	2,571
2,54071		2,526	2,505	2,533
2,51424		2,526	2,505	2,518
	2,50364	2,491	2,505	2,518
2,43615		2,491	2,412	2,432
2,41832		2,491	2,412	2,432
2,38621	2,38576	2,379	2,386	2,404
2,32389	2,32333	2,338	2,324	2,321
	1,99486	1,989	2,026	1,996
1,97485	1,97197	1,989	1,974	1,97 (bajo)
1,65543	1,65160	1,662	1,65	1,655 (bajo)
	1,62775	1,619	1,626 (bajo)	1,627 (bajo)
	1,49836	1,489	1,507 (bajo)	1,514
	1,48960	1,489	1,489	1,486

Se ha procedido a realizar un estudio preliminar con los análisis de agregados orientados mediante XRD, para dilucidar si hay algún tipo de correlación entre la clasificación de moscovita/illita por el PIMA y el grado de cristalinidad detectado, calculando para ello el índice FWHM, que consiste en la medida de la anchura total a media altura del pico, situado a 10Å. Los datos obtenidos, reflejados en la Tabla 4-3, muestran que no existe una clara relación, si bien los picos de menor anchura (más cristalinos) corresponden a casos donde el PIMA detecta moscovita. Esto requeriría un estudio mucho más detallado.

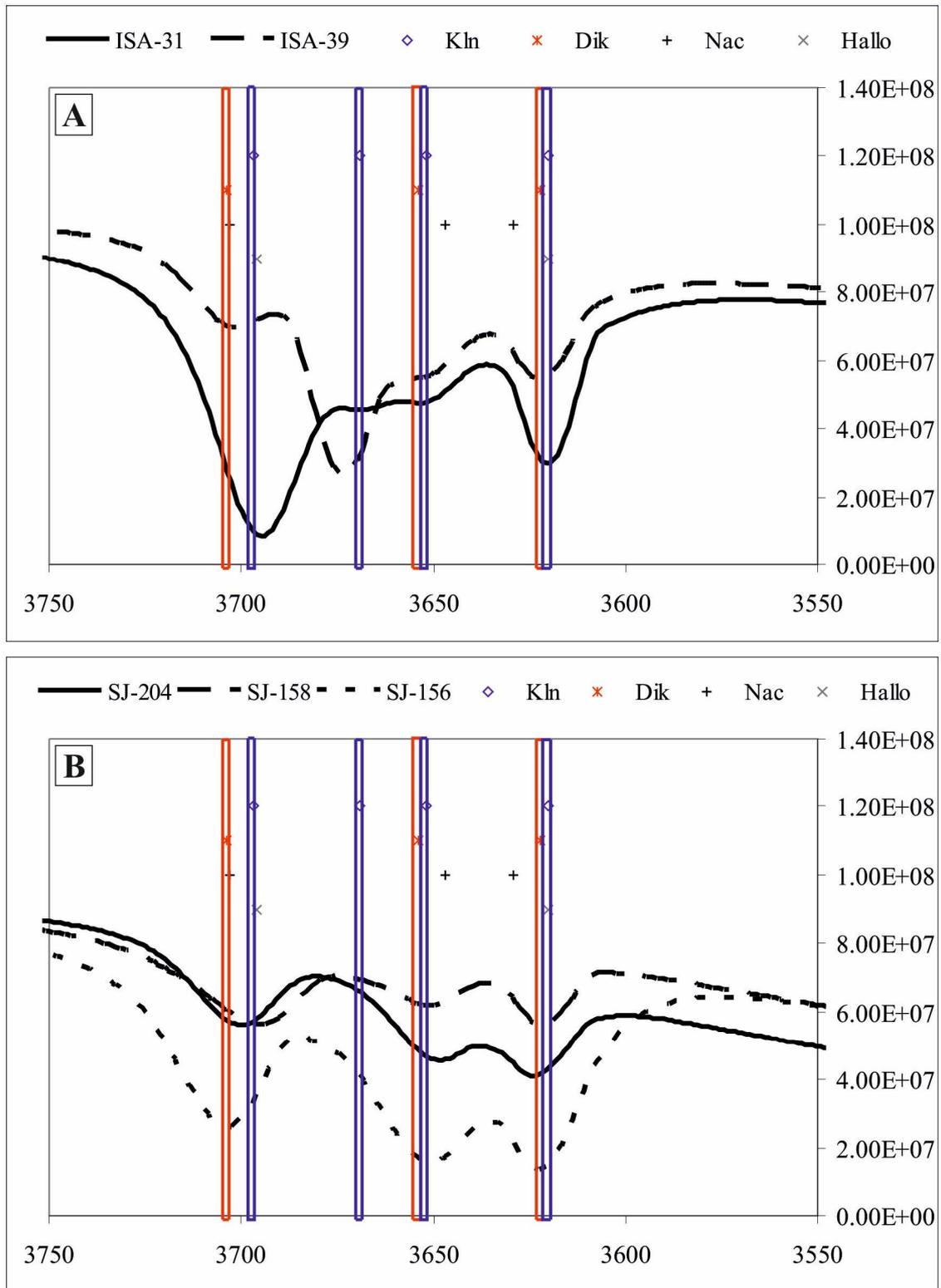


Figura 4-7. Representación gráfica de los espectros obtenidos mediante análisis de FTIR. A. Muestras de Carboneras; ISA-31 es una mezcla de caolinita y halloysita, mientras que ISA-39 es una mezcla de dickita y halloysita. B. Muestras de San José, donde según los datos de PIMA la muestra SJ-156 contiene dickita, SJ-158 caolinita y SJ-204 con una mezcla de dickita y halloysita, predominando esta última.

Tabla 4-3. Datos obtenidos en el estudio del índice FWHM en las micas blancas.

Muestra	Yacimiento	Mineral (% PIMA)		FWHM		10 Å cuentas pico/ I (100)	
		Moscovita	Illita	AO	EG	AO	EG
SJ-174	San José		16	0,993	0,797	214,0/79,0	106,0/33,1
SJ-177	San José	32	64	0,728	0,900	132,0/32,7	193,0/47,3
SJ-187	San José		23	0,879	0,940	213,0/76,3	194,0/59,1
SJ-208	San José	42	7	0,310	0,297	761,0/94,1	803,0/82,3
SJ-374	San José	60	40	0,784	1,211	98,0/67,1	84,0/46,2
SJ-392-A	San José		24	0,534	0,972	44,0/34,4	39,0/34,8
ROD-208-A	Rodalquilar	50		0,254	0,254	854,0/90,7	971,0/89,1
ISA-5	Carboneras	20		1,534	1,014	133,0/77,8	62,0/33,9
ISA-7	Carboneras	8		1,982	1,902	282,0/22,6	268,0/23,8
ISA-10	Carboneras	15		1,171	1,475	55,0/13,5	44,0/11,9
ISA-13	Carboneras	34		0,523	0,552	34,0/47,9	23,0/31,1
ISA-15	Carboneras	25		1,815	1,729	81,0/76,4	57,0/45,2
ISA-16	Carboneras	39		1,234	2,726	169,0/100,0	93,0/35,1
ISA-20	Carboneras	20		0,707	0,586	27,0/21,4	20,0/18,9
ISA-22	Carboneras	15		1,003	1,344	405,0/100,0	185,0/29,4
ISA-25	Carboneras	20		0,645	0,900	53,0/75,7	29,0/40,3
ISA-29	Carboneras	20		1,002	0,960	72,0/73,5	52,0/38,8
ISA-34	Carboneras	6		0,786	0,302	30,0/51,7	18,0/39,1
PAL-A-6	Carboneras	30	17	0,643	0,687	310,0/75,2	298,0/46,9
PAL-A-7	Carboneras	20	25	0,568	0,326	32,0/42,7	25,0/37,9
PAL-A-8	Carboneras	30		0,504	0,473	236,0/99,2	241,0/100,0
PAL-A-9	Carboneras	25	20	0,522	0,530	52,0/62,7	52,0/55,9
PAL-B-2	Carboneras	25	5	0,543	0,725	129,0/100,0	113,0/64,6
PAL-B-4	Carboneras	30	10	0,585	0,659	921,0/100,0	843,0/55,2
PAL-B-5	Carboneras	25		0,556	0,389	142,0/75,1	156,0/71,9
PAL-B-6	Carboneras	19	39	0,484	0,571	281,0/86,5	244,0/65,1
PAL-B-7	Carboneras	25		0,769	0,558	89,0/50,3	179,0/52,8
PAL-B-8	Carboneras	29		0,769	0,525	89,0/50,3	102,0/48,6
PAL-B-9	Carboneras	41	21	0,494	0,949	28,0/36,4	23,0/29,1
PAL-B-10	Carboneras	35		0,643	0,674	54,0/64,3	44,0/46,8
PAL-B-11	Carboneras	25		0,418	0,720	136,0/66,3	80,0/51,6
PAL-B-12	Carboneras	30	10	0,557	0,648	113,0/94,2	75,0/54,3
PAL-B-14	Carboneras	15		0,582	0,541	446,0/35,2	479,0/42,3
PAL-B-15	Carboneras	12	10	0,421	0,564	83,0/74,1	65,0/48,1
PAL-B-16	Carboneras	35		0,647	0,733	354,0/65,8	333,0/48,9
PAL-B-17	Carboneras	43	19	0,558	0,778	137,0/97,2	80,0/58,8
PAL-B-19	Carboneras	12		0,901	-	23,0/18,7	16,0/15,2
PAL-B-20	Carboneras	25	25	0,711	0,877	149,0/94,9	139,0/56,5
PAL-B-21	Carboneras		20	0,496	0,642	55,0/41,4	35,0/27,3
PAL-C-1	Carboneras	25		1,050	0,855	117,0/50,6	113,0/60,8
PAL-C-3	Carboneras	42		0,587	0,650	248,0/71,3	241,0/54,3
PAL-C-4	Carboneras	25		1,062	0,940	262,0/63,7	242,0/42,6
PAL-C-5	Carboneras	39		0,511	0,773	155,0/100,0	122,0/72,6
PAL-C-6	Carboneras	35		0,861	0,974	114,0/64,8	107,0/44,8
PAL-C-7	Carboneras	20	35	0,605	0,721	37,0/34,2	40,0/32,3
PAL-F-5	Carboneras		17	1,260	0,911	92,0/17,0	89,0/23,6
PAL-Q-16	Carboneras	20		0,682	0,948	182,0/22,6	121,0/17,4
PAL-Q-21	Carboneras	15		1,159	1,378	239,0/20,2	175,0/16,6
PAL-Q-22	Carboneras	22		0,848	0,847	89,0/64,5	84,0/49,7
PAL-Q-24	Carboneras	22	43	0,728	0,877	109,0/59,9	73,0/42,2
PAL-Q-28	Carboneras		30	0,980	0,919	259,0/42,4	240,0/42,9

4-2.5.5. Grupo de las esmectitas

Dentro de este grupo se encuentran la montmorillonita y la nontronita. Estas fases definen la alteración propilítica interna. Sin embargo, su localización por parte del PIMA en alteraciones diferentes, incluso alcanzando elevadas proporciones, desaconsejan su uso para caracterizar y clasificar la zona propilítica.

La detección mediante PIMA de la montmorillonita se basa en la presencia de una importante banda de absorción a 1910 nm, y una menos importante, pero significativa, comprendida entre 2200 y 2208 nm. En la nontronita, por su parte, se repiten las bandas a 1400 y 1910 nm, pero la tercera banda se desplaza al entorno de 2300 nm. Su presencia se confirma con posterioridad mediante los análisis de XRD, al presentarse picos en un rango de 12-14Å, que cambia ante diversos tratamientos en los agregados orientados (10Å en el tratamiento térmico, 17Å con EG y 17-18Å con DMSO). No obstante, la nontronita es un mineral virtual, y su detección marcaría en realidad la presencia de una esmectita rica en Fe, diferente de la mayoritaria.

4-2.5.6. Grupo de la clorita

Si bien existen diversas fases minerales adscritas a este grupo, no se ha buscado diferenciarlas mediante PIMA, sino detectarla mediante bandas características a 2000, 2250 y 2350 nm. Los análisis de XRD confirman su presencia con la existencia de dos picos a 14 y 7Å, los cuales se mantienen en todos los tratamientos.

Su presencia se ha podido comprobar en los depósitos de San José, Rodalquilar y Carboneras, pero no así en Mazarrón.

4-2.5.7. Epidota

Su caracterización mediante PIMA se realiza mediante la observación de bandas de absorción características a 2340, 2255, 1550 y 1890 nm (de mayor a menor importancia). Se ha detectado en unas pocas muestras de San José, Rodalquilar y Carboneras, mientras que no se ha detectado en Mazarrón. Los análisis de XRD muestran resultados contradictorios: mientras que en Carboneras se confirma la presencia de esta fase, no ocurre lo mismo en los otros distritos.

4-2.5.8. Grupo de los carbonatos

Cuatro han sido los minerales de este grupo detectados mediante los análisis PIMA: calcita, siderita, dolomita y aragonito. La calcita muestra una importante banda de absorción en 2340 nm, con bandas menores en 2455, 1990 y 1870 nm. Ya en la dolomita, esta fase se determina por la existencia de 3 bandas importantes de absorción, en 1440, 1925 y 2325 nm, mientras que la siderita las muestra en 1400 y 2330 nm, en menor medida generando una banda menor continuada entre 1925-2000 nm. La presencia de aragonito en las muestras analizadas se obtiene al presentarse en los espectros una banda principal de absorción a 1475 nm y una secundaria a 1780 nm. En este último caso, el análisis mediante XRD no ha contrastado su presencia, pero sí la de la calcita. Por ello, se tiene en cuenta como calcita *sensu lato*.

4-2.6. Discusión

Los datos PIMA anteriores y la verificación de su validez mediante XRD confirman la aplicabilidad del uso de espectrómetros de infrarrojo portátiles en el estudio y caracterización de las diferentes zonas de alteración hidrotermal, como es en

el caso de los yacimientos epitermales asociados al Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena.

El grado de correlación entre los datos obtenidos vía XRD y PIMA se ha verificado a partir del estudio de 77 muestras correspondientes a la zona de Carboneras. El establecimiento de este ratio parte en la determinación del porcentaje de cada mineral en las muestras señaladas. Se agrupan en función de su abundancia: mayores (>50%), menores (25-50%), presentes (10-25%), trazas (1-10%) o ausentes (0%). El coeficiente de correlación es el grado de cercanía en las proporciones determinadas por el PIMA y el XRD en la misma muestra: p. ej. al detectar clorita en forma de mineralogía mayor, el grado de correlación sería de 1; en caso de ser mayor mediante PIMA, pero menor mediante XRD, el grado de correlación es de 2, y así sucesivamente. Con los datos acumulados de las muestras mencionadas de Carboneras, se ha procedido a realizar una media de los minerales índice de cada alteración (Tabla 4-4).

Tabla 4-4. Coeficiente de correlación del tipo de alteración a partir de los datos obtenidos mediante XRD y PIMA para los minerales más característicos ($n = 77$). El coeficiente de la presente tabla es una puntuación en función de las variaciones entre los grupos de minerales que definen cada zona.

COEFICIENTE DE CORRELACIÓN			
MUY BUENO	BUENO	MALO	MUY MALO
1	2	3	4
TIPO DE ALTERACIÓN			
PROPILÍTICA			
CARBONATOS	CLORITA	EPIDOTA	ESMECTITAS
2,1	2,5	4,0	3,8
ARGÍLICA AVANZADA			
ALUNITA	JAROSITA	PIROFILITA	DICKITA
1,9	2,2	1,3	2,0
ARGÍLICA			
CAOLINITA		MICA	
2,5		1,8	

Los datos obtenidos muestran que la pirofilita es el mineral con una correlación casi perfecta (1,3), siendo algo peor en el caso de la mica blanca (1,8) y la alunita (1,9). Asimismo, muestran una buena correlación dickita (2,0), carbonatos (2,1) y jarosita (2,2). La clorita y la caolinita muestran un nivel de correlación más regular (ambos de 2,5). Por el contrario, esmectita (3,8) y epidota (4,0) muestran grados de correlación muy malos. Pese a ello, que podría apuntar en ambos casos a un error analítico o “artefacto”, ambas fases se estima que pueden ser válidas. En el caso de la epidota, porque se ha mostrado fiable en Carboneras, si bien en San José y Rodalquilar no, donde no se ha detectado. En estos dos últimos distritos no es descartable que el PIMA haya reconocido bajas concentraciones que no han podido ser detectadas mediante XRD o el estudio microscópico. En la esmectita, se observa su sistemática presencia mediante PIMA en diferentes zonas de alteración. No se descarta tampoco en este caso la detección de pequeñas cantidades de esmectita (observadas en cantidades discretas con otras fases, como veremos en el estudio al microscopio), tanto de posible origen hipogénico como supergénico, por lo que se ha descartado su uso como mineral índice de la alteración propilítica interna.

Mención aparte tiene la diferenciación entre moscovita e illita, que genera incertidumbre, ya que se ha podido comprobar que en todos los casos se trata de illita.

Una teoría plausible, al margen del posible error analítico, respondería a la existencia de dos diferentes tipos de illita: una, de origen hipogénico, que el software del infrarrojo portátil reconoce como moscovita; otra, de origen supergénico, interpretada directamente como illita. A favor de esta teoría se encontraría la presencia de moscovita únicamente en zonas de alteración hipogénica congruente con un origen hidrotermal (zona de alteración argílica); por el contrario, los análisis interpretados como illita aparecen en cualquier tipo de alteración. Aunque no refute esta teoría de forma definitiva, un estudio preliminar de la cristalinidad en varias muestras donde se ha detectado la presencia de estas fases no observa una clara relación entre cristalinidad y la diferenciación entre illita y moscovita, como correspondería a esta teoría. Esta línea de trabajo quedaría pendiente para un futuro, para un estudio más detallado.

Se observa que en los cuatro depósitos epitermales aquí estudiados, la zonación de la alteración no consiste en un núcleo concéntrico, como se ha expuesto en la bibliografía previa sobre depósitos epitermales. Tanto en San José, Rodalquilar y en Carboneras muestran diversos núcleos de alteración más intensa dentro de otra de menor grado. Este hecho se asocia a un importante control estructural, situándose las zonas de mayor alteración en las cercanías de fracturas o sistemas de fracturación, al funcionar éstas como áreas de circulación preferente de los fluidos hidrotermales. Para la relación entre las fracturas y la disposición de las zonas de alteración mencionadas anteriormente se propone que, cuando la distancia entre fracturas es suficientemente amplia y/o la acción de los fluidos hidrotermales no es suficientemente intensa, no se genera una superposición de las zonas de fuerte alteración, por lo que se desarrolla una red de núcleos de fuente alteración, aislados entre sí por una zona de baja alteración que envuelve toda la región afectada por los fluidos hidrotermales (Figura 4-8.A).

En el caso de San José, la variedad litológica existente es otro importante factor condicionante. La alteración varía en función de las características de la roca (porosidad, mineralogía, texturas...): en zonas donde se alternan unidades piroclásticas y domos, las primeras muestran una alteración de mayor intensidad, mientras que las segundas muestran poca alteración o ninguna (Figura 4-8.B).

En cuanto a la clasificación del depósito, y a partir de la mineralogía observada, el depósito de San José, descrito previamente como de baja sulfuración, muestra la presencia de asociaciones minerales y texturas que discuten dicha clasificación. Se observa la presencia de zonas silicificadas que presentan una textura de vuggy-silica, característica de yacimientos de alta sulfuración (Hedenquist *et al.*, 2000). Por otro lado, se ha identificado la presencia de pirofilita, dickita y alunita en las zonas de alteración argílica avanzada y en la silicificación. Estas tres fases son indicativas de condiciones con un pH bajo (Reyes, 1990; Hedenquist *et al.*, 1996 y 2000; Fialips *et al.*, 1998), de tipo ácido (Figura 4-9), correspondiente a zonas de alta sulfuración. Además, la pirofilita y la dickita son fases típicas de temperaturas elevadas. Estas fases, presentes en Rodalquilar y Carboneras, son unos de los indicadores de la existencia de depósitos epitermales de media y alta sulfuración (Arribas, 1992; Carrillo Rosúa, 2005). En el caso de Mazarrón, la ausencia de pirofilita y dickita marcan la ausencia de altas temperaturas. La presencia de sulfatos de Fe-Al no es garantía por sí sola de la existencia de epitermalismo de alta sulfuración, ya que su formación puede suceder también en otros ambientes hidrotermales (Rye, 2005). Mención especial tiene el que se haya observado la existencia de epidota, especialmente en Carboneras, y no descartando su presencia en San José y Rodalquilar (en esta última, constatada en profundidad en trabajos previos; Arribas, 1992). Su presencia marca una temperatura elevada en los fluidos alejados de las fuentes de emisión hidrotermal (Figura 4-9), confirmando lo observado anteriormente.

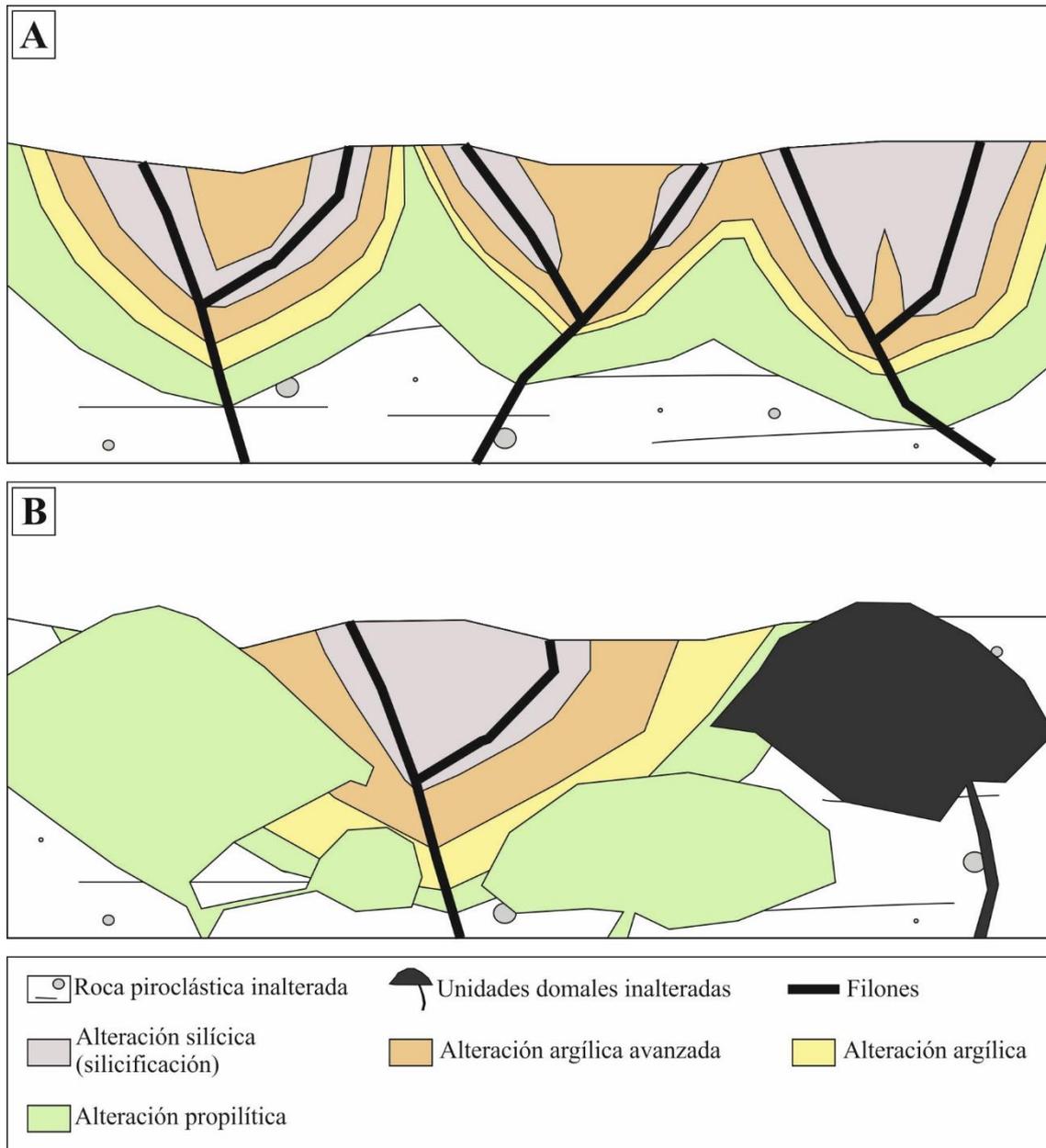


Figura 4-8. Esquemas representativos donde se puede observar el control estructural y litológico sobre el desarrollo de un sistema hidrotermal sobre la roca de caja. A. Una red de fracturación con la misma litología permite que cada fractura desarrolle su propio zonado de alteración, llegando a superponerse en algunos casos. B. Una mayor heterogeneidad litológica hace que las rocas más porosas se alteren más fácilmente (unidades piroclásticas), mientras que las que lo son menos sufren un grado menor (unidades domales).

4-2.7. Conclusiones

Las ideas discutidas previamente pueden resumirse en los siguientes puntos:

- El PIMA representa una herramienta rápida y eficaz para la clasificación de zonas de alteración y desarrollo de cartografías de la misma, siempre con un trabajo previo de ajuste de la base de datos.
- Si bien la mayoría de las fases minerales que resulta de la alteración hidrotermal se han detectado de forma correcta, algunas muestran discrepancias con las

identificadas por DRX (epidota, esmectitas), que requieren un trabajo mayor, y el apoyo de estudio microscópico.

- La diferenciación realizada mediante PIMA entre moscovita e illita no se confirma mediante DRX, donde en ambos casos se trata de illita. La estrecha relación entre moscovita y la alteración argílica, y a falta de un estudio microscópico para confirmarlo, apunta a que se trata en realidad de illita formada mediante procesos hipogénicos, mientras que la demás illita sería el producto de la alteración supergénica.
- Si bien la estructura clásica propuesta para las zonas de alteración en depósitos epitermales es una sucesión concéntrica, disminuyendo el grado de alteración desde la zona central hacia el exterior, dicho modelo es difícil de observar en los depósitos aquí estudiados. Este hecho se fundamenta en el control estructural y litológico de estos depósitos.
- El control estructural se desarrolla por la existencia de una red de fracturas, y no una sola. Cada una de esas fracturas desarrolla su propia zonalidad, pudiendo superponerse o no con las desarrolladas por otras. Ello genera la existencia de una serie de centros de mayor alteración dentro de una zona de menor grado, tal y como ocurre en los cuatro distritos estudiados.
- En San José, la heterogeneidad litológica permite un control litológico, donde las unidades con características más proclives a la circulación de fluidos hidrotermales muestran una alteración hidrotermal más intensa que aquellas que no lo son tanto.

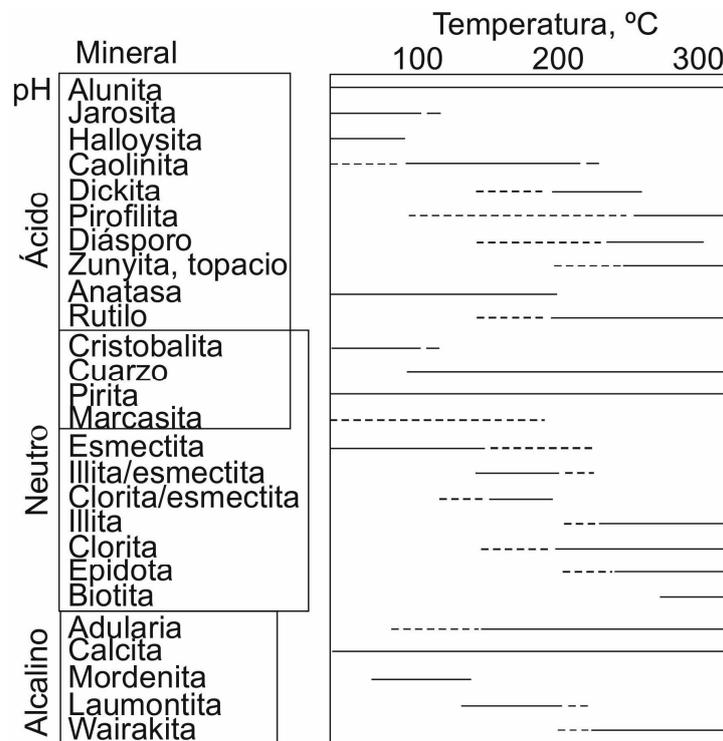


Figura 4-9. Estabilidad de diferentes fases hidrotermales en función de las condiciones de pH y temperatura (Reyes, 1990; Hedenquist et al., 1996).

- En Rodalquilar y Carboneras se confirma la existencia de alteraciones vinculadas a un depósito de alta sulfuración, tal como indica el desarrollo de zonas de alteración argílica avanzada y silicificaciones. En ellos se da la aparición de fases minerales que indican altas temperaturas (epidota, pirofilita, dickita). Mazarrón, por su parte, muestra localmente alteración a escala local de tipo silícico, y un importante proceso de reemplazamiento de sulfatos. La ausencia de pirofilita, dickita o epidota marcarían, a diferencia de los anteriores, la ausencia de altas temperaturas, clasificando este distrito como sulfuración intermedia.
- En San José, las zonas de alteración observadas no corresponden con un yacimiento de baja sulfuración, tal y como se ha propuesto anteriormente. Muestra el desarrollo de importantes zonas de silicificación y alteración argílica avanzada, con la aparición de minerales típicos de altas temperaturas (presencia de pirofilita y dickita). Todo ello apunta a la presencia de un depósito epitermal de alta sulfuración.

4-2.8. Concluding remarks

- PIMA is a useful tool for an efficient and quick classification of alterations and mapping of these zones, with previous modification of database.
- Most minerals formed in hydrothermal alteration are correctly detected, as XRD confirmed. However, some phases (epidote, smectites) show discrepancies, and require a deeper work, with a microscopic study
- Observed differentiation with PIMA between muscovite and illite not confirmed with XRD, which in all cases is illite. The close relationship between muscovite and argillic alteration suggests that is hypogenic illite, and the other illite is the result of supergenic alteration. In any case, to confirm this is necessary deeper microscopic study.
- In epithermal deposits, classic model proposes a concentric system, with most intense alteration at core and decreasing outwards. However, this is not observed in studied deposits of present work. This is based on the structural and lithologic control of these deposits.
- Structural control develops by the existence of group of fractures, and not by a single. Each one of these fractures work up its proper zonation, overlapping or not others. This create a number of more intense alteration zones within an area with less intense alteration, as it is seen in studied four districts.
- In San José, lithological heterogeneity allows its control, with more intense alteration in those units that enable circulation of hydrothermal fluids easier than others.
- In Rodalquilar and Carboneras, confirm the existence of alterations linked to high sulfidation deposits, as advanced argillic and silicic alterations. In both districts appear high temperature minerals (epidote, pyrophyllite, dickite). In other side, Mazarrón shows silicic alteration only at local scale, with an important sulfate replacement and absence of high temperatura minerals (epidote, pyrophyllite, dickite). This last district is classified as intermédiaire sulfidation.
- In San José, previous low sulfidation classification not coincides with observed alteration zones, like silicic and advanced argillic wide alteration zones. This feature, with the presence of high temperatura minerals (pyrophyllite, dickite), point out the existence of high sulfidation deposit.

4-3. MINERALOGÍA DE LA ROCA ALTERADA: TRANSFORMACIONES MINERALES EN EL DISTRITO DE SAN JOSÉ

Una vez clasificadas las muestras en función del tipo de alteración hidrotermal a partir de la mineralogía, se ha procedido a seleccionar un grupo de muestras representativas de cada tipo de alteración, para establecer de forma detallada la mineralogía existente, el quimismo de la misma y las transformaciones minerales desarrolladas.

Este estudio se ha realizado en el yacimiento de San José, comparando el resultado con datos obtenidos en trabajos previos en Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón (datos de forma resumida en la Tabla 4-19; Lodder, 1966; Arribas, 1992; Carrillo Rosúa, 2005; Arana *et al.*, 1993). De forma previa, Páez Carrión y Sánchez Soria (1965) definieron una serie de tipos de alteraciones en la zona:

-Hidrataciones: corresponde a la etapa más temprana de la alteración, y que se identifica por la transformación de los minerales ferromagnesianos (anfíboles, piroxenos, biotita) a clorita/serpentininas y minerales arcillosos.

-Sulfataciones: se da una sustitución de plagioclasas preferentemente por alunita y, en menor medida, de jarosita. Rara vez afecta a biotita.

-Carbonataciones: ocurre en todo tipo de mineral (plagioclasa, ferromagnesianos), de forma posterior a los procesos anteriormente descritos, sustituyendo los productos de estas alteraciones o por reemplazamiento directo de la mineralogía volcánica.

-Silicificaciones: los autores del trabajo apuntan a que rara vez se desarrolla por completo en la roca volcánica, siendo generalmente procesos parciales de reemplazamiento (matriz, ferromagnesianos previamente alterados), siendo el proceso de mayor grado desarrollado en la zona. Este proceso suele acompañar al proceso de sulfatación, y se desarrolla en zonas inmediatamente cercanas a fracturas, o de forma más extensa donde la fracturación se muestra más densa.

-Oxidaciones: se clasifica como la última de todas las alteraciones, presente en forma de pátinas de limonita y agregados puntuales de minerales opacos (op. cit.). Esta alteración se da más en la matriz que en los fenocristales, y dentro de este último grupo, en menor medida en cuarzo y feldespatos.

-Potasificación: los autores observan la transformación a feldespato potásico de la plagioclasa, más importante en la matriz, e incipiente en los fenocristales.

A partir de los datos previos (Páez Carrión y Sánchez Soria, 1965; Fernández Soler, 1996) y otros obtenidos de las muestras con un bajo grado de alteración, se ha estudiado el hábito cristalino de las diferentes fases volcánicas. Esto ha permitido establecer la mineralogía primigenia en aquellos casos en que la alteración hidrotermal ha causado la completa transformación mineral, destruyendo todo rastro de la fase primaria, a excepción de su morfología.

4-3.1. Microscopía óptica

Como se ha descrito anteriormente, existen dos tipos de roca en la zona de San José: una, de tipo lávico, compuesta esencialmente por fenocristales en una matriz microcristalina o vítrea; y una segunda, que corresponde a las brechas piroclásticas, conformadas por fragmentos de fenocristales y roca cementadas por vidrio y/o ceniza.

Entre los fenocristales, las plagioclasas son las fases más abundantes, presentes en forma de cristales prismáticos gruesos, casi isométricos, con maclas polisintéticas. Se ha observado también la presencia de feldespatos potásicos, prismáticos, frecuentemente maclados siguiendo la ley de Karlsbad; en algunos casos (unidades domales) llega a ser abundante. Se ha sugerido un origen post-magmático, ya que en algunas rocas se han observado procesos de reemplazamiento a partir de los bordes y fracturas de fenocristales de plagioclasa (Páez Carrión y Sánchez Soria, 1965). El estudio detallado de muestras con estos feldespatos, tanto mediante microscopía óptica como electrónica, ha revelado que se trata en realidad de antiguos cristales volcánicos (probablemente plagioclasas, como mencionan Páez Carrión y Sánchez Soria, 1965), disueltos completamente y a partir de cuyas paredes han crecido cristales romboédricos de feldespato potásico, rico en bario inicialmente, y sin presencia de dicho elemento posteriormente. No obstante, el que dichos cristales se encuentren afectados por las diferentes alteraciones descritas para el sistema epitermal, hace pensar en una formación hidrotermal muy temprana.

Otras fases presentes en forma de fenocristales son los ferromagnesianos, concretamente piroxenos, anfíboles y biotita. En el caso de los dos primeros es realmente complicado distinguirlas morfológicamente, presentándose ambas en forma de cristales prismáticos, en ocasiones gruesos e isométricos, con morfología que va desde pseudocúbico a hexagonal, abundando los casos intermedios, con morfología pseudocúbica y las aristas truncadas por caras menores. Los piroxenos son las fases más abundantes (después de la plagioclasa), de tipo augita e hiperstena (Fernández Soler, 1996), con cristales prismáticos cortos; los anfíboles (hornblenda) son más escasos, con hábitos prismáticos más alargados. Además de algunos casos de maclas, es frecuente encontrar cristales con exfoliación simple o doble. La biotita se presenta en cristales tabulares con exfoliación simple muy característicos.

Otras fases minoritarias son cuarzo, apatito y diversos óxidos de Fe y Ti (magnetita, ilmenita). El cuarzo se presenta generalmente en cristales prismáticos bipiramidales corroídos o mal desarrollados. El apatito está en forma de pequeños cristales prismáticos alargados, de sección hexagonal, tanto en la matriz como incluidos dentro de fenocristales de feldespato o ferromagnesianos. La magnetita aparece en forma de cristales xenomorfos pequeños diseminados en la matriz, raramente con formas octaédricas. La ilmenita aparece en forma de cristales tabulares o hábitos romboédricos; la titanomagnetita, en forma de octaedros y cubos complejos.

4-3.1.1. Alteración propilítica

Los feldespatos son los minerales mejor conservados en la zona de alteración propilítica, limitándose la transformación a los bordes de los cristales (Figura 4-10, A y B). Esta alteración suele ser a illita, si bien existen casos donde se observa la formación de clorita. Por el contrario, los minerales ferromagnesianos son los que sufren una transformación más intensa, hasta el punto de no conservarse relictos de la fase previa. Piroxenos, anfíboles y biotita han sufrido un proceso de cloritización completa (Figura 4-10, C y D), conservándose de forma residual la exfoliación visible por la existencia de concentraciones de óxidos de Fe y Ti (Figura 4-10.C).

El óxido de Ti (rutilo/leucóxeno) aparece rellenando el hueco de antiguos cristales cuya morfología coincidiría con ilmenita y titanomagnetita (Figura 4-10.E). No se ha observado la existencia de apatito, habiéndose sustituido completamente por un sulfatofosfato identificado como hinsdalita, $[(\text{Pb}, \text{Sr}) \text{Al}_3 (\text{PO}_4) (\text{SO}_4) (\text{OH})]$ (Figura 4-10.F). Por último, se conservan los cristales antiguos de magnetita, aún como óxidos de hierro (hematites).

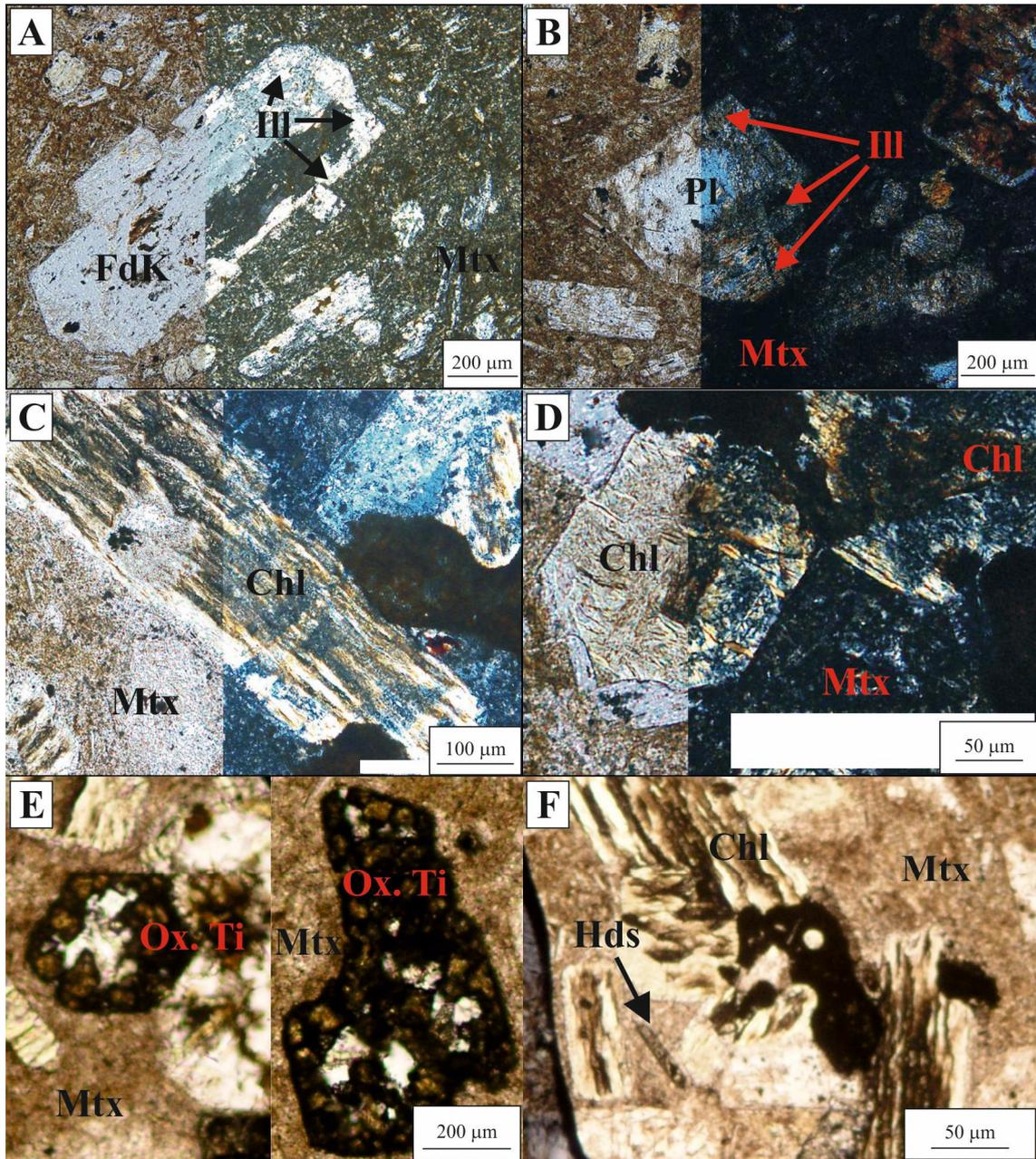


Figura 4-10. Aspecto de diversos productos hidrotermales y fenocristales volcánicos en muestras de la alteración propilítica. A. Cristales prismáticos de feldespato potásico en matriz volcánica, con incipiente alteración a illita en los bordes. B. Prismas gruesos de plagioclasa que, al igual que los de FdK, aparecen inmersos en una matriz microcristalina, y con una incipiente alteración en los bordes a illita. C. Antiguo fenocristal de biotita, totalmente transformado a clorita; nótese las alineaciones paralelas al eje mayor del cristal, definidas por acumulaciones de óxidos de hierro, e interpretadas como restos de la antigua exfoliación de la mica. D. Prismas cortos de piroxeno, transformados completamente a clorita. E. Cristales de titanomagnetita (con posible exsolución de ilmenita) ocupados actualmente por óxidos de Ti. Nótese la porosidad central en el antiguo cristal, fruto de la disolución y posterior precipitación en los bordes. F. Apatito, de hábito prismático y sección hexagonal, reemplazado por hinsdalita. Chl = clorita; FdK = feldespato potásico; Hds = hinsdalita; Ill = illita; Mtx = matriz; Pl = plagioclasa; Ox. Ti = óxidos de Ti; Py = pirita; Qtz = cuarzo. En los casos a, b, c y d se ha realizado un montaje de imágenes de microscopía de luz transmitida con nicóles cruzados (derecha) y paralelos (izquierda). En los casos e y f, se trata de imágenes realizadas mediante microscopía de luz transmitida.

La matriz, generalmente formada por microlitos de feldespato y minerales ferromagnesianos, pasa a ser una mezcla de illita y clorita.

La transición de la alteración propilítica a la argílica viene definida por una mayor transformación de feldespato a illita. No obstante, se nota que mientras que en el caso del feldespato potásico la illita es únicamente de grano fino (Figura 4-11.A), la plagioclasa se transforma a una mezcla de illita de grano fino y grueso (Figura 4-11.B). Los minerales ferromagnesianos también se transforman en illita (con cantidades menores de caolinita), de grano grueso. Se observa que en la biotita, los agregados cristalinos de la illita marcan la orientación preferente del antiguo cristal (Figura 4-11.C), en piroxenos y los anfíboles, la illita muestra una disposición perpendicular a las caras de los cristales, disponiéndose de forma radial desde el núcleo de los mismos (Figura 4-11.D). En ambos casos, la illita viene acompañada por la presencia de esférulas de óxidos de Fe.

4-3.1.2. Alteración argílica

Los efectos de la alteración hidrotermal son más claros e intensos, más notorio en las rocas piroclásticas que en las lávicas, dificultando aún más la identificación de los antiguos cristales y texturas previas de la roca volcánica. No obstante, aún es posible identificar los antiguos fenocristales de la matriz, gracias a la presencia de relictos y/o a las características de los minerales reemplazantes (tipo de mineral, textura y tamaño de grano).

La matriz se ha transformado completamente a una fina mezcla de caolinita y cuarzo. En los fenocristales, las fases correspondientes al grupo de los feldespatos muestran la misma mezcla de cuarzo y caolinita, si bien con un tamaño de grano ligeramente mayor que en la matriz (Figura 4-12.A). Por el contrario, los minerales ferromagnesianos se transforman únicamente a caolinita (Figura 4-12.B).

Hay que señalar que no se han observado relictos de los antiguos cristales de apatito y magnetita, mientras que si se conserva el fantasma de los antiguos cristales de ilmenita y titanomagnetita, que están reemplazados por óxidos de Ti.

4-3.1.3. Alteración argílica avanzada

Ante una alteración más intensa, la matriz de la roca volcánica aparece mucho más silicificada, acompañada de cantidades menores de minerales del grupo del caolín. La fase más común es la caolinita, si bien en zonas de mayor grado de alteración hidrotermal es sustituida por la dickita.

Los antiguos cristales de piroxeno, anfíboles y biotita se han transformado a una mezcla de caolinita y óxidos de Fe, apareciendo estos últimos en forma de glóbulos, tanto dentro del antiguo fenocristal como en las inmediaciones del mismo (Figura 4-12, C y D). Por su parte, la plagioclasa ha sufrido una transformación a caolinita (Figura 4-12.E), mientras el feldespato potásico, además de a caolinita, sufre una transformación a alunita (Figura 4-12.F).

Los cristales de ilmenita y titanomagnetita, al igual que en el caso anterior, han sufrido un proceso de transformación, reprecipitando óxidos de Ti rellenando los huecos de los antiguos cristales. Como en la alteración argílica, no se observa resto alguno de magnetita o apatito.

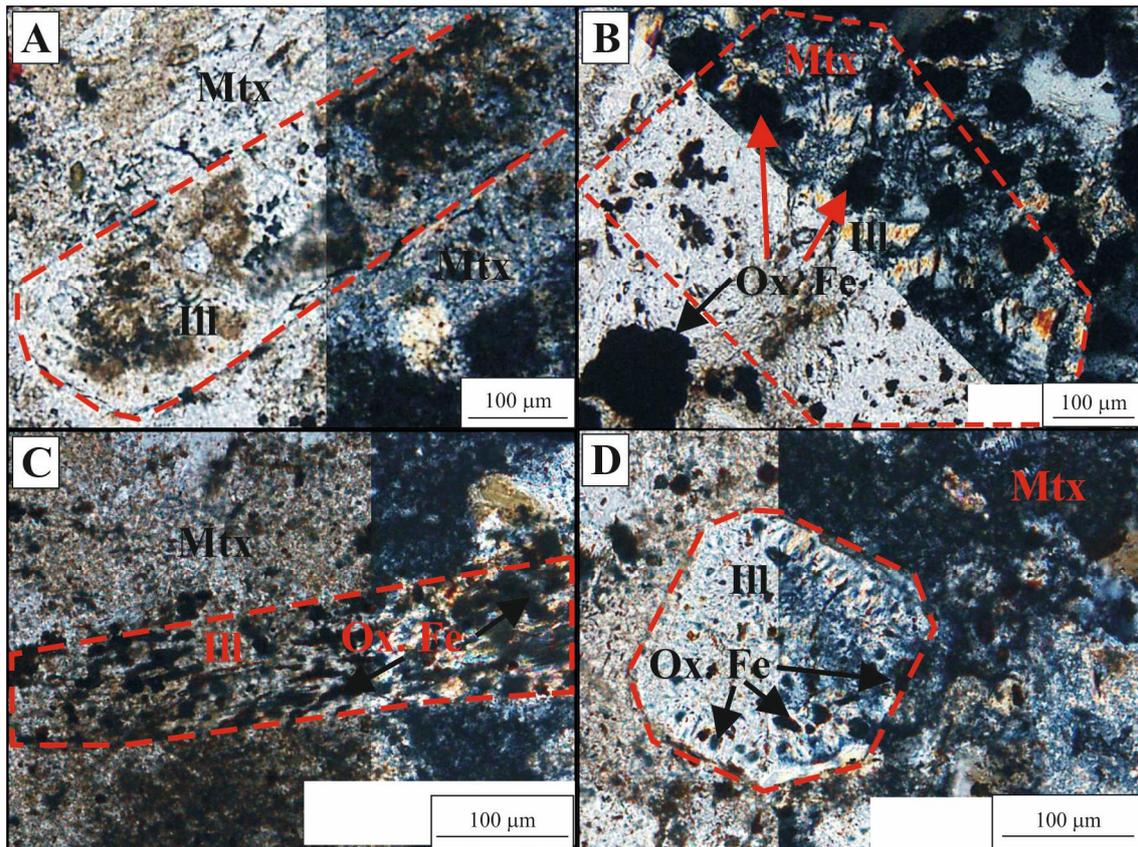


Figura 4-11. Aspecto con el que se presentan diversos productos hidrotermales y/o antiguos fenocristales volcánicos en muestras con alteración propilitica-argílica. A. Cristal prismático de feldespato potásico en matriz volcánica, completamente transformado a illita de grano fino. B. Prisma grueso de plagioclasa completamente transformado a una mezcla de illita de grano fino y grueso. C. Cristal tabular de mica (de tipo biotita), reemplazado por illita de grano grueso y óxidos de Fe. D. Cristales pseudocúbicos de piroxeno/anfibol, totalmente transformados a una mezcla de illita de grano grueso y concreciones de óxidos de Fe. Ill = illita; Mtx = matriz; Ox. Fe = óxidos de hierro. Se ha realizado un montaje de imágenes de microscopía de luz transmitida con nicoles cruzados (derecha) y paralelos (izquierda).

4-3.1.4. Alteración silícica

La alteración es tan intensa que únicamente los antiguos cristales de cuarzo se han conservado; en el resto de la roca ha existido un reemplazamiento sistemático, tanto de la matriz como de los fenocristales, en un proceso de disolución y relleno. Se ha destruido completamente la estructura primaria de la roca, excepto puntualmente, donde se ha conservado la morfología de los fenocristales volcánicos previos (Figura 4-13, A, B y C). Ocasionalmente, la disolución de los fenocristales volcánicos no es seguida de un relleno por sílice, dando lugar a la formación de sílice oquerosa o *vuggy-silica*.

La roca silicificada muestra cantidades menores de otras fases minerales, como por ejemplo sulfuros, principalmente pirita y, en menor medida, esfalerita, galena, calcopirita y pirrotita. Estas fases, claramente formadas durante el proceso hidrotermal, suelen presentarse bien cristalizadas, relleno oquedades en la sílice oquerosa (Figura 4-13, D y E). Además de estos minerales, aparecen cantidades menores de pirofilita, dickita y alunita, presentes de forma tardía como pequeñas masas cristalinas relleno fracturas y cavidades. En algunos casos se ha observado la presencia adicional de pequeñas masas cristalinas de feldespato potásico, como agregados submilimétricos de cristales pseudo-romboédricos, relleno antiguos huecos de cristales volcánicos (Figura 4-13.F), e incluso aparecen a núcleo de cristales de cuarzo tardíos.

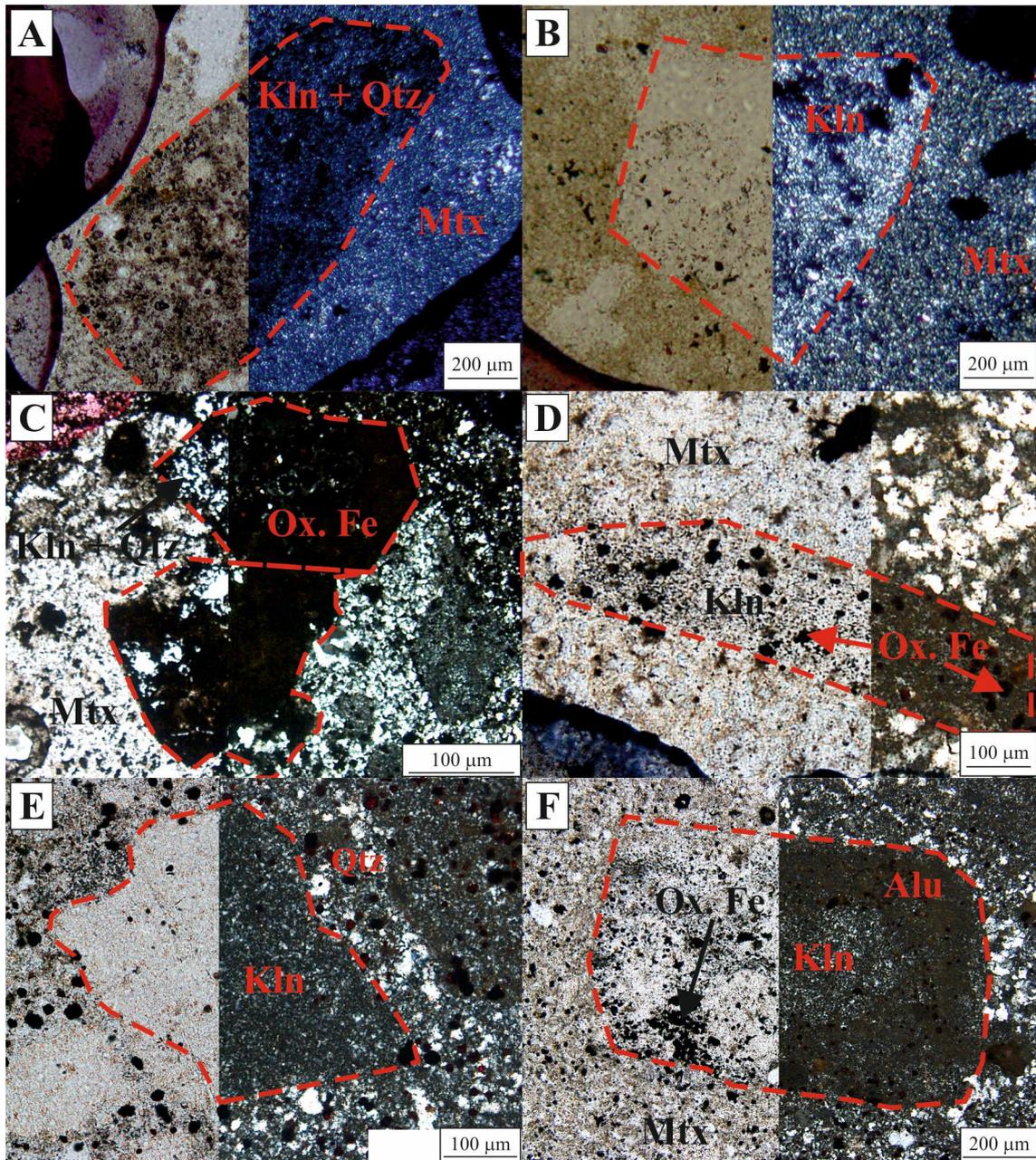


Figura 4-12. Aspecto con el que se presentan diversos productos hidrotermales y/o antiguos fenocristales volcánicos en muestras con alteración argílica. A. “Fantasma” de cristal de feldespato, actualmente formado por una mezcla de caolinita y cuarzo, al igual que la matriz. B. Fantasma de cristal, interpretado como un antiguo piroxeno/anfíbol, reemplazado completamente por caolinita. C. Cristales de piroxeno/anfíbol, actualmente transformados a una mezcla de caolinita y óxidos de Fe. D. Antiguo cristal tabular de mica, apenas visible su contorno, transformado a una mezcla de caolinita y óxidos de Fe. E. Prisma de plagioclasa, transformado completamente a caolinita. F. Cristales prismáticos de feldespato potásico, transformado a una mezcla de caolinita, alunita y óxidos de Fe de grano fino. Alu = alunita; Ill = illita; Kln = caolinita; Mtx = matriz; Ox. Fe = óxidos de hierro; Qtz = cuarzo. Se ha realizado un montaje de imágenes de microscopía de luz transmitida con nicóles cruzados (derecha) y paralelos (izquierda).

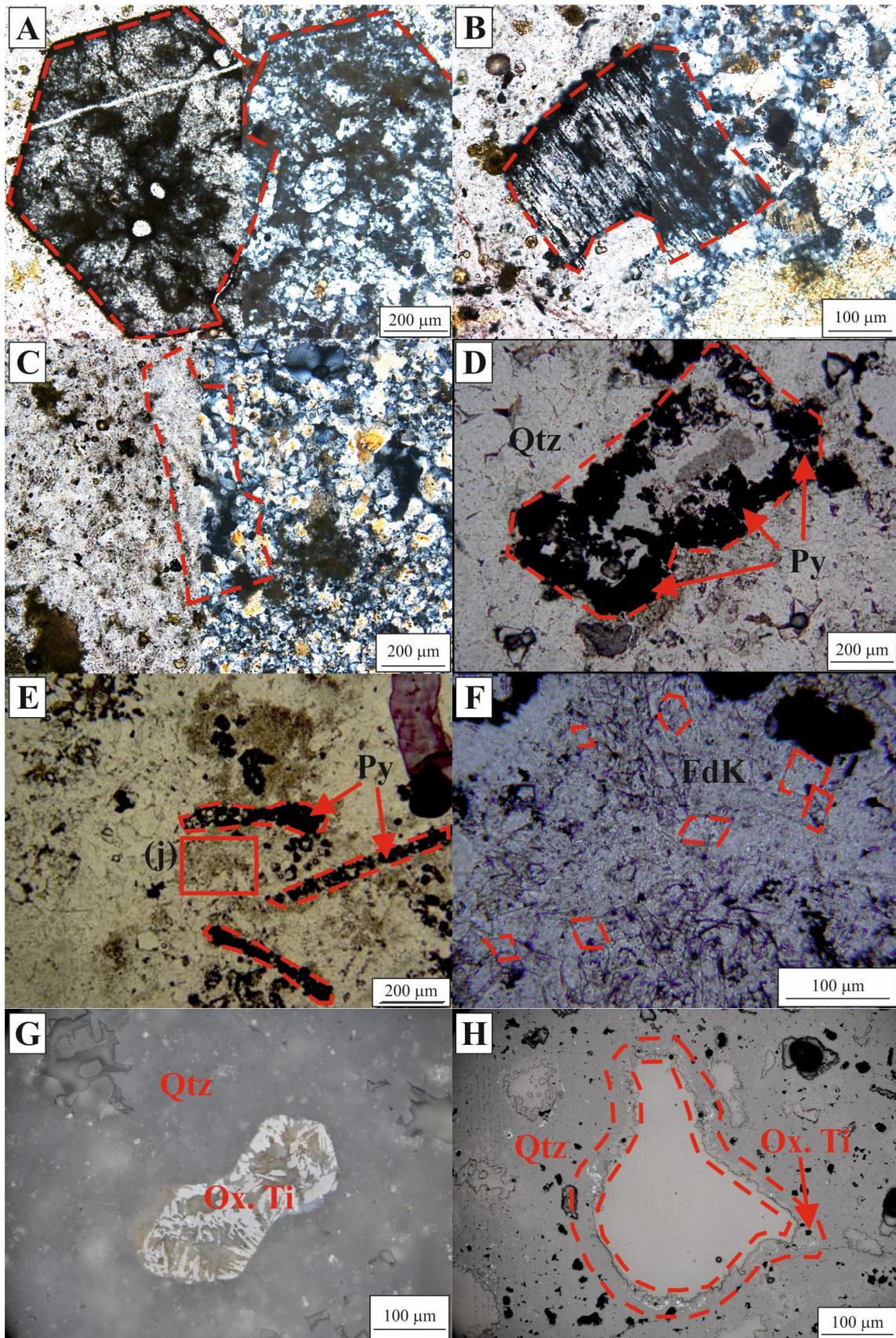


Figura 4-13. Aspecto con el que se presentan diversos productos hidrotermales y/o antiguos fenocristales volcánicos en muestras con silicificación. A. “Fantasma” de cristales de piroxeno/anfibol, completamente transformado en cuarzo, al igual que la matriz. B. Cristal de biotita, completamente

silicificado, en el que se aprecia un sistema de exfoliación. C. Roca silicificada, donde se observa una morfología prismática, interpretada como el fantasma de un antiguo cristal de feldespato. D. Ejemplo de "vuggy-silica", donde la matriz aparece silicificada y los fenocristales volcánicos (feldespatos) se han disuelto, dejando una oquedad, rellena de forma tardía por pirita. E. Otra imagen de una muestra "vuggy-silica", siendo los huecos de antiguos fenocristales volcánicos correspondientes a mica, ocupados casi completamente por pirita. F. Detalle de la fotografía anterior mostrando una masa de cristales de hábito pseudo-romboédrico (ver líneas discontinuas definiendo el contorno de cristales), rellenando una oquedad de la "vuggy-silica", que corresponden a feldespato potásico. G. Antiguos cristales de titanomagnetita reemplazados por óxidos de Fe y Ti (posible exsolución de ilmenita con texturas "trellis"). H. Vuggy-silica, donde en el contacto entre la matriz silicificada de grano fino y el cuarzo de grano grueso aparece una zona especialmente rica en óxido de Ti (definido mediante línea discontinua). FdK = feldespato potásico; Ox. Ti = óxido de Ti; Py = pirita; Qtz = cuarzo. En A, B y C se ha realizado un montaje de imágenes de microscopía de luz transmitida con nícoles cruzados (derecha) y paralelos (izquierda); en K y L se han realizado mediante microscopía de luz reflejada, las demás son en luz transmitida.

Es interesante notar que, de forma sistemática en las rocas alteradas, e incluso en las intensamente silicificadas, aparece óxido de Ti. Este óxido se encuentra generalmente asociado a antiguos cristales de ilmenita y titanomagnetita (Figura 4-13.G). También se ha observado su presencia en la base de las cavidades formadas por la disolución de los fenocristales (Figura 4-13.H), junto con circones relictos.

4-3.2. Examen de las zonas de alteración con microscopía electrónica

En general, el estudio mediante microscopio electrónico confirma lo observado mediante microscopía óptica, si bien aportan más conocimiento a microescala.

En la alteración propilitica, los feldespatos muestran illita de grano fino (sericita), si bien se conservan perfectamente fragmentos de los primitivos cristales de plagioclasa y feldespato potásico (Figura 4-14.A). La alteración suele contar con inclusiones de hinsdalita y cuarzo (Figura 4-14.B), generalmente ausentes en las zonas inalteradas. Los ferromagnesianos no muestran relictos del mineral primitivo (Figura 4-14.C), habiéndose transformado completamente a clorita, formando masas tabulares, paralelas a las direcciones preferentes (exfoliación) del antiguo cristal (Figura 4-14.D). El estudio en detalle de los antiguos cristales de apatito muestra que el reemplazamiento por hinsdalita no es siempre total (Figura 4-14.E), quedando en ocasiones una cavidad en la zona central del antiguo cristal. A veces, dicha cavidad es aprovechada para la precipitación de óxidos de hierro. Se confirma que la matriz, compuesta inicialmente por microlitos de las fases mayores, pasa a una mezcla de dichos minerales con fases de alteración. Destaca el desarrollo de óxidos de Ti, en forma de agregados esqueléticos, especialmente en zonas cercanas a antiguos cristales de minerales ferromagnésicos (Figura 4-14.E). En otros casos, aparecen por disolución de antiguos cristales de ilmenita, y posterior precipitación (Figura 4-14.F).

La alteración argílica muestra, en la zona exterior, el predominio de illita y esmectitas (montmorillonita, nontronita) como fases de la alteración. Los minerales del grupo de los feldespatos muestran una fuerte alteración a illita, si bien no es raro encontrar relictos del mineral primitivo (Figura 4-15.A). En el caso de los piroxenos, anfíboles y micas, éstos muestran una alteración preferentemente a esmectita, si bien parece que existe una mezcla con illita (Figura 4-15, B y C). En los antiguos cristales de apatito, continúa observándose su completa transformación a hinsdalita. La presencia de esta fase no sólo se ha observado aquí, sino también diseminada en la matriz junto a los productos de alteración de todos los fenocristales, dejando patente que no todas las inclusiones de óxidos de Fe observadas en microscopía óptica eran tales (Figura 4-15.D).

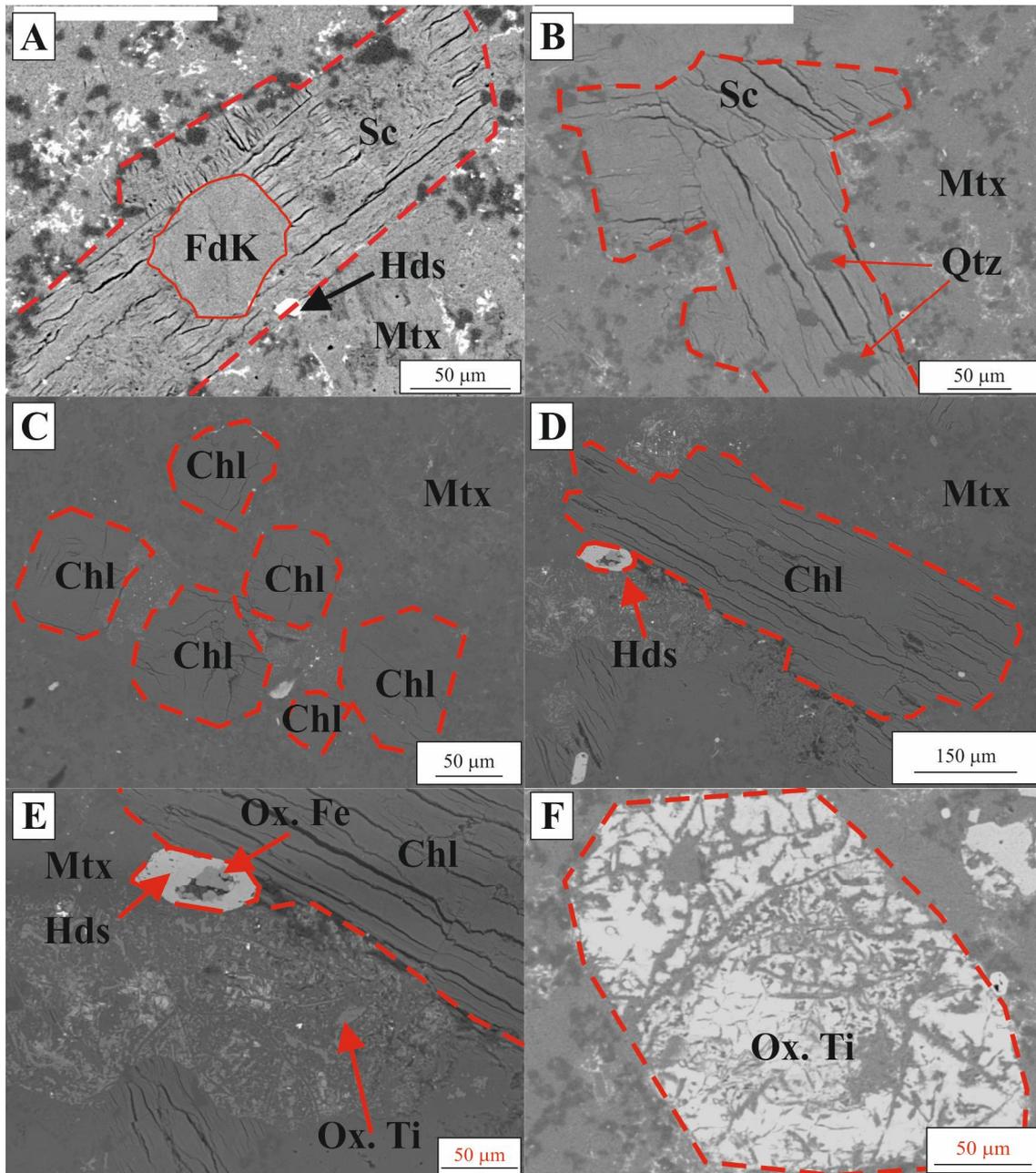


Figura 4-14. Muestras de roca de San José con alteración propilitica bajo el microscopio electrónico. A. Cristal de feldespato potásico transformado en sericita, con núcleo inalterado. B. Grupo de feldspatos alterados a sericita, con inclusiones de cuarzo. C. Cristales de piroxeno/anfibol, totalmente cloritizados. D. Mica totalmente cloritizada, mostrando una porosidad paralela al eje mayor del cristal, debido al apilamiento de paquetes de cristales de clorita en esa dirección. E. Detalle del anterior, donde un cristal de apatito se ha disuelto, apareciendo en su lugar hinsdalita y óxidos de hierro. En la matriz, inmediatamente alrededor de los ferromagnesianos, se desarrollan óxidos de Ti en forma esquelética. F. Antiguo cristal de ilmenita, posteriormente disuelto y parcialmente relleno por óxidos de Ti. Chl = clorita; FdK = feldespato potásico; Hds = hinsdalita, Mtx = matriz; Ox. Fe = óxidos de hierro; Ox. Ti = óxido de titanio; Qtz = cuarzo; Sc = sericita.

En la zona interior, el grado de alteración sigue aumentando, desarrollándose en la matriz una mezcla de caolinita y cuarzo (Figura 4-15, E y F). En los fenocristales, el grupo del feldespato sufre una transformación a caolinita y cuarzo, similar a la de la matriz, si bien en los feldspatos el tamaño de grano es muy superior al de la matriz (Figura 4-15.G). Tanto en este caso, como en el de los minerales ferromagnesianos,

transformados a caolinita, no se observa una orientación preferente de los cristales de los minerales hidrotermales, e incluso en ocasiones es difícil determinar los límites del cristal volcánico primitivo.

En la alteración argílica avanzada, se observa que el grado de silicificación de la matriz ha aumentado, con caolinita minoritaria en agregados cristalinos rellenando cavidades. A escala fenocristal, la plagioclasa muestra una alteración a caolinita, mientras que el feldespato potásico es una mezcla de caolinita y alunita de grano fino (Figura 4-15.H). Los minerales ferromagnesianos se han transformado completamente a una mezcla de caolinita y óxidos de Fe. Los óxidos aparecen definiendo los límites de los antiguos cristales, o en forma de nódulos y rellenando cavidades (Figura 4-15, I y J). A pequeña escala, los óxidos de Fe reemplazan pequeños cristales prismáticos cortos, que pudieran ser magnetita (Figura 4-15.K); dichos cristales aparecen junto con óxidos de Ti, por alteración de antiguos cristales de titanomagnetita/ilmenita.

En la silicificación, el reemplazamiento de la matriz por cuarzo es total. Junto al cuarzo se confirma la existencia de rutilo, especialmente por alteración de la titanomagnetita/ilmenita volcánica previa (Figura 4-15.L). Se da la presencia de feldespato potásico y sulfuros en cavidades; los primeros, en ocasiones coetáneo del cuarzo tardío. Al microscopio electrónico se ve que el feldespato consiste en masas de cristales de pequeño tamaño de hábito pseudoromboédrico (Figura 4-15.M). El estudio de la piritita se presenta en el capítulo 5 de la presente memoria. De forma accesoria aparecen alunita, dickita y pirofilita, en pequeñas masas discretas que rellenan huecos de forma tardía (Figura 4-15.N).

4-3.3. Caracterización química (SEM-EPMA) de las fases de alteración en San José

Se han realizado diversos análisis cuantitativos mediante SEM-EDX y EPMA, con la intención de conocer las características de los minerales estudiados mediante microscopía óptica y electrónica. El uso del SEM aporta datos de tipo semicuantitativo, mientras que los de microsonda son cuantitativos, pero de agregados minerales (bulk analysis), debido al fino tamaño cristalino, como veremos en los siguientes capítulos.

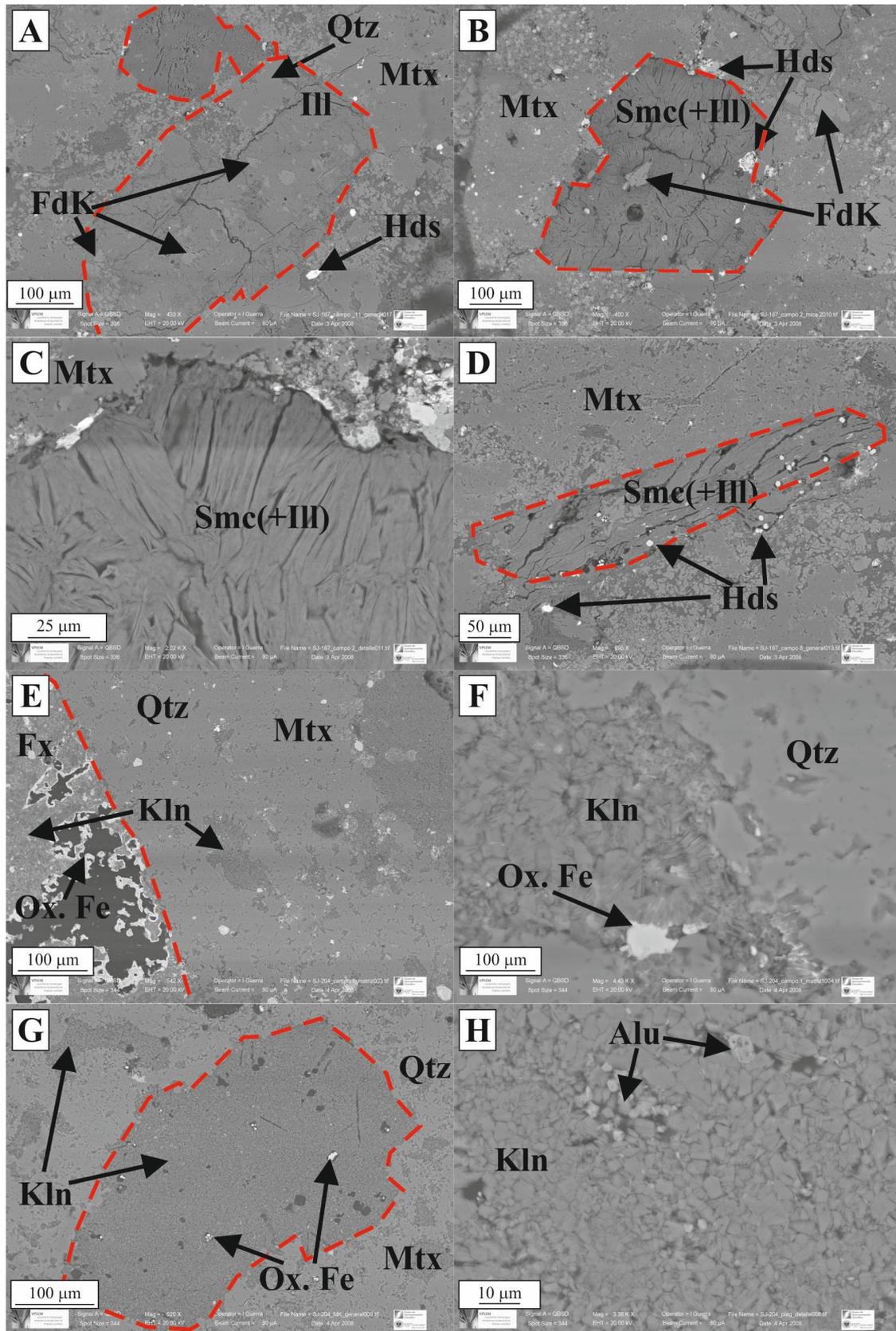
4-3.3.1. Quimismo de los minerales de la roca no alterada

Sus datos de referencia se han tomado principalmente de la bibliografía (Tablas 4-5 y 4-6; Fernández Soler, 1996). Como se ha mencionado en el capítulo 2, las fases principales en las rocas volcánicas son plagioclasa, piroxeno, anfíbol y biotita, con cantidades significativas de magnetita e ilmenita.

La plagioclasa es principalmente cálcica (Tabla 4-5), con una composición próxima a An₆₅. Se han incluido varios análisis de feldespato potásico, presente en granofidos de la Serrata de Níjar (Almería), en forma de crecimientos gráficos. No obstante, y tal y como se ha mencionado anteriormente, el feldespato potásico no se encuentra en las unidades volcánicas de la zona estudiada.

Los piroxenos se presentan tanto en forma de ortopiroxenos como de clinopiroxenos. Los primeros suelen ser hiperstena o broncita, raramente ferrohiperstena; los segundos, se tratan generalmente de piroxenos tipo augita o salita.

Los anfíboles, también abundantes, son generalmente de tipo hornblenda, siendo minoritario los de composición cummingtonítica. Composicionalmente, la hornblenda se clasifica mayoritariamente como magnesio-hornblenda (Leake, 1978; Fernández Soler, 1996), si bien algunos llegan a términos de hornblenda tschermakítica.



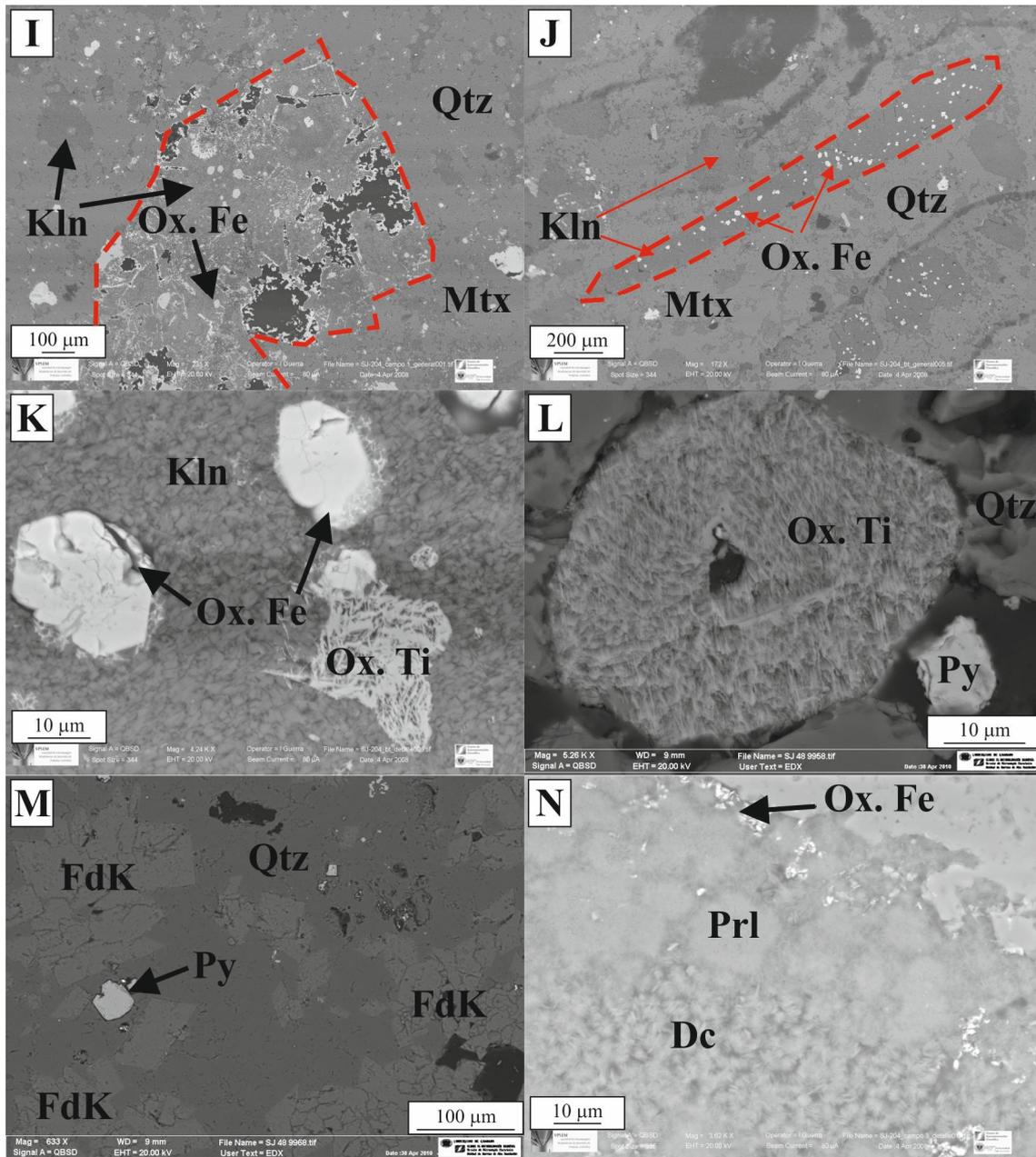


Figura 4-15 (página anterior y actual). Muestras de San José con alteración argílica y silícica. A. Cristal de feldespato potásico, transformado casi completamente en illita. B. Cristal de ferromagnesiano (piroxeno/anfibol), transformado en esmectita y, en menor medida, illita. Se conservan inclusiones de feldespato. C. Detalle del anterior, donde los cristales de los filosilicatos hidrotermales aparecen de forma perpendicular a las paredes de los antiguos cristales. D. Cristal de mica, totalmente esmectitizado, donde los cristales previamente interpretados como óxidos son hinsdalita. E. Matriz en la alteración argílica (a la izquierda, cristal de ferromagnesiano (piroxeno/anfibol). F. Detalle de la imagen anterior, con alternancia de zonas de cuarzo y caolinita. G. “Fantasma” de feldespato, completamente reemplazado por caolinita. H. Fino agregado cristalino de alunita y caolinita en antiguo feldespato potásico. I. Cristal de piroxeno/anfibol, transformado a una mezcla de caolinita y óxidos de Fe. J. Cristal de mica, reemplazado por caolinita y óxidos de Fe. K. A la derecha, cristal de óxido de Fe-Ti, completamente alterado a óxido de Ti (leucóxeno-rutilo); a la izquierda, cristales cuya morfología apunta a la existencia de magnetita previa. L. Titanomagnetita/ilmenita, transformado en óxido de Ti en silicificación. M. Cristales de feldespato potásico en alteración silícica. N. Detalle de una roca silicificada, con la presencia de agregados cristalinos de dickita y pirofilita en cavidades. Alu = alunita; Dc = dickita; Fdk = feldespato potásico; Fx = fenocristal; Hds = hinsdalita; Ill = illita; Kln = caolinita; Mtx = matriz; Ox. Fe = óxidos de hierro; Ox. Ti = óxidos de Ti; Prl = pirofilita; Py = pirita; Qtz = cuarzo; Smc = esmectitas.

Tabla 4-5. Resumen con los resultados de la analítica de minerales primarios (volcánicos) en la zona de Cabo de Gata. Adaptado de Fernández Soler (1996).

% wt	Plagioclase (n = 139)			Feldspato potásico (n = 6)			Ortopiroxeno (n = 59)			Clinopiroxeno (n = 30)			Hornblenda (n = 55)			Cummingtonita (n = 13)			Biotita (n = 33)										
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.					
SiO ₂	44,38	76,17	50,93	5,49	65,42	65,87	65,67	0,19	49,74	56,09	52,85	1,23	51,14	53,98	52,27	0,76	42,27	48,38	45,89	1,28	51,93	53,58	52,87	0,55	33,25	38,57	35,92	1,33	
TiO ₂	0,00	0,08	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,31	0,15	0,07	0,07	0,51	0,28	0,12	0,84	3,52	1,54	0,53	0,20	0,37	0,28	0,05	0,24	4,26	2,73	1,02	
Al ₂ O ₃	12,22	35,47	30,50	3,61	18,72	19,03	18,89	0,11	0,17	2,38	0,87	0,47	0,66	3,84	1,87	0,73	6,65	11,98	8,35	1,04	1,52	2,71	2,01	0,39	12,44	15,18	13,87	0,74	
FeO	0,02	0,96	0,29	0,20	0,04	0,17	0,06	0,05	10,64	35,46	21,23	5,11	3,03	12,38	7,75	2,19	11,41	17,84	14,90	1,61	20,89	23,07	21,83	0,70	14,03	34,87	21,92	6,72	
MnO	0,00	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,20	2,41	0,48	0,32	0,10	0,29	0,18	0,05	0,13	0,53	0,22	0,07	0,43	0,71	0,55	0,10	0,05	0,34	0,13	0,07	
MgO	0,00	0,41	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	12,33	30,08	21,80	3,53	13,35	18,76	15,70	1,39	10,93	14,95	13,23	0,95	16,14	18,02	17,28	0,65	2,75	14,85	8,746	3,983	
CaO	1,13	19,52	13,25	3,95	0,10	0,20	0,14	0,04	0,57	2,08	1,17	0,47	18,72	22,95	20,88	0,94	10,24	11,49	11,01	0,33	1,47	2,57	1,83	0,35	0,00	0,22	0,04	0,05	
Na ₂ O	0,16	9,43	2,85	2,00	3,16	3,69	3,42	0,19	0,00	0,09	0,03	0,02	0,14	0,32	0,21	0,05	1,04	2,11	1,39	0,25	0,22	0,42	0,33	0,07	0,30	0,70	0,43	0,12	
K ₂ O	0,01	4,09	0,13	0,37	11,21	11,94	11,62	0,25	0,00	0,05	0,03	0,02	0,02	0,14	0,06	0,02	0,20	0,93	0,47	0,14	0,00	0,04	0,02	0,01	5,26	8,86	8,18	0,87	
SrO	0,01	0,17	0,08	0,04	0,01	0,08	0,02	0,03	0,00	0,01	0,08	0,02	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
a.p.f.u.	Sobre la base de 16 oxígenos			Sobre la base de 16 oxígenos			Sobre la base de 6 oxígenos			Sobre la base de 6 oxígenos			Sobre la base de 23 oxígenos			Sobre la base de 23 oxígenos			Sobre la base de 23 oxígenos			Sobre la base de 22 oxígenos							
Si	2,13	6,73	4,62	0,48	5,96	6,00	5,98	0,01	1,94	2,02	1,99	0,02	1,89	1,98	1,94	0,02	6,16	7,02	6,74	0,18	7,66	7,82	7,75	0,06	5,47	5,80	5,63	0,07	
Ti	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,09	0,38	0,17	0,06	0,02	0,04	0,03	0,01	0,03	0,48	0,32	0,11	
Al	1,27	3,86	3,26	0,43	2,01	2,04	2,03	0,01	0,00	0,06	0,01	0,02	0,02	0,11	0,06	0,02	0,98	1,84	1,25	0,18	0,26	0,47	0,35	0,07	2,38	2,80	2,56	0,09	
Al ^{IV}									0,00	0,06	0,01	0,02	0,02	0,11	0,06	0,02	0,02	0,11	0,29	0,19	0,04	0,07	0,14	0,10	0,02				
Al ^{VI}									0,00	0,05	0,02	0,01	0,01	0,06	0,02	0,02	0,11	0,29	0,19	0,04	0,07	0,14	0,10	0,02	1,83	4,84	2,87	0,99	
Fe	0,00	0,07	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,32	1,09	0,73	0,16	0,09	0,35	0,21	0,06	0,29	0,72	0,50	0,09	2,42	2,75	2,56	0,10					
Fe ²⁺									0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,07	0,03	0,87	1,74	1,31	0,20	0,06	0,16	0,11	0,03					
Fe ³⁺									0,01	0,07	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,02	0,07	0,03	0,01	0,05	0,09	0,07	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	1,59	1,16	0,17	0,76	1,03	0,87	0,07	2,11	3,22	2,87	0,21	3,55	3,92	3,77	0,12	0,67	3,29	2,04	0,88	
Mg	0,11	1,93	1,29	0,40	0,01	0,02	0,01	0,00	0,02	0,08	0,04	0,02	0,74	0,91	0,83	0,04	1,62	1,82	1,73	0,05	0,23	0,41	0,29	0,06	0,00	0,04	0,01	0,01	
Ca	0,11	1,61	0,51	0,34	0,56	0,65	0,60	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,16	0,46	0,25	0,08	0,02	0,05	0,04	0,01	0,09	0,20	0,13	0,03	
Na	0,00	0,46	0,01	0,04	1,30	1,39	1,35	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,04	0,18	0,09	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	1,11	1,82	1,64	0,17	
K	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Sr	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
O	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	22,00	22,00	22,00	
%M																													
An	10,90	94,50	64,54	19,00	0,50	1,00	0,70	0,23																					
Al	5,50	81,30	25,58	17,51	28,50	33,00	30,65	1,55																					
Or	0,10	47,30	0,75	4,06	66,00	71,00	68,58	1,75																					
Wo									1,18	4,18	2,42	0,94	38,97	46,51	43,30	1,84													
En									39,59	80,62	62,85	8,27	39,67	51,89	45,28	3,35													
Fs									16,00	57,50	32,86	8,49	4,7	18,47	10,75	3,36													

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; % M = proporción mineral en caso de series.

Tabla 4-6. Resumen con los resultados de la analítica de minerales primarios (volcánicos) en la zona de Cabo de Gata. Adaptado de Fernández Soler (1996).

% wt	Magnetita (n = 65)				Ilmenita (n = 40)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
FeO	64,51	82,34	76,30	4,06	44,73	51,32	48,16	1,65
V ₂ O ₅	0,57	2,09	0,97	0,31	0,26	1,01	0,53	0,15
TiO ₂	6,12	17,31	9,98	2,64	42,94	52,43	46,69	2,23
Al ₂ O ₃	1,40	4,89	2,35	0,57	0,08	0,50	0,17	0,09
MnO	0,18	0,70	0,31	0,10	0,22	1,63	0,45	0,28
Cr ₂ O ₃	0,01	0,85	0,15	0,21	0,00	0,10	0,03	0,02
MgO	0,44	2,89	1,14	0,53	0,87	4,14	1,83	0,67
SiO ₂	0,05	3,81	0,43	0,86	0,00	2,55	3,99	0,51
a.p.f.u.	En base a 3 posiciones catiónicas							
FeO	1,93	2,46	2,21	0,14	0,63	0,76	0,70	0,03
V ₂ O ₅	0,01	0,06	0,02	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
TiO ₂	0,35	0,83	0,52	0,12	1,14	1,32	1,22	0,04
Al ₂ O ₃	0,09	0,28	0,14	0,03	0,00	0,02	0,01	0,00
MnO	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,02	0,15	0,06	0,03	0,02	0,11	0,05	0,02

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad.

La biotita es un mineral generalmente presente en todas las rocas volcánicas de la zona, siendo en algunos casos el único ferromagnesiano. Si bien los minerales son generalmente bastante homogéneos, en el caso de la biotita no es así, diferenciándose dos poblaciones en la región de Cabo de Gata. Una verde, correspondiente a las biotitas de la Serrata de Níjar, y otra marrón, correspondiente al resto de las rocas volcánicas (incluyendo las presentes en la zona objeto de estudio).

Los minerales metálicos (Tabla 4-6) aparecen como cristales diseminados en la matriz de la roca volcánica. Son óxidos de Fe-Ti, que se han identificado como magnetita e ilmenita. En el primer caso, consiste en óxidos de hierro, con cantidades significativas de titanio, clasificables como titanomagnetita. La fracción molar de ulvoespinela, establecida según el procedimiento de Stormer (1983) (Fernández Soler, 1996), muestra concentraciones variables, entre $X_{ULV} = 0,20$ y $0,50$. Cabe destacar que, al margen de los elementos mencionados, existen cantidades significativas de V y, en menor proporción, Al y Cr.

Los datos obtenidos en la ilmenita apuntan a que la fracción molar oscila entre $0,81$ y $0,94$. Esto se debe a un enriquecimiento en hierro, al sustituir este elemento al titanio. Además de estos elementos, se observan cantidades menores pero reseñables de magnesio y simbólicas de manganeso y vanadio. La presencia de sílice sería el resultado de una contaminación mediante minerales silicatados.

En las andesitas anfibólicas tardías, a la hora de concentrar minerales pesados se ha observado la presencia de barita y sulfuros de hierro (pirita) y plomo (galena). La

ausencia de mineralizaciones próximas que pudieran contener estas fases apunta a su presencia en la matriz volcánica de forma diseminada.

4-3.3.2. *Minerales de la roca con alteración hidrotermal*

A continuación se expone un resumen de los datos obtenidos, pudiendo consultarse de forma pormenorizada en los Anexos.

-Feldespatos potásico

Se ha observado la existencia de feldespatos potásico en granófidios de la Serrata de Níjar, pero no en los estudios de las rocas volcánicas sin alterar de la zona de San José (Fernández Soler, 1996). No obstante, Páez Carrión y Sánchez Soria (1965) llegan a distinguir en algunos casos procesos de reemplazamiento en diferentes grados de plagioclasa por el feldespatos potásico. Si bien durante la realización del presente estudio no se han visto transformaciones en transición, si existen evidencias texturales de una formación hidrotermal temprana. Junto con estos datos aparecen también los realizados en feldespatos potásico presente en silicificación (adularia de origen hidrotermal). En ambos casos, los datos obtenidos pueden consultarse de forma extensa en el Anexo IX.

Los análisis obtenidos mediante SEM-EDX y EPMA (Tabla 4-7) de los feldespatos potásicos en roca volcánica muestran un predominio de la ortosa (K), con proporciones muy bajas del componente albitico (<5%), siendo inexistente la presencia de Ca. Las proporciones de Si y Al se encuentran dentro del rango correspondiente para las fases del tipo ortosa, generalmente cerca de la relación (3:1). Respecto a otros elementos menores (Ba, Mg, Fe, Na, Ca, Zn), su presencia es siempre baja o muy baja, con proporciones que nunca superan el 1% wt. Los resultados señalan que no hay una diferencia significativa entre los feldespatos potásicos de las diferentes zonas de alteración.

El cálculo de fórmula unidad señala, una desviación de la estequiometría que puede deberse a la existencia de una incipiente transformación a minerales de la arcilla (caolinita y/o illita) o alternativamente errores analíticos. Estos análisis revelan que la ortosa es dominante (Or>95%).

Como podemos observar en la Figura 4-16, las plagioclasas de la roca inalterada (Fernández Soler, 1996) se sitúan entre los campos de la anortita y oligoclasa (inclusive), si bien la gran mayoría corresponden a bytownita y labradorita. Por su parte, el feldespatos potásico claramente de origen volcánico (granófidios), muestran una composición de tipo sanidina, concretamente de la zona media de dicho campo. Por el contrario, los datos obtenidos en ambientes hidrotermales corresponden al extremo más potásico de la sanidina, donde se superponen los análisis de diferentes zonas de alteración.

A la hora de observar gráficamente los datos de los elementos menores o trazas en los feldespatos analizados, en su mayoría muestran proporciones de Fe y Mg similares o inferiores (Figura 4-17) a los observados en los análisis previos en feldespatos de la zona (Fernández Soler, 1996). No obstante, existen una pequeña población de datos con valores más altos, y cuyo origen se vincula a la existencia de otros minerales de alteración hidrotermal (illita y/o clorita).

Tabla 4-7. Resumen con los análisis de feldespatos realizados mediante VP-SEM y EPMA.

% wt	APD (VP-SEM) (n=4)			APD (EPMA) (n=25)			APP (VP-SEM) (n=7)			APP (EPMA) (n=9)			AAAA (EPMA) (n=12)			AS (VP-SEM) (n=22)								
	Min	Max	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.					
	SiO ₂	55,89	67,74	62,80	5,18	62,98	66,01	1,37	61,79	68,16	64,67	2,16	59,36	66,43	63,77	2,53	50,30	70,26	66,17	5,13	59,59	66,16	64,05	1,77
Al ₂ O ₃	15,64	20,16	18,44	2,05	19,15	22,95	20,60	0,90	17,94	20,17	18,83	0,76	17,93	27,24	20,92	2,86	18,82	32,87	20,87	3,90	17,47	20,09	18,99	0,75
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeO(t)	0,00	0,56	0,21	0,27	0,00	2,04	0,36	0,49	0,00	0,27	0,04	0,10	0,00	0,04	0,01	0,02	0,00	0,10	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,12	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,08	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,02	0,03	0,00	0,08	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,27	0,13	0,15	0,00	1,30	0,20	0,35	0,00	0,23	0,03	0,09	0,00	1,58	0,33	0,53	0,00	1,45	0,16	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,02	0,05	0,00	0,20	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	0,00	0,39	0,10	0,19	0,08	0,45	0,19	0,09	0,00	0,48	0,13	0,22	0,12	0,33	0,20	0,08	0,03	0,21	0,12	0,06	0,00	0,00	0,46	0,10
K ₂ O	14,16	16,87	15,80	1,15	8,60	15,11	12,42	1,82	15,60	16,90	16,07	0,43	10,21	15,73	14,25	1,75	7,44	14,42	12,74	1,96	15,10	17,16	16,22	0,54
BaO	0,00	0,67	0,33	0,38	0,08	1,11	0,34	0,25	0,00	1,10	0,34	0,45	0,00	0,35	0,11	0,10	0,00	0,81	0,24	0,25	0,00	0,77	0,22	0,31
Total	85,69	105,03	97,80	8,60	96,36	102,31	100,24	1,49	96,05	105,91	100,10	3,24	98,34	101,50	99,90	0,93	97,37	104,48	100,67	1,81	92,45	103,91	99,57	3,09

a.p.f.u.	SOBRE LA BASE DE 8 OXIGENOS		
	Min	Max	D. S.
	Si	2,95	3,01
Al	0,99	1,07	1,03
Ti	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
Fet	0,00	0,02	0,01
Mn	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,02	0,01
Ca	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,04	0,01
K	0,92	0,98	0,96
Ba	0,00	0,01	0,01
%M	0,00	0,01	0,01

Ab	0,00	3,51	0,88	1,76	0,83	4,40	2,34	0,93	0,00	4,49	1,19	2,04	1,20	3,17	2,12	0,74	0,37	4,16	1,56	1,03	0,00	4,04	0,88	1,49
An	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96	0,16	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,20	0,18	0,39	0,00	1,55	0,17	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00
Or	96,49	100,00	99,12	1,76	95,25	99,17	97,50	1,04	95,51	100,00	98,81	2,04	96,83	98,80	97,71	0,82	95,61	99,63	98,27	1,20	98,56	100,00	99,59	0,56

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; % M = proporción mineral en caso de series; Ab = albita; An = anortita = Or, ortosa; APD = alteración propilitica distal; APP = alteración propilitica proximal; AAAA = alteración argilica avanzada con alunita; AS = alteración silícea. Los datos se pueden consultar de forma pormenorizada en el Anexo IX.

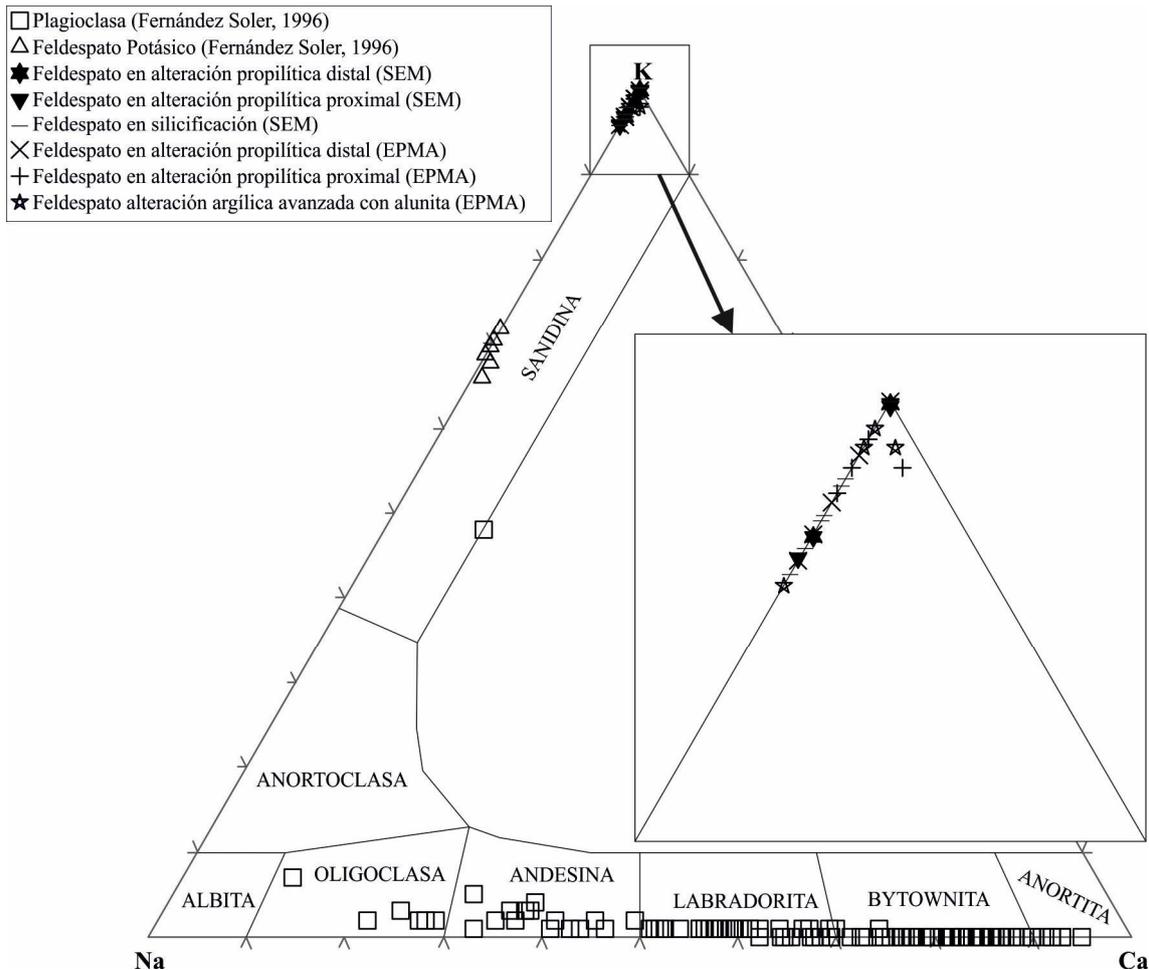


Figura 4-16. Triángulo Ca-Na-K, donde se han representado los datos obtenidos en los feldespatos analizados frente a los existentes en la bibliografía (Fernández Soler, 1996). Se amplía el extremo potásico, donde se concentran los datos propios.

-Clorita

Es una fase muy extendida en la zona distal de la alteración propilítica. Se han realizado análisis mediante SEM ($n = 22$) y EPMA ($n = 22$) (Anexo X, resumen en la Tabla 4-8). Los datos muestran una clorita donde, en posiciones tetraédricas, el Si domina sobre el Al, en una relación igual o ligeramente superior a 3:1. En posiciones octaédricas, el Mg es el catión dominante, en proporciones de entre 2,12-2,99 a.p.f.u. Otros elementos significativos son Fe (0,93-1,56 a.p.f.u.) y Al (entre 1,13-1,77 a.p.f.u.). Se da la presencia de pequeñas cantidades de Zn (0,05-0,31 a.p.f.u.) y Mn (0,02-0,13 a.p.f.u.); otros elementos (Ti, Cr, Ni y Cu) aparecen en cantidades que nunca superan los 0,05 a.p.f.u. La ocupación total de las posiciones octaédricas oscila entre 4,94 y 5,90 a.p.f.u., siendo de media 5,65 a.p.f.u. Por lo tanto, existe un elevado porcentaje de vacancias, entre 0,10-1,06 a.p.f.u., si bien la media es relativamente baja (0,35 a.p.f.u.).

Los cationes interlámina presenta de media un valor de 0,16 a.p.f.u., una proporción baja pero apreciable. Dentro de este grupo, los elementos observados son K (hasta 0,51 a.p.f.u.), Na (hasta 0,19 a.p.f.u.) y Ca (hasta 0,06 a.p.f.u.).

Al tener en cuenta el protolito mineral reemplazado, se observan algunas diferencias. En posiciones tetraédricas, la clorita que reemplaza piroxenos/anfiboles muestran los valores más bajos en Si, con medias de 3,00 a.p.f.u. en EPMA y 3,14 a.p.f.u. en VP-SEM, similares a la clorita que reemplaza feldespatos (entre 3,10-3,13

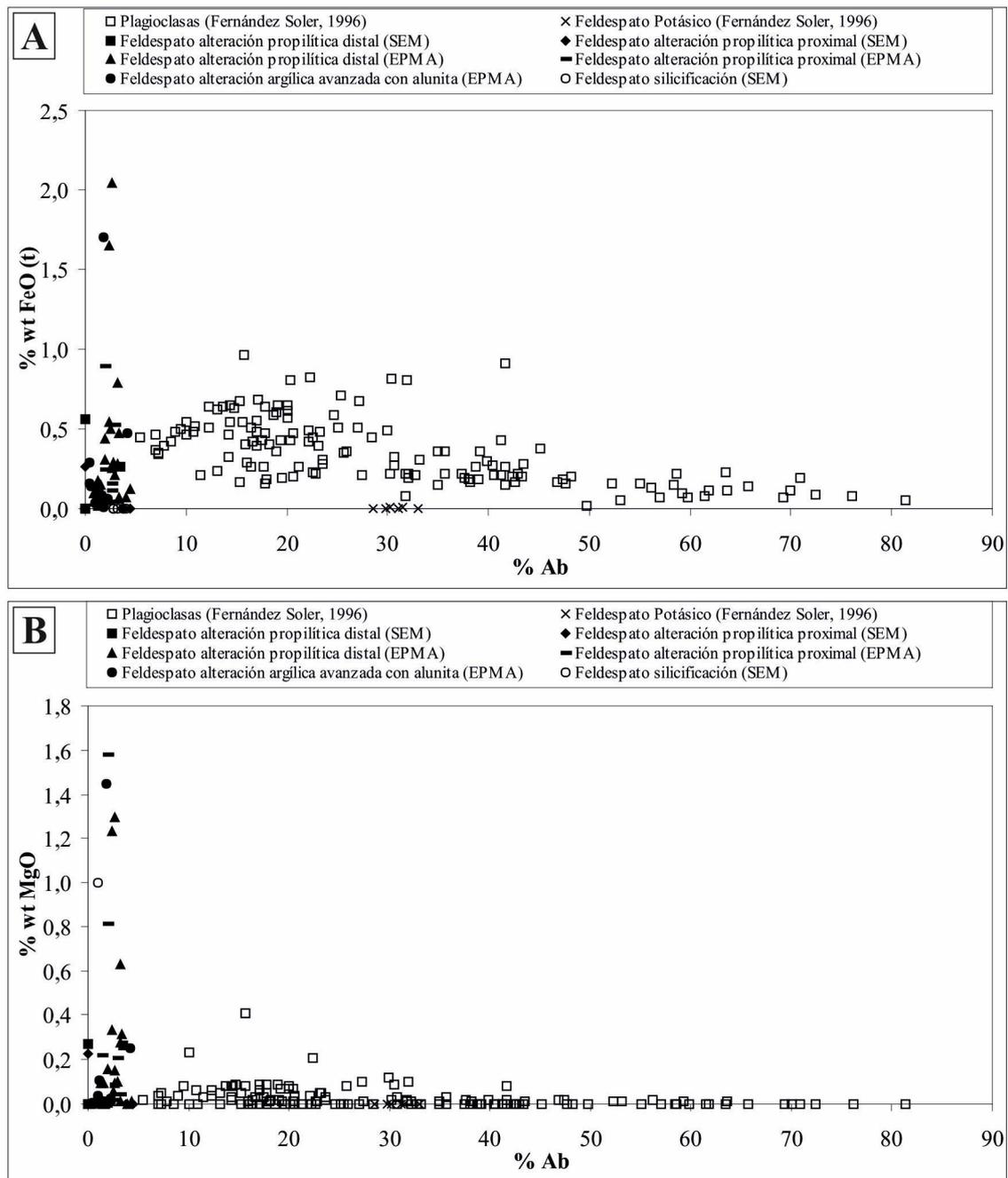


Figura 4-17. Representación gráfica de los datos de minerales del grupo de los feldspatos, tanto bibliográficos como los obtenidos en el presente trabajo. A. Porcentaje de albita frente a porcentaje en peso de óxido de hierro. B. Porcentaje de albita frente a porcentaje en peso de óxido de manganeso.

a.p.f.u.), e inferiores a la clorita que reemplaza biotita (medias de 3,18 a.p.f.u. en VP-SEM y 3,27 a.p.f.u. en EPMA) y matriz (3,26-3,76 a.p.f.u.). En posiciones octaédricas, el Mg aparece en proporciones similares, con medias entre 2,66 y 2,82 a.p.f.u. en clorita que reemplaza biotita, piroxeno/anfibol y feldespato, excepto en las muestras de clorita en matriz, que son ligeramente más bajas que en los demás casos (2,12-2,56 a.p.f.u.). Algo similar ocurre en el caso del Fe, con valores inferiores en la matriz, de 0,93-1,22 a.p.f.u., respecto a la clorita que reemplaza biotita, con media de 1,34 a.p.f.u. en EPMA y 1,37 a.p.f.u. en VP-SEM; los valores son más altos en la clorita que reemplaza

Tabla 4-8. Resumen con los análisis de clorita reemplazando biotita, piroxenos/anfiboles, matriz y feldespatos, tanto de VP-SEM como de EPMA.

% wt	EN BIOTITA											EN PIROXENO/ANFIBOL						EN MATRIZ		EN FELDESPATO	
	VP-SEM (n = 10)				EPMA (n = 9)				VP-SEM (n = 11)				EPMA (n = 10)				VP-SEM	EPMA	D. S.	EPMA	
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.					
SiO ₂	29,42	34,13	32,01	1,65	29,03	34,79	33,26	1,75	29,30	33,72	31,75	1,50	29,52	30,70	30,01	0,41	40,46	32,75	29,02	28,72	
Al ₂ O ₃	15,57	19,76	17,71	1,52	16,05	20,10	18,10	1,44	16,91	20,83	18,42	1,15	16,95	21,16	19,12	1,36	18,41	18,47	17,96	16,73	
TiO ₂	0,00	0,37	0,04	0,12	0,01	0,05	0,03	0,01	0,00	0,29	0,03	0,09	0,01	0,06	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,03	0,02	0,00	0,39	0,09	0,16	0,02	0,63	0,18	0,18	0,00	0,00	0,06	0,08	
FeO (t)	15,64	17,63	16,43	0,55	15,76	17,99	16,33	0,68	15,85	18,38	16,84	0,83	16,96	18,88	17,64	0,56	11,99	14,69	15,74	15,56	
MnO	0,29	1,55	0,72	0,32	0,48	0,84	0,65	0,12	0,58	1,21	0,85	0,18	0,57	1,43	0,30	0,30	0,66	0,82	0,94	0,81	
ZnO	0,92	3,90	2,53	0,98	1,30	4,20	2,45	1,11	0,73	2,81	1,88	0,63	0,71	3,70	1,99	0,99	1,07	3,21	1,73	2,61	
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,02	0,03	0,00	0,10	0,02	0,03	0,00	0,10	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cu ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,03	0,03	0,00	0,03	0,00	0,02	
MgO	16,99	20,25	18,99	0,94	17,41	18,86	18,13	0,49	15,93	19,80	18,85	1,19	18,24	19,52	18,90	0,46	15,29	17,27	16,80	16,83	
CaO	0,00	0,55	0,38	0,15	0,25	0,44	0,36	0,07	0,19	0,57	0,43	0,11	0,25	0,44	0,35	0,06	0,39	0,46	0,51	0,35	
Na ₂ O	0,00	1,01	0,41	0,44	0,17	0,35	0,25	0,06	0,00	0,87	0,40	0,39	0,11	0,35	0,23	0,09	0,00	0,30	0,21	0,29	
K ₂ O	0,00	0,24	0,12	0,09	0,08	0,56	0,17	0,15	0,00	1,03	0,18	0,30	0,03	0,12	0,08	0,03	4,28	0,85	0,12	0,09	
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,06	0,00	0,05	
Total	80,92	92,26	89,34	3,31	84,98	93,02	89,84	2,28	86,35	92,52	89,71	2,13	87,53	91,06	89,42	1,14	92,55	88,94	83,08	82,16	
ap.f.u.																					
Sobre la base de 14 oxígenos																					
Si	2,95	3,31	3,18	0,12	3,04	3,39	3,27	0,12	2,92	3,35	3,14	0,13	2,89	3,09	3,00	0,07	3,76	3,26	3,10	3,13	
Al (IV)	0,69	1,05	0,82	0,12	0,61	0,96	0,73	0,12	0,65	1,08	0,86	0,13	0,91	1,11	1,00	0,07	0,24	0,74	0,90	0,87	
Al (VI)	1,15	1,37	1,26	0,06	1,27	1,49	1,37	0,07	1,24	1,49	1,29	0,07	1,13	1,36	1,26	0,07	1,77	1,43	1,37	1,27	
Ti	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	
Fet	1,30	1,46	1,37	0,05	1,24	1,45	1,34	0,07	1,30	1,51	1,39	0,07	1,42	1,56	1,48	0,04	0,93	1,22	1,41	1,42	
Mn	0,02	0,13	0,06	0,03	0,04	0,07	0,05	0,01	0,05	0,10	0,07	0,02	0,05	0,12	0,07	0,02	0,05	0,07	0,08	0,08	
Zn	0,07	0,28	0,19	0,07	0,09	0,31	0,18	0,08	0,05	0,21	0,14	0,05	0,05	0,28	0,15	0,08	0,07	0,24	0,14	0,21	
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mg	2,76	2,99	2,81	0,07	2,57	2,75	2,66	0,05	2,36	2,88	2,78	0,15	2,71	2,89	2,82	0,05	2,12	2,56	2,68	2,73	
Ca	0,00	0,06	0,04	0,02	0,03	0,05	0,04	0,01	0,02	0,06	0,05	0,01	0,03	0,05	0,04	0,01	0,04	0,05	0,06	0,04	
Na	0,00	0,19	0,08	0,08	0,03	0,07	0,05	0,01	0,00	0,17	0,08	0,07	0,02	0,07	0,05	0,02	0,00	0,06	0,04	0,06	
K	0,00	0,03	0,02	0,01	0,01	0,07	0,02	0,02	0,00	0,13	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01	0,00	0,51	0,11	0,02	0,01	
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
OH	16,00	16,00	16,00	0,00	16,00	16,00	16,00	0,00	16,00	16,00	16,00	0,00	16,00	16,00	16,00	0,00	16,00	16,00	16,00	16,00	
P. T.	4,00	4,00	4,00	0,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,00	4,00	4,00	0,00	4,00	4,00	4,00	4,00	
P. O.	5,61	5,90	5,69	0,08	5,54	5,74	5,61	0,06	5,39	5,86	5,68	0,13	5,76	5,84	5,79	0,03	4,94	5,52	5,68	5,72	
V. P. O.	0,10	0,39	0,31	0,08	0,26	0,46	0,39	0,06	0,14	0,61	0,32	0,13	0,16	0,24	0,21	0,03	1,06	0,48	0,32	0,28	
C. I.	0,00	0,24	0,13	0,09	0,08	0,14	0,11	0,02	0,02	0,34	0,14	0,10	0,05	0,12	0,09	0,03	0,55	0,22	0,12	0,12	

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; P. T. = posiciones tetraédricas; P. O. = posiciones octaédricas; V. P. O. = vacancias posiciones octaédricas; C. I. = cationes interlámina. El hierro se calcula en forma de FeO. Los datos se pueden consultar de forma pormenorizada en el Anexo X.

piroxenos/anfiboles, con medias de 1,39 a.p.f.u. en VP-SEM y 1,48 a.p.f.u. en EPMA, y en clorita que reemplaza feldespato (1,41-1,42 a.p.f.u.). En el caso del Al, la clorita en matriz muestra valores más altos (1,43-1,77 a.p.f.u.) que la clorita que reemplaza biotita (medias de 1,26 a.p.f.u. en VP-SEM y 1,37 a.p.f.u. en EPMA) y feldespatos (1,27-1,37 a.p.f.u.). La clorita que reemplaza piroxeno/anfibol tiene los valores más bajos, con medias de 1,26 a.p.f.u. en EPMA y 1,29 a.p.f.u. en VP-SEM.

La clasificación de estas cloritas, que se realiza a partir del catión dominante, muestra que se trata de clinocloro, siguiendo la normativa de la Asociación Internacional para el Estudio de las Arcillas (AIPEA). Empleando otras clasificaciones actualmente en desuso (Figura 4-18), se tratan de picnocloritas y diabantitas. En detalle, la clorita que reemplaza piroxenos se clasifica como picnoclorita, mientras que los demás corresponderían a diabantita; este comportamiento es nítido en los análisis mediante EPMA, siendo más difuso en el caso de los análisis de VP-SEM. A partir de la proporción de Fe/(Fe+Mg), siempre menor a 0,5 a.p.f.u., muestran una composición de tipo clinocloro (Bayliss, 1975). En función de la clasificación de Zane y Weiss (1998), se trata de cloritas de tipo trioctaédrico, siendo de tipo clinocloro (Figura 4-19).

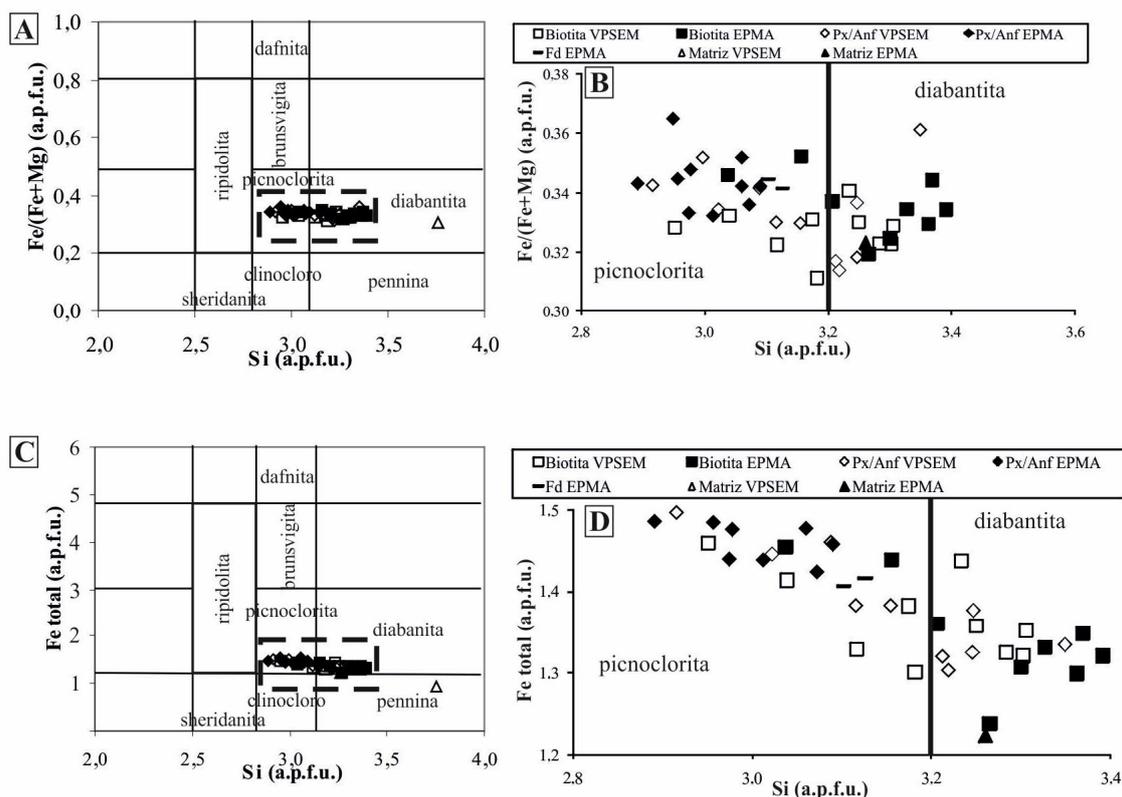


Figura 4-18. Diagramas de clasificación de clorita según Hey (1954). A. Si vs $(Fe/(Fe+Mg))$. B. Detalle del núcleo de puntos (zona de línea discontinua en A). C. Si vs Fe total. D. Detalle del núcleo de puntos (zona de línea discontinua en B). Datos representados según proporciones de átomos por fórmula unidad calculados (a.p.f.u.).

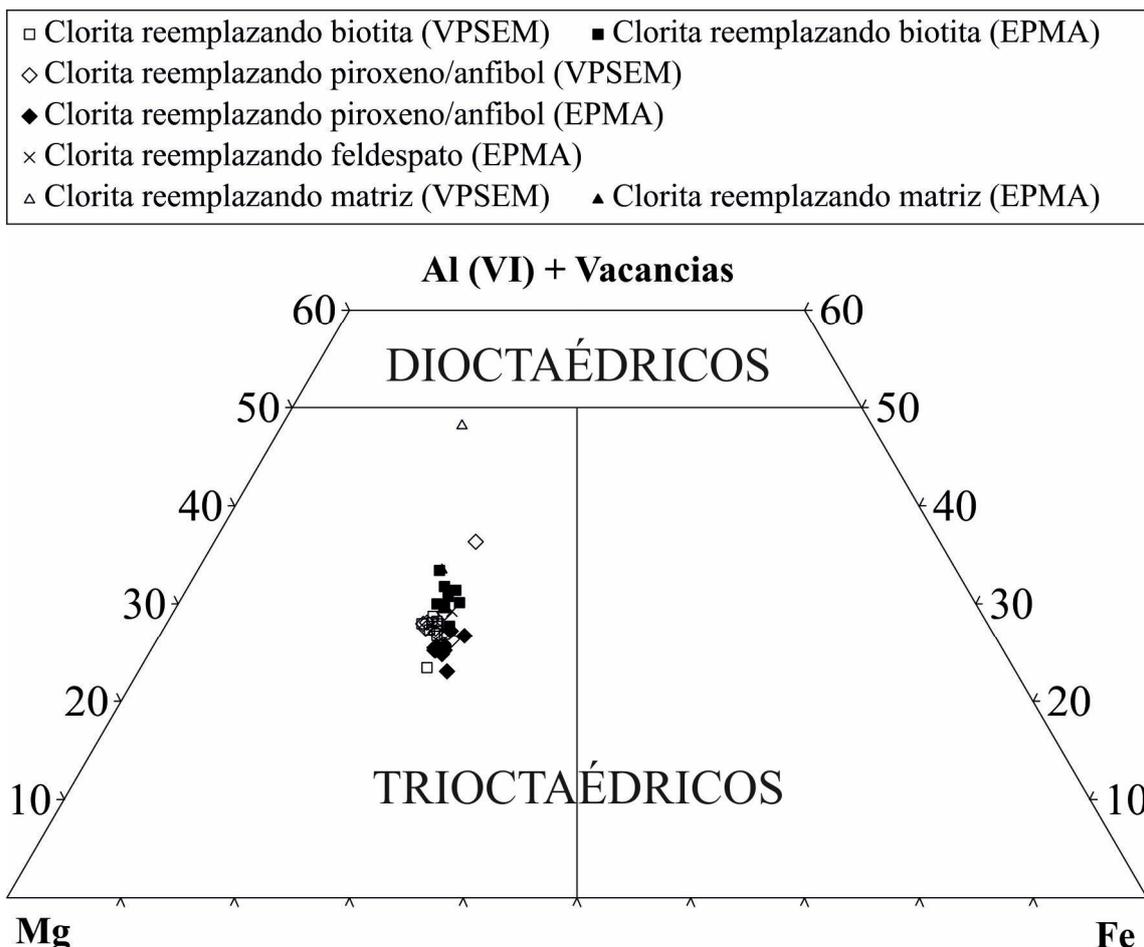


Figura 4-19. Diagrama ternario $Al^{VI} + Vacancias$ vs Mg vs Fe (Zane y Weiss, 1998), sobre los que se han representado los tipos de clorita de San José, permite clasificar entre di- o trioctaédricos, y dentro de este último grupo, entre componente rico en clinocloro (zona enriquecida en Mg) y componente rico en chamosita (zona enriquecida en Fe) (Zane y Weiss, 1998). Datos representados a partir de las proporciones de átomos por fórmula unidad calculados (a.p.f.u.).

La representación gráfica (Figura 4-20) permite observar una gran homogeneidad en la composición, a pesar del mineral al que reemplazan. La excepción la muestra el análisis realizado a clorita en matriz mediante SEM, que se aleja sistemáticamente de dicho agrupamiento. Por otra parte, se continúa observando que los valores mediante SEM muestran una mayor dispersión y una falta de control claro por parte de la mineralogía primitiva, que si se observa en los obtenidos con EPMA. Este control se observa en diversos diagramas binarios, diferenciándose mediante EPMA el grupo de clorita que reemplaza biotita de la que reemplaza piroxeno/anfibol (Figura 4-21).

Diversos autores (Cathelineau y Nieva, 1985; Kranidiotis y MacLean, 1987; Cathelineau, 1988; Jowett, 1991; Xie *et al.*, 1997) han establecido la posibilidad del cálculo de la temperatura de formación de la clorita a partir de la geoquímica mineral, concretamente en función de Al^{IV} . El resultado de dichos cálculos se encuentra en la Tabla 4-9 y, de forma gráfica, en la Figura 4-22.

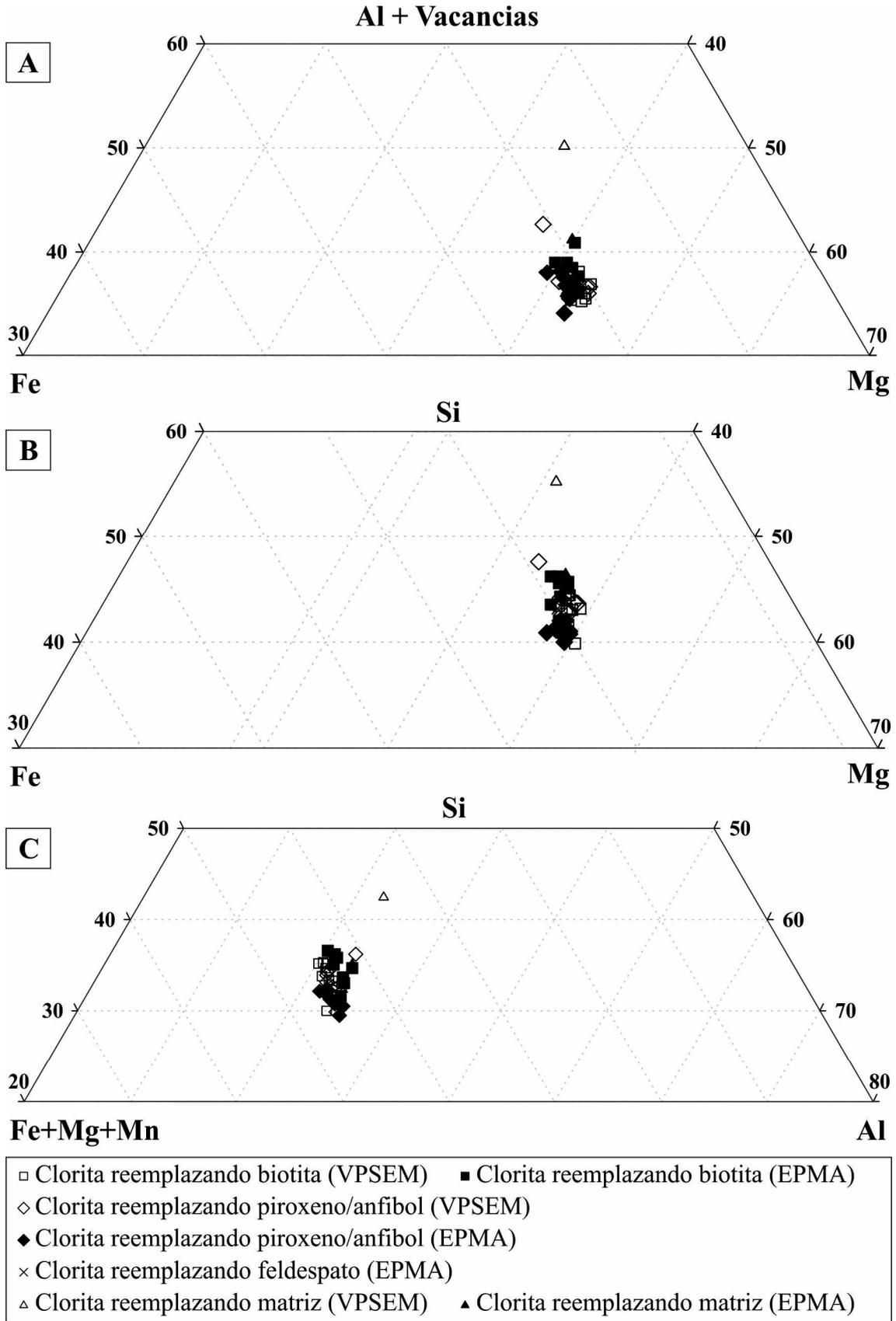


Figura 4-20. Diagramas ternarios de elementos mayores (o grupo de ellos), con los datos de clorita obtenidos en el presente trabajo (a partir de proporciones de átomos por fórmula unidad). A. (Al+vacancias) vs Fe vs Mg. B. Si vs Fe vs Mg. C. Si vs (Fe+Mg+Mn) vs Al.

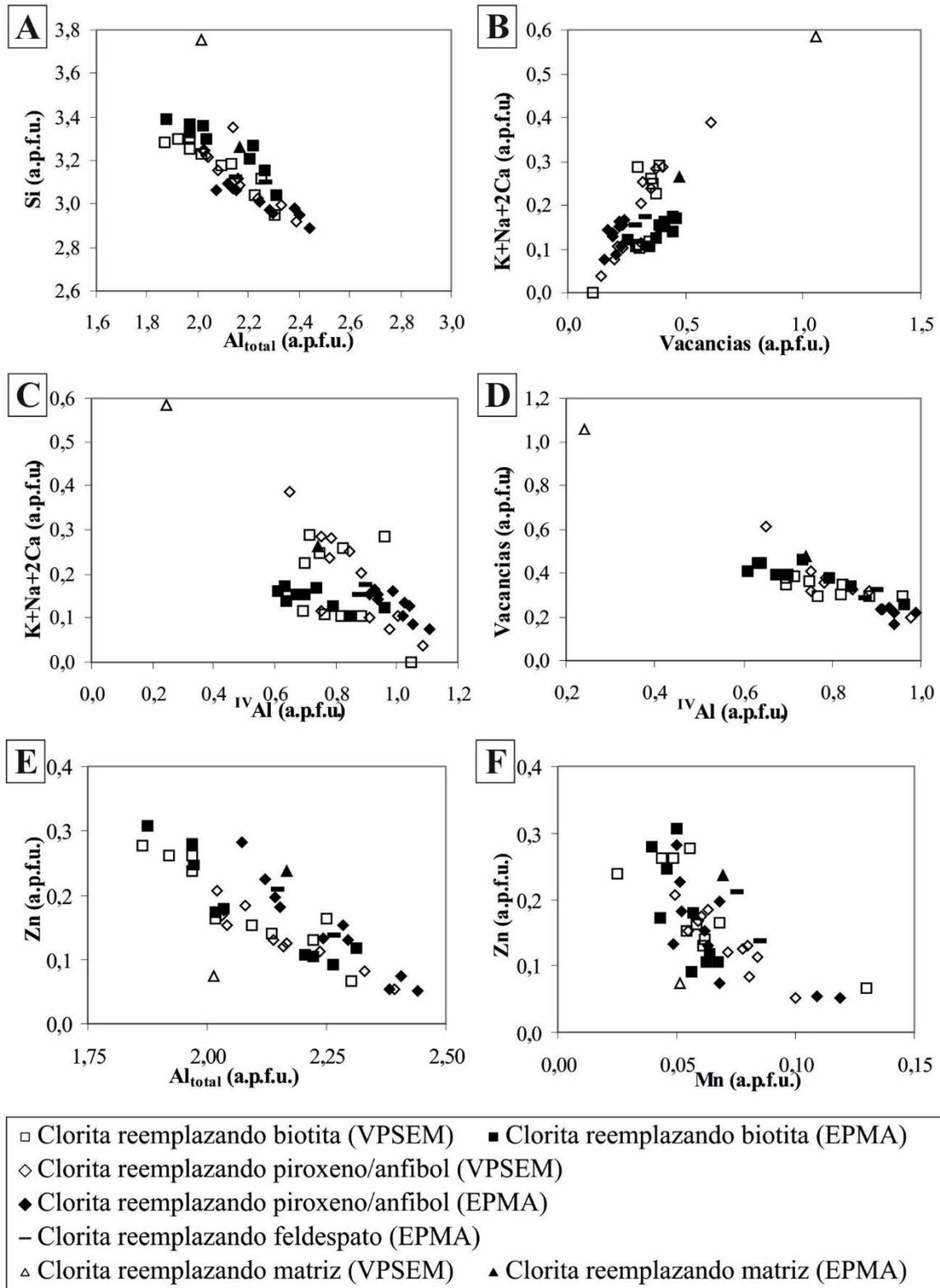


Figura 4-21. Diagramas binarios para elementos mayores (en a.p.f.u.). A. Al total vs Si. B. Vacancias vs K+Na+2Ca. C. Al en posiciones tetraédricas vs K+Na+2Ca. D. Al en posiciones tetraédricas vs vacancias. E. Al total vs Zn. F. Mn vs Zn.

Tabla 4-9. Temperaturas obtenidas para clorita, de acuerdo con la mineralogía del protolito reemplazado y los valores obtenidos para Al^{IV} y la relación $Fe/(Fe+Mg)$.

PROTOLITO		Al^{IV}	$Fe/(Fe+Mg)$	TG1	TG2	TG3	TG4	TG5
VPSEM								
1-2	Biotita	0,83	0,33	352	218	205	206	197
1-4	Biotita	1,05	0,33	399	265	276	276	268
2-6	Biotita	0,88	0,32	363	228	221	222	217
2-7	Biotita	0,82	0,31	350	215	202	202	202
2-8	Biotita	0,70	0,32	324	190	163	165	159
2-9	Biotita	0,69	0,33	322	189	160	162	152
2-10	Biotita	0,75	0,33	335	201	180	181	171
2-15	Biotita	0,77	0,34	339	206	186	187	173
2-16	Biotita	0,72	0,32	329	194	170	171	166
2-17	Biotita	0,96	0,33	380	246	247	248	239
3-1	Piroxeno/Anfibol	0,79	0,32	344	209	192	193	188
3-2	Piroxeno/Anfibol	0,85	0,33	356	223	212	213	203
3-3	Piroxeno/Anfibol	1,00	0,35	388	256	260	261	243
3-4	Piroxeno/Anfibol	0,91	0,34	369	236	231	232	218
3-5	Piroxeno/Anfibol	0,98	0,33	384	250	254	254	245
3-6	Piroxeno/Anfibol	1,08	0,34	405	272	286	286	273
3-7	Piroxeno/Anfibol	0,78	0,31	341	206	189	190	189
3-8	Piroxeno/Anfibol	0,75	0,34	335	202	180	181	167
3-9	Piroxeno/Anfibol	0,75	0,32	335	201	180	180	175
3-10	Piroxeno/Anfibol	0,88	0,33	363	229	221	222	213
3-12	Piroxeno/Anfibol	0,65	0,36	314	183	147	150	126
4-4	Matriz	0,24	0,31	226	92	15	17	15
EPMA								
21	Matriz	0,74	0,32	333	199	176	177	171
40	Piroxeno/Anfibol	1,05	0,36	399	268	276	278	253
41	Piroxeno/Anfibol	0,93	0,34	373	239	237	237	226
42	Piroxeno/Anfibol	0,91	0,34	369	236	231	232	217
43	Piroxeno/Anfibol	0,94	0,34	375	243	241	242	227
44	Piroxeno/Anfibol	1,02	0,33	394	260	268	269	258
45	Piroxeno/Anfibol	0,99	0,33	386	252	256	256	246
46	Piroxeno/Anfibol	1,02	0,35	393	260	267	268	251
47	Piroxeno/Anfibol	1,11	0,34	412	279	295	296	281
48	Piroxeno/Anfibol	1,04	0,34	398	265	274	275	259
49	Piroxeno/Anfibol	0,94	0,35	375	243	241	242	223
2	Biotita	0,73	0,32	332	197	175	176	171
3	Biotita	0,84	0,35	355	223	210	211	192
4	Biotita	0,70	0,32	324	190	163	165	157
5	Biotita	0,61	0,33	305	172	134	136	124
7	Biotita	0,63	0,34	310	177	141	143	127
8	Biotita	0,64	0,33	311	178	143	145	135
9	Biotita	0,67	0,33	318	185	155	156	144
10	Biotita	0,96	0,35	380	248	248	249	233
11	Biotita	0,79	0,34	344	211	193	195	182
26	Feldespató	0,90	0,34	366	234	227	228	212
27	Feldespató	0,87	0,34	361	229	219	221	206

TG1, según Cathelineau y Nieva, 1985; TG2, según Kranidiotis y MacLean, 1987; TG3, según Cathelineau, 1988; TG4, según Jowett, 1991; TG5, según Xie et al., 1997.

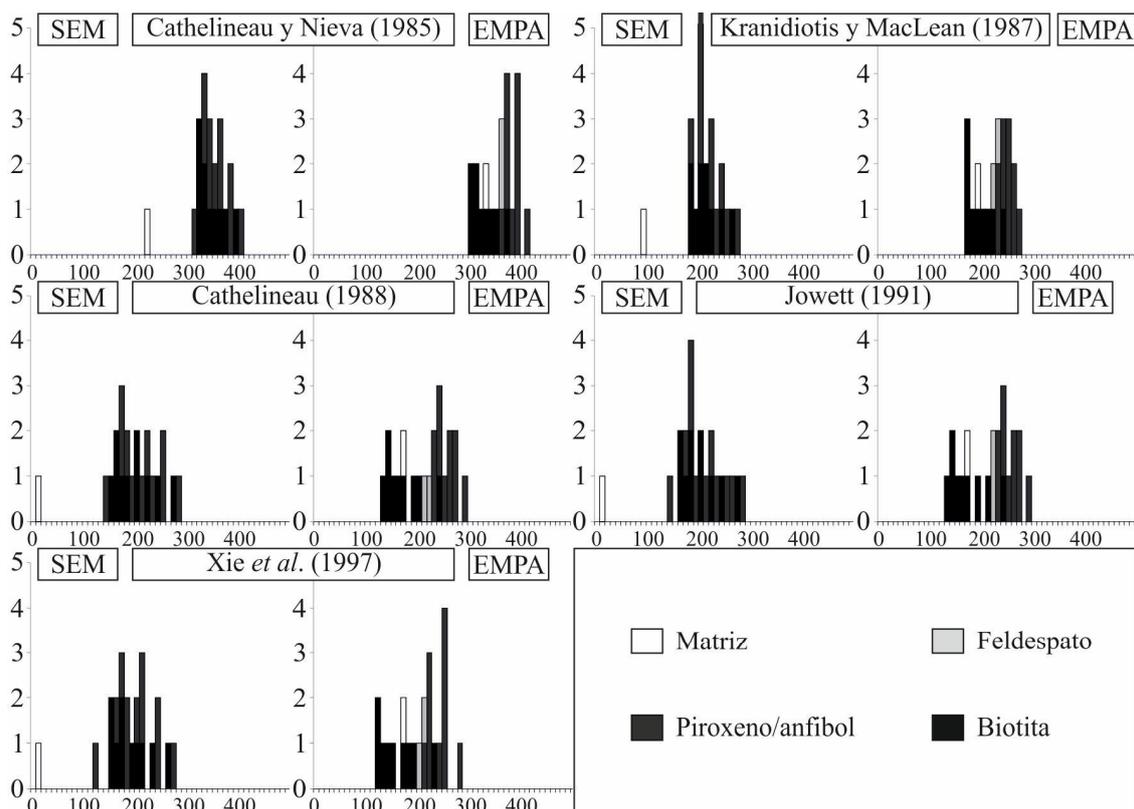


Figura 4-22. Diagramas de frecuencia de las temperaturas calculadas mediante los diferentes geotermómetros definidos para la clorita, calculados a partir de los análisis realizados mediante SEM y mediante EPMA.

Estos datos muestran que las temperaturas mediante el geotermómetro propuesto por Cathelineau y Nieva (1985) son sensiblemente superiores (100-150° C de media), a los obtenidos mediante otros métodos. Así, en el primer caso las temperaturas muestran un rango entre 226 y 412° C, mientras que en el segundo grupo las temperaturas varían entre 15 y los 296° C. Al igual que en el caso de los análisis geoquímicos, se observan diferencias entre los datos obtenidos mediante SEM o EPMA. En el caso de los datos obtenidos mediante SEM, no muestran diferencia alguna en función de la mineralogía previa; por el contrario, los análisis de EPMA muestran un reparto de temperaturas selectivo: los valores de temperatura a partir de clorita reemplazando piroxenos y anfíboles son los más altos, mientras que en el caso de la clorita que sustituye biotita o matriz es mucho más bajo, del orden de entre 50 y 100° C. Los datos en feldespato serían intermedios entre ambos grupos. Estas discrepancias pueden señalar la necesidad de disponer de buenos análisis y/o la fragilidad de este tipo de geotermometría.

-Mica

Se han obtenido 24 análisis de illita mediante SEM y otros 100 datos analíticos mediante EPMA (Anexo XI). En detalle, de los datos de SEM, 9 corresponden a la alteración propilítica distal (APD), y 15 análisis a la alteración propilítica proximal (APP). En el caso del EPMA, los análisis son de APD (n = 12), APP (n = 65) e incluso alteración argílica avanzada con presencia de alunita (AAAA; n = 23). En posiciones tetraédricas (Tabla 4-10), los valores más altos en Si se presentan en la APD (medias de 3,51 a.p.f.u. en EPMA y 3,55 a.p.f.u. en SEM), siendo menores en los demás casos.

Tabla 4-10. Resumen con los análisis obtenidos para la illita, tanto mediante microscopía electrónica (SEM) como mediante microsonda electrónica (EPMA).

% wt	APD					APP					AAAA										
	SEM (n = 9)			EPMA (n = 12)		SEM (n = 15)			EPMA (n = 65)		EPMA (n = 23)										
	Min	Max	D. S.	Min	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.							
SiO ₂	41,69	59,07	52,49	6,26	47,33	65,16	55,48	5,18	33,78	51,75	46,09	5,52	42,28	56,66	50,12	3,40	46,04	54,56	50,83	2,01	
Al ₂ O ₃	15,86	30,12	23,55	4,42	24,94	33,98	29,78	2,95	20,14	33,20	26,56	3,45	25,99	36,73	30,97	2,43	27,74	33,33	31,17	1,46	
TiO ₂	0,00	1,38	0,22	0,48	0,00	0,07	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
FeOt	1,58	12,50	5,34	3,91	1,15	4,90	2,65	1,14	0,27	1,40	0,82	0,32	0,14	1,39	0,72	0,32	0,89	2,68	1,67	0,40	
MnO	0,00	0,47	0,05	0,16	0,00	0,26	0,05	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,10	0,12	
ZnO	0,00	1,70	0,49	0,54	0,13	0,42	0,26	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,05	0,06	0,00	0,20	0,03	0,06	
NiO	0,00	0,64	0,07	0,21	0,00	0,09	0,02	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cu ₂ O	0,00	1,13	0,16	2,94	0,61	4,82	1,82	1,11	0,88	2,39	1,87	0,47	0,39	2,71	1,75	0,69	0,66	2,37	1,36	0,45	
CaO	0,00	0,40	0,16	0,19	0,06	0,34	0,20	0,08	0,00	0,30	0,13	0,13	0,04	0,28	0,14	0,06	0,02	0,30	0,14	0,08	
Na ₂ O	0,00	0,52	0,06	0,17	0,04	0,21	0,13	0,05	0,00	0,39	0,03	0,10	0,04	0,25	0,10	0,04	0,06	0,26	0,13	0,05	
K ₂ O	6,14	13,00	9,34	2,27	3,98	8,91	6,67	1,68	2,42	8,75	6,86	1,98	0,74	9,33	5,86	2,50	4,70	9,34	7,54	1,03	
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,09	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,11	0,14	
Total	82,39	99,55	94,71	5,88	93,51	101,67	97,22	2,22	60,06	95,10	82,67	10,77	79,04	101,21	89,91	5,84	89,11	97,29	93,14	2,67	
a.p.f.u.																					
Sobre la base de 11 oxígenos																					
Si	3,31	3,97	3,55	0,23	3,16	3,92	3,51	0,23	3,35	3,55	3,44	0,05	3,19	3,66	3,39	0,10	3,23	3,56	3,38	0,08	
Al (IV)	0,03	0,69	0,45	0,23	0,08	0,84	0,49	0,23	0,45	0,65	0,56	0,05	0,34	0,81	0,61	0,10	0,44	0,77	0,62	0,08	
Al (VI)	0,88	1,66	1,43	0,26	1,58	1,87	1,74	0,08	1,62	1,95	1,77	0,09	1,54	2,13	1,87	0,13	1,72	1,92	1,82	0,05	
Ti	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,02	0,03	0,00	0,20	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Fet	0,08	0,79	0,32	0,25	0,06	0,26	0,14	0,06	0,02	0,09	0,05	0,02	0,01	0,08	0,04	0,02	0,05	0,14	0,09	0,02	
Mn	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	
Zn	0,00	0,08	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cu	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Mg	0,11	1,02	0,30	0,29	0,06	0,46	0,17	0,11	0,11	0,25	0,21	0,04	0,04	0,28	0,18	0,07	0,07	0,23	0,13	0,04	
Ca	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	
Na	0,00	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,04	0,02	0,01	
K	0,53	1,07	0,80	0,16	0,32	0,76	0,54	0,14	0,26	0,79	0,65	0,15	0,07	0,84	0,50	0,21	0,41	0,81	0,64	0,09	
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	
OH	2,00	2,00	2,00	0,00	2,00	2,00	2,00	0,00	2,00	2,00	2,00	0,00	2,00	2,00	2,00	0,00	2,00	2,00	2,00	0,00	

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APD = alteración propilitica distal; APP = alteración propilitica proximal; AAAA = alteración argilica avanzada con alunita. El hierro analizado se calcula de forma total como FeO. Los datos se pueden consultar de forma pormenorizada en el Anexo XI.

En posiciones octaédricas, la cantidad máxima de Al se presenta en la AAAA (media de 1,82 a.p.f.u.), disminuyendo a menor alteración, con medias de 1,77-1,87 a.p.f.u. en la APP y 1,43-1,74 a.p.f.u. en la APD. Este comportamiento es diametralmente contrario en los casos de Mg y Fe, con los valores más altos en las zonas de menor alteración. En el caso del Mg, se observan medias de 0,17-0,30 a.p.f.u. en la APD, disminuyendo hacia alteraciones de mayor intensidad: medias de 0,18-0,21 a.p.f.u. en APP, y de 0,13 a.p.f.u. en la AAAA. En el caso del Fe, las medias son de 0,14-0,32 a.p.f.u. en la APD, disminuyendo su cantidad en la APP (media de 0,04-0,05 a.p.f.u.) y AAAA (media de 0,09 a.p.f.u.). Destaca la presencia simbólica de Zn, presente de forma discreta en la APD (media de 0,01-0,03 a.p.f.u.).

En los cationes interlámina, el K es el elemento dominante, si bien es en la APD donde se muestra en mayor proporción (medias de 0,54-0,80 a.p.f.u.), disminuyendo a alteraciones más intensas (medias de 0,50-0,65 a.p.f.u. en la APP y 0,64 a.p.f.u. en la alteración argílica avanzada, denominada a partir de ahora AAA). En todos los casos, Na y Ca se presentan en proporciones de traza (menor a 0,02 a.p.f.u.).

En base a lo descrito en el estudio microscópico (capítulo 4-3.1.1.), la observación de diferentes tipos de illita (diferente tamaño de grano) en la APP se ha intentado verificar mediante análisis de EMPA (Tabla 4-11). A la hora de enfrentar los dos grupos, si bien en las posiciones tetraédricas son similares, muestran diferencias significativas en las posiciones octaédricas y cationes interláminas: la illita de grano fino, de media, muestra valores más altos en Mg (0,22 a.p.f.u.) y K (0,64 a.p.f.u.), y menores de Al (1,79 a.p.f.u.), que en caso de la illita de grano grueso (0,13 a.p.f.u. en Mg, 0,36 a.p.f.u. en K y 1,95 a.p.f.u. en Al).

Se han obtenido un total de 17 análisis de esmectita (Anexo XII), todos ellos mediante SEM, donde 15 corresponden a APP y 2 a AAA. En posiciones tetraédricas (Tabla 4-12), y en APP, la media de Si es de 3,56 a.p.f.u., siendo el resto Al; en el caso de la AAA, las proporciones de Si son sensiblemente superiores (4,09 a.p.f.u.). En posiciones octaédricas, en zonas de APP la media de Al es de 2,03 a.p.f.u., superior a los 1,75 a.p.f.u. de la AAA. En el caso del Mg, muestran proporciones similares en los dos tipos de alteración: 0,06 a.p.f.u. en APP, frente a los 0,10 a.p.f.u. de AAA. Entre los cationes interlámina, en APP se da la presencia de K (0,17 a.p.f.u.) y Ca (0,01 a.p.f.u.); en el caso de AAA, sólo aparece Ca (0,04 a.p.f.u.).

La representación gráfica de la relación entre diversos pares de elementos (Figura 4-23) pone de manifiesto claras variaciones en los análisis de mica blanca. Los análisis mediante SEM se diferencian de los realizados mediante EPMA, mostrando una mayor dispersión. En el primer caso, los datos correspondientes a la mica en APD muestran un control por parte de componente fengítico, mientras que los análisis realizados en muestras de APP presentan un predominio en el componente illítico. En el caso de los análisis realizados mediante EPMA, muestran poblaciones mucho más concentradas, pero con diferencias según el tipo de alteración: en el caso de los análisis en APD, los datos apuntan a un componente illítico principal, si bien con cierta componente fengítica; en la APP se diferencian dos grupos, coincidiendo con los diferenciados en función del tamaño de la mica. En la mica de grano fino (m1), domina la componente illítica; en la mica de grano grueso (m2), si bien el componente illítico es el principal, parte de los datos se alejan notablemente, incluso de las tendencias generales para las micas de baja cristalinidad.

En el caso de las esmectitas, estas coinciden sólo parcialmente con los valores teóricos correspondientes a este grupo, acercándose el resto a los valores correspondientes a micas (Figura 4-23).

Tabla 4-11. Análisis de illita obtenidos mediante microsonda electrónica (EPMA).

% wt	APP m1 (n = 34)				APP m2 (n = 31)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
SiO ₂	42,28	56,66	51,50	3,77	45,51	53,48	48,61	2,12
Al ₂ O ₃	27,07	34,54	31,06	1,31	25,99	36,73	30,86	3,28
TiO ₂	0,00	4,07	0,16	0,69	0,00	0,07	0,03	0,02
Cr ₂ O ₃	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,04	0,01	0,01
FeOt	0,57	1,33	0,87	0,25	0,14	1,39	0,56	0,30
MnO	0,00	0,09	0,03	0,02	0,00	0,06	0,02	0,02
ZnO	0,00	0,18	0,06	0,06	0,00	0,26	0,05	0,06
NiO	0,00	0,07	0,02	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01
Cu ₂ O	0,00	0,10	0,02	0,03	0,00	0,09	0,03	0,03
MgO	1,68	2,51	2,19	0,18	0,39	2,71	1,26	0,71
CaO	0,05	0,28	0,16	0,06	0,04	0,24	0,12	0,06
Na ₂ O	0,06	0,25	0,11	0,04	0,04	0,20	0,09	0,04
K ₂ O	5,86	9,33	7,53	0,93	0,74	8,62	4,03	2,40
BaO	0,00	0,08	0,03	0,02	0,00	0,09	0,02	0,02
Total	80,75	101,21	93,75	4,53	79,04	93,08	85,70	3,89
a.p.f.u.	Sobre la base de 11 oxígenos							
Si	3,19	3,49	3,38	0,08	3,19	3,66	3,41	0,12
Al (IV)	0,51	0,81	0,62	0,08	0,34	0,81	0,59	0,12
Al (VI)	1,54	1,89	1,79	0,05	1,72	2,13	1,95	0,15
Ti	0,00	0,20	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fet	0,03	0,07	0,05	0,01	0,01	0,08	0,03	0,02
Mn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Mg	0,17	0,25	0,22	0,02	0,04	0,28	0,13	0,07
Ca	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00
Na	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01
K	0,48	0,84	0,64	0,10	0,07	0,75	0,36	0,21
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
OH	2,00	2,00	2,00	0,00	2,00	2,00	2,00	0,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APP = alteración propilitica proximal; m1 = illita de grano fino; m2 = illita de grano grueso. El hierro analizado se calcula de forma total como FeO.

En la relación Na₂O-K₂O-FeO+MgO (Figura 4-24), la mayoría de los datos se aproximan al extremo potásico. En el diagrama TiO₂-FeO-MgO, los datos muestran un reparto bimodal, si bien siempre pobre en titanio. El grupo rico en Mg, representa principalmente la APP; el grupo con valores más ricos en Fe, la APD y AAA. Ambos grupos caen parcialmente dentro del campo de las micas hidrotermales, si bien el grupo rico en Fe cae también parcialmente en la zona correspondiente a micas tardi- y post-magmáticas (según Monier *et al.*, 1985).

Tabla 4-12. Resumen con los análisis obtenidos para esmectita mediante microscopía electrónica (SEM).

% wt	APP (n = 15)				AAA	
	Min	Max	Media	D. S.		
SiO ₂	40,72	52,80	46,12	3,91	39,86	43,74
Al ₂ O ₃	21,20	32,06	27,12	3,59	17,16	13,74
TiO ₂	0,00	0,60	0,04	0,15	0,00	0,00
Cr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeOt	0,00	0,41	0,14	0,19	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	0,00	0,44	0,03	0,11	0,00	0,00
Cu ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	1,23	0,56	0,35	0,95	0,46
CaO	0,00	0,30	0,11	0,12	0,21	0,52
Na ₂ O	0,00	0,33	0,02	0,09	0,00	0,00
K ₂ O	0,42	4,22	1,75	1,24	0,00	0,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,65	0,04	0,17		
Total	70,25	82,41	75,93	3,23	58,17	58,46
a.p.f.u.	Sobre la base de 11 oxígenos					
Si	3,25	4,03	3,56	0,26	3,93	4,26
Al (IV)	0,00	0,75	0,44	0,26	0,07	0,00
Al (VI)	1,91	2,19	2,03	0,07	1,92	1,58
Ti	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fet	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,13	0,06	0,04	0,14	0,07
Ca	0,00	0,03	0,01	0,01	0,02	0,05
Na	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,04	0,42	0,17	0,12	0,00	0,00
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,00	0,03	0,00	0,01		
OH	2,00	2,00	2,00	0,00	2,00	2,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APP = alteración propilitica proximal; AAA = alteración argílica avanzada. El hierro analizado se calcula de forma total como FeO. Los datos de APP se pueden consultar de forma pormenorizada en el Anexo XII.

-Minerales del grupo del caolín

En este grupo se reúnen los datos correspondientes a halloysita, caolinita y dickita. De 93 análisis, 2 se han realizado en muestras de APP, y 91 en casos de AAA (Anexo XIII). Los datos obtenidos (Tabla 4-13) muestran que los valores se ajustan a la fórmula establecida para este grupo (Al₄Si₄O₁₀(OH)₈).

Las posiciones tetraédricas están completamente ocupadas por Si. En el caso de las posiciones octaédricas, por el contrario, muestran un grado de relleno por parte de Al de 3,81-3,84 a.p.f.u. Es en los elementos traza donde se observan diferencias en función del tipo de alteración: en la APP aparece K (0,21 a.p.f.u.) y Mg (0,09 a.p.f.u.) en cantidades mayores que en la AAA (0,01 a.p.f.u. en K y 0,04 a.p.f.u. en Mg); otros elementos presentes son Fe (0,07 a.p.f.u. en APP frente a 0,02 a.p.f.u. en AAA). En ambos tipos de alteración aparecen Na y Ca (0,01 a.p.f.u.).

Los datos representados en la Figura 4-25 ponen de manifiesto que la gran mayoría de los valores se muestran cercanos o coincidentes con los valores teóricos existentes para los minerales del grupo del caolín.

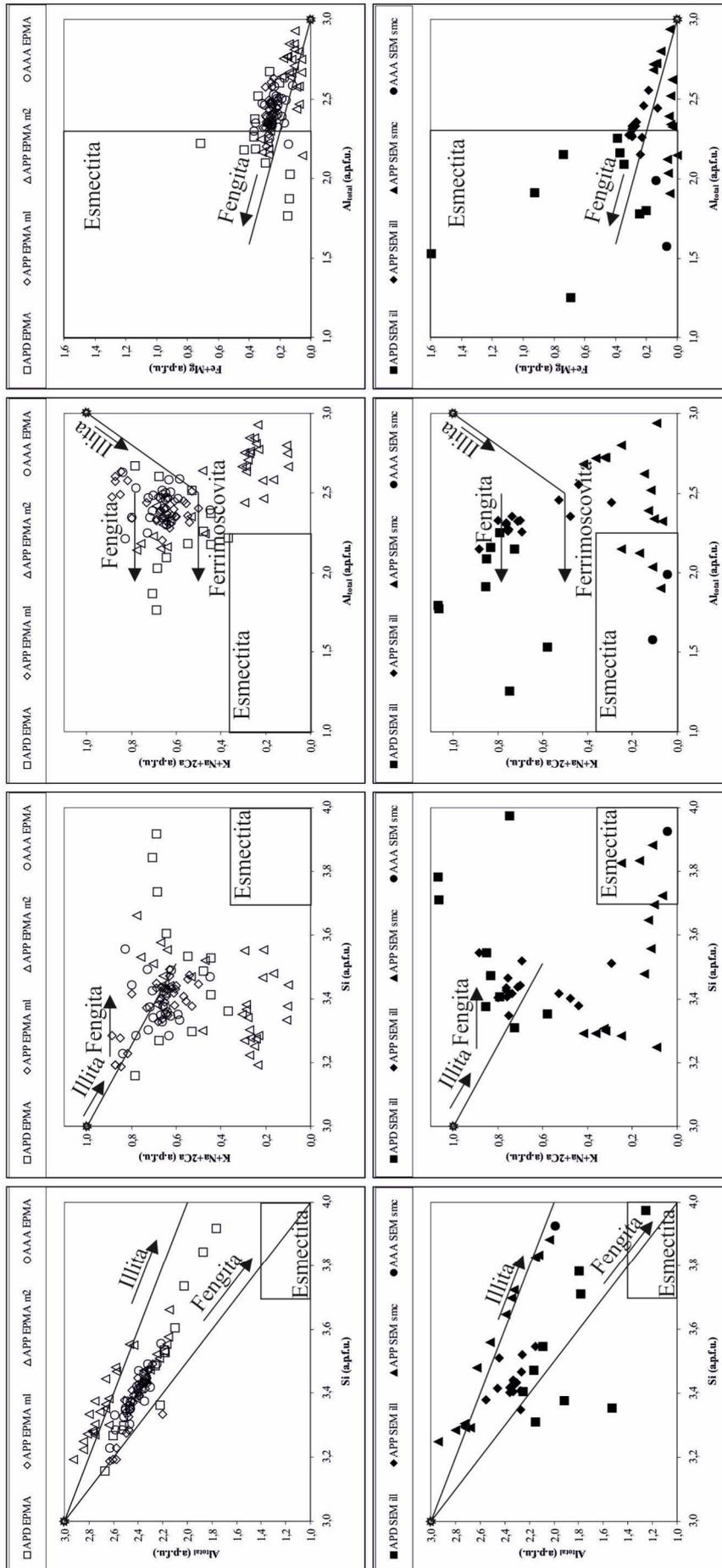


Figura 4-23. Diagramas binarios donde se enfrentan datos de diversos elementos mayores (en a.p.f.u.), tanto mediante microscopio electrónico (SEM; fila inferior) como microsonda electrónica (EPMA; fila superior). AAA = alteración argílica avanzada, APP = alteración propilitica distal, APD = alteración propilitica proximal, ill = illita, m1 = illita de grano fino, m2 = illita de grano grueso, smc = esmectita. La estrella (*) representa las relaciones correspondientes a la moscovita; también se sobreimponen las tendencias y campos correspondientes a la illita, esmectita, fengita y ferrimoscovita.

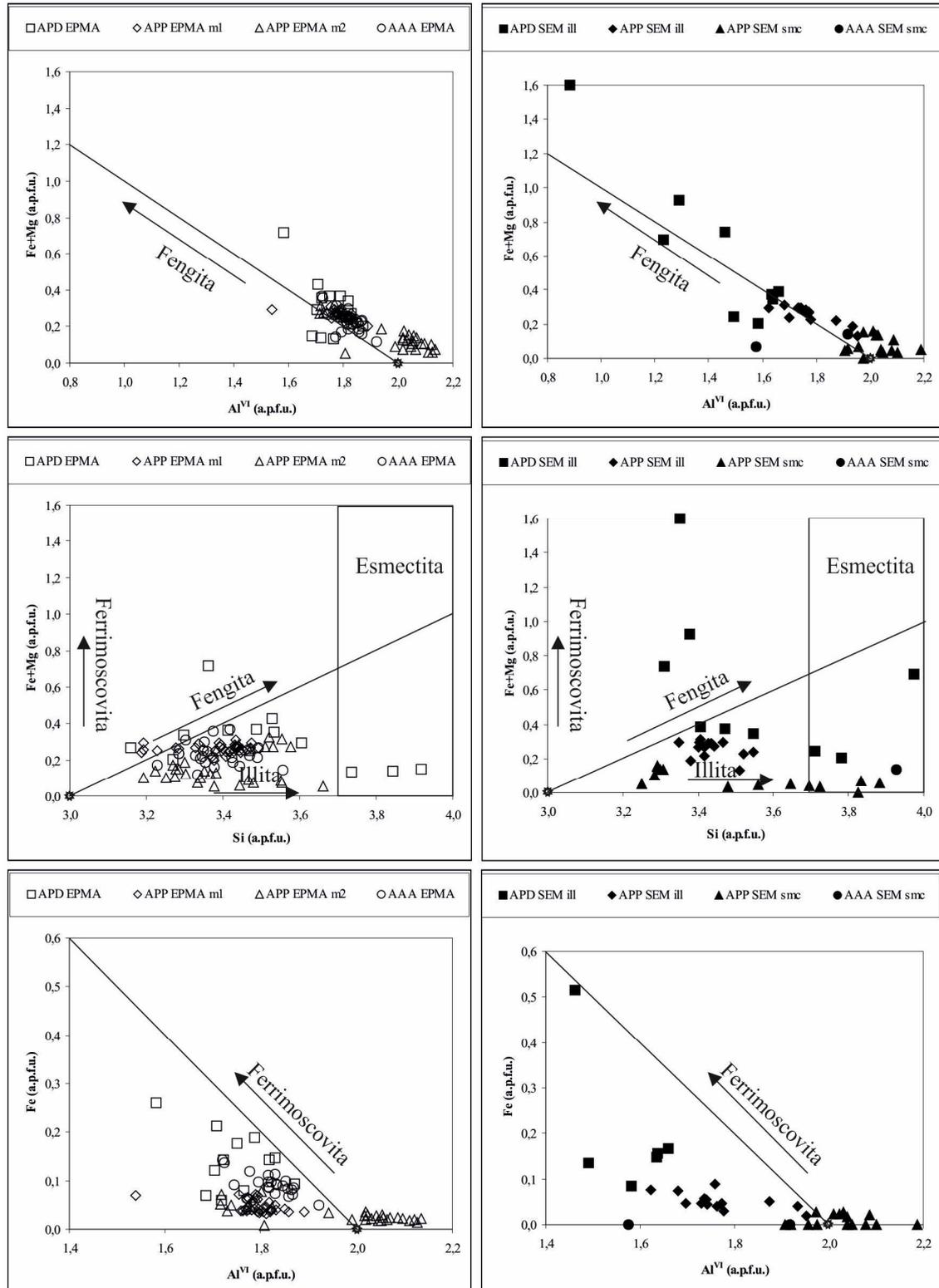


Figura 4-23 (continuación). Diagramas binarios donde se enfrentan datos de diversos elementos mayores (en a.p.f.u.), tanto mediante microscopio electrónico (SEM; columna derecha) como microsonda electrónica (EPMA; columna izquierda). AAA = alteración argílica avanzada, APD = alteración propilítica distal, APP = alteración propilítica proximal, ill = illita, m1 = illita de grano fino, m2 = illita de grano grueso, smc = esmectita. La estrella (*) representa las relaciones correspondientes a la moscovita; también se superponen las tendencias y campos correspondientes a la illita, esmectita, fengita y ferrimoscovita.

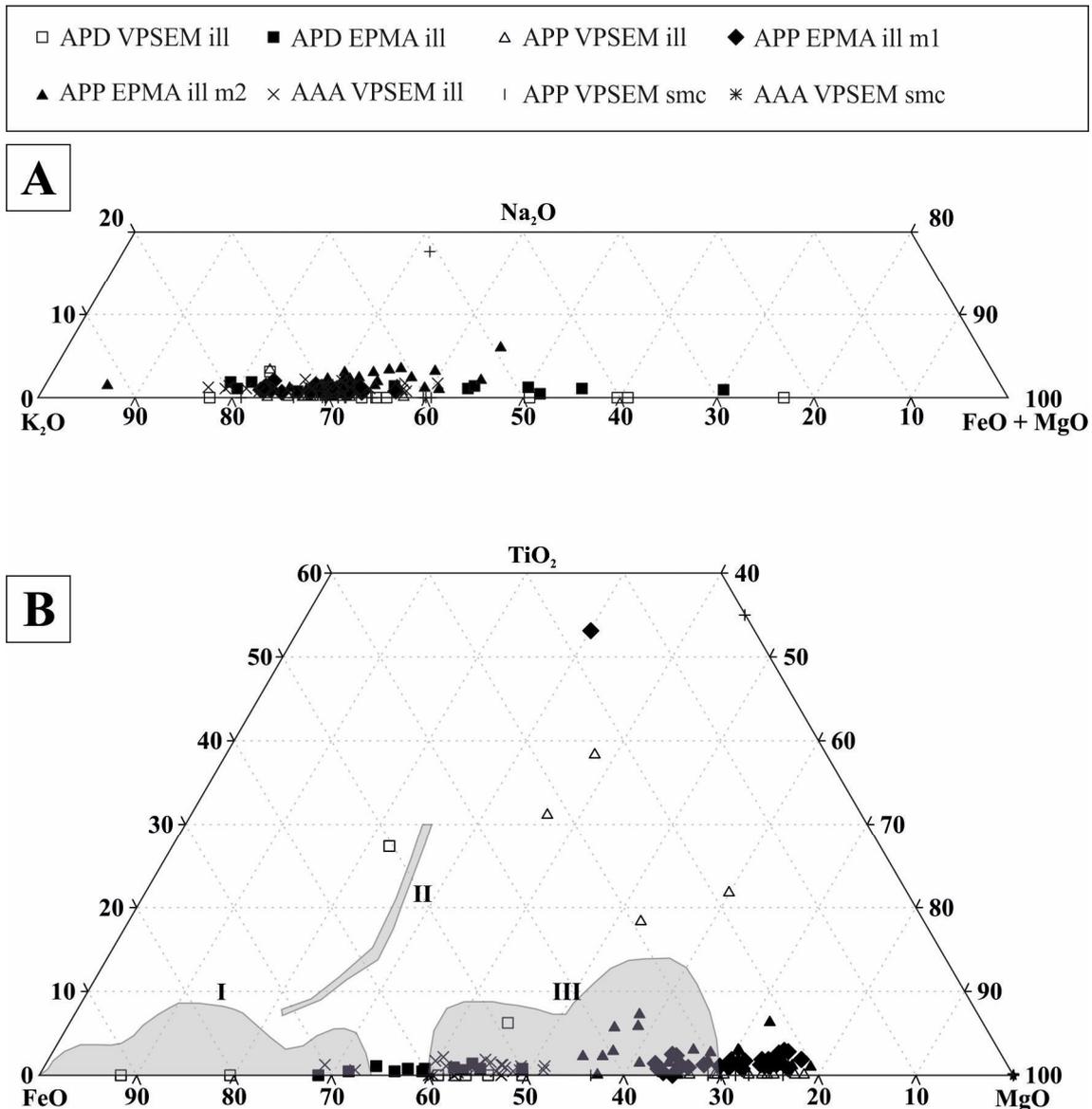


Figura 4-24. Diferentes diagramas ternarios de elementos mayores (o grupo de ellos), donde se representan los datos de illita y esmectita (a partir de % wt). A) Diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{FeO}+\text{MgO}$. B) Diagrama $\text{TiO}_2-\text{FeO}-\text{MgO}$; se han representado además los campos correspondientes a moscovita de composición magmática (I), moscovitas tardi- y post-magmáticas (II) y micas hidrotermales (III) (Monier et al., 1985).

-Pirofilita

Se han realizado un total de 19 análisis de este mineral (Anexo XIV). La Tabla 4-14 presenta que tanto Si y Al alcanzan proporciones próximas a lo ideal (4 y 2 a.p.f.u., respectivamente), si bien como norma general con un ligero déficit (medias respectivas de 3,92 y 1,94 a.p.f.u.). Se observan cantidades menores pero reseñables de otros elementos tales como K (0,12 a.p.f.u.), Ca (0,06 a.p.f.u.), Mg (0,05 a.p.f.u.), Fe (0,04 a.p.f.u.), Na (0,03 a.p.f.u.), Cr (hasta 0,02 a.p.f.u.) y Cu (hasta 0,01 a.p.f.u.). En dichos análisis se ha detectado la presencia de F y Cl, si bien su suma nunca supera el 1% wt.

Los datos de pirofilita representados en la Figura 4-25 ponen de manifiesto el gran acuerdo de los valores obtenidos con los teóricos existentes para esta fase mineral.

Tabla 4-13. Resumen con los análisis obtenidos para minerales del grupo del caolín mediante microscopía electrónica (SEM) y microsonda electrónica (EPMA).

% wt	APP EPMA		AAA SEM (n=13)				AAA EPMA (n=78)			
			Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
SiO ₂	46,75	45,58	39,65	49,99	45,97	3,62	25,33	52,71	47,29	3,70
Al ₂ O ₃	38,65	37,10	32,70	41,12	36,91	2,54	27,10	42,29	38,83	2,36
TiO ₂	0,01	0,01	0,00	0,55	0,10	0,19	0,00	17,71	0,30	2,01
Cr ₂ O ₃	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,01	0,02
FeOt	0,32	0,32	0,00	8,50	1,37	2,60	0,00	22,87	0,89	3,65
MnO	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,01
ZnO	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,03	0,05
NiO	0,01	0,00					0,00	0,06	0,01	0,01
Cu ₂ O	0,07	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02	0,02
MgO	0,77	0,69	0,00	0,83	0,18	0,29	0,02	0,96	0,31	0,24
V ₂ O ₃	0,08	0,03					0,00	1,02	0,05	0,11
CaO	0,14	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,06	0,06
Na ₂ O	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,30	0,08	0,05
K ₂ O	2,25	1,57	0,00	0,18	0,02	0,06	0,00	1,45	0,10	0,27
BaO	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,02	0,04
F	0,17	0,15					0,00	0,41	0,21	0,10
Cl	0,29	0,23					0,00	0,48	0,18	0,10
Total	88,77	86,80	77,87	91,26	84,55	4,07	76,01	94,44	88,33	3,26
a.p.f.u.	Sobre la base de 14 oxígenos									
Si	3,99	3,98	3,83	4,24	4,05	0,10	3,01	4,15	4,00	0,18
Al (IV)	0,02	0,01	0,00	0,17	0,02	0,06	0,00	0,99	0,04	0,16
Al (VI)	3,85	3,82	3,56	3,93	3,81	0,12	2,60	4,01	3,84	0,23
Ti	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	1,14	0,02	0,13
Cr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Fet	0,02	0,02	0,00	0,69	0,11	0,21	0,00	2,11	0,07	0,32
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Mg	0,10	0,09	0,00	0,11	0,02	0,04	0,00	0,13	0,04	0,03
V	0,00	0,00					0,00	0,02	0,00	0,00
Ca	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01	0,01
Na	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,01
K	0,25	0,17	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,18	0,01	0,03
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
OH	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	0,00	8,00	8,00	8,00	0,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APP = alteración propilítica proximal; AAA = alteración argílica avanzada. El hierro analizado se calcula de forma total como FeO. Los datos se pueden consultar de forma pormenorizada en el Anexo XIII.

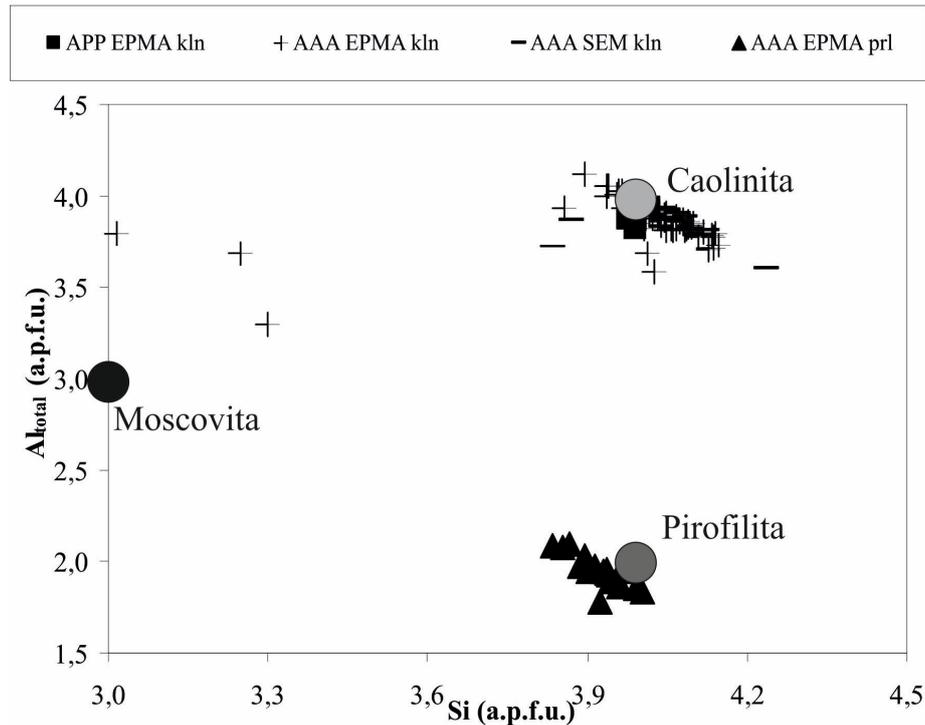


Figura 4-25. Gráfica Si vs Al_{total} (en a.p.f.u.). Datos obtenidos mediante microscopio electrónico (SEM) y microsonda electrónica (EPMA) en minerales del grupo del caolín (kln) y pirofilita (prl), tanto en alteración propilítica proximal (APP) como alteración argílica avanzada (AAA). Mediante círculos se han señalado los valores correspondientes a la composición ideal de moscovita, caolinita y pirofilita.

4-3.4. Estudio de las muestras con técnicas de microscopía de alta resolución (HREM/TEM)

El estudio macroscópico y a escala de EPMA/SEM de las diferentes zonas de alteración hidrotermal ha mostrado inicialmente una aparente homogeneidad mineral en las transformaciones minerales, si bien la existencia sistemática de problemas en el cálculo de la fórmula mineral ha puesto de manifiesto la existencia de una heterogeneidad. Para verificarla, se ha realizado un estudio mediante un instrumental de mayor resolución: el HREM/TEM, siguiendo la pauta de otros estudios en rocas basálticas afectadas por procesos hidrotermales en regiones de dorsales submarinas (Monecke *et al.*, 2007).

En primer lugar, se ha procedido a la selección de muestras de cada una de las alteraciones, diferenciándose, separándose y estudiándose las diferentes antiguas fases minerales volcánicas, exponiéndose a continuación los datos obtenidos. Los análisis realizados se recogen en el apartado de Anexos (secciones de XV a XVII).

4-3.4.1. Minerales del grupo del feldespato

-Alteración propilítica

En la APD, se ha estudiado el feldespato potásico, en cuyos bordes se desarrolla una incipiente alteración. Su estudio confirma que la alteración se circunscribe al borde del cristal, en incipiente transformación. Los filosilicatos muestran una zonación en el reemplazamiento (Figura 4-26.A), con el desarrollo de illita en la zona más cercana al feldespato inalterado, y esmectita en las zonas más alejadas. La caracterización de la

illita se facilita por mostrar el característico espaciado de 10 Å (Figura 4-26.B), siendo en todos los casos un politipo desordenado (1M-2M). El análisis señala la coexistencia de una illita químicamente más pura con otra de tipo fengítico. El paso a esmectita viene marcado por una mezcla de fases.

Los análisis realizados mediante esta técnica (Tabla 4-15; ver en detalle Anexo XV) muestran una illita con 3,61 a.p.f.u. de Si en posiciones tetraédricas, siendo el resto (0,39 a.p.f.u.) Al. En posiciones octaédricas, el Al muestra altas proporciones (1,79 a.p.f.u.), si bien con cantidades menores pero significativas de Mg (0,25 a.p.f.u.) y Fe (0,19 a.p.f.u.). Entre los cationes interlámina, su sumatorio no llega a 1 (existencia de vacancias), siendo el K el más abundante (0,55 a.p.f.u.), y subordinados Na (0,11 a.p.f.u.) y Ca (0,02 a.p.f.u.).

Tabla 4-14. Resumen de los análisis obtenidos para pirofilita mediante microsonda electrónica (EPMA).

% wt	AAA EPMA (n=19)			
	Min	Max	Media	D. S.
SiO ₂	58,22	67,15	63,38	2,72
Al ₂ O ₃	23,04	28,47	26,62	1,31
TiO ₂	0,00	0,03	0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,00	0,39	0,03	0,09
FeO(t)	0,18	1,70	0,84	0,55
MnO	0,00	0,04	0,01	0,01
ZnO	0,00	0,09	0,02	0,03
NiO	0,00	0,07	0,01	0,02
Cu ₂ O	0,00	0,14	0,03	0,04
MgO	0,40	0,87	0,57	0,11
V ₂ O ₃	0,00	0,04	0,01	0,01
CaO	0,25	4,04	0,83	0,93
Na ₂ O	0,17	0,34	0,25	0,05
K ₂ O	1,03	2,02	1,56	0,31
BaO	0,00	0,07	0,01	0,02
F	0,03	0,33	0,19	0,09
Cl	0,01	0,46	0,18	0,10
Total	88,25	98,88	94,56	3,38
a.p.f.u.	Sobre la base de 11 oxígenos			
Si	3,83	4,00	3,92	0,04
Al	1,78	2,09	1,94	0,08
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,02	0,00	0,00
Fet	0,01	0,09	0,04	0,03
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,01	0,00	0,00
Mg	0,04	0,08	0,05	0,01
V	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,02	0,28	0,06	0,06
Na	0,02	0,04	0,03	0,01
K	0,08	0,17	0,12	0,03
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00
OH	2,00	2,00	2,00	0,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; AAA = alteración argílica avanzada. El hierro analizado se calcula de forma total como FeO. Los datos se pueden consultar de forma pormenorizada en el Anexo XIV.

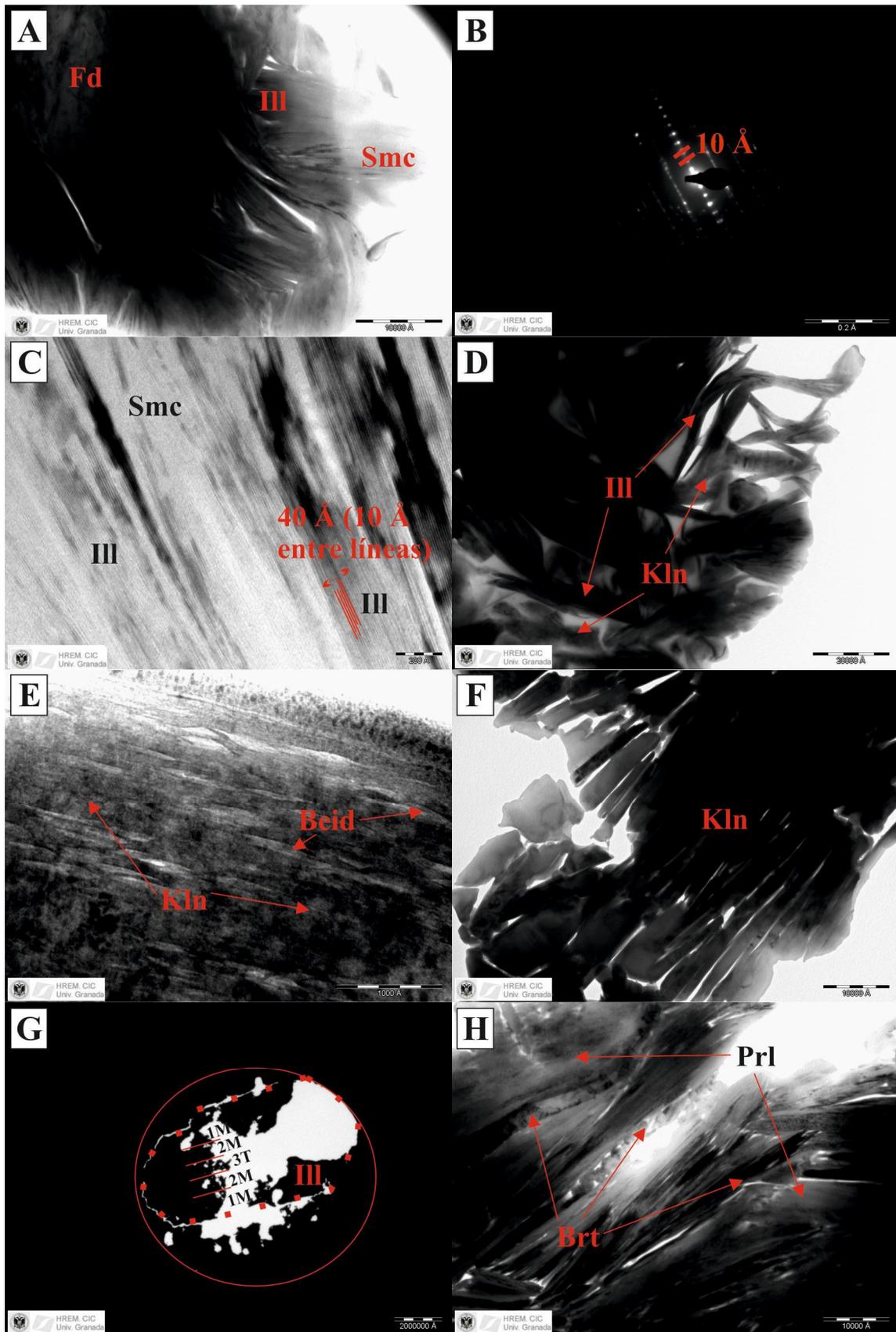


Figura 4-26. Imágenes tomadas mediante TEM de cristales de feldespato hidrotermalmente alterados. A. Feldespato en zona de APD, conservándose inalterado en el núcleo, illita en la zona intermedia y esmectita en la zona más externa. B. Difracción realizada a la illita en la APD. C. Imagen de alta resolución (se distingue el espaciado) de una mezcla de illita y esmectita (¿interestratificado?) en la APD.

D. Cristales tabulares de illita cementados por caolinita en AA. E. Detalle de una masa de caolinita en la AA con intercalaciones (¿interestratificado?) de esmectita (beidellita). F. Feldespato transformado completamente a caolinita en AAA, la cual se presenta en paquetes orientados. G. Aspecto general de un cristal de feldespato (línea continua, límites aro; línea discontinua, límites del cristal) en AAAA, observándose una completa transformación a illita, aumentando el grado de cristalinidad de borde a núcleo. H. Masa de pirofilita en roca silicificada, con intercalaciones de niveles de barita. Beid = beidellita; Brt = barita; Fd = feldespato; Ill = illita; Kln = caolinita; Prl = pirofilita; Smc = esmectita.

En muestras con APP, el feldespato se ha transformado completamente a un filosilicato (mica), presente en forma de grandes paquetes laminares medianamente orientados, coincidente con el desarrollo máximo del cristal. Si bien el estudio de las imágenes de alta resolución muestra un espaciado de 10 Å, que corresponde con una mica, y cuya difracción mediante TEM revela un alto grado de desorden (politipo 1M-1MD), los análisis EDX muestran la presencia de esmectita (Figura 4-26.C). Otro hecho que avala la existencia de esmectitas es que parte de dichos filosilicatos, se oscurecen a la hora de realizar imágenes de alta resolución, debido a una pérdida de agua de estos minerales, y que no se da en el grupo de las micas.

Los análisis de la illita en esta zona (Tabla 4-15) muestra proporciones similares al caso anterior (3,86 a.p.f.u. en Si y 0,15 a.p.f.u. en Al). En las posiciones octaédricas, el Al se encuentra en cantidades significativas (2 a.p.f.u.), apareciendo los demás de forma simbólica (0,16 a.p.f.u. de Mg y 0,05 a.p.f.u. de Fe). Entre los cationes interlámina, el K es el elemento dominante, con valores medios de 0,30 a.p.f.u., llegando el Ca apenas a 0,02 a.p.f.u.

-Alteración argílica

En las áreas externas, el estudio con TEM del feldespato illitizado muestra una zonación en el politipo de la illita, siendo desordenado en el borde del antiguo fenocristal (1M), semi-ordenado en zonas medias (2M) y ordenado en el núcleo del mismo (3T).

Por el contrario, en la zona interna muestra tal grado de transformación que no permite reconocer de forma certera la mineralogía primitiva. No obstante, se observa la existencia de una illita de politipo 2M recubierta y cementada por una mezcla compuesta por caolinita y una fase rica en Al con un espaciado de 10 Å (Figura 4-26.D), que podría corresponder a una esmectita de tipo beidellita (Figura 4-26.E).

La illita analizada en esta zona muestra (Tabla 4-15), en posiciones tetraédricas, proporciones altas en Si (3,46 a.p.f.u.), pero inferiores a lo observado en zonas de menor alteración; este hecho conlleva una cantidad ligeramente superior de Al (0,58 a.p.f.u.). En las posiciones octaédricas, el Al sigue siendo el elemento mayoritario, incluso aumentando su proporción (2,18 a.p.f.u.), siendo similar o menor en Mg y Fe (0,16 y 0,03 a.p.f.u., respectivamente). En los cationes interlámina, muestran valores inferiores, siendo de 0,24 a.p.f.u. de K, 0,07 a.p.f.u. de Na y 0,01 a.p.f.u. de Ca.

Por lo general, la caolinita no muestra la equivalencia 4:4 de Si:Al, típica de esta fase mineral (Tabla 4-15), sino una deficiencia en Si, compensado por un superávit en Al (relación de 3,96:4,24 a.p.f.u.). Si bien estequiométricamente no debieran de aparecer otros elementos, se observa la presencia de pequeñas cantidades de Mg y Na (0,10 a.p.f.u.), junto con Fe (0,03 a.p.f.u.).

Tabla 4-15. Resumen de los análisis obtenidos de diferentes minerales que reemplazan minerales del grupo de los feldspatos mediante HREM-TEM.

% at.	ILLITA												CAOLINITA						PIROFILITA		
	APD (n = 4)			APP (n = 4)			AA (n = 19)			AA (n = 6)			AAA (n = 4)			AAA					
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	D. S.				
Si	18,90	22,80	20,50	1,78	21,10	23,40	22,33	1,20	17,20	24,00	19,90	1,88	16,70	21,20	17,93	1,73	16,90	20,20	18,13	1,52	21,70
Al	10,90	13,10	12,33	0,98	11,44	13,51	12,42	1,12	11,30	20,10	15,61	2,28	14,92	20,37	18,85	1,98	18,61	20,50	19,43	0,79	14,33
Ti																					
Cr																					
Fe	0,80	1,40	1,05	0,30	0,20	0,70	0,33	0,25	0,00	0,60	0,17	0,19	0,00	0,60	0,16	0,25	0,00	0,20	0,08	0,10	0,40
Mn																					
Zn																					
Mg	1,10	1,60	1,40	0,22	0,80	1,00	0,93	0,10	0,00	1,90	0,89	0,57	0,30	0,61	0,47	0,11	0,20	0,20	0,20	0,00	0,30
Ca	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	0,20	0,10	0,08	0,00	0,20	0,04	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,03	0,05	0,00
Na	0,40	0,80	0,60	0,16					0,00	0,73	0,41	0,28	0,20	0,80	0,43	0,32					
K	1,00	4,29	3,10	1,45	1,30	2,09	1,74	0,34	0,00	4,27	1,49	1,25	0,00	0,62	0,14	0,27	0,00	0,10	0,03	0,05	0,60
O	61,70	63,50	62,40	0,81	63,20	64,10	63,65	0,42	61,50	64,60	63,20	0,80	63,10	64,00	63,40	0,32	63,30	64,00	63,58	0,31	63,90
a.p.f.u.	Sobre la base de 11 oxígenos																				
Si	3,37	3,95	3,61	0,27	3,67	4,02	3,86	0,18	3,08	4,09	3,46	0,29	3,70	4,64	3,96	0,36	3,74	4,42	3,99	0,31	3,74
Al (IV)	0,05	0,63	0,39	0,27	0,00	0,33	0,15	0,17	0,14	0,92	0,58	0,25	0,14	0,30	0,24	0,07	0,22	0,26	0,24	0,03	0,26
Al (VI)	1,62	2,17	1,79	0,26	1,67	2,32	2,00	0,27	1,59	2,68	2,18	0,28	3,26	4,31	4,00	0,38	4,03	4,31	4,16	0,12	2,21
Ti																					
Cr																					
Fe	0,14	0,25	0,19	0,05	0,03	0,12	0,05	0,05	0,00	0,10	0,03	0,03	0,00	0,13	0,03	0,05	0,00	0,04	0,02	0,02	0,07
Mn																					
Zn																					
Mg	0,19	0,28	0,25	0,04	0,14	0,17	0,16	0,01	0,00	0,33	0,16	0,10	0,07	0,11	0,10	0,02	0,04	0,04	0,04	0,00	0,00
Ca	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
Na	0,07	0,14	0,11	0,03					0,00	0,13	0,07	0,05	0,04	0,18	0,10	0,07					
K	0,17	0,76	0,55	0,26	0,23	0,36	0,30	0,06	0,00	0,76	0,24	0,23	0,00	0,14	0,03	0,06	0,00	0,02	0,01	0,01	0,10
O	11,00	11,00	11,00	0,00	11,00	11,00	11,00	0,00	11,00	11,00	11,00	0,00	14,00	14,00	14,00	0,00	14,00	14,00	14,00	0,00	11,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % at. = porcentaje atómico; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APD = alteración propilitica distal; APP = alteración propilitica proximal; AA = alteración argílica; AAA = alteración argílica avanzada.

-Alteración argílica avanzada

La mayoría del feldespato se ha alterado, si bien pueden conservarse restos del mismo. La transformación se da en su totalidad a minerales del grupo del caolín (espaciado visible en alta resolución), presente en forma de cristales discretos (Figura 4-26.F), pertenecientes a un politipo ordenado (caolinita/dickita). En el reemplazamiento por sulfatos de Fe-Al (especialmente alunita), el feldespato potásico muestra una transformación a illita-esmectita y sobreimpuesto, de forma tardía, rellenando microfracturas de la fase anterior o sobre esta misma, se desarrolla alunita y sílice. Se observa una zonación similar en el politipo a la descrita en la zona argílica (Figura 4-26.G).

La caolinita en este tipo de alteración (Tabla 4-15) muestra que la Si presenta proporciones medias cercanas al ideal (3,99 a.p.f.u.), si bien persiste un exceso en el Al (4,40 a.p.f.u.). Los cationes ajenos a la estructura de la caolinita muestran proporciones muy bajas (0,04 a.p.f.u. de Mg, 0,02 a.p.f.u. de Fe y 0,01 a.p.f.u. de Ca y K).

-Alteración silícica

Se han llegado a reconocer las antiguas morfologías cristalinas, actualmente ocupadas por pirofilita, y que se han interpretado como feldespatos en origen. La pirofilita, también presente en la AAA, muestra una estructura semiordenada, con la existencia de niveles o microvenas de barita (Figura 4-26.H). Además de pirofilita, en la silicificación se ha encontrado illita de politipo 2M y esmectita a la escala del TEM. El único análisis realizado en la pirofilita muestra proporciones de 3,74 a.p.f.u. de Si y 2,47 a.p.f.u. de Al. Otros elementos minoritarios son 0,07 a.p.f.u. de Fe y 0,10 a.p.f.u. de K (Tabla 4-15).

4-3.4.2. Piroxenos/Anfíboles

-Alteración propilítica

En la APD, estos ferromagnesianos sufren su total transformación, especialmente a clorita, presente en paquetes cristalográficamente orientados, pudiendo existir algo de paragonita. En general corresponden a cloritas aluminico-magnésicas, observándose la alternancia de clorita con una estructura bien ordenada, con otra con una estructura mucho más desordenada (Figura 4-27.A).

Se han podido realizar varios análisis de clorita en esta zona de alteración (Tabla 4-16), mostrando de media 3,03 a.p.f.u. de Si y 0,97 a.p.f.u. de Al en las posiciones tetraédricas. En las posiciones octaédricas, el elemento más abundante es el Mg, con valores medios de 2,92 a.p.f.u. En la misma posición, Al y Fe muestran proporciones similares de media (1,34 a.p.f.u. en ambos casos), si bien se mueven en un rango de valores amplio. Otro elemento presente, aunque en cantidades menores (0,10 a.p.f.u.), es el Mn. En posiciones de cationes interlámina, el elemento más abundante es el Na, con valores medios de 0,64 a.p.f.u., siendo menor en Ca (0,06 a.p.f.u.) y K (0,02 a.p.f.u.).

En la APP, la fase melanocrática ha sido completamente reemplazada por una alternancia de paquetes de caolinita y esmectita, con cantidades menores de illita (Figura 4-27.B). En la caolinita se ha podido determinar que se trata de un politipo 1M. De forma tardía, aparecen fases con Cu y Pb (¿óxidos?), diseminados a lo largo de todo el antiguo fenocristal, de forma intersticial.

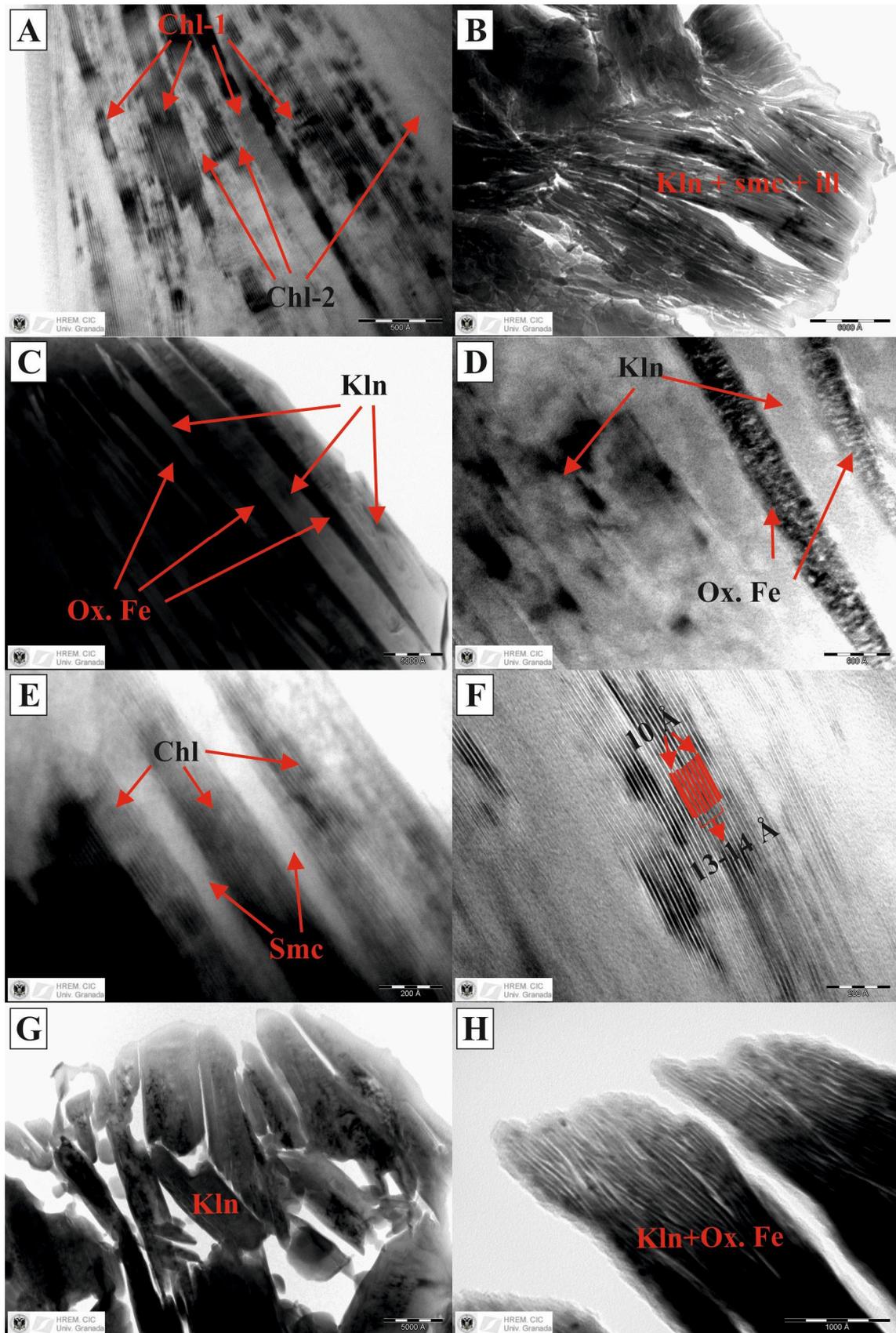


Figura 4-27. Imágenes tomadas mediante TEM de antiguos fenocristales de anfíboles/piroxenos y micas (principalmente biotita). A. Piroxeno/anfibol, completamente transformado a clorita en forma de paquetes cristalinos orientados, observándose la existencia de una alternancia de clorita ordenada (Chl-1) con otra con un mayor desorden (Chl-2). B. Cristal totalmente transformado de piroxeno/anfibol en la

APP, a una mezcla de caolinita, esmectita e illita, todos ellos en paquetes orientados. C. Cristal de piroxeno/anfibol completamente transformado a una alternancia de paquetes de minerales del grupo del caolín y óxidos de hierro en la AAA. D. Detalle a mayor resolución de la imagen anterior. E. Biotita alterada en APD, con alternancia de paquetes de clorita y esmectita (alta resolución). F. Imagen de alta resolución de biotita de la zona de APP, donde se identifica la alternancia de finos paquetes con un espesor de 13-14Å (esmectita) con otros de 10 Å (clorita). G. Cristales tabulares de caolinita reemplazando un antiguo cristal de mica en la zona de AAA. H. Fotografía de alta resolución de uno de los cristales de caolinita de la imagen anterior, donde se observa la existencia de finos paquetes alternos de caolinita (paquetes claros) con óxidos de Fe (paquetes oscuros). Chl = clorita; Ill = illita; Kln = caolinita; Ox. Fe = óxido de hierro; Smc = esmectita.

Tabla 4-16. Análisis de diferentes minerales que reemplazan a piroxenos y anfíboles, realizados mediante HREM-TEM.

% at.	CLORITA					ILLITA	CAOLINITA				
	APD					APP	APP		AAA		
Si	12,60	11,40	13,40	13,70	12,20	19,00	17,60	21,20	17,50	17,30	17,20
Al	8,65	11,70	7,70	8,90	11,16	15,85	18,40	10,84	18,72	19,00	19,54
Ti						0,10					
Cr											
Fe	4,90	5,04	7,00	5,00	5,90	0,40	0,10	0,30	0,70	0,20	0,50
Mn	0,60	0,70	0,30	0,10	0,40						
Zn											
Mg	13,00	13,12	10,40	12,35	12,10	1,30	0,30	0,90	0,50	0,20	0,30
Ca	0,10	0,20	0,50	0,20	0,20		0,00	0,20	0,10	0,00	0,00
Na			2,50	2,80							
K	0,00	0,00	0,30	0,00	0,20	2,52	0,30	1,10	0,10	0,00	0,00
O	58,80	58,50	57,00	58,50	58,60	62,70	63,30	63,60	63,20	63,40	63,30
a.p.f.u.	Sobre la base de 14 oxígenos					11 oxígenos	Sobre la base de 14 oxígenos				
Si	3,00	2,73	3,24	3,28	2,91	3,33	3,89	4,67	3,88	3,82	3,80
Al (IV)	1,00	1,27	0,76	0,72	1,09	0,67	0,11		0,12	0,18	0,20
Al (VI)	1,06	1,53	1,10	1,41	1,58	2,11	3,96	2,39	4,03	4,02	4,12
Ti						0,02					
Cr											
Fe	1,17	1,21	1,69	1,20	1,41	0,07	0,02	0,07	0,16	0,04	0,11
Mn	0,14	0,17	0,07	0,02	0,10						
Zn											
Mg	3,10	3,14	2,51	2,96	2,89	0,23	0,07	0,20	0,11	0,04	0,07
Ca	0,02	0,05	0,12	0,05	0,05		0,00	0,04	0,02	0,00	0,00
Na			0,60	0,67							
K	0,00	0,00	0,07	0,00	0,05	0,44	0,07	0,24	0,02	0,00	0,00
O	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	11,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00

% at. = porcentaje atómico; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APD = alteración propilítica distal; APP = alteración propilítica proximal; AAA = alteración argílica avanzada.

En dicha alteración APP se han obtenido análisis de caolinita e illita (Tabla 4-16). En el primero, la Si se presenta en proporciones medias de 4,28 a.p.f.u., y 3,29 a.p.f.u. en el Al. Hay proporciones menores de otros elementos: K (0,16 a.p.f.u.), Mg (0,14 a.p.f.u.), Fe (0,05 a.p.f.u.) y Ca (0,02 a.p.f.u.). En el segundo, la posición tetraédrica está representada por 3,33 a.p.f.u. de Si y 0,67 a.p.f.u. de Al. En posiciones octaédricas, el Al presenta 2,11 a.p.f.u. y, en proporciones menores, aparecen Mg (0,23 a.p.f.u.), Fe (0,07 a.p.f.u.) y Ti (0,02 a.p.f.u.); como catión interlámina aparece K, en proporción de 0,44 a.p.f.u.

-Alteración argílica

En la AA, en zonas de menor alteración se observa algo similar a lo descrito en los feldespatos, con illitización de los cristales, mostrando zonación en el politipo; en las de mayor grado de alteración, la transformación a caolinita muestra en realidad la alternancia de los paquetes orientados de dicho mineral con óxidos de Fe (Figura 4-27, C y D).

Los análisis realizados en caolinita de esta zona de alteración (Tabla 4-16) muestran de media valores de 3,83 a.p.f.u. de Si y 4,23 a.p.f.u. de Al, detectándose cantidades menores de Fe (0,10 a.p.f.u.), Mg (0,07 a.p.f.u.), Ca y K (0,01 a.p.f.u. en ambos casos).

4-3.4.3. Biotita

-Alteración propilítica

La APD está caracterizada por una completa transformación a una supuesta clorita homogénea, si bien el estudio mediante TEM (Figura 4-27.E) deja patente la existencia de una fina alternancia de micropaquetes de clorita y esmectita puras, junto con un interstratificado de ambos, con acuñaientos de niveles. Los análisis realizados en dicha clorita (Tabla 4-17; ver en detalle Anexo XVI) apuntan a la existencia de proporciones de 3,16 a.p.f.u. de Si y 0,84 a.p.f.u. de Al en posiciones tetraédricas, mientras que en posiciones octaédricas domina el Mg (2,80 a.p.f.u.), con importantes cantidades de Al (1,34 a.p.f.u.) y Fe (1,32 a.p.f.u.); otros elementos presentes son Zn (0,09 a.p.f.u.) y Mn (0,02 a.p.f.u.). Entre los cationes interlámina, domina el Na (0,42 a.p.f.u.), con valores simbólicos de Ca (0,05 a.p.f.u.) y K (0,02 a.p.f.u.).

El paso a la APP señala la aparición de un interstratificado (Figura 4-27.F), donde se combinan esmectita aluminica, illita y, en menor cantidad, caolinita, en paquetes orientados según la dirección principal de los cristales. En la caolinita (Tabla 4-17), el Si se presenta en valores de 4,18 a.p.f.u., mientras que el Al presenta proporciones inferiores, de 3,54 a.p.f.u. De forma testimonial se han detectado otros elementos, tales como Na, K (0,09 a.p.f.u. cada uno), Mg (0,06 a.p.f.u.), Ca y Fe (0,01 a.p.f.u. cada uno). La illita analizada muestra, en posiciones tetraédricas, valores de 3,65 a.p.f.u. en Si y 0,35 a.p.f.u. en Al. En posiciones octaédricas, el Al se presenta con 2,05 a.p.f.u., seguido por Mg (0,18 a.p.f.u.) y Fe (0,04 a.p.f.u.). Los cationes interlámina tienen valores relativamente bajos, siendo los representativos K (0,27 a.p.f.u.), Na (0,11 a.p.f.u.) y Ca (0,01 a.p.f.u.).

-Alteración argílica

Las zonas de menor alteración responden de forma similar a las alteraciones anteriores. En las zonas de mayor grado, el estudio muestra que se ha dado una transformación completa a caolinita (Figura 4-27.G), que mediante TEM revela que los cristales tabulares de caolinita son en realidad finas alternancias de caolinita con óxidos de Fe (Figura 4-27.H). Dicha caolinita es muy estequiométrica (Tabla 4-17), con valores de Si y Al cercanos a los ideales (4,09 y 4,13 a.p.f.u., respectivamente), sin apenas presencia de otros elementos (0,03 a.p.f.u. de Mg).

4-3.4.4. Matriz

Al tratarse de una mezcla de fases, la alteración de la matriz, tal y como se ha descrito en cada caso aporta diversas mineralogías, dando lugar a sistemas complejos.

Tabla 4-17. Análisis de diferentes minerales que reemplazan biotita, realizados mediante HREM-TEM.

% at.	CLORITA			ILLITA			CAOLINITA									
	APD (n = 22)			APP (n = 5)			APP (n = 3)			AAA (n = 3)						
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
Si	11,40	14,40	13,19	0,64	19,70	22,30	21,04	1,08	18,50	19,80	18,93	0,75	17,80	20,20	18,60	1,39
Al	7,06	13,62	9,09	1,53	12,40	16,45	13,79	1,66	14,54	17,40	16,01	1,43	17,70	19,44	18,79	0,95
Ti																
Cr																
Fe	2,37	7,32	5,51	1,02	0,10	0,40	0,22	0,11	0,00	0,10	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,30	0,10	0,10												
Zn	0,00	1,01	0,37	0,29												
Mg	9,30	13,82	11,66	1,27	0,40	1,80	1,02	0,56	0,00	0,60	0,27	0,31	0,10	0,20	0,13	0,06
Ca	0,00	0,40	0,20	0,14	0,00	0,30	0,10	0,12	0,00	0,10	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	4,66	1,73	1,27	0,40	1,03	0,61	0,27	0,00	0,60	0,20	0,35				
K	0,00	0,50	0,07	0,12	0,20	3,17	1,57	1,26	0,20	1,00	0,53	0,42	0,00	0,00	0,00	0,00
O	56,80	59,20	58,35	0,60	62,70	64,10	63,36	0,55	62,90	63,90	63,43	0,50	63,50	64,00	63,67	0,29
a.p.f.u.	Sobre la base de 14 oxígenos			Sobre la base de 11 oxígenos			Sobre la base de 14 oxígenos									
Si	2,74	3,42	3,16	0,14	3,44	3,83	3,65	0,17	4,08	4,34	4,18	0,14	3,92	4,42	4,09	0,29
Al (IV)	0,58	1,26	0,84	0,14	0,17	0,56	0,35	0,17								
Al (VI)	0,82	2,51	1,34	0,37	1,77	2,65	2,05	0,36	3,24	3,84	3,54	0,30	3,90	4,25	4,13	0,20
Ti																
Cr																
Fe	0,57	1,76	1,32	0,25	0,02	0,07	0,04	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,07	0,02	0,02												
Zn	0,00	0,24	0,09	0,07												
Mg	2,20	3,29	2,80	0,31	0,07	0,32	0,18	0,10	0,04	0,13	0,09	0,06	0,02	0,04	0,03	0,01
Ca	0,00	0,10	0,05	0,03	0,00	0,05	0,02	0,02	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	1,15	0,42	0,31	0,07	0,18	0,11	0,05	0,00	0,13	0,07	0,09				
K	0,00	0,12	0,02	0,03	0,03	0,56	0,27	0,22	0,04	0,22	0,12	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
O	14,00	14,00	14,00	0,00	11,00	11,00	11,00	0,00	14,00	14,00	14,00	0,00	14,00	14,00	14,00	0,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % at. = porcentaje atómico; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APD = alteración propilítica distal; APP = alteración propilítica proximal; AAA = alteración argílica avanzada.

Todas esas fases son similares a las descritas en los fenocristales, con la excepción de la clorita, como veremos a continuación.

-Alteración propilítica

En la APD, la clorita presente en la matriz, relativamente homogénea mediante el análisis con SEM y EMPA, en el TEM revela la existencia de una fina alternancia de paquetes de clorita con niveles de óxidos (Figura 4-28, A y B), siendo el espesor medio de 1000-2000 Å por paquete (Figura 4-28.C). Las capas de clorita corresponden a una variedad ferromagnésica, con pequeñas proporciones de Mn y Cr, y trazas de Zn, desarrollado en un politipo de tipo 3T. Junto a la clorita existen intercalados niveles discretos de esmectita.

En los niveles de óxidos, éstos son principalmente óxidos de hierro (hematites), con cantidades significativas de Al, Mg y Zn, mezclada con proporciones menores de cuarzo y clorita (Figura 4-28.D). Esta clorita es aluminica, con contenido en Fe y cantidades menores de Mg, Mn y Cr. La proporción en Zn es superior respecto al anterior. Esta clorita es diferente de la anterior estructuralmente, ya que corresponde a una clorita desordenada (1M). El intercrecimiento de clorita y óxidos de Fe llega a ser de grano muy fino (Figura 4-28, E y F).

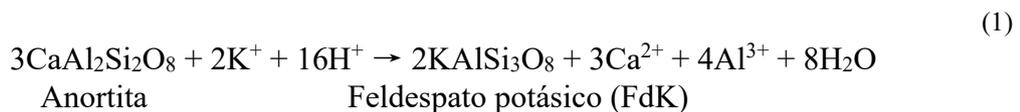
Si bien los análisis realizados en la clorita muestran proporciones muy variables en diferentes elementos, de media se observa (Tabla 4-18; ver en detalle Anexo XVII) que en posiciones tetraédricas Si y Al presentan una relación de 3:1. Ya en posiciones octaédricas, el principal elemento es el Mg, con valores de 2,67 a.p.f.u., seguido por Fe (1,69 a.p.f.u.) y Al (1,34 a.p.f.u.); aparecen también cantidades menores de Mn (0,15 a.p.f.u.), Cr (0,06 a.p.f.u.), Zn (0,05 a.p.f.u.) y Ti (0,03 a.p.f.u.). Se ha observado la presencia de cationes interlámina (0,04 a.p.f.u. en K y 0,03 a.p.f.u. en Ca).

4-3.5. Discusión

4-3.5.1. Transformaciones minerales: control de la mineralogía primaria

Como se ha podido observar en el estudio mineralógico de la alteración hidrotermal en San José, queda patente que la mineralogía original volcánica tiene un control sobre la mineralogía hipogénica, mostrando que minerales volcánicos diferentes presentan una mineralogía de alteración distinta. Con los datos expuestos, se puede establecer, a grandes rasgos, la secuencia de transformaciones minerales desarrolladas entre las diferentes zonas de alteración y en los diferentes minerales (Tabla 4-19).

-Como primer evento, se daría una potasificación de la roca, con la disolución y/o reemplazo parcial o total de la plagioclasa por feldespato potásico, el cual es afectado por todas las alteraciones posteriores. Este proceso daría lugar a una neutralización de los fluidos hidrotermales, como podemos ver en la reacción (1).



-En los minerales del grupo de los feldespatos, la plagioclasa y el feldespato potásico sufren una transformación sistemática a illita en la zona de AP.

En concreto, las plagioclasas sufren en la APD una incipiente transformación a illita. La reacción más plausible es la propuesta en (2), dándose la transformación en un entorno ácido rico en K, resultando la liberación de Ca (y, en menor medida, Na).

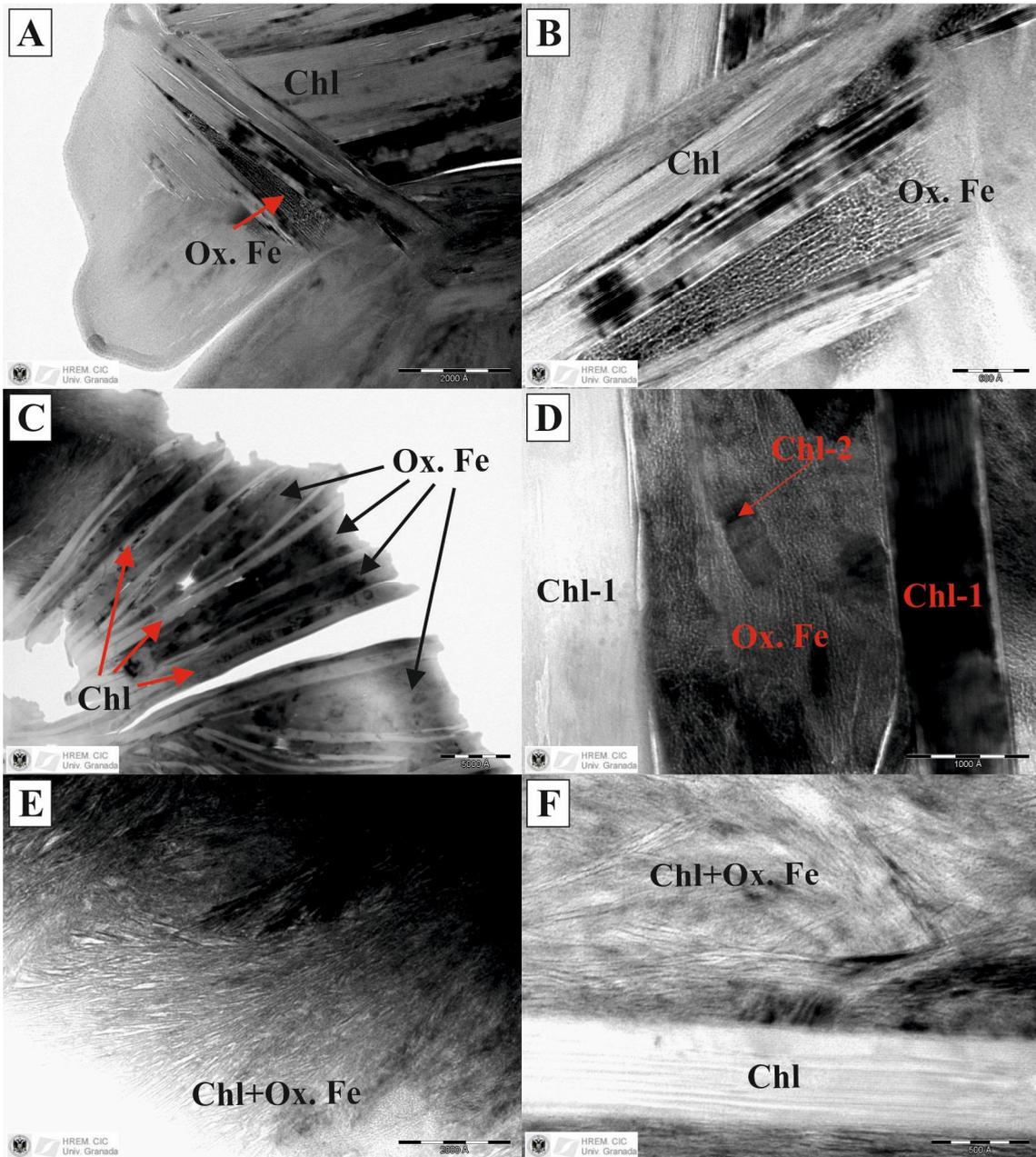


Figura 4-28. Imágenes mediante TEM de asociaciones de clorita en matriz. A. Aspecto general de una masa de clorita, con un paquete de óxidos de Fe intercalado. B. Detalle de la imagen anterior, observándose que el paquete de óxidos de Fe está compuesto por pequeños cristales que aparecen alineados, de forma paralela a los cristales de clorita circundantes. C. Interrelación de paquetes de clorita y óxidos de Fe. D. Detalle de la imagen anterior, diferenciándose los paquetes de óxidos de Fe y de clorita ferromagnética (Chl-1); en el interior de los paquetes de óxidos aparecen parches de clorita de tipo aluminico (Chl-2). E. Aspecto general de una fina alternancia de clorita y óxidos de Fe. F. Detalle del caso anterior, en el límite con paquetes de gran tamaño de clorita. Abreviaturas: chl = clorita; Ox. Fe = óxido de hierro.

Tabla 4-18. Análisis de diferentes minerales que reemplazan la matriz en la alteración propilítica distal (APD), realizados mediante HREM-TEM.

% at.	CLORITA				OXIDO DE HIERRO			
	APD (n = 13)				APD (n = 7)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
Si	11,50	15,40	12,60	1,15	2,80	5,90	4,21	1,30
Al	8,40	11,59	9,83	0,79	1,20	6,50	5,07	1,75
Ti	0,10	0,20	0,14	0,05	0,20	0,40	0,30	0,07
Cr	0,20	0,30	0,25	0,06	0,00	0,10	0,05	0,07
Fe	5,60	9,10	7,07	0,96	29,60	38,10	34,34	3,12
Mn	0,20	1,71	0,63	0,50	0,10	0,30	0,17	0,12
Zn	0,10	0,60	0,23	0,17	0,20	1,00	0,73	0,29
Mg	9,90	13,02	11,55	0,96	0,50	3,80	1,70	1,25
Ca	0,00	0,30	0,12	0,09	0,00	0,30	0,10	0,13
Na								
K	0,00	0,70	0,17	0,26	0,00	0,20	0,10	0,06
O	58,30	60,00	58,76	0,53	53,00	54,20	53,47	0,52
a.p.f.u.	Sobre la base de 14 oxígenos							
Si	2,76	3,59	3,00	0,24				
Al (IV)	0,41	1,24	1,00	0,24				
Al (VI)	1,04	1,79	1,34	0,23				
Ti	0,02	0,05	0,03	0,02				
Cr	0,05	0,07	0,06	0,01				
Fe	1,31	2,19	1,69	0,24				
Mn	0,05	0,41	0,15	0,12				
Zn	0,02	0,14	0,05	0,04				
Mg	2,24	3,10	2,67	0,26				
Ca	0,00	0,07	0,03	0,02				
Na								
K	0,00	0,17	0,04	0,06				
O	14,00	14,00	14,00	0,00				

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % at. = porcentaje atómico; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad; APD = alteración propilítica distal.



Este proceso continúa en la APP, hasta consumir totalmente (o casi por completo) la plagioclasa primigenia. El paso a las zonas de AA consiste en la sustitución de dicha illita por caolinita, en condiciones ácidas, liberando potasio y aluminio, y dando lugar a sílice, que precipita en la matriz, como en la reacción (3). No se descarta la posibilidad de formación de caolinita directamente desde la anortita primaria (Legros, 2012) (4).

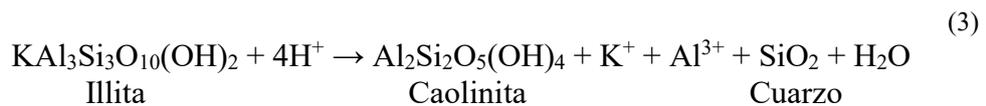
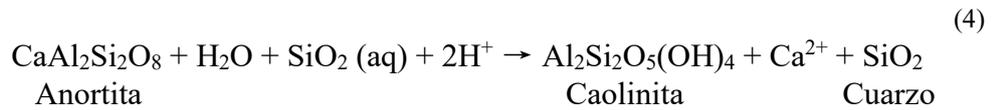


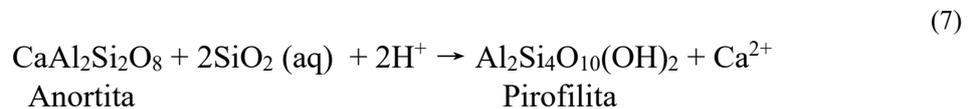
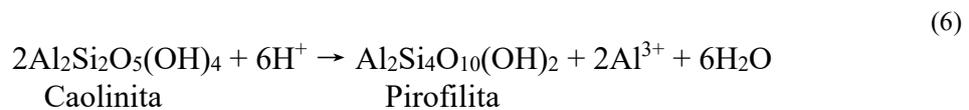
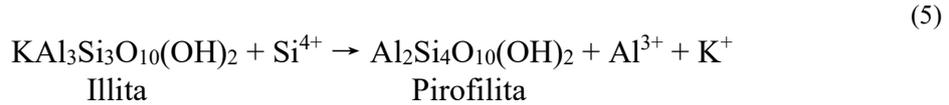
Tabla 4-19. Transformaciones minerales, en función del mineral primario reemplazado, tipo de alteración y depósito (San José = SJ; Rodalquilar = ROD; Carboneras = CRB; Mazarrón = MZR).

	Mineral	APD	APP	AA	AAA	AS
SJ	Plagioclasa	Ill(+Chl) (parcial)	Ill (grano fino y grueso)	Kln+Qtz (grano grueso)	Kln	Qtz/disolución
ROD		Ill (parcial)	Ill-Smc	Ill+Alu+Jrs	Alu+Opl	Disolución
CRB		Ill(+Cb+Ep +Chl) (parcial)	Ill(+Cb+Ep +Chl) (parcial)	Ill-Smc+Ill+Kln	Kln+Prl	Disolución/ Jrl+Na-Jrl
MZR		Ill (parcial)	Ill	Ill	Kln	Disolución
SJ	Feldespatos potásico	Ill(+Chl) (parcial)	Ill (grano fino)	Kln+Qtz (grano grueso)	Kln+Alu	Qtz/disolución
ROD		Ill (parcial)	Ill-Smc	Ill+Alu+Jrs	Alu+Opl	-
CRB		-	-	-	-	-
MZR		-	-	-	-	-
SJ	Piroxeno/ Anfibol	Chl+Óx Fe	Ill (grano grueso) +Kln+Óx Fe	Kln	Kln+Óx Fe	Qtz/disolución
ROD		Chl+Cb+Lcx +Óx Fe	Ill-Smc+Alu +Jrs+Lcx+Óx Fe	Óx Fe+Lcx+Kln +Ill+Jrs+Alu	Alu+Óx Fe+Lcx	Disolución
CRB		Chl+Qtz+Cb +Ep+Ill	Chl+Qtz+Cb +Ep+Ill	Ill-Smc+Ill+Kln	Kln	Disolución/ Jrl+Na-Jrl
MZR		Ill	Ill	Ill+Jrs +Alu+Óx Fe	Kln+Jrs+Alu	Disolución
SJ	Biotita	Chl+Óx Fe	Ill (grano grueso) +Kln+Óx Fe	Kln	Kln+Óx Fe	Qtz/disolución
ROD		Chl+Cb +Lcx+Óx Fe	Ill-Smc+Alu+Jrs +Lcx+Óx Fe	Óx Fe+Lcx+Kln +Ill+Jrs+Alu	Alu+Óx Fe+Lcx	Disolución
CRB		Chl+Qtz+Cb +Ep+Ill	Chl+Qtz+Cb +Ep+Ill	Ill-Smc+Ill+Kln	Kln	Disolución/ Jrl+Na-Jrl
MZR		Inalterado	Ill (parcial)	Jrs+Alu+Óx Fe (parcial)	Kln+Jrs+Alu	Disolución
SJ	Matriz	Fd+Ill +Chl+Óx Fe	Ill+Kln +Qtz+Óx Fe	Kln+Qtz (grano fino)	Qtz+Kln/Dck	Qtz+Alu +Dck+Prl
ROD		Qtz+Ill+Chl +Crs/Trd+Zeo	Ill-Smc +Qtz+Fd	Qtz+Kln+Ill +Fd+Alu+Jrs	Qtz+Alu+Py+Dsp +Zyt+Prl+Kln	Qtz+Alu+Jrs+Scrd +Óx Fe+Zyt+Kln
CRB		Chl+Ill+Qtz	Chl+Ill+Qtz	Ill-Smc+Ill+Kln	Sílice+Kln+Prl +Ill-Smc	Qtz
MZR		Pl+sílice +Bt+Ill+Cb	Sílice+Ill +Cb+Pl+Bt	Qtz+Kln+Ill	Kln+Alu	Qtz
SJ	Apatito	Hds	Hds	-	-	-
ROD		-	-	-	-	-
CRB		Ap	Ap	-	-	-
MZR		Ap	-	-	-	-
SJ	Ilmenita ilmenorutilo Ti-magnetita magnetita	Óx Ti, Óx Fe	Óx Ti	Óx Ti	Óx Ti	Óx Ti
ROD		Óx Ti				
CRB		-	-	-	-	-
MZR		-	-	-	-	-
SJ	Otros procesos	Adularización de plagioclasas	-	-	-	Adularización, piritización
ROD		-	-	-	-	Piritización
CRB		-	-	-	-	-
MZR		Carbonatación	Jarositización/ Alunitización	Jarositización/ Alunitización	Jarositización/ Alunitización	Piritización

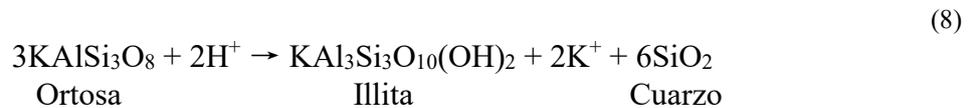
Alu = alunita; Ap = apatito; Bt = biotita; Cb = carbonato; Chl = clorita; Crs = cristobalita; Dck = dickita; Dsp = diásporo; Ep = epidota; Fd = feldespatos; Hds = hinsdalita; Ill = illita; Ill-Smc = interstratificado illita-esmectita; Jrs = jarosita; Kln = caolinita; Lcx = leucoxeno; Na-Jrl = natrojarosita; Opl = ópalo; Óx Fe = óxidos de hierro; Óx Ti = óxidos de titanio; Pl = plagioclasa; Prl = pirofilita; Py = pirita; Qtz = cuarzo; Scrd = escorodita; Trd = tridimita; Zeo = zeolita; Zyt = zunyita; (-) = no observado; APD = alteración propilítica distal; APP = alteración propilítica proximal; AA = alteración argílica; AAA = alteración argílica avanzada; AS = alteración silícica.



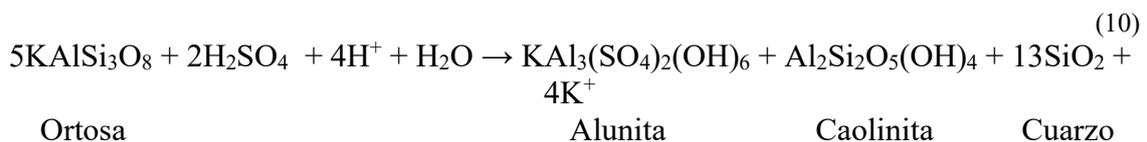
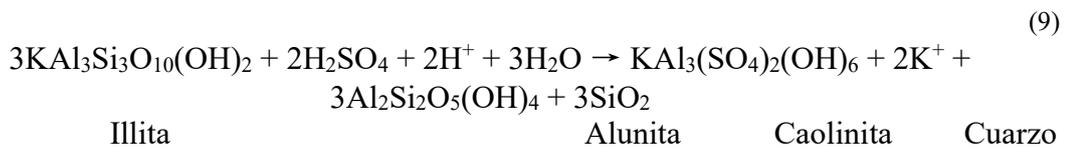
En los casos más avanzados, se da una sustitución por pirofilita. La illita, en presencia de fluidos ricos en Si, da lugar a la formación de pirofilita, liberando Al y K (5). No obstante, tampoco se descarta su formación a partir de minerales del grupo de caolín, dando la transformación lugar a la deshidratación y liberación de aluminio (6); o directamente formado a partir de la anortita (7).



El feldespato potásico sufre un proceso similar en las alteraciones de menor medida, transformándose en la AP en illita (8).

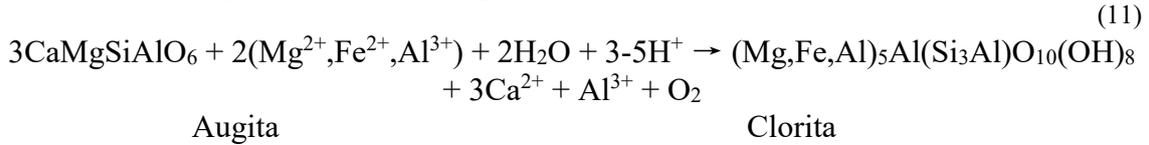


En procesos de alteración más intensos, se produce la transformación a caolinita y sulfatos de Fe-Al, como alunita (9). No obstante, se ha observado la coexistencia de feldespato potásico inalterado junto con minerales del grupo del caolín y alunita/jarosita, por lo que no se descarta la posibilidad de una transformación directa, tal y como se propone en (10).

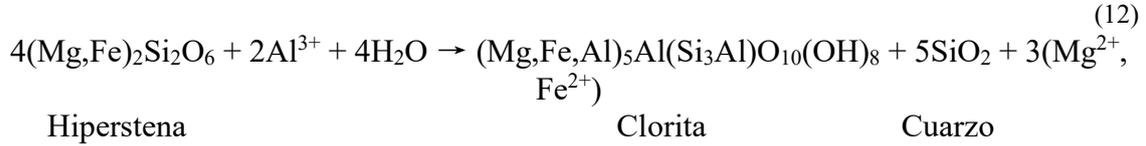


-En los piroxenos y anfíboles en la APD se transforma completa y sistemáticamente a clorita. Si bien aparece asociado a óxidos de Fe, éste no sería necesariamente un subproducto de dicha alteración (11, 12 y 13).

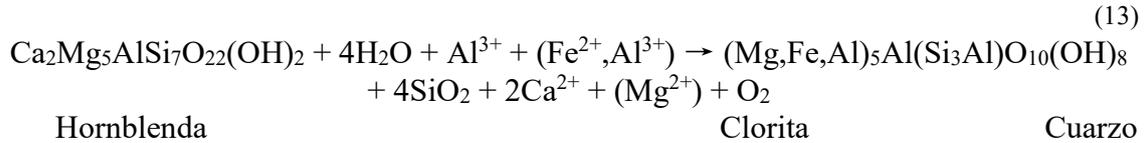
Para la augita, la reacción propuesta es:



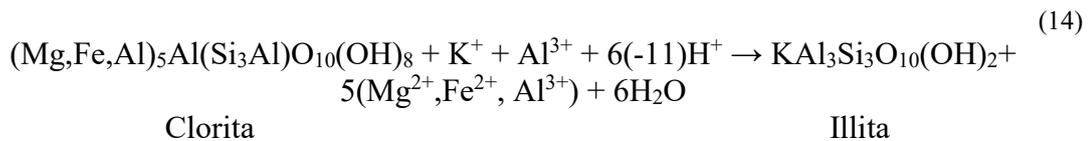
Para la hiperstena, la reacción propuesta es:



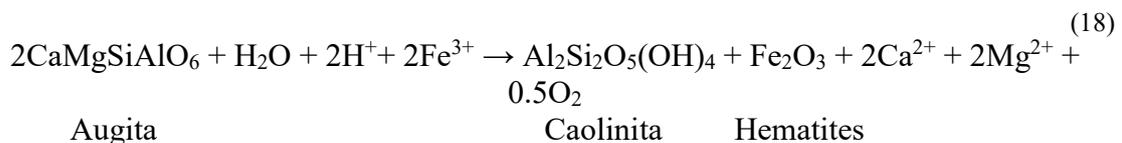
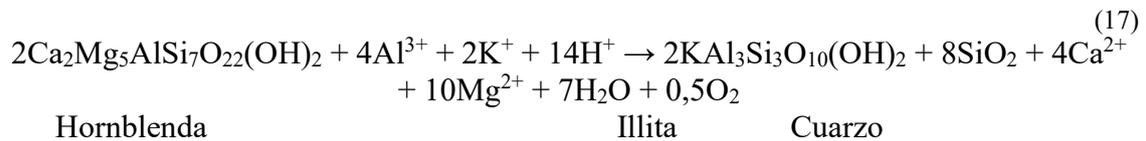
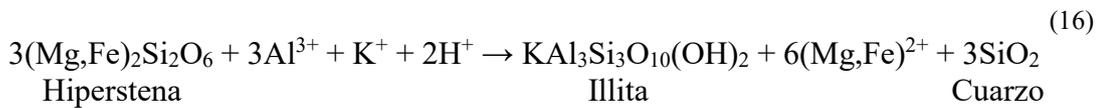
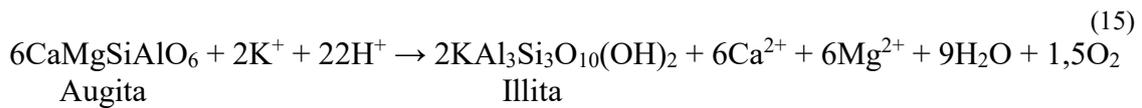
Para la hornblenda, la reacción propuesta es:

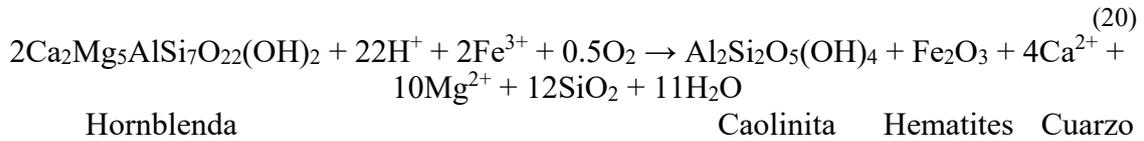
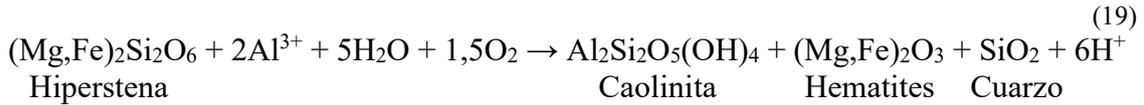


En la APP, la clorita desaparece y es sustituida por illita. Dicha transformación (14) daría lugar a la deshidratación de la roca, con entrada de K y Al, y lixiviado de Mg y Fe.

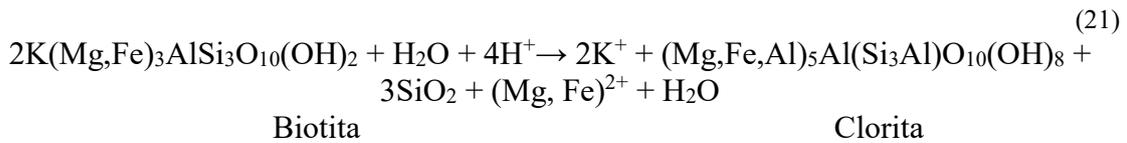


El paso a AA viene marcado por la transformación de la illita a minerales del grupo del caolín, de forma similar al observado en los feldespatos (3). No obstante, no se descarta una transformación directa desde los minerales volcánicos a illita (15, 16 y 17) y caolinita (18, 19 y 20).

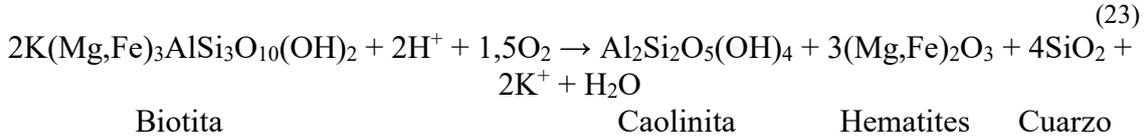
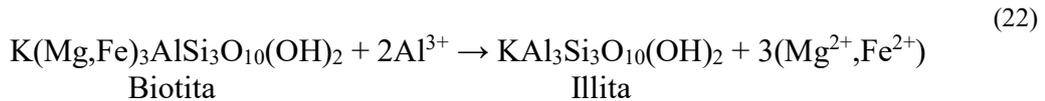




-La biotita muestra un comportamiento similar a los piroxenos y anfíboles. En la APD se transforma en clorita (21). Al pasar a la zona interna, dicha clorita se transforma en illita, de una forma similar a la observada en (14).

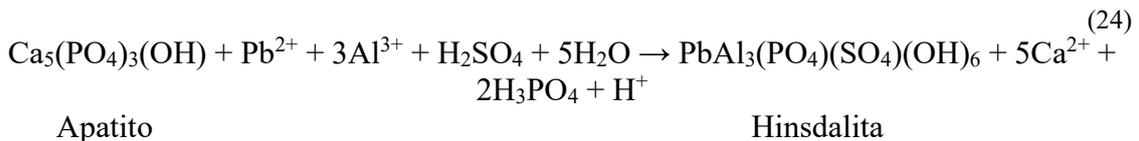


Tanto en la APP, AA y AAA, la asociación con óxidos de hierro podría estar vinculada a la transformación de los minerales volcánicos previos directamente a caolinita junto con óxidos de Fe (22 y 23).



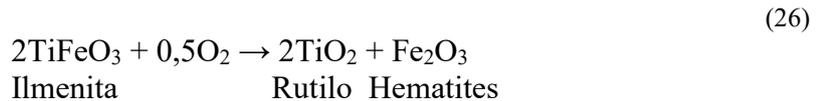
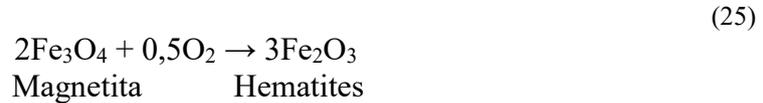
-Como ya se ha expuesto anteriormente, la matriz de las rocas volcánicas suele estar formada por cristales de pequeño tamaño, de la misma mineralogía descrita en los fenocristales. La principal diferencia radica en que su alteración es mucho mayor que en los fenocristales, precisamente por su menor tamaño. Además, la sílice, tanto liberada en algunas de las reacciones descritas anteriormente como transportada por los propios fluidos hidrotermales, precipita y reemplaza dicha matriz, incluso en las zonas de alteración menos intensas.

-El apatito desaparece en la AP, transformado a hinsdalita (24). Este mineral está también presente en venas de sulfatos de Fe-Al, ampliando su estudio en el capítulo 6.



-Se ha observado en la roca volcánica la presencia de óxidos de Fe y Ti, en forma de magnetita e ilmenita-rutilo. Donde la roca se ha alterado, la magnetita desaparece. En cambio, aparece óxido de hierro (en forma de goethita/hematites) (25), como agregados discretos, venas y esférulas. En la ilmenita, esta se descompone, lixivándose el hierro o reprecipitando como goethita y hematites, mientras que el

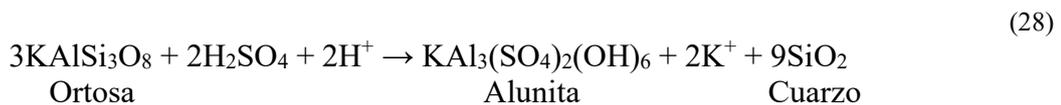
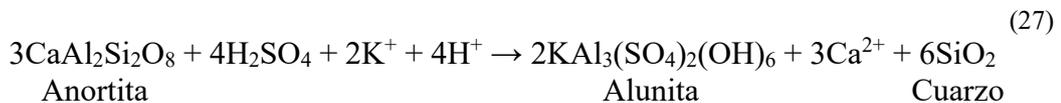
titanio precipita probablemente como leucoxeno, en el espacio ocupado anteriormente por la ilmenita (¿pseudomorfismo?) (26). Este hecho coincide con algunas descripciones (Van Baalen, 1993), que señalan la poca movilidad de este elemento. No obstante, en la zona de silicificación de San José se ha observado una concentración de óxido de Ti entorno a oquedades de antiguos cristales volcánicos disueltos, entre la matriz silicificada y una segunda generación de cuarzo en cristales gruesos.



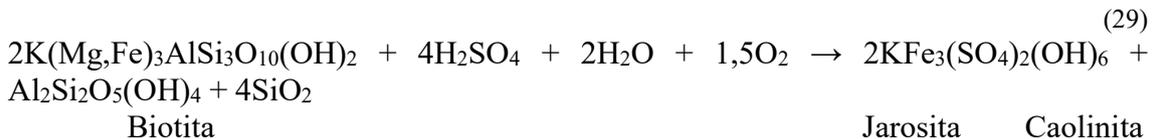
4-3.5.2. Comparativa con otros depósitos epitermales del SE de España

Al comparar los datos obtenidos con otros sistemas epitermales de la misma región volcánica (Tabla 4-19), se observa un control por parte de la mineralogía volcánica primaria sobre los productos de alteración hidrotermal en todos los depósitos (Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón), similar pero con ciertas diferencias.

En detalle, y en el grupo del feldespato, las plagioclasas muestran una transformación sistemática en illita, la cual pasa a caolinita en AA y AAA en Carboneras y Mazarrón. En Rodalquilar, el paso a AA viene marcado por la transformación a una mezcla de ópalo y alunita (27); este reemplazamiento se repite en el feldespato potásico presente en este distrito (28).



En los minerales ferromagnesianos, la transformación a clorita en la APD se repite en Rodalquilar y Carboneras. No así en Mazarrón, donde se altera a illita (22). Las diferencias continúan a alteraciones mayores, donde junto a las fases mencionadas en San José, aparecen asociados sulfatos de Fe-Al (especialmente jarosita) (29).



Otra de las diferencias respecto a San José es que el apatito se conserva inalterado en las alteraciones propilíticas de Carboneras y Mazarrón.

4-3.5.3. San José: sistema heterogéneo a nanoescala

A partir de los datos obtenidos queda patente que la mineralogía secundaria, observada mediante microscopía óptica y microscopía electrónica convencional, es

aparentemente homogénea y simple. Sin embargo, mediante técnicas de gran precisión (HREM-TEM), se demuestra mucho más compleja y heterogénea (HREM-TEM) (Tabla 4-20). Ello permite explicar la presencia sistemática de elementos ajenos a la fórmula de muchos minerales, en ocasiones en cantidades significativas.

Como ejemplo sobresaliente destaca la esmectita, presente en forma de paquetes discretos o como interestratificados junto clorita e illita. Se ha observado que esta fase está presente en todas las zonas de alteración, en muchas ocasiones como una fase tardía.

En la clorita (APD), además de la presencia de illita y la anteriormente mencionada esmectita, se da la alternancia de clorita y óxido de hierro, especialmente en la clorita que reemplaza la matriz. Los análisis de clorita realizados mediante SEM o EPMA han mostrado una clorita magnésica, con proporciones importantes de Fe y Al, y con un contenido significativo de Zn. Sin embargo, el estudio en detalle revela que gran parte del mencionado Fe está en forma de óxido, con Zn absorbido (probablemente goethita con Zn), y no en la clorita. Además, se ha identificado la existencia de dos tipos de clorita diferentes, siendo una la que se intercala con los óxidos en grandes cristales, y otro, de cristales de menor tamaño, incluidos en los niveles de óxidos. Ello implicaría probablemente la formación de clorita en dos pulsos diferentes, primero la más cristalina y después la menos cristalina, asociada a los óxidos de Fe (¿supergénica?).

Por su parte, en la APP, la illitización dominante revela, a escala microscópica, la alternancia de illita y esmectita, con un espesor discreto de cada fase. Es posible identificar que la mayor cristalinidad se encuentra en el núcleo de los antiguos cristales volcánicos, disminuyendo progresivamente hacia el borde. Este punto podría explicarse gracias a que los fluidos hidrotermales no desaparecieron abruptamente después del máximo de alteración, sino que continuaron afectando a las rocas, en condiciones de T y pH acercándose paulatinamente a las ambientales (“waning stage”). Ello permitiría el reequilibrio de los fluidos hidrotermales con los presentes en la roca alterada, permitiendo la recristalización de illita a politipos menos ordenados, si bien, al tener dichos fluidos menos capacidad reactiva, su acción se limitaría únicamente a los bordes de los antiguos cristales.

El paso a la AA estaría marcado por la presencia de caolinita. Este paso no es abrupto, dándose de un modo progresivo, con un creciente reemplazamiento por caolinita hasta desaparecer completamente la illita.

En los antiguos cristales de feldespato potásico de la AAA, el estudio de la mezcla de caolinita y alunita revela que se trata en realidad de una alternancia de caolinita con interestratificado illita-esmectita, apareciendo alunita y cuarzo rellenando fracturas y cavidades. Incluso en la AS, la aparente pirofilita homogénea es en realidad una mezcla de esta fase con illita y esmectita, con venas y niveles de barita intercalados; esta última fase no había sido reconocida anteriormente en ninguna de las zonas de alteración.

4-3.5.4. San José: evolución de los procesos de alteración

Una secuencia paragenética para la mineralogía secundaria, deducida a partir del estudio “macro” y “micro”, se sintetiza en la Tabla 4-21, diferenciándose entre el proceso volcánico (origen de la mineralogía primaria) y el bloque de mineralogía secundaria. Este bloque secundario estaría subdividido en cuatro etapas. La primera etapa (etapa alcalina) comenzó con un importante proceso de reemplazamiento de plagioclasa por feldespato potásico (adularitización). Este proceso, parcial e irregular a lo largo del distrito, es temprano en el sistema hidrotermal, al estar claramente afectado por todos los siguientes procesos de alteración descritos.

Tabla 4-20. Síntesis de las transformaciones minerales de San José, enfrentando los datos obtenidos mediante microscopía óptica y electrónica (Macro) con los datos obtenidos mediante microscopía electrónica de alta resolución (HREM-TEM; Micro).

	Mineral volcánico	APD	APP	AA	AAA	AS
Macro	Plagioclasa	Ill(+Chl) (parcial)	Ill (grano fino y grueso)	Kln+Qtz (grano grueso)	Kln	Qtz/disolución
Micro		Plag+Ill (1M-2M)+Smc	Ill (1M-1MD)+Smc	Ill (1M-2M-3T)+Smc+Kln	Kln	Prl+Br+Ill-2M+Smc
Macro	Feldespato potásico	Ill(+Chl) (parcial)	Ill (grano fino)	Kln+Qtz (grano grueso)	Kln+Alu	Qtz/disolución
Micro		FdK+Ill (1M-2M)+Smc	Ill (1M-1MD)+Smc	Ill (1M-2M-3T)+Smc+Kln	Kln+Ill-Smc+Qtz+Alu	Prl+Br+Ill-2M+Smc
Macro	Piroxeno/ Anfíbol	Chl+Óx Fe	Ill (grano grueso)+Kln+Óx Fe	Kln	Kln+Óx Fe	Qtz/disolución
Micro		Chl+Óx Fe	Ill+Smc+Kln+Óx Fe-Cu-Pb	Ill (1M-2M-3T)+Smc+Kln	Kln+Óx Fe	Qtz/disolución
Macro	Biotita	Chl+Óx Fe	Ill (grano grueso)+Kln+Óx Fe	Kln	Kln+Óx Fe	Qtz/disolución
Micro		Chl+Smc+Chl-Smc	Ill-Smc+Kln	Ill (1M-2M-3T)+Smc+Kln	Kln+Óx Fe	Qtz/disolución
Macro	Matriz	Fd+Ill+Chl+Óx Fe	Ill+Kln+Qtz+Óx Fe	Kln+Qtz (grano fino)	Qtz+Kln/Dck	Qtz+Alu+Dck+Prl
Micro		Fd+Ill+Chl1+Chl2+Óx Fe-Zn+Smc	???	???	???	???
Macro	Apatito	Hds	Hds	-	-	-
Micro		Hds+Óx Fe	Hds+Óx Fe	-	-	-
Macro	Ilmenita-ilmenorutilo, magnetita	Óx Ti, Óx Fe	Óx Ti	Óx Ti	Óx Ti	Óx Ti
Micro		Óx Ti, Óx Fe	Óx Ti	Óx Ti	Óx Ti	Óx Ti

Alu=alunita, Brt=barita, Chl=clorita, Chl-Smc=interestratificado clorita-esmectita. Dck=dickita, Fd=feldespato, Hds=hinsdalita, Ill=illita, Ill-Smc=interestratificado illita-esmectita, Kln=caolinita, Óx Fe=óxidos de hierro, Óx Ti=óxidos de titanio, Pl=plagioclasa, Prl=pirofilita, Qtz=cuarzo, Rt=rutilo, Smc=esmectita.

APD = alteración propilítica distal; APP = alteración propilítica proximal; AA = alteración argílica; AAA = alteración argílica avanzada; AS = alteración silíceica.

La segunda etapa (etapa ácida 1) corresponde al evento hidrotermal pervasivo más importante en el distrito. En él se desarrollaron amplias zonas de alteración, con el desarrollo de silicificación (incluyendo “vuggy silica”), con cantidades significativas de sulfuros (principalmente pirita, menormente galena y esfalerita), clasificada como mineralización diseminada, y tratada en detalle en el capítulo 5. Alrededor de las silicificaciones, a medida que se aleja de las zonas de circulación de los fluidos hidrotermales (fracturas y unidades piroclásticas que facilitan su circulación), disminuye su grado de alteración, pasando de forma sucesiva a la alteración argílica avanzada, alteración argílica, alteración propilítica proximal y alteración propilítica distal. Una vez alcanzado el punto máximo de la alteración, reaparecen algunas fases iniciales, o muestran politipos menos cristalinos.

La tercera etapa (etapa ácida 2), aparece vinculada a un sistema de venas de cuarzo rico en metales base (ver capítulo 5). Esta alteración es mucho más discreta y circunscrita a la cercanía de las mencionadas venas. Esta alteración, de tipo propilítica distal, está caracterizada por la presencia de illita, esmectita, halloysita y clorita, que se superpone tanto a roca volcánica no alterada como a las diferentes zonas de alteración del pulso anterior.

La cuarta y última etapa (etapa de meteorización) se desarrolla en toda la zona. Las condiciones meteóricas actuales han permitido una importante aparición de

Tabla 4-21. Secuencia paragenética de las fases minerales presentes en la roca volcánica, y su evolución a lo largo de la formación y alteración de la misma.

Mineral	Secundarios			
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Meteorización
Primarios	Vulcanismo			
Plagioclasa				
Piroxeno				
Anfibol				
Biotita				
Apatito				
Ilmenita				
Magnetita				
Cuarzo				
Feldespato-K				
Illita				
Caolinita/dickita				
Pirofilita				
Alunita				
Jarosita				
Hematites				
Goethita				
Ox Ti				
Hinsdalita				
Clorita				
Esmectita				
Halloysita				

esmeclitas y halloysita, y la jarositización y oxidación de la alunita; esta alteración es identificable en aquellas zonas y superficies más expuestas a las condiciones ambientales actuales.

4-3.5.5. Condiciones de formación y evolución de los sistemas hidrotermales

En función de las asociaciones minerales y la secuencia paragenética, se puede sugerir la evolución que ha seguido el sistema hidrotermal. Las condiciones aproximadas para la formación de los yacimientos epitermales de esta zona, especialmente San José, se han modelizado mediante el software Act2 del GWB, obteniéndose los dos gráficos de la Figura 4-29. De forma cualitativa, y a partir del pH y usando como proxy la arcanita (K_2SO_4), se puede observar la evolución de las diferentes fases que caracterizan las zonas de alteración silícica, argílica avanzada, argílica y propilítica de la segunda etapa, que nos indican un descenso progresivo en la acidez del fluido (que se va neutralizando a medida que interacciona con la roca de caja). En todas las tendencias, la formación previa de feldespato potásico (primera etapa) se justificaría por una muy alta concentración de K en los fluidos hidrotermales en etapas iniciales, descendiendo al avanzar el proceso hidrotermal. En la alteración silícica (Figura 4-29.A), pasa a alunita; en la alteración argílica avanzada, dicha alunita pasa a caolinita. La alteración argílica conlleva el paso de feldespato potásico a illita primero y caolinita después, limitándose sólo a illita en la alteración propilítica. La tercera etapa estaría limitada a la tendencia observada en la alteración propilítica descrita. Un hecho similar ocurriría en el depósito de Rodalquilar, donde se ha observado la existencia de feldespato potásico, probablemente de un origen similar al de San José, ya que no se forma esa fase de forma general en el vulcanismo de la zona (Fernández Soler, 1996). Otros depósitos de la región (Carboneras y Mazarrón) muestran menor proporción en K, por lo que no presentan esta fase de formación hidrotermal.

El diagrama de la actividad de la sílice frente a la del potasio (Figura 4-29.B), señala de nuevo el desarrollo de diferentes tendencias según las zonas de alteración hidrotermal del Distrito de San José en la segunda y tercera etapa de alteración. En la silicificación tendríamos una tendencia de formación $FdK \rightarrow$ pirofilita; en la alteración argílica avanzada, la evolución es $FdK \rightarrow$ illita \rightarrow pirofilita, cambiando la caolinita por la pirofilita en la alteración argílica. Por último, en la alteración propilítica se desarrollaría una asociación $FdK \rightarrow$ illita. En cada caso, se da un descenso en la actividad de la sílice, lo cual explica su abundancia en las alteraciones más avanzadas y su casi ausencia en zonas de menor alteración. Además de esta característica, y al igual que en la simulación anterior, requiere que la actividad del K sea inicialmente muy alta en todos los fluidos hidrotermales, descendiendo rápidamente al alejarse de los focos. Al comparar con los demás depósitos, vemos que Rodalquilar mostraría unas tendencias similares a las de San José, mientras que los demás distritos presentan una actividad en potasio menor que en San José. Otra diferencia sustancial en la alteración argílica avanzada de Rodalquilar es el abrupto descenso en la actividad de la sílice, caracterizándose por la secuencia pirofilita > caolinita > diásporo. Por otro lado, en Mazarrón la silicificación, alteración argílica avanzada y alteración argílica muestran la misma tendencia, pasando de illita a caolinita, sin la formación de pirofilita en las alteraciones argílicas.

Estas modelizaciones, junto con las observaciones realizadas tanto por textura como por mineralogía, ponen en relieve que muchas de estas fases hidrotermales se formarían por transformación directa a partir de la mineralogía primaria. De este modo, podría formarse pirofilita directamente a partir de feldespato potásico, y sin la existencia de pasos intermedios (illita, caolinita). Asimismo, justificaría el importante control por

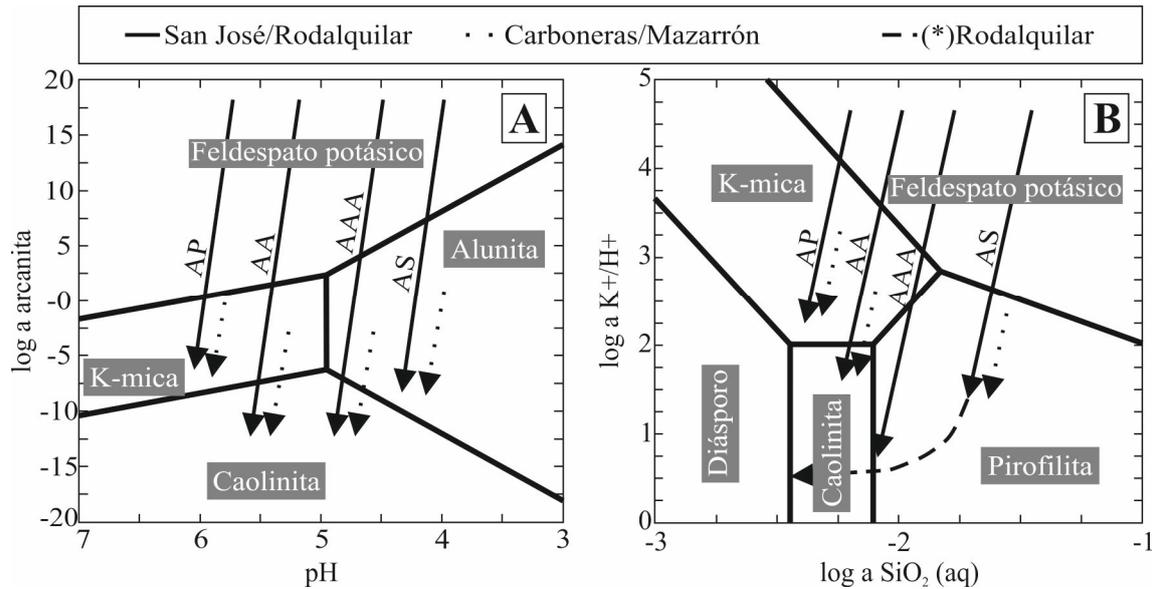


Figura 4-29. Diagramas de estabilidad de las fases minerales presentes en la alteración hidrotermal, en función de la actividad de diferentes compuestos. A. pH frente a la actividad del K^+ , tomando la arcanita (K_2SO_4) como proxi. B. Diagrama de la actividad de la sílice (SiO_2) frente a la actividad del potasio en función de la acidez (ratio K^+/H^+). Sobre las gráficas se han superimpuesto tendencias probables para explicar la formación de minerales en las zonas de alteración de los diferentes depósitos. AS=alteración silícica, AAA=alteración argílica avanzada, AA=alteración argílica, AP=alteración propilitica. Diagramas de estabilidad realizados mediante el programa ACT2 del GWB (Bethke, 1992 y 1994). Condiciones de simulación: para el primer caso, $T=250^\circ\text{C}$, $a(\text{SiO}_2(\text{aq}))=10^{-3}$; $a(\text{SO}_4)=10^{-3}$; en el segundo caso, $T=250^\circ\text{C}$, $a(\text{SO}_4)=10^{-3}$.

parte de la mineralogía previa sobre la formación de las fases hidrotermales, con reacciones que ya se han propuesto en el capítulo 4-3.5.1.

4-3.6. Conclusiones

Los datos obtenidos en el estudio óptico y microscópico de la roca hidrotermalmente alterada han permitido determinar que:

- La alteración hidrotermal ligada a los yacimientos epitermales muestra un desarrollo selectivo, con un claro control por parte de la mineralogía primitiva de la roca volcánica
- En términos generales se observa un desarrollo similar en los distritos estudiados del SE de España, si bien existen excepciones y diferencias entre las alteraciones asociadas a los diferentes yacimientos.
- Comparando dichos distritos, San José y Rodalquilar presentan una mayor proporción de K en el sistema que en el resto (Carboneras y Mazarrón). Otras características distintivas de estos distritos son que, en la alteración argílica avanzada de Rodalquilar, se desarrolla un repentino descenso en la actividad de la sílice, lo que permite la formación final de diásporo, mientras que en Mazarrón, la baja actividad de la sílice en las zonas de mayor alteración (alteraciones silícica y argílicas) impide la formación de pirofilita.
- En San José, la mineralogía de alteración muestra la existencia de al menos 3 etapas hidrotermales. La primera de ellas, correspondería a una etapa alcalina, siendo su exponente una adularitización que afecta de forma desigual e irregular a todas las unidades volcánicas, mediante un reemplazamiento de la plagioclasa volcánica por feldespato potásico; este hecho marca la existencia de un sistema

rico en sílice y K. La segunda etapa, de tipo ácida, produce el desarrollo de la principal alteración a escala de distrito en este sector, y que da lugar a una mineralización diseminada; vinculada a esta etapa se desarrollan las zonas de alteración silícica, argílica avanzada, argílica y propilítica. La tercera etapa es también de tipo ácido, ligado a un sistema de venas de cuarzo con sulfuros de metales base. De menor entidad que la anterior, su baja reactividad limita la alteración a una de tipo propilítico en las cercanías de las citadas venas.

- El estudio mediante HREM-TEM en las muestras de San José ha puesto de manifiesto la existencia de una mineralogía mucho más compleja que la observada mediante métodos a menor resolución. De este modo se comprueba que minerales que aparentemente mostraban una composición anómala, consisten en realidad en la asociación de 2 o más fases. Un claro ejemplo de este comportamiento se encuentra en la aparición de clorita rica en Zn en la zona de alteración propilítica de San José, que a alta resolución muestra realmente una alternancia de clorita con óxidos de Fe (goethita) enriquecida en Zn.

4-3.7. Concluding remarks

- Hydrothermal alteration linked to epithermal deposits has a selective development, controlled by primitive mineralogy of volcanic rocks.
- Studied districts from SE Spain show similar characteristics in hydrothermal alteration, but with several differences and exceptions.
- San José and Rodalquilar show higher concentration in K in hydrothermal system than other cases (Carboneras and Mazarrón). In case of Rodalquilar, at advanced argillic alteration, the sudden decline in silica activity allowing diaspore formation. In Mazarrón, the low activity in silica in major alteration zones (silicic, advanced argillic and argillic alterations) prevents the formation of pyrophyllite.
- In San José, mineralogy of alteration points to existence of at least 3 hydrothermal events. Firstly, alkaline alteration, generate the adularitization of volcanic rocks that develops unevenly and irregular. The most important process in this case is the replacement of volcanic plagioclase by potassium feldspar, showing SiO₂ and K rich system. The second event is an acid system, with the formation of main alteration present in this district. Linked to this second event develop disseminated mineralization and silicic advanced argillic, argillic and propylitic alteration zones. Third event is also acid, linked to development of base metal sulfides-bearing veins system. This last step is minor than previous case, and limited to occurrence of propylitic alteration near mentioned veins.
- The study using HREM-TEM in San José certifies the existence of a more complex mineralogy than observed by lower resolution methods. In this mode, minerals with apparently anomalous composition actually consists in mixing of 2 (or more) minerals. One example of this is the case of Zn-bearing chlorite at propylitic alteration of San José, which shows the alternance of chlorite with Zn-Fe oxides (Zn bearing goethite) at nanoscale.

4-4. GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE LA ROCA ALTERADA

4-4.1. Análisis mediante fluorescencia de rayos X (XRF)

Se han realizado un total de 101 análisis mediante fluorescencia de rayos X de roca hidrotermalmente alterada de las distintas mineralizaciones del SE de España. La selección de las más representativas se ha realizado a partir de los datos de PIMA, XRD, microscopía óptica y electrónica. Para los elementos mayoritarios, expresados en % wt, el límite de detección es menor de 0,02%; mientras para los elementos minoritarios, expresados en partes por millón de elemento (ppm), el límite de detección varía entre 10 y 1500 ppm (Tabla 4-22).

Tabla 4-22. Límites de detección entre los elementos minoritarios analizados mediante XRF (en ppm).

	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	F	Nb	Ni	Pb
Límite de detección	15	100	15	10	30	15	1500	10	10	10
	Rb	Sn	Sr	V	W	Y	Zn	Zr	S	
Límite de detección	30	10	15	10	10	5	10	15	1200	

Los elementos Cs y Sn, aunque analizados, han sido eliminados debido a la gran dispersión de sus valores (¿errores analíticos?), también se ha eliminado el W, por el uso de material de vidia durante la molienda.

Sin embargo, se ha demostrado que el estudio directo de los contenidos globales de los diferentes elementos en las rocas alteradas es poco adecuado, al no tener en cuenta los cambios de volumen ocurridos en los procesos de alteración. Por ello, Gresens (1967), para evaluar el sentido de estas transformaciones, propuso realizar un balance de masas. Dichas ecuaciones fueron posteriormente modificadas por Grant (1986), dando lugar al *método de las isoconas*, el cual se fundamenta en la existencia de una serie de elementos inmóviles, que en una gráfica donde se relacionase la roca alterada con la inalterada (o poco alterada), darían lugar a una recta, siendo la pendiente de dicha recta el valor absoluto de variación de masa de la roca alterada respecto a la inalterada.

Baumgartner y Olsen (1995) modificaron posteriormente dicho método aplicando el uso de mínimos cuadrados, alegando la existencia de una imprecisión debida a errores del propio método analítico y la heterogeneidad de la roca analizada. Esta modificación ha sido sistemáticamente aplicada en el método de las isoconas en los trabajos más recientes (Sánchez España, 2000; Mori *et al.*, 2003). En el trabajo realizado y recogido en la presente memoria, se ha empleado el software ISOCON® (versión 3.1.0), basado en el método de las isoconas con las modificaciones propuestas por Baumgartner y Olsen (1995), con el cual se ha procedido a calcular el balance de masas de los depósitos estudiados. Para ello, se han tomado los datos geoquímicos obtenidos mediante XRF, agrupándolos en función del tipo de alteración, normalizándolos a 100 y empleando los valores de mediana y de desviación estándar; el uso de la mediana diluye la presencia de posibles valores anómalos. Como valores de roca inalterada, se han empleado mayoritariamente análisis de rocas sin signos de alteración situadas en zonas cercanas (Toscani *et al.*, 1990; Fernández Soler, 1996; Turner *et al.*, 1999; ver en detalle en cada caso), además de algunos propios. Los

valores empleados de roca inalterada y alterada, tanto bibliográficos como propios, se recogen en el apartado de Anexos. Para la elección de la “mejor” isocona, en cada tratamiento de datos se obtienen 10 diferentes resultados a partir de diversas combinatorias de elementos, seleccionándose finalmente el que presenta valores más próximos al correspondiente en cada tipo de alteración.

4-4.1.1. San José

Del total de 27 muestras realizadas en San José, 7 son muestras con alteración propilítica, 7 de alteración argílica y 13 muestras de la alteración argílica avanzada, en 6 de las cuales aparecen sulfatos de Fe-Al, mientras que en los demás, no. Un resumen de los datos obtenidos puede consultarse en la Tabla 4-23; los análisis en detalle se encuentran en el Anexo XVIII. A partir de estos datos, aplicando el método de las isoconas se han obtenido los resultados reflejados en el Anexo XXII.

En la alteración propilítica, el cambio de masa es prácticamente nulo, perdiendo un 0,99% wt. A escala de elemento, podemos observar (Figura 4-30) que existe, entre los elementos mayores, un importante enriquecimiento en K_2O , LOI y MnO , y en menor medida también MgO ; en los elementos minoritarios, cabe destacar la riqueza de Ba, Rb, Pb, Zn y Cu. Por contra, elementos que mostrarían un claro empobrecimiento serían CaO , Na_2O , S y Sr, incluso en Fe_2O_3 , a menor escala. Elementos que no experimentan ningún cambio son SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Zr y V. La isocona resultante es muy próxima a la relación 1:1.

El paso a la zona de alteración argílica se expresa en forma de un empobrecimiento, concretamente de 8,18% wt, de la masa de la roca inicial (inalterada), siendo por lo tanto la masa calculada para la roca de este tipo de alteración de $91,82 \pm 11,94\%$ wt. Sigue dándose enriquecimientos de ciertos elementos de forma similar a lo observado en la roca propilítica, si bien limitado a K_2O , LOI, Ba, Rb y As (Figura 4-30). Considerando los empobrecimientos, destacan los de CaO , Na_2O , MgO , MnO , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Sr y V. Algunos elementos continúan comportándose como inmóviles, como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , S, Zr y Zn. La isocona presenta mayor pendiente, mostrándose por encima de la relación 1:1.

Al llegar a la alteración argílica avanzada, se aprecia una importante diferencia en función de si se da la presencia o no de alunita, ya que su aparición o ausencia da lugar a importantes variaciones composicionales. Tomando las muestras de esta zona sin presencia de alunita, se calcula una pérdida importante de masa, mayor que en los anteriores (-17,95% wt), siendo por lo tanto la masa de esta roca alterada de $82,05 \pm 12,72\%$ wt. En el comportamiento de los elementos en esta alteración prima el empobrecimiento (CaO , Na_2O , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , K_2O , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , S, Sr, Rb, V, Zr...) (Figura 4-30). En contra de esta tendencia general sólo 3 elementos muestran un enriquecimiento, siendo el LOI, Ba y el Zn. Es la alteración con valor de isocona más alto. Al considerar muestras con presencia de la alunita, se da pérdida de masa (-6,35% wt), pero tres veces menor que en la misma alteración sin alunita, siendo entonces la masa de la roca alterada (respecto a la inalterada) de $93,65 \pm 12,92\%$ wt. A la hora de estudiar entre los diferentes elementos, sigue dominando el empobrecimiento (Figura 4-30), en CaO , Na_2O , MgO , Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5 , Al_2O_3 , Sr, V y Zn. 3 elementos se comportarían aparentemente como inmóviles, concretamente SiO_2 , TiO_2 y Zr. La principal diferencia radica en que existen más elementos enriquecidos: K_2O , LOI, S, Ba, Rb, Pb y As. El valor de la isocona es mucho más baja (aunque sigue siendo positiva), cercana a la relación 1:1.

Tabla 4-23 . Síntesis de los datos obtenidos en diferentes alteraciones de muestras estudiadas mediante XRF del Distrito de San José. Los datos de roca no alterada corresponden a Toscani et al. (1990), Fernández Soler (1996), Turner et al. (1999) y Carrillo Rosúa (2005).

% wt	Roca no alterada (n = 27)				AP (n = 7)				AA (n = 7)				AAASA (n = 7)				AAAA (n = 6)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
SiO ₂	53,00	64,50	59,04	3,32	58,00	66,48	61,87	3,10	60,95	74,21	68,26	5,03	64,29	92,92	79,27	10,44	57,53	98,22	74,46	18,00
Al ₂ O ₃	12,80	18,90	16,99	1,29	15,00	17,38	15,91	0,89	12,85	26,15	16,85	4,52	1,88	18,98	11,26	6,36	0,27	17,09	10,56	8,00
Fe ₂ O ₃	2,07	9,53	6,33	1,95	3,39	6,19	4,97	1,12	0,37	9,59	2,97	3,21	0,21	4,94	1,33	1,64	0,08	2,20	1,45	0,75
MnO	0,04	0,15	0,10	0,03	0,05	0,28	0,19	0,08	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
MgO	1,48	5,09	3,46	0,91	1,78	4,88	3,73	1,32	0,16	0,85	0,46	0,26	0,19	0,72	0,50	0,24	0,01	0,72	0,32	0,27
CaO	3,76	9,72	6,93	1,72	0,04	3,21	0,63	1,14	0,01	0,19	0,08	0,07	0,01	0,63	0,18	0,23	0,01	0,23	0,09	0,09
Na ₂ O	2,02	3,27	2,63	0,40	0,01	2,43	0,49	0,89	0,01	2,63	0,53	0,94	0,06	0,60	0,21	0,18	0,01	0,89	0,29	0,34
K ₂ O	0,65	3,88	1,64	0,82	6,48	10,64	8,93	1,62	0,16	10,50	6,05	3,90	0,17	5,76	2,19	2,29	0,01	11,66	6,03	4,82
TiO ₂	0,28	0,75	0,60	0,11	0,50	0,65	0,59	0,04	0,54	0,90	0,67	0,13	0,47	0,91	0,60	0,16	0,62	0,73	0,69	0,04
P ₂ O ₅	0,08	0,22	0,15	0,03	0,13	0,18	0,15	0,02	0,04	0,26	0,09	0,07	0,02	0,18	0,09	0,06	0,01	0,45	0,16	0,16
LOI	0,12	9,39	2,27	1,90	2,92	5,62	4,34	1,02	2,55	11,09	5,48	2,77	1,81	8,94	5,26	2,53	0,96	12,90	6,21	4,72
Total	99,26	101,59	100,14	0,46	100,62	104,66	101,80	1,38	99,92	102,89	101,45	1,20	98,76	104,23	100,89	1,85	98,79	101,16	100,27	0,79
ppm																				
As	0	103	37	45	8	382	119	156	14	983	286	360	3	202	57	70	8	216	91	81
Ba	145	1070	297	167	678	2167	1294	512	222	4648	1549	1521	50	1488	599	461	50	5589	1637	2076
Co	4	33	16	6	3	26	16	9	1	28	12	9	8	51	25	14	8	237	83	117
Cr	12	67	25	13	17	60	38	19	2	45	27	14	2	41	25	13	3	19	11	7
Cu	4	25	16	6	27	357	127	105	1	606	136	218	1	192	56	85	3	275	63	107
F	3	9	6	2	424	3267	1050	985	443	26530	5278	9512	186	5166	1208	1759	216	3742	1223	1268
Nb	3	9	6	2	1	90	21	31	1	150	28	54	5	112	31	39	7	88	24	32
Ni	4	26	9	5	5	41	19	14	3	11	5	3	2	18	7	5	1	11	5	4
Pb	6	35	25	9	41	3319	833	1337	29	1637	383	605	0	70	31	26	22	1292	323	495
Rb	29	236	119	60	304	513	379	75	15	522	297	168	28	332	163	136	33	474	281	196
Sr	154	366	265	46	57	161	89	37	43	3904	651	1437	62	1653	472	609	28	227	90	78
V	67	259	159	44	68	154	118	27	66	251	110	64	34	176	92	52	4	168	92	67
Y	14	25	19	3	3	32	16	9	0	20	9	7	0	29	10	13	0	15	6	6
Zn	40	63	56	7	63	5214	2150	2479	3	172	75	68	1	118	32	44	5	76	31	31
Zr	54	189	126	39	97	157	127	24	122	270	170	48	98	228	146	44	90	168	133	25
S	1072	1605	1397	240	138	573	418	158	874	7366	2673	2465	754	2167	1252	588	1011	21741	8539	8353

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; ppm = partes por millón; AP = alteración propilitica; AA = alteración argílica; AAASA = alteración argílica avanzada sin alunita; AAAA = alteración argílica avanzada con alunita.

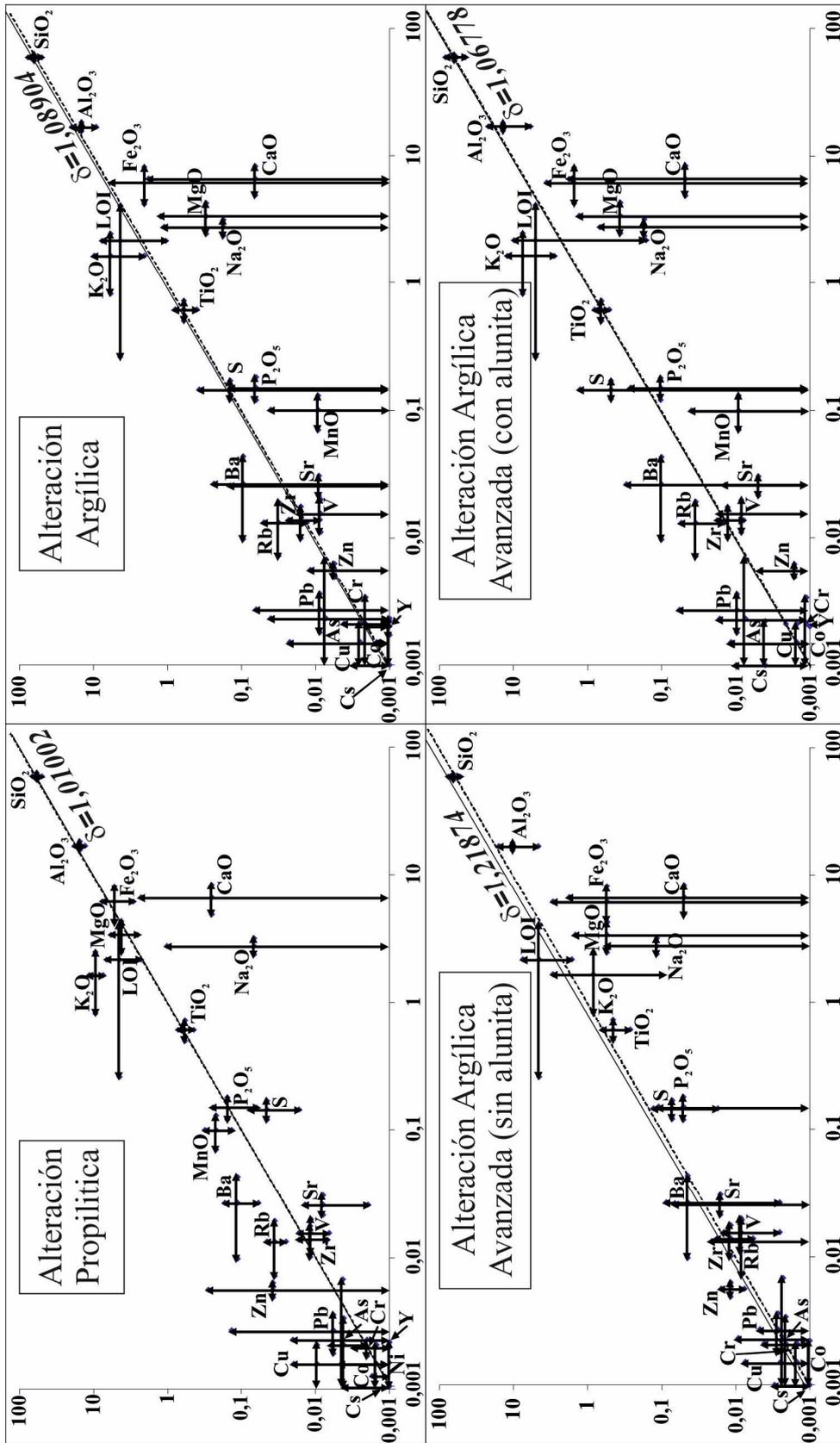


Figura 4-30. Diagramas logarítmicos donde se enfrentan los valores de la roca no alterada (eje X) frente a los calculados por el balance de masas para las diferentes zonas de alteración de San José (eje Y). Los valores vendrían expresados en (g/100 g); se han representado diversos elementos, tanto mayoritarios (en forma de óxidos) como minoritarios (en forma elemental). La línea discontinua representa una relación 1:1 (cambio de masa nulo, es decir, sin alteración), mientras que la continua representa la isocoma ideal en cada caso. Los valores situados por encima de dicha línea mostrarían la existencia de un enriquecimiento respecto a la roca no alterada; los situados por debajo de la misma, en cambio, sufrirían un empobrecimiento.

4-4.1.2. Rodalquilar

Se han empleado un total de 27 análisis, repartidos en alteración propilítica (n = 7), argílica (n = 7), argílica avanzada sin alunita (n = 6) y con alunita (n = 7). En la Tabla 4-24 se presentan los valores más representativos obtenidos; para más detalle, se debe consultar el Anexo XIX.

Una vez recalculado el balance de masas (Anexo XXIII), se observa que la alteración propilítica viene acompañada de un ligero descenso de masa, concretamente de 0,99% wt, siendo su masa de $99,01 \pm 11,94\%$ wt respecto a la roca inalterada. LOI, K₂O y MnO son los elementos mayoritarios que muestran enriquecimiento (Figura 4-31); en los elementos minoritarios, destacan Ba y Rb. En el lado de los empobrecimientos, destacan entre los mayoritarios CaO y Na₂O, P₂O₅ y Al₂O₃ en menor medida; entre los minoritarios, S, Sr, Zr y Cr. Sin embargo, existen numerosos elementos que se comportan como inmóviles: SiO₂, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, V, Zn y Cu. La isocona es similar a la relación 1:1.

En la alteración argílica se agudiza la pérdida de masa, concretamente un descenso de 15,77% wt respecto a la roca inalterada (es decir, su masa es $84,23 \pm 45,58\%$ wt). Observando la Figura 4-31, sobresale el enriquecimiento en K₂O, LOI, S, Ba, Rb y Cu. No se observan elementos con comportamiento inmóvil, por lo que todos los demás elementos sufren empobrecimientos en mayor o menor medida. La pendiente de la isocona aumenta ostensiblemente.

En la alteración argílica avanzada, en ausencia de alunita (Figura 4-31), los valores estudiados muestran también de media un empobrecimiento, concretamente de 8,20% wt, menor que en la alteración argílica (masa respecto a la roca original de $91,20 \pm 44,39\%$ wt). Se observa un enriquecimiento en LOI, S, Ba y Sr. De los demás elementos, sólo SiO₂ y Zr se muestran como inmóviles, siendo los demás lixiviados. La isocona sigue siendo positiva, pero con una pendiente más suave. En presencia de alunita (Figura 4-31), el porcentaje de masa perdida es mucho mayor, concretamente de 60,74% wt, quedando entonces la masa de la roca alterada en esta zona con una media de $39,26 \pm 51,03\%$ wt). En esta alteración los elementos sufren un empobrecimiento, con las excepciones de S, que sufre enriquecimiento, y LOI, que se comporta como inmóvil. La pendiente de la isocona aumenta ostensiblemente, situándose muy por encima de la relación 1:1.

4-4.1.3. Carboneras

Se han efectuado un total de 23 análisis en esta zona, de los cuales 7 muestras corresponden a roca con alteración propilítica, 6 muestras a la alteración argílica y 10 muestras a la alteración argílica avanzada, siendo en este último grupo la mitad muestras sin presencia de alunita y la otra mitad con presencia de este sulfato. De forma resumida, los datos aparecen en la Tabla 4-25, y en el Anexo XX de forma extendida.

El tratamiento de los datos mediante el método de las isoconas (Anexo XXIV), revela que se da un ligero enriquecimiento en casi todas las alteraciones, excepto en la alteración argílica avanzada con presencia de alunita, donde se desarrolla un importante empobrecimiento. De este modo, y en la alteración propilítica, se da un ligero aumento de masa, concretamente de 8,19% wt, siendo entonces la masa de $108,19 \pm 4,29\%$ wt. De forma concreta (Figura 4-32), y entre los elementos mayores, se observa un importante enriquecimiento en LOI, MgO, K₂O, MnO y, en menor medida, SiO₂ y Al₂O₃. Por el contrario, CaO y Na₂O sufren un lavado casi completo. En el grupo de los elementos menores, destacan los enriquecimientos en Zn, Ba y Rb, y los empobrecimientos en S, Sr, Zr, Cr y Cu. En ambos grupos de elementos se dan comportamientos inmóviles:

Tabla 4-24. Síntesis de los datos obtenidos en diferentes alteraciones de muestras estudiadas mediante XRF del Distrito de Rodalquilar. Los datos de roca no alterada corresponden a Toscani et al. (1990), Arribas (1992), Fernández Soler (1996) y Carrillo Rosúa (2005).

% wt	Roca no alterada (n = 19)				AP (n = 7)				AA (n = 7)				AAASA (n = 6)				AAAA (n = 7)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
SiO ₂	54,70	71,07	62,20	4,27	11,85	66,77	55,67	19,49	67,21	91,53	75,24	8,55	62,42	81,01	75,95	6,74	52,28	72,25	62,03	7,37
Al ₂ O ₃	6,20	18,00	15,08	2,79	3,64	14,60	12,58	3,96	5,22	19,37	13,19	4,51	6,72	23,41	14,29	5,53	12,60	21,87	16,32	3,46
Fe ₂ O ₃	2,37	8,36	5,19	1,75	1,33	7,09	4,81	2,21	0,21	6,57	2,42	2,28	0,21	2,34	1,13	0,91	0,81	6,59	2,47	2,28
MnO	0,05	0,18	0,10	0,04	0,02	0,43	0,24	0,16	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
MgO	0,50	5,86	2,77	1,35	0,79	7,15	3,67	2,10	0,01	1,02	0,36	0,33	0,12	0,25	0,20	0,04	0,01	0,76	0,30	0,32
CaO	0,92	9,43	5,53	2,34	0,40	44,28	7,39	16,28	0,01	0,18	0,05	0,06	0,01	0,35	0,08	0,13	0,01	0,88	0,17	0,32
Na ₂ O	0,59	2,99	2,15	0,64	0,10	2,03	1,06	0,72	0,01	1,34	0,32	0,47	0,06	0,68	0,27	0,22	0,01	0,62	0,29	0,24
K ₂ O	0,69	11,10	2,81	2,43	1,06	10,17	5,34	3,11	0,03	8,11	4,21	3,28	0,12	1,15	0,37	0,40	0,87	8,06	4,00	2,37
TiO ₂	0,25	0,89	0,55	0,19	0,14	0,55	0,44	0,15	0,29	0,56	0,49	0,10	0,42	0,57	0,49	0,06	0,47	0,54	0,50	0,03
P ₂ O ₅	0,05	0,17	0,11	0,03	0,05	0,12	0,09	0,03	0,02	0,09	0,05	0,03	0,05	0,25	0,11	0,07	0,03	0,24	0,12	0,07
LOI	0,58	7,62	2,87	2,12	3,72	36,40	10,11	11,69	3,21	8,39	4,68	1,90	3,17	13,48	6,15	3,69	6,34	20,53	14,67	5,32
Total	99,29	100,46	99,99	0,35	99,66	102,98	101,40	1,05	100,59	102,01	101,01	0,46	93,09	102,66	99,05	4,31	94,75	103,25	100,88	2,93
ppm																				
As	5	11	8	3	8	118	42	39	8	198	100	73	28	263	127	108	55	750	223	247
Ba	156	920	360	173	288	1357	666	371	50	974	490	383	384	739	546	122	50	1000	598	309
Co	6	104	22	26	3	32	14	10	6	114	26	39	8	31	18	8	3	80	26	29
Cr	31	153	68	43	17	111	43	32	5	48	29	14	7	57	41	18	10	93	37	29
Cu	8	51	17	13	4	20	12	6	4	32	18	13	2	27	8	10	0	67	34	30
F					7	12525	2125	4600	750	2555	1186	676	42	893	348	297	750	10626	2880	3708
Nb	3	13	9	5	3	131	43	49	2	67	18	23	0	74	23	34	6	59	23	21
Ni	4	25	12	7	3	37	13	12	2	23	7	7	0	9	5	3	2	9	5	2
Pb	11	24	16	5	1	39	19	16	2	306	98	104	3	238	88	88	0	767	243	265
Rb	41	555	144	117	148	528	285	140	25	387	188	137	10	111	59	37	13	363	130	129
Sr	62	232	188	44	36	275	102	84	35	365	126	113	256	1609	540	526	64	1149	516	427
V	47	242	122	50	29	152	105	46	51	145	103	37	52	209	104	54	56	148	93	35
Y	11	36	23	8	0	15	8	6	0	26	10	9	0	1	0	0	0	22	7	8
Zn	29	178	63	37	27	303	94	96	2	105	23	37	0	29	12	13	0	18	8	7
Zr	75	197	132	35	6	111	80	36	86	162	125	24	57	137	113	30	106	172	139	24
S	788	1658	1176	443	230	1210	576	364	931	4782	1962	1315	1045	11032	3915	3645	5829	46702	24640	16540

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; ppm = partes por millón; AP = alteración propilitica; AA = alteración argilica; AAASA = alteración argilica avanzada sin alunita; AAAA = alteración argilica avanzada con alunita.

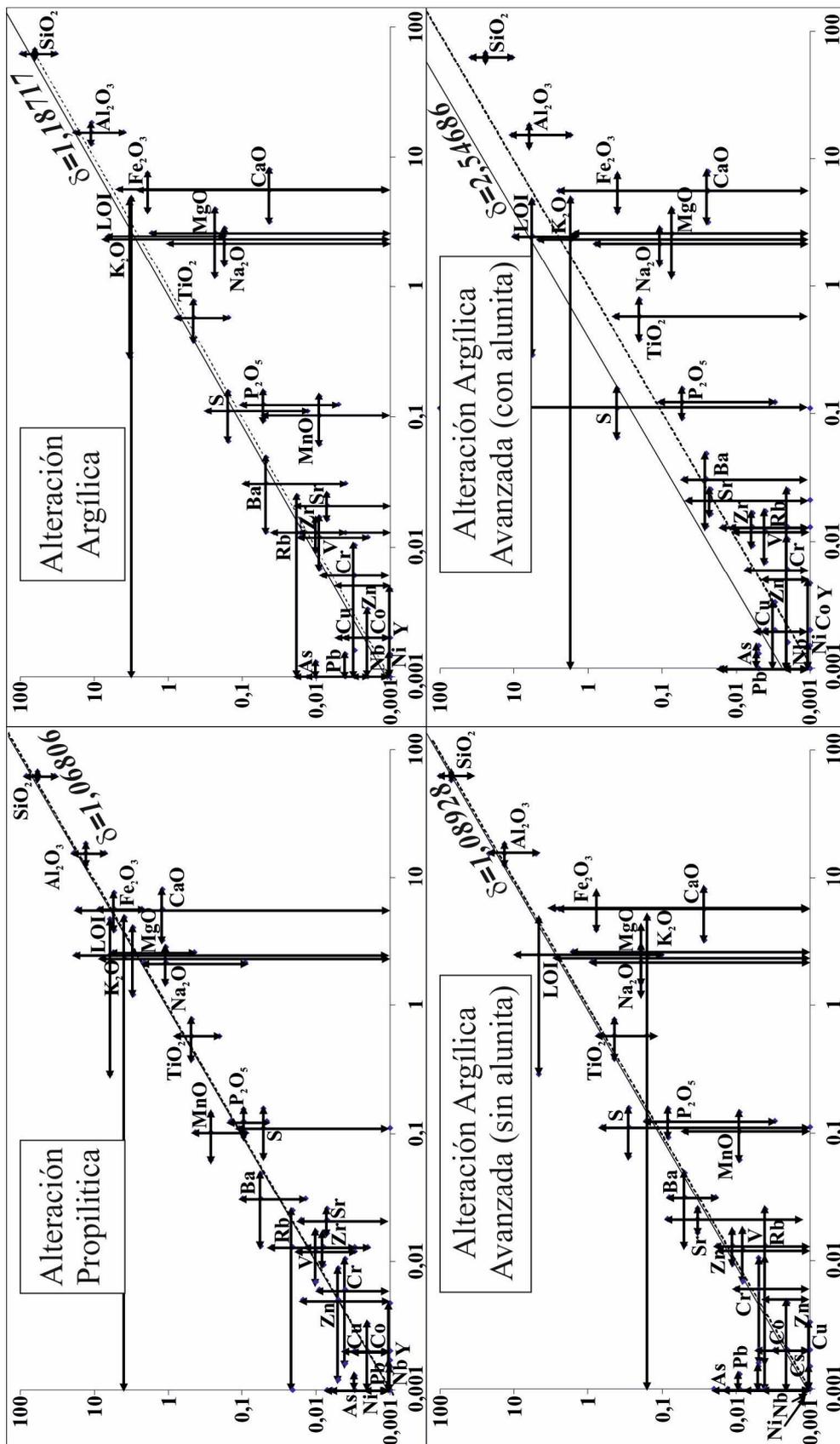


Figura 4-31. Diagramas logarítmicos donde se enfrentan los valores de la roca no alterada (eje X) frente a los calculados por el balance de masas para las diferentes zonas de alteración de Rodalquilar (eje Y). Los valores vendrían expresados en (g/100 g); se han representado diversos elementos, tanto mayoritarios (en forma de óxidos) como minoritarios (en forma elemental). La línea discontinua representa una relación 1:1 (cambio de masa nulo, es decir, sin alteración), mientras que la continua representa la isocon ideal en cada caso. Los valores situados por encima de dicha línea mostrarían la existencia de un enriquecimiento respecto a la roca no alterada; los situados por debajo de la misma, en cambio, sufrirían un empobrecimiento.

Tabla 4-25. Síntesis de los datos obtenidos en diferentes alteraciones de muestras estudiadas mediante XRF del Distrito de Carboneras. Los datos de roca no alterada corresponden a Fernández Soler (1996) y Carrillo Rosúa (2005).

% wt	Roca no alterada (n = 21)					AP (n = 7)					AA (n = 6)					AAASA (n = 5)					AAAA (n = 5)								
	Min	Max	Media	D. S.	n	Min	Max	Media	D. S.	n	Min	Max	Media	D. S.	n	Min	Max	Media	D. S.	n	Min	Max	Media	D. S.	n				
SiO ₂	55,00	67,70	60,26	3,25	50,10	61,98	58,71	4,35	57,89	76,37	64,95	6,92	53,35	81,45	72,77	11,17	12,53	73,24	41,10	21,74	12,53	73,24	41,10	21,74	12,53	73,24	41,10	21,74	
Al ₂ O ₃	14,80	17,90	15,91	0,81	14,25	15,95	15,25	0,54	12,70	20,02	15,75	2,52	13,69	16,96	14,62	1,38	13,17	23,99	19,22	4,48	13,17	23,99	19,22	4,48	13,17	23,99	19,22	4,48	
Fe ₂ O ₃	2,83	8,11	6,05	1,44	6,01	6,88	6,56	0,34	0,29	8,27	4,42	2,88	0,56	6,56	2,16	2,48	2,25	14,29	8,41	5,78	2,25	14,29	8,41	5,78	2,25	14,29	8,41	5,78	
MnO	0,03	0,14	0,11	0,03	0,13	0,65	0,31	0,17	0,01	0,35	0,10	0,13	0,01	0,14	0,04	0,06	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	
MgO	1,36	6,05	3,66	1,22	4,71	8,14	6,38	1,29	0,31	5,32	2,29	2,25	0,22	3,81	0,96	1,59	0,08	0,52	0,34	0,17	0,08	0,52	0,34	0,17	0,08	0,52	0,34	0,17	
CaO	5,21	8,96	7,49	1,09	0,00	5,53	2,34	1,91	0,10	5,88	2,10	2,65	0,02	8,12	1,71	3,59	0,01	0,52	0,32	0,20	0,01	0,52	0,32	0,20	0,01	0,52	0,32	0,20	
Na ₂ O	1,78	3,31	2,42	0,35	0,43	2,24	1,25	0,70	0,01	1,93	0,63	0,78	0,16	0,57	0,27	0,18	0,09	1,90	1,02	0,67	0,09	1,90	1,02	0,67	0,09	1,90	1,02	0,67	
K ₂ O	0,77	2,61	1,36	0,49	1,99	4,55	2,95	0,96	1,12	5,05	3,16	1,59	0,10	1,27	0,71	0,51	3,88	8,49	6,71	1,89	0,51	3,88	8,49	6,71	1,89	0,51	3,88	8,49	6,71
TiO ₂	0,41	0,64	0,51	0,06	0,42	0,48	0,45	0,02	0,42	0,52	0,47	0,04	0,43	0,51	0,46	0,03	0,08	0,38	0,31	0,13	0,03	0,38	0,31	0,13	0,03	0,38	0,31	0,13	
P ₂ O ₅	0,09	0,14	0,11	0,01	0,08	0,10	0,09	0,01	0,03	0,11	0,07	0,03	0,05	0,17	0,10	0,04	0,03	0,30	0,21	0,12	0,04	0,30	0,21	0,12	0,04	0,30	0,21	0,12	
LOI	0,41	4,44	1,87	0,99	5,68	12,37	8,10	2,13	4,73	11,18	8,15	2,42	4,34	13,23	6,67	3,70	6,84	38,75	23,76	11,34	3,70	6,84	38,75	23,76	11,34	3,70	6,84	38,75	23,76
Total	99,28	100,06	99,75	0,28	101,24	105,02	102,40	1,34	100,88	103,97	102,10	1,11	95,56	104,32	100,48	3,68	100,24	103,62	101,40	1,50	3,68	100,24	103,62	101,40	1,50	3,68	100,24	103,62	101,40

ppm	0	24	7	10	2	60	28	26	8	111	45	42	41	376	131	141	22	1695	896	713	22	1695	896	713				
As	97	323	179	58	32	976	476	329	50	1233	468	447	50	638	446	228	281	1846	1051	696	281	1846	1051	696				
Ba	2	79	20	17	4	27	14	8	6	33	15	9	8	19	11	4	0	49	14	20	4	49	14	20				
Co	0	201	71	62	42	124	63	30	35	75	56	17	44	167	91	50	19	65	49	18	50	19	65	49	18			
Cr	4	46	25	10	1	151	37	53	8	117	48	41	11	106	37	39	21	203	96	69	39	21	203	96	69			
Cu	4	46	25	10	56	4217	1693	1704	750	3267	1613	1201	29	2555	864	1021	287	8015	2614	3239	287	8015	2614	3239				
F	4	8	5	1	0	98	19	35	1	43	11	16	5	86	57	33	3	46	13	19	33	46	13	19				
Nb	3	85	19	18	12	47	23	13	0	30	11	12	2	12	7	4	1	19	6	8	4	19	6	8				
Ni	8	23	14	4	0	91	22	32	0	644	121	257	0	89	26	38	6	2183	622	947	38	6	2183	622	947			
Pb	43	164	79	28	86	265	163	72	7	241	143	88	18	123	51	43	217	293	254	37	43	217	293	254	37			
Rb	126	520	198	87	7	74	36	26	2	207	101	79	25	784	307	331	71	491	272	179	79	25	784	307	331			
Sr	50	247	155	55	151	213	174	21	86	219	159	47	62	175	116	45	147	217	181	32	45	147	217	181	32			
V	15	25	16	3	0	11	3	4	0	13	7	6	0	5	1	2	0	7	2	3	2	7	2	3				
Y	16	76	52	16	118	4991	1225	1821	7	3098	564	1242	0	102	26	43	32	160	115	49	43	32	160	115	49			
Zn	62	130	88	19	9	58	30	17	42	76	60	11	39	80	62	18	28	71	46	18	11	39	80	62	18			
Zr	963	1471	1238	200	138	635	342	166	251	4133	1620	1548	662	2310	1574	635	4339	125364	55468	44787	662	2310	1574	635	4339	125364	55468	44787

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación estándar; % wt = porcentaje en peso de óxidos; ppm = partes por millón; AP = alteración propilítica; AA = alteración argílica; AAASA = alteración argílica avanzada sin alunita; AAAA = alteración argílica avanzada con alunita.

Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , V y Ni. La isocona muestra una pendiente ligeramente inferior a la establecida por la relación 1:1.

La alteración argílica (Figura 4-32) en este depósito sigue mostrando un enriquecimiento en la masa de 2,20% wt, siendo por tanto el valor absoluto de $102,20 \pm 7,43\%$ wt respecto a la masa de la roca inalterada. El enriquecimiento viene representado por LOI y K_2O , en los elementos mayores, y Ba, Pb, Zn y Cu, en los elementos menores. Los empobrecimientos se dan en CaO, MgO, Na_2O , MnO, Fe_2O_3 , Sr y Zr. Elementos con comportamiento inmóvil serían SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , V y Cu. La recta definida por la isocona coincide casi por completo con el ratio 1:1.

En la alteración argílica avanzada, vuelve a diferenciarse entre la presencia y ausencia de alunita (Figura 4-32). En su ausencia, esta alteración muestra una notable ganancia de masa, concretamente de 27,62% wt, alcanzando un $127,62 \pm 6,74\%$ wt respecto a la masa de la roca no alterada, siendo entonces el valor de la isocona notablemente inferior a la relación 1:1. A escala individual de los elementos, se observa un importante enriquecimiento en SiO_2 , Al_2O_3 , LOI, TiO_2 , P_2O_5 , S, Ba, Sr, Cr y Cu, y empobrecimiento en Fe_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O y MnO, comportándose como inmóviles V, Zr y Rb. Sin embargo, en presencia de la alunita, esta roca muestra una importante pérdida de masa (51,04% wt), siendo por tanto $48,96 \pm 57,21\%$ wt en comparación con la roca fresca; la ratio de la isocona es claramente superior a la relación 1:1. LOI, K_2O , S y Ba sufren un claro enriquecimiento, y Rb y Cu se comportan como inmóviles; todos los demás sufren un empobrecimiento sistemático.

4-4.1.4. Mazarrón

Se han realizado un total de 24 análisis (Anexo XXI). De éstos, 9 corresponden a la alteración propilítica, 7 a la alteración argílica y 8 a la alteración argílica avanzada. La ausencia de otras fases tales como pirofilita o dickita hace que la alteración argílica avanzada esté esencialmente representada por la alunita, por lo que sólo hay un grupo.

A partir de los valores medios (Tabla 4-26), los datos mediante el método de las isoconas (Anexo XXV) muestran un ligero aumento de masa en la alteración propilítica, sufriendo una ganancia en la masa de 5,22% wt, siendo el balance total de masa $105,22 \pm 10,92\%$ wt respecto a la roca total. El ratio de la isocona es ligeramente menor al correspondiente a la relación 1:1. Los elementos que dan lugar a dicho enriquecimiento (Figura 4-33) son SiO_2 , K_2O , TiO_2 , S, Ba, Rb, Pb, Zn, Zr, Cr y Nb. Solamente Fe_2O_3 muestra proporciones similares a los de la roca inalterada; con un empobrecimiento desigual en los demás casos.

Para la alteración argílica (Figura 4-33) hemos obtenido una pérdida de masa de 42,00% wt, siendo entonces la masa de la roca alterada de $58,00 \pm 15,67\%$ wt (respecto a la roca inalterada). La isocona muestra valores notablemente superiores a la relación 1:1. Sólo S, Pb y Zn muestran enriquecimientos, y Nb se comporta como incompatible; todos los demás sufren un lixiviado sistemático.

En la alteración argílica avanzada (Figura 4-33), la pérdida de masa es de 38,56% wt, con una masa total en la roca alterada de $61,44 \pm 28,44\%$ wt. La isocona repite el ser inferior a la relación 1:1. Los elementos que sufren enriquecimiento son S, Pb y Zn (igual que en el caso anterior), si bien LOI y K_2O se comportan como incompatibles. El resto de los elementos sufren un lixiviado.

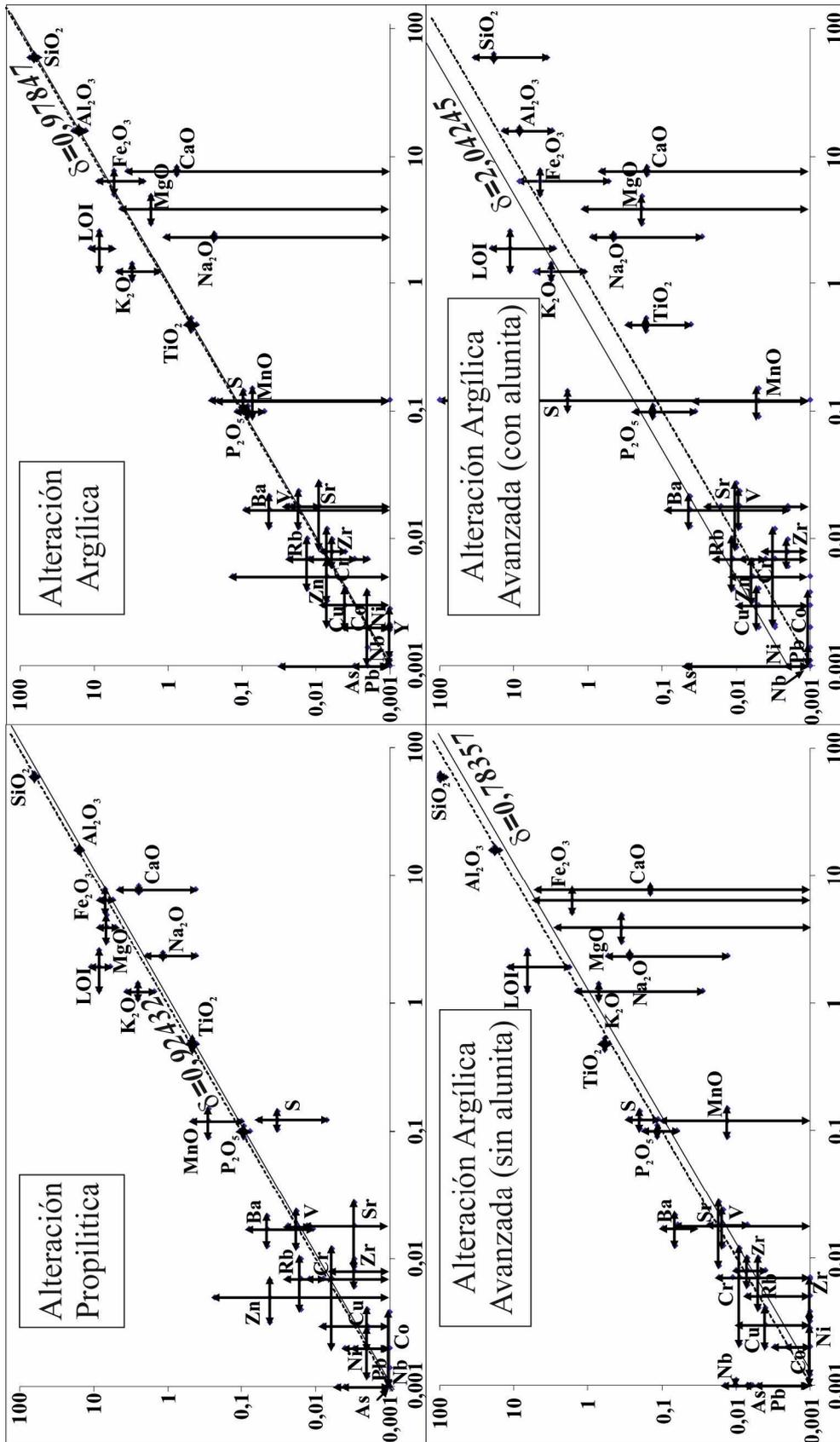


Figura 4-32. Diagramas logarítmicos donde se enfrentan los valores de la roca no alterada (eje X) frente a los calculados por el balance de masas para las diferentes zonas de alteración de Carboneras (eje Y). Los valores vendrían expresados en (g/100 g); se han representado diversos elementos, tanto mayoritarios (en forma de óxidos) como minoritarios (en forma elemental). La línea discontinua representa una relación 1:1 (cambio de masa nulo, es decir, sin alteración), mientras que la continua representa la isocon ideal en cada caso. Los valores situados por encima de dicha línea mostrarían la existencia de un enriquecimiento respecto a la roca no alterada; los situados por debajo de la misma, en cambio, sufrirían un empobrecimiento.

Tabla 4-26. Síntesis de los datos obtenidos en diferentes alteraciones de muestras estudiadas mediante XRF del Distrito de Mazarrón. Los datos de roca no alterada corresponden a Arana et al. (1993), Turner et al. (1999), Benito et al. (1999), Carrillo Rosúa (2005) y Cesare et al. (2009).

% wt	Roca no alterada (n = 14)				AP (n = 9)				AA (n = 7)				AAAA (n = 8)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
SiO ₂	52,02	64,00	57,64	3,92	62,70	74,37	67,05	3,89	55,93	68,51	64,35	4,48	3,35	63,26	42,16	24,31
Al ₂ O ₃	12,80	17,58	15,56	1,54	11,23	15,98	13,50	1,38	11,33	15,47	13,00	1,80	5,53	38,29	17,40	11,93
Fe ₂ O ₃	0,65	14,50	4,98	3,29	0,93	5,23	3,37	1,29	2,07	12,42	5,66	4,10	0,49	16,81	7,97	5,67
MnO	0,02	0,14	0,07	0,03	0,00	1,52	0,18	0,50	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01
MgO	1,23	4,56	2,17	0,88	0,01	1,85	0,62	0,75	0,01	0,66	0,21	0,23	0,01	0,70	0,13	0,24
CaO	2,54	8,38	4,05	1,57	0,19	3,09	0,78	0,90	0,18	0,58	0,34	0,14	0,07	0,74	0,28	0,28
Na ₂ O	2,21	5,57	3,72	1,01	0,36	1,26	0,81	0,26	0,01	0,82	0,31	0,30	0,01	0,62	0,34	0,27
K ₂ O	0,78	5,32	3,59	1,12	6,35	11,17	9,01	1,60	7,59	9,66	8,80	0,77	3,08	10,05	7,96	2,44
TiO ₂	0,44	1,75	0,74	0,36	0,52	0,95	0,81	0,16	0,54	0,83	0,73	0,10	0,04	0,87	0,53	0,32
P ₂ O ₅	0,21	0,32	0,26	0,06	0,18	0,49	0,31	0,12	0,19	1,16	0,46	0,33	0,16	1,03	0,46	0,32
LOI	1,00	9,43	5,75	2,42	3,28	7,16	4,49	1,25	4,12	10,23	6,13	1,94	7,55	43,56	22,24	14,44
Total	96,04	104,37	98,68	2,24	99,28	102,35	100,92	1,06	98,85	101,32	99,98	0,91	94,98	102,68	99,48	2,24
ppm																
As	12	15	14	2	31	478	207	159	18	1359	406	513	15	1307	409	515
Ba	585	1172	925	304	1153	2046	1712	311	748	1680	1361	316	50	5207	1651	1578
Co	12	38	21	15	7	130	39	39	8	87	31	28	5	145	32	48
Cr	14	108	75	53	83	287	170	62	109	447	205	122	84	361	170	91
Cu	8	93	41	46	8	180	42	55	3	124	37	42	4	69	34	22
F					61	2667	904	730	4	750	624	278	750	6227	1760	1984
Nb	10	17	14	4	5	74	32	20	13	32	24	7	8	69	26	19
Ni	13	41	27	14	2	64	20	21	2	60	17	20	3	23	8	6
Pb	7	391	132	120	152	1676	762	581	86	4794	1645	1951	96	4346	1176	1540
Rb	28	264	187	62	216	422	350	71	235	354	327	43	88	596	250	183
Sr	305	894	667	178	178	708	410	170	85	810	300	243	53	380	132	105
V	88	370	186	160	35	111	68	23	39	103	67	22	44	554	173	172
Y	27	36	30	5	3	54	18	16	3	45	16	14	3	13	8	5
Zn	41	211	79	47	91	2108	708	711	128	907	344	257	32	1344	427	454
Zr	16	236	141	113	181	433	343	92	206	353	289	49	18	359	217	128
S	1267	2518	1893	885	225	8813	4270	3290	4760	16142	8460	4276	14244	149096	54379	51537

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de óxidos; ppm = partes por millón; AP = alteración propilítica; AA = alteración argílica; AAAA = alteración argílica avanzada con alúmina.

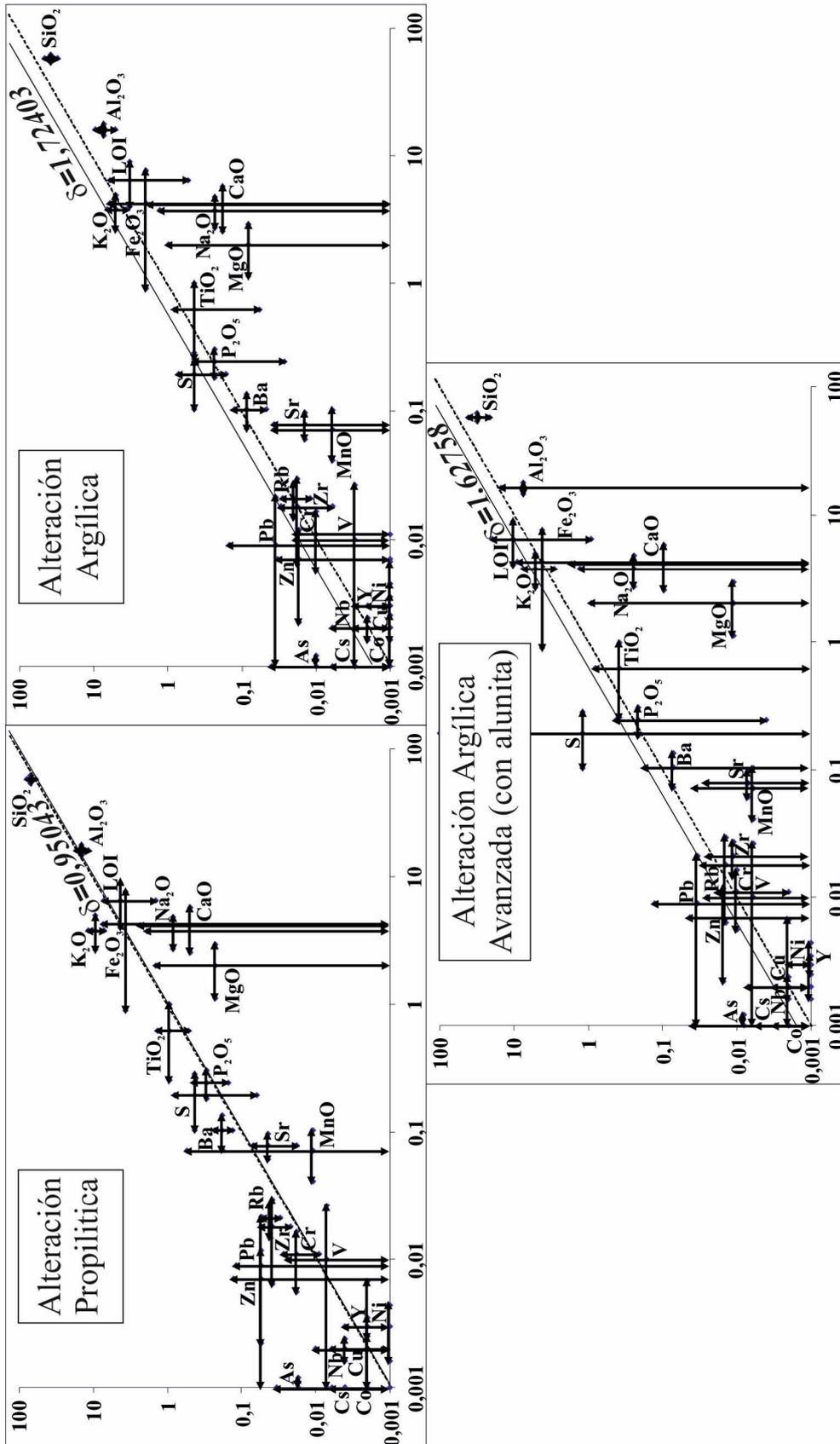


Figura 4-33. Diagramas logarítmicos donde se enfrentan los valores de la roca no alterada (eje X) frente a los calculados por el balance de masas para las diferentes zonas de alteración de Mazarrón (eje Y). Los valores vendrían expresados en (g/100 g); se han representado diversos elementos, tanto mayoritarios (en forma de óxidos) como minoritarios (en forma elemental). La línea discontinua representa una relación 1:1 (cambio de masa nulo, es decir, sin alteración), mientras que la continua representa la isocona ideal en cada caso. Los valores situados por encima de dicha línea mostrarían la existencia de un enriquecimiento respecto a la roca no alterada; los situados por debajo de la misma, en cambio, sufrirían un empobrecimiento.

4-4.2. Discusión

4-4.2.1. San José

A partir de los valores discutidos mediante el balance de masas, y observando la evolución de los elementos a lo largo de las diferentes zonas de alteración (Figuras 4-34 y 4-35), se observan una serie de características de este depósito.

Existe una importante correlación entre la geoquímica y la mineralogía de alteración. Destaca el enriquecimiento gradual en Si a medida que aumenta el grado de alteración, ya observado en el estudio mineralógico, como corresponde al desarrollo de sistemas epitermales (Hedenquist *et al.*, 2000). Un hecho similar ocurre con la pérdida a la calcinación (LOI), que en este caso se asocia principalmente a la presencia de minerales que contienen agua (filosilicatos) y S (sulfatos de Fe-Al).

Fe, Al y P muestran un empobrecimiento gradual al incrementarse el grado de alteración, asociado a la desaparición de las fases minerales que los contienen. Sin embargo, su proporción vuelve a incrementarse en la alteración argílica avanzada con alunita, por aparecer asociados a sulfatos y sulfofosfatos (alunita, jarosita, barita, hinsdalita), si bien siempre por debajo de la proporción original de la roca inalterada. Por el contrario, el azufre sí supera dicha proporción en las rocas donde aparecen los sulfatos y sulfofosfatos mencionados.

En el Mg y Mn, se da un enriquecimiento puntual en la alteración propilítica, y su empobrecimiento y casi total desaparición en el resto de zonas de alteración. Este hecho respondería a que, en niveles avanzados de alteración, no se dan fases estables que contengan dichos elementos. Sin embargo, al alcanzar los fluidos hidrotermales la zona correspondiente a la alteración propilítica, la neutralización de los fluidos permite la formación de clorita, fijando los elementos lavados anteriormente. Un hecho similar ocurre con Cu, Pb y Zn, los cuales se muestran en bajas proporciones en zonas de medio y alto grado de alteración, incrementándose significativamente en zonas de alteración de bajo grado. El origen de estos metales puede ser, bien por lavado de las rocas en las zonas de mayor alteración, o bien con un origen profundo, ascendido por los fluidos hidrotermales; la posibilidad de un aporte por parte del fluido hidrotermal es el más probable, dado la mayor riqueza de estos elementos en la alteración propilítica vinculada a las venas de cuarzo ricas en sulfuros de metales base (etapa ácida 2), que en la etapa ácida 1. Su precipitación respondería a una neutralización del pH y/o un descenso de la temperatura (Lydon, 1988). No obstante, no se debe descartar la importancia del paso de un ambiente reductor en las venas a un ambiente oxidante en la roca de caja, ya que la presencia de estos elementos se vincula a los óxidos formados en la cloritización de los ferromagnesianos.

Ca y Na, no muestran capacidad de fijación ni siquiera en la alteración propilítica, por lo que se da un lavado sistemático en todas las zonas de alteración. Entre los elementos menores, V e Y muestran un comportamiento similar.

El Ti es el único elemento que se muestra en proporciones estables e iguales a los de la roca inalterada. Esto se debe a su comportamiento relativamente inmóvil, que desaparece en la alteración argílica avanzada, donde las condiciones son lo suficientemente extrema para darse entonces movilización, precipitando (y, por tanto, enriqueciendo) en las zonas con presencia de alunita. Otros elementos minoritarios, tales como Co, Cr, Nb, Ni y Zr se comportan en general como inmóviles, presentes en fases minerales accesorias que no se alteran (p. ej. circón).

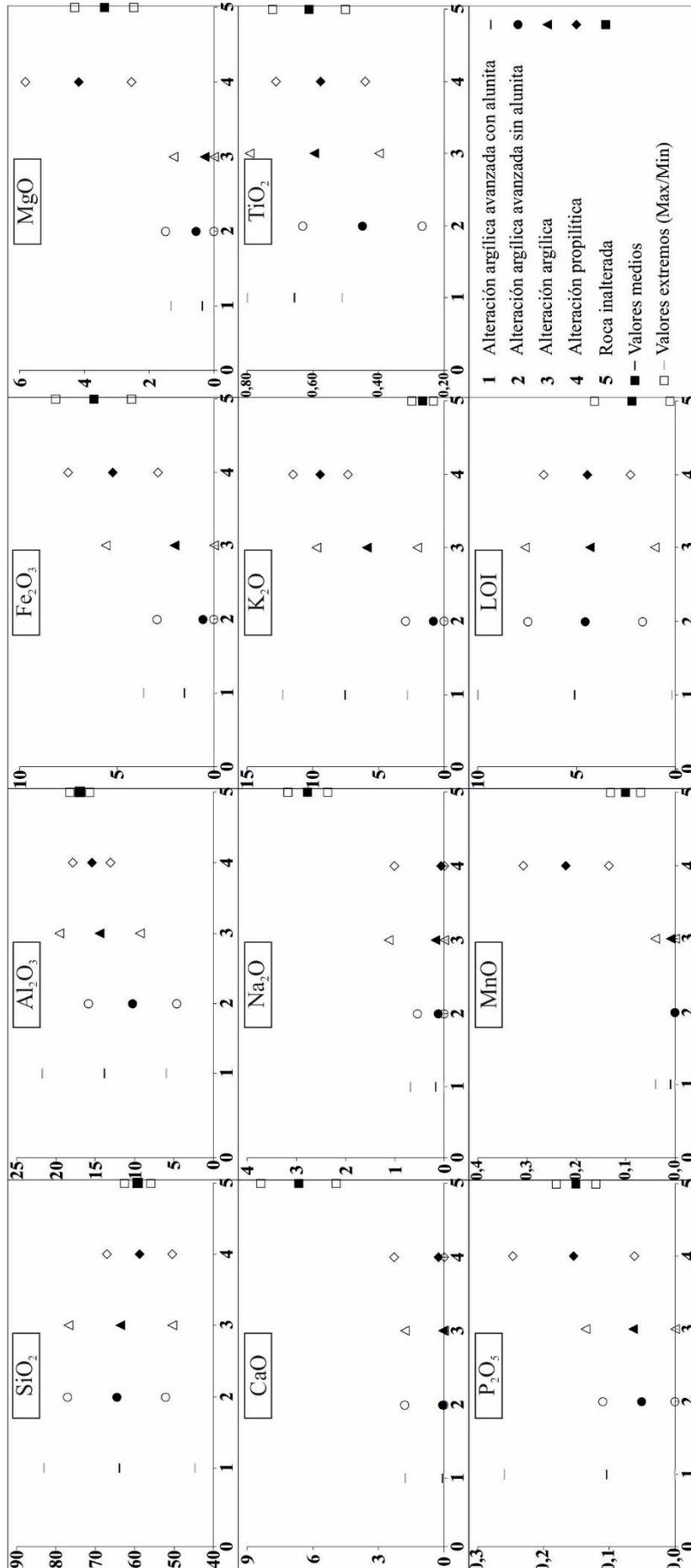


Figura 4-34. Diagramas donde se representan las proporciones de los diferentes elementos mayores a lo largo de las zonas de alteración de San José, una vez realizado el balance de masas. Mediante el eje x se identifican las diversas zonas de alteración (ver recuadro). El eje y representa el valor en % en peso de óxido (% wt).

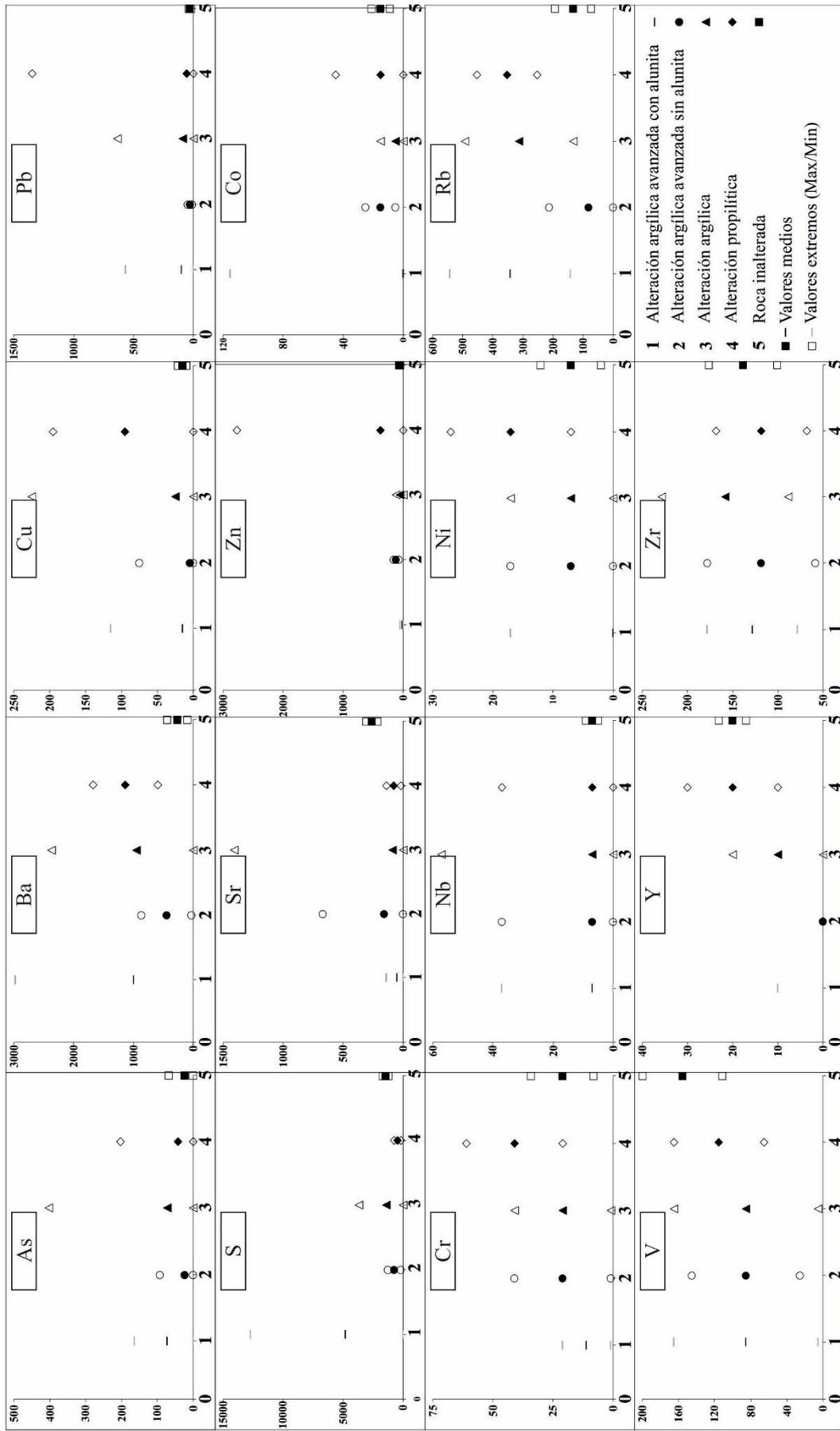


Figura 4-35. Diagramas donde se representan las proporciones de los diferentes elementos menores a lo largo de las zonas de alteración de San José, una vez realizado el balance de masas. Mediante el eje x se identifican las diversas zonas de alteración (ver recuadro). El eje y representa el valor en partes por millón (ppm).

Sin embargo, es el enriquecimiento en K lo que más sobresale en este distrito minero. Salvo en la alteración argílica avanzada sin alunita, este elemento muestra un enriquecimiento de 5 a 10 órdenes en las zonas de alteración, siendo el máximo en la alteración propilítica; similares comportamientos muestran Ba y Rb, ocupando posiciones similares al potasio. El enriquecimiento estaría vinculado a la formación y presencia de diversos minerales ricos en K, como feldespato potásico (alteración propilítica), illita (alteración argílica) y alunita (alteración argílica avanzada con alunita). Este enriquecimiento es congruente en depósitos epitermales de baja sulfuración, donde en la alteración es abundante la adularia y la illita (White y Hedenquist, 1995). Sin embargo, la vasta extensión de la zona alterada, junto con el desarrollo de zonas de alteración tales como alteración argílica avanzada y silicificaciones, con abundante presencia de caolinita/dickita, alunita y pirofilita, apuntan sin embargo a un depósito de alta sulfuración.

Este potasio sería aportado por el fluido hidrotermal. Esta alteración ya fue descrita por Fernández Soler (1996), vinculándolo con el desarrollo de vulcanismo en la zona superior de sistemas extensionales (Kerrick, 1988), ayudado por la descompresión en profundidad y/o superposición de láminas corticales a diferente temperatura, formando entonces brechas cloríticas con un claro empobrecimiento en dicho elemento. Por lo tanto, la lixiviación de rocas subyacentes sería la fuente del potasio que se adicionaría a los fluidos hidrotermales. El emplazamiento en profundidad de sistemas hidrotermales de tipo pórfido o la intrusión de rocas calcoalcalinas ricas en potasio (Arribas, 1992) ofrecen otras posibilidades de obtener K, si bien no se han observado pórfidos en la zona, ni rocas calcoalcalinas ricas en K al sur de la Falla de Carboneras

4-4.2.2. Comparativa con otros distritos de la zona

Al comparar la evolución de los elementos mayores (Tabla 4-27) y menores (Tabla 4-28) de los diferentes distritos mineros estudiados, la principal característica que comparten todos ellos es la existencia de un enriquecimiento sistemático en K de las zonas alteradas. Este hecho requiere que las diferentes posibilidades propuestas para San José, metasomatismo cortical en profundidad (Fernández Soler, 1996) y/o emplazamiento en profundidad de pórfidos y rocas calcoalcalinas ricas en K (Arribas, 1992), se den en los demás; la primera posibilidad cuenta como ventaja que su desarrollo es posible en un sólo pulso a escala regional, y no con un desarrollo puntual y sistemático, como en magmatismo en profundidad. Junto al K, Rb y Ba muestran un comportamiento similar, que se asocia a su afinidad química.

Otro rasgo característico es el comportamiento como barrera geoquímica de la alteración propilítica. En San José, Rodalquilar y Carboneras, es observable un enriquecimiento en Mg y Mn; por el contrario, estos elementos no se concentran en la alteración propilítica de Mazarrón. Este hecho se vincula a la mineralogía propia de cada entorno: en los enriquecimientos, se da la formación de clorita, a la cual aparecen relacionados Mg y Mn; por el contrario, en Mazarrón no aparece dicha fase. Por otro lado, tanto San José como Mazarrón muestran un claro enriquecimiento de elementos de metales base (Zn, Pb y Cu), siendo menor en Carboneras e inexistente en Rodalquilar.

Esta evolución tan dispar muestra una correlación con el tipo de mineralización existente en los distritos: San José y Mazarrón son las mineralizaciones más importantes en minerales de estos metales (Arana *et al.*, 1993; presente memoria) mientras que en Carboneras su proporción es sensiblemente menor (Carrillo Rosúa, 2005); Rodalquilar, por contra y pese a tener algunos sistemas filonianos con dichas fases (Arribas, 1992), se consideran accesorios en el distrito. Para justificar su presencia, se propone que los fluidos hidrotermales, que contienen dichos elementos, al llegar a dicha zona de

alteración, sufren tal grado de enfriamiento y/o neutralización del pH, lo que probablemente facilitó su precipitación (Figura 4-36.A). Dicho enriquecimiento también se da en menor medida en las zonas de alteración argílica, indicando que dicha evolución es gradual (Figura 4-36.B). Estos elementos aparecen asociados a la precipitación de óxidos, vinculándose a condiciones oxidantes. No obstante, al tratarse de muestras en zonas de superficie, no se descarta que en profundidad sea en forma reducida (sulfuros).

Como se ha mencionado en el capítulo 4-1.5, el incremento de intensidad de la alteración trae consigo un mayor grado de lixiviación, y aumento en el contenido en cuarzo (Cooke y Simmons, 2000; Hedenquist *et al.*, 2000). Este hecho se observa en San José y Rodalquilar, con un aumento en Si, y un lixiviado sistemático de la gran mayoría de los demás elementos. Por el contrario, en Carboneras, si bien se observa el enriquecimiento en Si, el lixiviado no es tan claro, con elementos que sufren un enriquecimiento al intensificarse la alteración (Al, Ti), indicando un aporte a partir del fluido hidrotermal. La presencia de Al se vincula a la formación de filosilicatos y de

Tabla 4-27. Valores de elementos mayores de varios distritos del SE de España a lo largo de las diferentes zonas de alteración. Los datos aparecen en forma de porcentaje en peso de óxidos (% wt).

			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	L.O.I.
ROCA NO ALTERADA	SAN JOSÉ	M. N.	59,19	16,93	6,18	3,38	6,63	2,76	1,64	0,61	0,15	0,10	2,16
		D.S.N.	3,33	1,29	1,95	0,91	1,72	0,40	0,82	0,11	0,03	0,03	1,90
	RODALQUILAR	M. N.	62,64	15,49	5,66	2,61	5,60	2,16	2,34	0,58	0,12	0,10	2,47
		D.S.N.	4,40	2,87	1,80	1,39	2,41	0,66	2,50	0,20	0,03	0,04	2,18
	CARBONERAS	M. N.	59,53	16,01	6,39	3,92	7,72	2,35	1,24	0,48	0,10	0,12	1,92
		D.S.N.	3,34	0,83	1,32	0,92	0,48	0,11	0,17	0,05	0,01	0,03	0,67
	MAZARRÓN	M. N.	57,94	16,15	4,26	2,02	4,17	3,76	3,80	0,62	0,25	0,07	6,48
		D.S.N.	4,01	1,57	3,36	0,90	1,61	1,03	1,15	0,37	0,06	0,03	2,47
AP	SAN JOSÉ	M. C.	58,72	15,44	5,20	4,19	0,25	0,07	9,43	0,58	0,15	0,22	4,46
		±	8,31	2,41	2,32	1,64	2,04	0,95	2,09	0,14	0,09	0,09	2,21
	RODALQUILAR	M. C.	58,78	13,11	5,40	3,00	1,20	1,08	3,90	0,48	0,10	0,26	6,14
		±	24,90	5,94	3,13	2,55	15,51	0,99	4,00	0,28	0,05	0,17	11,34
	CARBONERAS	M. C.	63,20	15,85	6,94	6,69	2,46	1,15	2,53	0,47	0,09	0,28	8,36
		±	6,23	1,21	1,40	1,65	2,04	0,74	1,02	0,06	0,02	0,18	2,34
	MAZARRÓN	M. C.	69,64	14,43	3,65	0,22	0,49	0,83	9,50	0,94	0,30	0,01	4,30
		±	9,55	2,67	3,66	1,21	1,87	1,07	2,30	0,42	0,15	0,54	2,85
AA	SAN JOSÉ	M. C.	63,62	14,42	2,03	0,30	0,06	0,17	5,90	0,60	0,06	0,01	4,32
		±	13,19	5,11	3,55	0,94	1,72	0,95	3,83	0,20	0,07	0,03	3,27
	RODALQUILAR	M. C.	63,77	10,95	1,88	0,23	0,04	0,17	3,14	0,45	0,05	0,01	3,27
		±	30,28	6,91	2,78	1,42	2,41	0,77	4,00	0,30	0,05	0,04	3,10
	CARBONERAS	M. C.	65,60	16,09	5,46	1,72	0,76	0,24	3,05	0,49	0,08	0,07	8,45
		±	9,28	2,98	3,28	2,50	2,78	0,81	1,67	0,07	0,03	0,14	2,66
	MAZARRÓN	M. C.	38,46	7,35	1,99	0,08	0,18	0,23	5,08	0,44	0,23	0,01	3,29
		±	7,70	2,21	4,14	0,91	1,61	1,05	1,47	0,38	0,21	0,03	2,77
AAASA	SAN JOSÉ	M. C.	64,51	10,23	0,55	0,55	0,05	0,12	0,83	0,45	0,05	0,00	4,54
		±	12,39	5,59	2,38	0,94	1,73	0,43	2,07	0,18	0,06	n.d.	2,89
	RODALQUILAR	M. C.	71,58	13,31	0,78	0,19	0,03	0,19	0,16	0,44	0,08	0,01	4,62
		±	32,67	8,30	2,02	1,39	2,41	0,69	2,53	0,28	0,08	0,04	4,52
	CARBONERAS	M. C.	98,99	17,88	1,62	0,35	0,14	0,27	0,71	0,59	0,12	0,01	6,59
		±	16,18	2,30	3,45	2,24	4,64	0,26	0,68	0,08	0,05	0,08	4,82
	MAZARRÓN	M. C.											
		±											
AAAA	SAN JOSÉ	M. C.	63,75	13,80	1,51	0,36	0,05	0,17	7,52	0,65	0,10	0,01	5,07
		±	19,23	7,89	2,09	0,95	1,73	0,51	4,74	0,14	0,16	0,03	4,90
	RODALQUILAR	M. C.	24,27	6,25	0,40	0,07	0,02	0,11	1,71	0,20	0,05	0,00	5,70
		±	13,48	4,52	2,04	1,40	2,41	0,67	2,82	0,22	0,05	n.d.	4,23
	CARBONERAS	M. C.	18,69	8,37	4,47	0,19	0,16	0,45	3,09	0,16	0,13	0,00	11,26
		±	15,09	5,29	3,94	0,93	0,50	0,42	1,98	0,12	0,09	0,03	8,36
	MAZARRÓN	M. C.	31,75	7,59	4,18	0,01	0,10	0,25	5,23	0,38	0,21	0,01	10,36
		±	10,24	7,60	4,92	0,91	1,61	1,05	2,38	0,43	0,21	0,03	9,44

M. N. = mediana normalizada; D. S. N. = desviación standard normalizada; M. C. = mediana corregida mediante balance de masas; ± = desviación corregida mediante balance de masas; AP = alteración propilítica; AA = alteración argílica; AAASA = alteración argílica avanzada sin alunita; AAAA = alteración argílica avanzada con alunita.

Tabla 4-28. Valores de elementos menores de varios distritos del SE de España a lo largo de las diferentes zonas de alteración. Los datos aparecen en forma de partes por millón (ppm).

			As	Ba	Cu	Pb	S	Sr	Zn	Co	Cr	Cs	Nb	Ni	Rb	V	Y	Zr
ROCA NO ALTERADA	SAN JOSÉ	M. N.	23	265	15	27	1456	259	56	15	21	10	7	7	132	155	20	138
		D. S. N.	45	167	6	9	240	46	7	6	13	12	2	5	60	44	3	38
	RODALQUILAR	M. N.	10	310	20	10	1110	210	50	20	60	0	10	10	130	120	20	130
		D. S. N.	3	178	13	5	456	45	38	27	44	0	5	7	120	51	8	36
	CARBONERAS	M. N.	0	170	30	10	1230	180	50	20	70	0	10	20	70	180	20	80
		D. S. N.	10	45	10	4	200	94	18	18	49	0	1	8	30	56	1	19
	MAZARRÓN	M. N.	10	1040	20	90	1940	790	70	10	110	10	20	30	210	100	30	180
		D. S. N.	2	311	47	123	905	182	48	15	54	0	4	14	63	164	5	116
AP	SAN JOSÉ	M. C.	43	1135	95	57	456	79	376	15	41	10	7	17	352	115	20	118
		±	160	540	100	1290	290	60	2390	30	20	30	30	10	100	50	10	50
	RODALQUILAR	M. C.	30	560	20	10	510	70	50	10	40	0	10	10	210	100	0	80
		±	40	420	10	20	590	90	100	30	50	30	50	10	190	70	10	50
	CARBONERAS	M. C.	10	450	20	10	330	30	420	10	60	0	10	20	160	180	0	30
		±	30	340	60	30	260	100	1890	20	60	20	40	20	80	60	0	30
	MAZARRÓN	M. C.	170	1820	20	540	4290	440	540	20	180	40	40	10	410	70	20	380
		±	170	500	80	640	3660	260	760	40	90	30	20	30	110	170	20	160
AA	SAN JOSÉ	M. C.	73	945	25	87	1406	89	56	5	21	10	7	7	312	85	10	158
		±	330	1420	200	550	2290	1320	60	10	20	20	50	10	180	80	10	70
	RODALQUILAR	M. C.	100	470	20	40	1520	70	0	10	30	0	10	0	180	90	0	100
		±	80	430	20	90	1390	110	50	40	50	80	20	10	190	70	10	60
	CARBONERAS	M. C.	30	420	40	20	960	90	70	20	70	0	10	10	130	170	10	60
		±	40	470	40	270	1610	120	1280	20	50	20	20	10	100	80	10	20
	MAZARRÓN	M. C.	100	860	10	350	4390	140	170	10	100	30	20	10	200	30	10	180
		±	300	390	50	1140	2740	230	160	20	90	30	10	20	80	160	10	120
AAASA	SAN JOSÉ	M. C.	23	445	5	27	726	159	116	15	21	10	7	7	82	85	0	118
		±	70	420	70	20	550	510	40	10	20	20	30	10	130	60	n.d.	60
	RODALQUILAR	M. C.	90	490	10	50	2840	330	0	20	50	0	10	0	40	80	0	110
		±	110	300	20	80	3600	510	40	30	50	80	30	10	130	80	0	70
	CARBONERAS	M. C.	70	670	40	0	1980	170	10	10	90	0	100	10	50	150	0	70
		±	180	300	50	50	850	440	60	20	80	100	40	10	60	80	n.d.	30
	MAZARRÓN	M. C.	73	995	15	97	4786	49	16	5	11	40	7	7	342	85	0	128
		±	90	1980	100	470	7940	90	30	110	10	60	30	10	200	80	10	50
AAAA	RODALQUILAR	M. C.	50	250	30	50	4050	220	0	10	20	0	10	0	20	40	0	60
		±	100	250	20	110	2759	210	40	30	50	30	10	10	130	60	10	50
	CARBONERAS	M. C.	470	420	50	10	18610	100	60	10	30	0	10	0	110	90	0	20
		±	430	400	40	440	3617	140	50	20	50	30	10	10	70	70	0	20
	MAZARRÓN	M. C.	80	720	20	340	11940	70	150	0	100	20	20	10	110	60	10	140
		±	310	1010	50	930	5172	190	280	30	80	30	10	10	130	190	10	140

M. N. = mediana normalizada; D. S. N. = desviación standard normalizada; M. C. = mediana corregida mediante balance de masas; ± = desviación corregida mediante balance de masas; AP = alteración propilítica; AA = alteración argílica; AAASA = alteración argílica avanzada sin alunita; AAAA = alteración argílica avanzada con alunita.

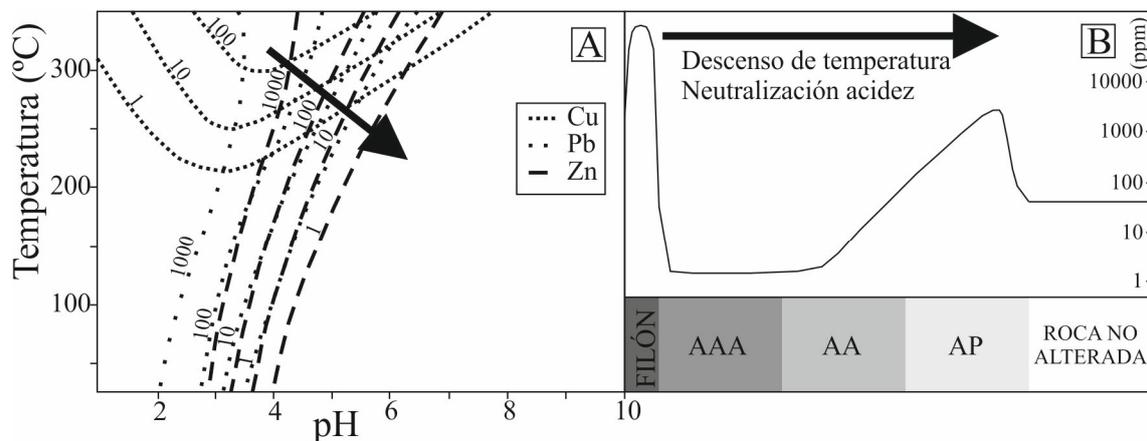


Figura 4-36. A. Diagrama pH-temperatura, con la solubilidad de los elementos de metales base (Cu, Pb, Zn) en partes por millón (ppm); la flecha marca la evolución propuesta en los distritos estudiados. Modificado de Lydon (1988). B. Modelo esquemático propuesto para San José, que muestra la evolución en la proporción de los metales base a lo largo de la alteración argílica avanzada (AAA), alteración argílica (AA) y alteración propilítica (AP).

alunita; el Ti, da lugar a la formación añadida de óxidos de Ti. En Mazarrón, el empobrecimiento es para todos los elementos, inclusive el Si. Este empobrecimiento en Si se asocia al lavado de la cristobalita microcristalina presente en la matriz.

En todos los distritos estudiados, se observa un enriquecimiento gradual en S al intensificarse la alteración, vinculado a una creciente formación de sulfatos de Fe-Al (alunita, jarosita, hinsdalita, beudantita).

4-4.3. Conclusiones

- El estudio de la geoquímica a escala de muestra total revela una importante vinculación de la evolución de los diversos elementos con la presencia y estabilidad de diversas fases minerales.
- La mayoría de los elementos, si bien sufren variaciones a lo largo de diferentes zonas de alteración, limitan su presencia al contenido previo de ese elemento en la roca inalterada, dependiendo su posterior evolución a la presencia/ausencia de diversas fases minerales y, por ende, de la variación en las condiciones que permiten su lixiviado/precipitado.
- Los principales elementos que aporta de forma neta el fluido hidrotermal (no procediendo de la propia roca de caja) serían aquellos que estarían relacionados directamente a la formación de las mineralizaciones, tales como Si, LOI, S, As, Ba, Rb, Cu, Pb y Zn, además de K.
- La comparativa del estudio de San José y otros depósitos del SE de España (Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón) permite mostrar un comportamiento similar, si bien con pequeñas diferencias entre ellos debido a la diferente mineralogía y, en general, a variaciones en las condiciones de formación de dichos depósitos.
- El enriquecimiento sistemático en K en todos los depósitos se asocia a un aporte de fluidos procedente del metasomatismo de la corteza, ligado al desarrollo de procesos distensivos. Estos fluidos corticales se añadirían a los sistemas hidrotermales, reflejándose en valores altos de K. El observarse este enriquecimiento variable entre los diferentes depósitos (presentando San José el máximo), los cuales se formaron en diferentes zonas y épocas, apuntan a que se trató de un proceso extensivo que se alargó en el tiempo, reflejando cada depósito la impronta de cada lugar y momento.
- En general, la alteración propilítica se comporta como una importante barrera geoquímica, donde las condiciones cambian hasta el punto de permitir la fijación y precipitación de gran cantidad de elementos transportados por los fluidos hidrotermales.
- Se observa una vinculación directa en enriquecimientos en elementos de metales base (Cu, Pb, Zn) en la alteración propilítica respecto a la riqueza en los mismos de las mineralizaciones de cada zona.

4-4.4. Concluding remarks

- The geochemistry study shows an important relationship between evolution of different elements and presence and stability of different minerals.
- Most elements limit their presence and values to the previous content at inalterated rock, depending later evolution to presence/absence of different minerals and variations in conditions that allow their leaching/precipitation.

- Main phases added by hydrothermal fluids (not originated in host rock) are those related with mineralizations, as Si, LOI, S, As, Ba, Rb, Cu, Pb, and Zn, plus K.
- The comparison of San José with other ore deposits of SE of Spain (Rodalquilar, Carboneras and Mazarrón) display a similar behavior, with little differences due distinct mineralogy and forming conditions.
- Systematic enrichment in K of all deposits is linked with addition of fluids from crustal metasomatism, caused by extensional processes. These fluids add to hydrothermal systems, causing K high values,. Different values in K at deposits formed in different zones and ages (with máximo at San José) point out that this is an ongoing process in time, showing each deposit the imprint at different zones and ages.
- Propylitic alteration works as important geochemical wall, changing conditions to the point to allow fixation and precipitation of numerous elements that hydrothermal fluids transported.
- An important relationship develops between base metal (Cu, Pb, Zn) enrichment at propylitic alteration and wealth in these elements in mineralizations of each zone.

4-5. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE LA ROCA HIDROTERMALMENTE ALTERADA

4-5.1. Isótopos estables

Se han realizado diversos análisis de isótopos estables (δD y $\delta^{18}O$) en rocas alteradas de San José, tanto en concentrados de la fracción arcilla de dichas rocas como en cuarzo de muestras de silicificaciones.

4-5.1.1. Isótopos estables en arcillas

Se han podido obtener dos muestras que mediante DRX se han interpretado como puras (concretamente de illita), en las muestras SJ-177 y SJ-208. En otros cuatro casos, consisten en la mezcla de dos fases diferentes: en las muestras SJ-168, SJ-174 y SJ-311, illita y clorita; y en SJ-400, illita con esmectita. En las mezclas resulta imposible calcular las firmas isotópicas de cada una de las fases minerales, salvo si se considera que las fases de cada mezcla se encuentran en equilibrio, obteniéndose entonces un valor común en cada muestra. De forma alternativa, y a partir de los porcentajes minerales determinados mediante DRX, se ha considerado el porcentaje de oxígeno e hidrógeno de cada fase en dichas mezclas, primero en bruto y después recalculado a 100, con el objetivo de conocer el porcentaje de influencia correspondiente de cada cual (Tabla 4-29, A y B). A partir de dichos datos de mezcla, se ha calculado la firma isotópica correspondiente al fluido hidrotermal formador (Tabla 4-30).

Para las muestras monominerálicas de illita (muestras SJ-177 y SJ-208), y a partir del rango de temperaturas obtenido mediante el estudio de inclusiones fluidas (123-250° C), el $\delta^{18}O$ muestra valores muy similares (-2,4 a 4,1‰ y -3,5 a 3‰, respectivamente). En el hidrógeno, los valores son bastante diferentes, mostrando a 123° C datos de -64 y -35,8‰ respectivamente, y a 250° C, -48,6 y -20,4‰. Tomando la temperatura promedio establecida mediante microtermometría (197°C; ver capítulo 5), los valores calculados son de 2‰ $\delta^{18}O$ y -92‰ δD en la muestra SJ-177, y 0,9‰ $\delta^{18}O$ y -64‰ δD en la muestra SJ-208.

En las muestras donde hay mezcla, debido a la imprecisión de calcular la signatura, se ha preferido reflejar únicamente los valores correspondientes a la temperatura promedio. Los datos calculados para la mezcla entre illita y clorita muestran poca variabilidad en el $\delta^{18}\text{O}$, con valores de -0,6‰ en SJ-168, 1,5‰ en SJ-311 y 2,9 en SJ-174. La diferencia en el δD es mayor, siendo el valor más negativo en la muestra SJ-311 (-81‰) y el más alto el de SJ-174 (-52,5‰), con un valor intermedio de -64‰ en SJ-168. En la mezcla de illita y esmectita (SJ-400), el $\delta^{18}\text{O}$ es 1,8‰, siendo δD -71,4‰. Por último, se han podido calcular el $\delta^{18}\text{O}$ en dos muestras (SJ-187 y SJ-392-A) donde se da una mezcla de illita y caolinita, obteniéndose valores muy similares, siendo de las más altas calculadas (3,5 y 3,4‰, respectivamente).

Además de los datos isotópicos obtenidos en los concentrados de arcillas, se han podido estudiar 3 muestras correspondientes a las silicificaciones presentes en el distrito de San José. En ellas se ha calculado el $\delta^{18}\text{O}$ a partir del cuarzo que conforma casi exclusivamente esta zona de alteración. Si bien se trata de un mineral anhidro, la existencia de inclusiones fluidas permite calcular el δD de estos fluidos. El procedimiento consiste en calentar las muestras a 400° C, con el objetivo de liberar el agua presente en las inclusiones, realizándose el resto de la metodología de forma similar a los otros casos (ver capítulo 3).

Los análisis isotópicos realizados a las muestras de silicificaciones (Tabla 4-31) muestran, en el $\delta^{18}\text{O}$ analizado en el cuarzo, valores de fluido de origen en SJ-48 de -9,5 a -0,1‰; -8,4 a 1‰ en SJ-442; SJ-118 presenta los valores más altos, con un rango de -4,9 a 4,5‰. Sólo se han obtenido dos datos de δD a partir de las inclusiones fluidas en el cuarzo, siendo de -92,2‰ en SJ-48 y -81‰ en SJ-442, con una corrección estimada de 0 a 20‰ respecto al fluido hidrotermal.

4-5.2. Isótopos radiogénicos

4-5.2.1. Isótopos de Sr

Se han analizado 9 muestras correspondientes a roca volcánica (Tabla 4-32), 2 sin alteración apreciable y otras 7 con diferentes grados de alteración: propilítica (n = 3), argílica (n = 1), argílica avanzada (n = 2) y silicificación (n = 1). En la roca inalterada, los análisis son en muestra total, mientras que en las alteraciones se ha realizado preferentemente en la fracción arcilla (excepto en la muestra total), ya que dicha fracción refleja los rangos correspondientes a los procesos hidrotermales. Los contenidos en Sr para la roca inalterada son en torno a 400 ppm, si bien en zonas de alteración de bajo grado dicha proporción desciende por debajo de los 100 ppm (45-92 ppm), para ascender a proporciones muy altas (2087-2805 ppm) en la alteración argílica avanzada, descendiendo a 731 ppm en la silicificación. En el Rb, ocurre exactamente lo contrario: se dan proporciones relativamente bajas en la roca no alterada (43-44 ppm), para ascender a proporciones entre 211 y 428 ppm en la alteración propilítica y argílica, y descender de nuevo en las alteraciones argílica avanzada (5-121 ppm) y silicificación (74 ppm).

En la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medida, los valores muestran dos grupos bien diferenciados: por un lado, la roca inalterada y los de mayor grado de alteración (alteración argílica avanzada, silicificación) muestran valores de 0,7121, con pequeñas variaciones en el cuarto decimal; el segundo grupo, compuesto de los análisis de roca con baja alteración (alteración propilítica y argílica), muestran datos ligeramente más altos, hasta de 0,7149. Especial mención requiere la muestra de alteración propilítica SJ-168, donde la fracción arcillosa muestra un valor de 0,7127, mientras que la roca total

Tabla 4-29. Cálculo del porcentaje de minerales en la fracción arcilla establecido mediante DRX, junto al porcentaje de oxígeno (A) e hidrógeno (B) correspondiente a cada fase mineral.

MUESTRA	Mineralogía					Oxígeno en bruto					Oxígeno recalculado a 100						
	% ill	% chl	% ill+smc	% kln+prl	% qtz	% O chl	% O ill+smc	% O kln+prl	% O	% O qtz	Factor	% O ill	% O chl	% O ill+smc	% O kln+prl	% O	% O qtz
SJ-168	41,6	58,4	0,0	0,0	0,0	23,3	29,2	0,0	0,0	0,0	1,9	44,4	55,6	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-174	51,9	48,1	0,0	0,0	0,0	29,1	24,1	0,0	0,0	0,0	1,9	54,7	45,3	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-311	50,1	49,9	0,0	0,0	0,0	28,1	25,0	0,0	0,0	0,0	1,9	52,9	47,1	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-177	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-208	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	56,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-400	77,3	0,0	22,7	0,0	0,0	43,3	0,0	14,1	0,0	0,0	1,7	75,5	0,0	24,5	0,0	0,0	0,0
SJ-187	92,8	0,0	0,0	7,2	0,0	52,0	0,0	0,0	4,8	0,0	1,8	91,5	0,0	0,0	8,5	0,0	0,0
SJ-392-A	91,7	0,0	0,0	8,6	0,0	51,4	0,0	0,0	5,8	0,0	1,8	89,9	0,0	0,0	10,1	0,0	0,0

MUESTRA	Mineralogía					Hidrógeno en bruto					Hidrógeno recalculado a 100					
	% ill	% chl	% ill+smc	% kln+prl	%	% H ₂ O ill	% H ₂ O chl	% H ₂ O smc	% H ₂ O kln+prl	% H ₂ O	Factor	% H ₂ O ill	% H ₂ O chl	% H ₂ O ill+smc	% H ₂ O kln+prl	% H ₂ O
SJ-168	41,6	58,4	0,0	0,0	0,0	4,5	15,5	0,0	0,0	0,0	5,0	22,6	77,4	0,0	0,0	0,0
SJ-174	51,9	48,1	0,0	0,0	0,0	15,1	34,1	0,0	0,0	0,0	2,0	30,6	69,4	0,0	0,0	0,0
SJ-311	50,1	49,9	0,0	0,0	0,0	14,5	35,4	0,0	0,0	0,0	2,0	29,1	70,9	0,0	0,0	0,0
SJ-177	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-208	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	29,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SJ-400	77,3	0,0	22,7	0,0	0,0	22,4	0,0	7,7	0,0	0,0	3,3	74,6	0,0	25,4	0,0	0,0
SJ-187	92,8	0,0	0,0	7,2	0,0	26,9	0,0	0,0	2,1	0,0	3,4	92,8	0,0	0,0	7,2	0,0
SJ-392-A	91,7	0,0	0,0	8,6	0,0	26,6	0,0	0,0	2,5	0,0	3,4	91,5	0,0	0,0	8,5	0,0

chl = clorita; ill = illita; kln = caolinita; prl = pirofilita; qtz = cuarzo; smc = esmectita.

Tabla 4-30. Datos isotópicos de oxígeno e hidrógeno, obtenidos en las diferentes muestras analizadas de concentrados de arcillas. En el caso de tratarse una mezcla de dos arcillas, se calcula la signatura de cada fase como si fuera pura y posteriormente se estima el valor en función de la proporción de las fases (ver Tabla 4-29).

	Análisis		T	Illita		Clorita		Caolinita		Esmectita		Mezclas	
	$\delta^{18}\text{O}$	δD		$\delta^{18}\text{O}$	δD								
SJ-177	9,1	-83,6	123	-2,4	-64,0								
			250	4,1	-48,6								
			197	2,0	-92,0								
SJ-208	7,9	-55,4	123	-3,5	-35,8								
			250	3,0	-20,4								
			197	0,9	-64,0								
SJ-168	4,9	-62,3	123	-6,6	-42,7	-5,5	?						
			250	-0,1	-27,3	3,6	-34,0						
			197	-2,2	-71,0	1,4	-39,0				-0,6	-64,0	
SJ-174	8,1	-54,1	123	-3,4	-34,5	-2,3	?						
			250	3,1	-19,1	6,8	-26,0						
			197	1,0	-63,0	4,5	-31,0					2,9	-52,5
SJ-311	7,0	-81,3	123	-4,5	-61,7	-3,4	?						
			250	2,0	-46,3	5,6	-53,0						
			197	-0,1	-91,0	3,4	-58,0					1,5	-81,0
SJ-187	10,4		123	-1,0				-0,4					
			250	5,5				7,1					
			197	3,4				4,7				3,5	
SJ-392-A	10,3		123	-1,1				-0,5					
			250	5,3				7,0					
			197	3,3				4,6				3,4	
SJ-400	9,0	-68,6	123	-2,5	-49,0					-3,2	-44,1		
			250	4,0	-33,6					3,7	-56,1		
			197	1,9	-78,0					1,5	-51,9	1,8	-71,4

Datos en ‰; T = temperatura (en °C); $\delta^{18}\text{O}$ = signatura isotópica de oxígeno; δD = signatura isotópica de hidrógeno

Tabla 4-31. Datos isotópicos de oxígeno e hidrógeno obtenidos en las diferentes muestras analizadas de cuarzo en silicificaciones.

Temperatura	Mineral		Fluido		
	400	400	123	197	250
Muestras	$\delta^{18}\text{O}$	δD	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$
SJ-48	8,8	-92,2	-9,5	-3,1	-0,1
SJ-442	9,9	-81,0	-8,4	-2,0	1,0
SJ-118	13,4		-4,9	1,5	4,5

Datos en ‰; T = temperatura (en °C); $\delta^{18}\text{O}$ = signatura isotópica de oxígeno; δD = signatura isotópica de hidrógeno.

Tabla 4-32. Análisis de isótopos de Rb y Sr realizados a muestras de roca de caja, con distintos grados de alteración.

	Rb	Sr	Rb/Sr	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) _m	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	Error	Edad	(⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr) _i	Alteración	Tipo de muestra
SJ-441	43	399	0,11	0,7120	0,31	0,00	12	0,7120	Roca no alterada	Roca total
SJ-441(and)	44	401	0,11	0,7120	0,32	0,00	12	0,7120	Roca no alterada	Roca total
SJ-168	211	50	4,19	0,7127	12,13	0,00	12	0,7106	AP	< 2 μm
SJ-168	315	92	3,42	0,7147	9,90	0,00	12	0,7130	AP	Roca total
SJ-174	273	45	6,07	0,7149	17,57	0,00	12	0,7119	AP	< 2 μm
SJ-392-A	428	65	6,55	0,7147	18,96	0,00	12	0,7114	AA	< 2 μm
SJ-204	5	2087	0,00	0,7121	0,01	0,01	12	0,7121	AAA	< 2 μm
SJ-156	1212805	0,04	0,7126	0,13	0,00	12	0,7126	AAA	< 2 μm	
SJ-207	74	731	0,10	0,7123	0,29	0,00	12	0,7123	AS	< 2 μm

AP = alteración propilítica; AA = alteración argílica; AAA = alteración argílica avanzada; AS = alteración silícica. Edad en Ma.

muestra valores más altos (0,7147). Las diferencias en los valores de isótopos continúan en la relación ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr, donde se vuelve a diferenciar entre roca inalterada y roca con alto grado de alteración (alteración argílica avanzada, silicificación) (valores inferiores a 0,3) y rocas con un bajo grado de alteración (alteración propilítica y argílica) (valores superiores a 9).

4-5.2.2. K/Ar

Se han analizado un total de 4 muestras mediante este método en roca de caja. Dos muestras corresponden a concentrado de feldespato potásico, en un caso de los fenocristales existentes en la roca volcánica que reemplazan plagioclasa en la primera etapa de alteración (alteración alcalina; SJ-187); la segunda muestra son agregados de pequeños cristales existentes en la silicificación (SJ-48). Las dos muestras restantes son concentrados de la fracción arcilla de rocas con alteración propilítica (concentrado de illita, muestra SJ-168) y argílica avanzada (concentrado de illita-sericita, SJ-156).

El feldespato potásico reemplazando plagioclasa en la roca volcánica da una edad de 13,4±0,7 Ma. Consistentemente, la muestra de fracción arcilla de la alteración propilítica presenta una edad de 12,6±0,7 Ma, y la alteración argílica avanzada muestra una edad de 11,7±1,3 Ma. Por el contrario, en el feldespato presente en la silicificación se ha obtenido una edad algo más joven, en torno a 11,5±0,6 Ma.

4-5.3. Discusión

El origen del H₂O de los fluidos implicados en la alteración hidrotermal puede discutirse mediante la representación gráfica δ¹⁸O vs δD (Figura 4-37). Aunque son escasos los datos disponibles, puede apreciarse dos comportamientos bien definidos:

1.- En las muestras de silicificaciones donde se han obtenido tanto δD como δ¹⁸O (SJ-48 y SJ-442), aparecen los valores de δ¹⁸O más bajos de la roca alterada (1 a -7‰); por ello, son los que más se alejan de los rangos desarrollados generalmente por fluidos magmáticos, acercándose a los rangos estimados para fluidos meteóricos. No obstante, sus valores de δD son excesivamente negativos (entre -60 a -90‰) en comparación con los existentes en la época de formación de los sistemas hidrotermales en el distrito de San José. Podemos interpretar la existencia de dichas firmas de dos

formas: por la existencia de un fluido, diferenciado directamente de un magma (p. ej. por un proceso de desgasificación), de modo que no se reequilibra con la signatura existente en el magma y muestra una fuerte fraccionación del hidrógeno y, en menor medida, el oxígeno (De Hoog *et al.*, 2013). Una segunda hipótesis, respondería a la existencia de un fluido de tipo connato-metamórfico, cuya presencia en procesos de descomposición de materia orgánica en el basamento metamórfico haría posible heredar dicha signatura. Precisamente esta segunda interpretación coincidiría con la propuesta de un origen connato-metamórfico para el origen del K en el sistema epitermal. No obstante, se debe señalar que una tercera muestra (SJ-118) se aleja del planteamiento expuesto, al presentar un valor de $\delta^{18}\text{O}$, más cercano a los valores de las arcillas en rocas hidrotermalmente alteradas que a las silicificaciones. Si bien no se ha podido determinar el δD , parece existir un proceso de mezcla entre las dos etapas ácidas (ver capítulo 5).

2.- Las rocas con menor alteración definen un segundo grupo, con características intermedias entre las observadas en la silicificación y las condiciones correspondientes a fluidos magmáticos. Éste hecho se vincularía a una mayor interacción con la signatura previa de la roca de caja volcánica, dando lugar a un proceso de mezcla. Pese a desconocerse los valores de hidrógeno, en los casos de mezcla de caolinita e illita, las signaturas de $\delta^{18}\text{O}$ del fluido que dio lugar a dicha mezcla son similares a las observadas en los otros minerales de arcilla.

Al representar los valores de isótopos de Sr (Figura 4-38), queda manifiesto la imposibilidad de establecer una isocrona congruente, al existir una dispersión sin una clara alineación, si bien queda patente la existencia de los dos grupos de datos descritos anteriormente: por un lado, las rocas inalteradas, junto con las rocas con alteración argílica avanzada y las que muestran una intensa silicificación; por el otro, las alteraciones propilítica y argílica.

El estudio de las proporciones de Sr y Rb en San José, corregidas mediante balance de masas (Tabla 4-28), muestra que se comportan de forma diametralmente contraria: Rb en la alteración propilítica sufre un importante enriquecimiento, que desciende gradualmente al aumentar la intensidad de alteración; en el Sr, por el contrario, sufre un empobrecimiento máximo en la alteración propilítica, y se va enriqueciendo al aumentar el grado de alteración. La alteración argílica avanzada con presencia de sulfatos se muestra como una excepción en ambos elementos, al presentar proporciones similares a la alteración propilítica. Como se ha observado en el capítulo 4-4.2.1, el Rb muestra un comportamiento similar al del K, por lo que su depósito estaría de alguna forma relacionado. Por el contrario, el Sr aparenta una lixiviación inicial, y una precipitación posterior a partir de los fluidos hidrotermales.

A partir de una edad media de 12 Ma (Tabla 4-32), establecida en función de las dataciones realizadas, se ha calculado la signatura isotópica original de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Los resultados obtenidos (Tabla 4-32) muestran que la relación de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial es muy similar en casi todos los casos, y que coinciden con el rango observado en las rocas calcoalcalinas de Cabo de Gata (entre 0.7115 y 0.7180; Arribas *et al.*, 1995; Fernández Soler, 1996; Zeck *et al.*, 1998; Benito *et al.*, 1999; Turner *et al.*, 1999; Duggen *et al.*, 2004). No obstante, se da una ligera variación, en función de la alteración en la fracción arcillosa: el valor en la alteración propilítica es el más bajo (0,7106), creciendo hasta alcanzar el valor más alto en las alteraciones más intensas (0,7126). Al comparar los datos con el de la roca inalterada (0,7120), se observa que el fluido hidrotermal ascendente tendría una signatura algo superior a la magmática. Este hecho se vincularía a una mayor contaminación cortical, bien por una mayor asimilación de

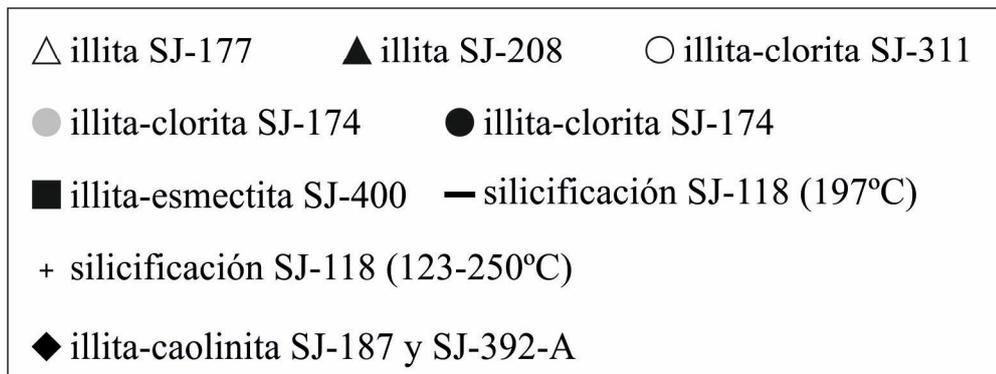
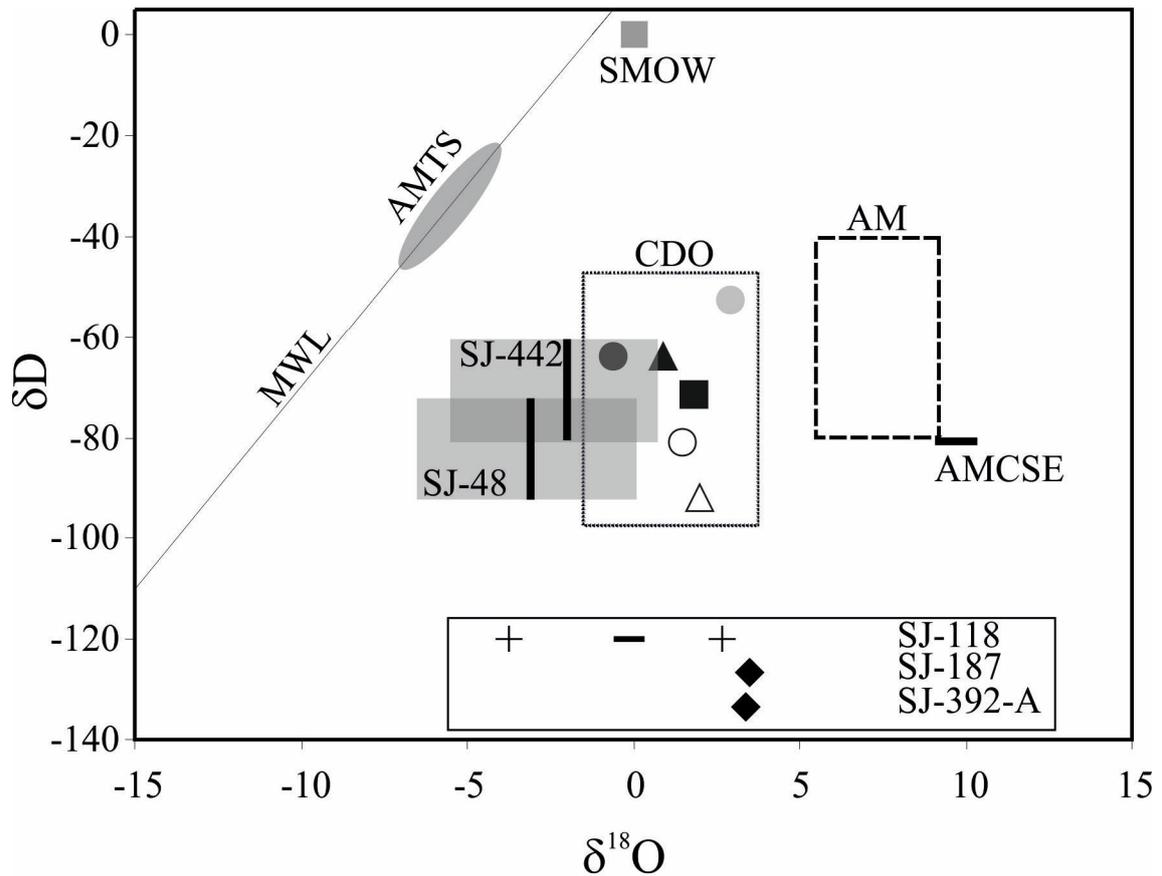


Figura 4-37. Representación gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ versus δD . Se han representado los datos correspondientes a la silicificación (campos de color gris; la signatura marca el correspondiente a cada muestra analizada); la línea gruesa negra marca la signatura correspondiente al fluido teniendo en cuenta la temperatura promedio del sistema obtenido mediante microtermometría (197°C). Los valores calculados a partir de las signaturas isotópicas obtenidas en muestras de concentrados de arcillas de rocas con diferentes grados de alteración se han representado mediante diversas formas geométricas; su conjunto define un rectángulo de punteado fino (CDO). En un rectángulo inferior, se representan aquellos datos cuyos $\delta^{18}\text{O}$ se conocen, pero no δD . Junto a los datos obtenidos en el presente trabajo, se han representado diversas referencias bibliográficas: SMOW, agua marina actual; AM, la signatura del agua magmática (Taylor, 1974); AMCSE, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos para las rocas volcánicas calcoalcalinas del SE de España (López Ruiz y Wasserman, 1991); MWL, línea de aguas meteóricas; AMTS, signatura del agua meteórica en el Tortoniense Superior (Delgado, 1993).

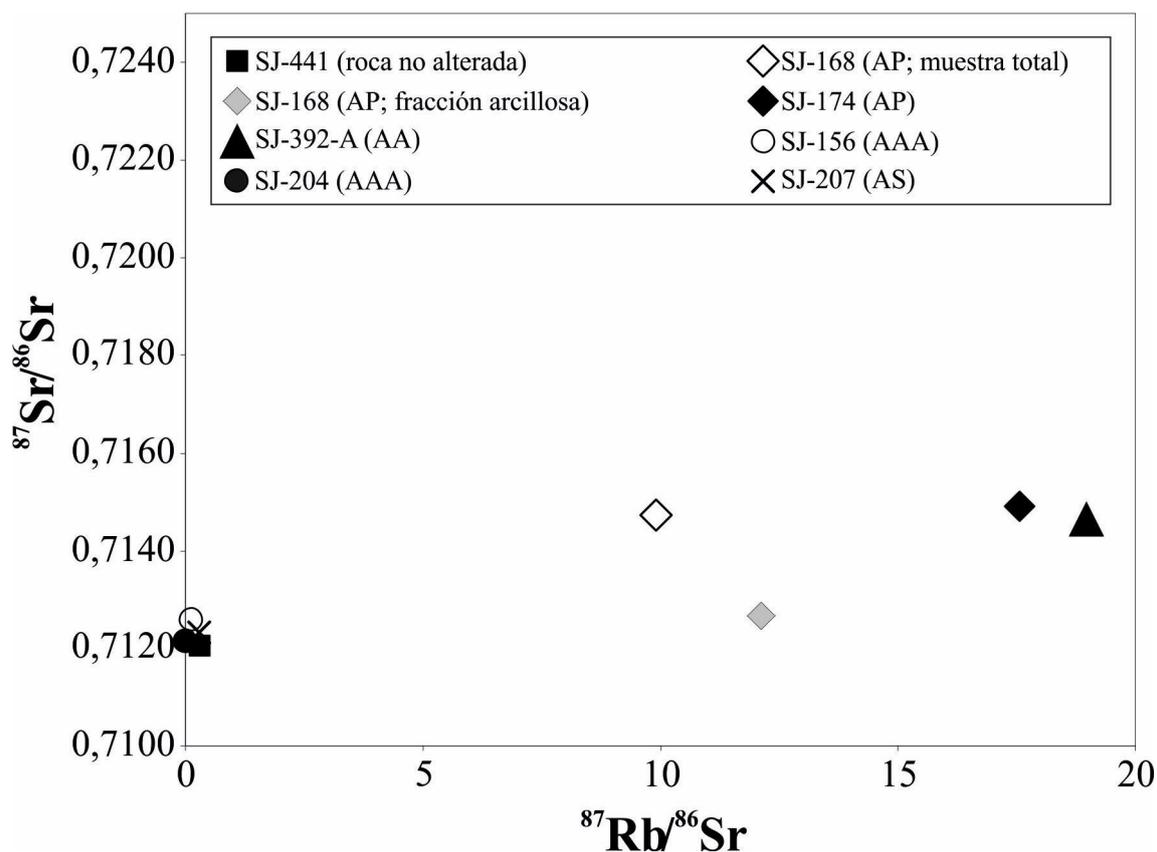


Figura 4-38. Gráfico $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, donde se representan los valores de roca no alterada y las diferentes alteraciones: propilitica (AP), argílica (AA), argílica avanzada (AAA) y silícica (AS).

rocas del basamento, bien por la participación de fluidos connato-metamórficos, ya apuntado por otros métodos (origen del K, δD). Al alejarse del foco, este fluido iría mezclándose gradualmente con un fluido con signatura más baja, barajándose entonces un fluido marino (0,7109 para el Mioceno; Burke *et al.*, 1982). Este tipo de sistema ya ha sido descrito en otros depósitos de la zona, como en Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005).

El rango de valores en las dataciones (10,4-14,1 Ma) es sensiblemente superior a la edad estimada en el yacimiento más cercano (Rodalquilar). Por ello, una formación contemporánea de ambas mineralizaciones no sería posible, tal y como se ha propuesto con anterioridad (Arribas, 1992), siendo por tanto la formación del Distrito de San José un evento previo e independiente. En detalle, se confirma la cronología de las etapas de alteración propuestas en la Tabla 4-21: la etapa de alteración alcalina es la más antigua, con una edad de $13,4 \pm 0,7$ Ma. La etapa ácida 1, definida por los minerales de las arcillas analizados, mostrarían que esta etapa se desarrollaría hace 12 Ma. El feldespato potásico presente en las silicificaciones, es el que muestra la edad más joven, en torno a 11,5 Ma. Su relación con un cuarzo tardío de las silicificaciones, vinculado a venas cercanas, junto a la edad determinada, apuntaría a una formación dentro de la etapa ácida 2.

Finalmente, cabe destacar que la diferente edad obtenida en los sistemas hidrotermales invalidaría la idea que el vulcanismo final es el motor del proceso hidrotermal, desarrollándose a lo largo de todo el magmatismo de la zona.

4-5.4. Conclusiones

- A partir de los datos isotópicos de H y O en cuarzo, para los fluidos que dieron lugar a la formación de las silicificaciones se propone la existencia de un diferenciado magmático no reequilibrado y/o un fluido connato-metamórfico; éste último reforzaría la teoría ya propuesta para justificar el importante aporte de K en el sistema.
- Las rocas con alteración hidrotermal muestran composiciones intermedias entre los fluidos que dieron lugar a las silicificaciones y las correspondientes a las rocas volcánicas, siendo la signatura una mezcla entre el fluido hidrotermal y la existente en la roca de caja, de forma previa al evento hidrotermal.
- Los datos isotópicos de Sr apuntan a que los fluidos hidrotermales presentan signaturas, bien heredadas de un magma no observado en superficie, o bien más probablemente una contaminación del basamento metamórfico, respaldando en este caso la teoría de los fluidos connato-metamórficos. La signatura del fluido hidrotermal se contaminaría con fluidos marinos, dando lugar a procesos de mezcla en la signatura isotópica.
- Las dataciones realizadas muestran que los procesos hidrotermales se desarrollaron entre 10,4-14,1 Ma. Esta edad apunta a que los procesos hidrotermales son coetáneos de toda la historia volcánica de la zona, y no vinculado exclusivamente al proceso volcánico final, como se había propuesto anteriormente. Por otro lado, las edades obtenidas respaldan la secuencia paragenética observada anteriormente.

4-5.5. Concluding remarks

- Based on isotopic data of H and O in quartz, we propose for fluids that form silicifications the existence of a non-reequilibrated magmatic differentiated and/or a connate-metamorphic fluid. Last case firm up theory proposed previously for justification of K addition to system.
- Hydrothermally altered rocks show intermediate compositions between fluids that lead silicifications and volcanic rocks, with a signature mixing hydrothermal fluids and previously to hydrothermal alteration existing in host rock.
- Sr data point out that hydrothermal fluids have signature with two possible origin: inherited from magma not observed at surface, or a most probably important contamination from metamorphic basement, reinforced the theory of existence of connate-metamorphic fluids. This hydrothermal fluid contaminated gradually with other marine, triggering intermediate isotopic values.
- Datings show that hydrothermal processes developed between 10,4 and 14,1 Ma. These values indicate that hydrothermalism is coetaneous to volcanic activity in the zone, and not only to last volcanic step, like previously proposed. Finally, these ages confirm previously defined paragenetic sequence.

5.- MINERALIZACIÓN METÁLICA

5-1. ANTECEDENTES

Al igual que en el capítulo 4-1, se establecen las principales características de los depósitos epitermales, concretamente en el aspecto de las mineralizaciones: tipología, mineralogía, texturas, transporte y precipitación de los elementos que la conforman. A este respecto existe una abundante bibliografía (Lindgren, 1933; Buchanan, 1981; Heald *et al.*, 1987; Sillitoe, 1993 y 1999; White y Hedenquist, 1995; John *et al.*, 1999; Cooke y Simmons, 2000; Hedenquist *et al.*, 2000; Sillitoe y Hedenquist, 2003; Camprubí y Albinson, 2006), sintetizándose a continuación los aspectos más relevantes de este tipo de depósito.

5-1.1. Mineralización metálica asociadas a depósitos epitermales

Al igual que en las alteraciones hidrotermales, el quimismo y la mineralogía metálica de los sistemas son también criterios de clasificación de los depósitos epitermales (Hedenquist *et al.*, 2000; Sillitoe y Hedenquist, 2003; Camprubí y Albinson, 2006):

1.- Baja sulfuración: suelen ser depósitos de tipo Au-Ag, con cantidades variables de Pb, Zn, Cu, Mo, As, Sb y Hg. Los sulfuros en este tipo de mineralizaciones rara vez sobrepasan el 20% en volumen de la roca, siendo por lo general proporciones inferiores al 10%. Entre los sulfuros, sobresale la presencia de arsenopirita, pirrotita, esfalerita, galena, tetraedrita-tennantita y calcopirita, si bien siempre en bajas proporciones. No obstante, en vertical se observan importantes variaciones. En zonas someras de estos depósitos, la mineralización es de tipo Au-Ag-As-Sb-Se-Hg-Tl, con una relación Ag/Au baja y una proporción de metales base inferior al 1%, y una mineralogía de cinabrio, antimonita, pirita/marcasita, arsenopirita, seleniuros de Au-Ag, sulfosales de Se, pirrotita y esfalerita rica en hierro. Al profundizar, el sistema pasa a ser de tipo Ag-Au-Pb-Zn, con Ba, Mn y Se, siendo la proporción Ag/Au más alta, y una mineralogía de pirita, sulfuros/sulfosales de Au-Ag y cantidades menores de esfalerita, galena, calcopirita y tetraedrita/tennantita. En la ganga cabe destacar la presencia de carbonatos, ocasionalmente abundantes, si bien nunca ricos en Mn. Otras fases presentes son barita, fluorita y celestita, que localmente pueden presentarse en cantidades apreciables.

2.- Sulfuración intermedia: estos depósitos muestran un enriquecimiento notable en Au-Ag-Zn-Pb-Cu, en menor medida de Mo, As y Sb. De forma similar a los depósitos de baja sulfuración, existe una zonación vertical en la disposición geoquímica y mineralógica de la mineralización metálica. Los sulfuros suponen el 5-20% de la mineralogía presente en la roca hidrotermal (volumétricamente). Mineralógicamente, sobresale la presencia de esfalerita, galena, tetraedrita-tennantita y calcopirita. En la ganga, es común encontrar barita junto con carbonatos y silicatos de Mn.

3.- Alta sulfuración: la mineralización es de tipo Au-Ag-Cu-Bi-As-Sb-Sn, con cantidades menores pero significativas de Zn, Pb, Bi, W, Mo y Hg. En estos sistemas, la mineralización de sulfuros siempre supera el 10% en volumen. En el apartado de mineralogía, sobresale la presencia de fases tales como enargita, luzonita, famatinita, covellita, acantita y antimonita. Al igual que en los de baja y media sulfuración, se repite la existencia de una zonación vertical, con una mineralización de Au-Ag en zonas someras que da paso a otra de tipo Cu-Au en profundidad; la mineralogía también cambia, consistiendo en enargita/luzonita, covellita y pirita en superficie, que da paso en profundidad a una mineralización de bornita, digenita y calcocita-covellita, la cual suele

superponerse a depósitos metalíferos en pórfidos. En la ganga hay una completa ausencia de carbonato, y la abundancia de barita, generalmente de tipo tardío.

5-1.2. Texturas y estructuras en las mineralizaciones epitermales

En general, y del mismo modo que vimos que ocurría en la alteración hidrotermal, la forma de los depósitos está controlada por la litología de la roca encajante, la estructura o tectónica de la zona y los procesos hidrotermales desarrollados (Figura 5-1). En las principales estructuras de estas mineralizaciones, si bien ciertas características son comunes para todos los depósitos epitermales, en otros casos se ve una clara diferenciación según el grado de sulfuración del depósito. A continuación se exponen algunas de las estructuras más características (Hedenquist *et al.*, 2000; Camprubí y Albinson, 2006):

1.- Venas: presentes en todos los tipos de depósitos, suelen mostrarse entroncadas en profundidad, ramificándose y diversificándose hacia la superficie, dando lugar a enjambres, zonas brechificadas y stockworks. Estas venas muestran un predominio en cuarzo, el cual bien puede encontrarse en forma microcristalina (calcedonia) y/o coloforne, que apunta a una baja profundidad (<150 m) y temperatura (<200° C), y la existencia de ebullición en profundidad. Este cuarzo, que puede mostrarse recristalizado por la existencia de temperaturas más altas (~200° C), correspondería a sistemas de baja sulfuración. A temperaturas y/o profundidades superiores, el cuarzo se muestra bien cristalizado, dando lugar a grandes cristales, frecuentemente formando texturas en peine. Estas venas son características de depósitos de baja sulfuración o, de forma tardía, en depósitos de alta sulfuración; su desarrollo puede contar con decenas de kilómetros, tanto en horizontal como en vertical.

2.- Sínteres: corresponden a estructuras formadas por sílice amorfa en forma de terrazas, desarrolladas por la descarga en superficie de fuentes termales con un pH cercano al neutro. Estas superficies, indicativas por tanto de la paleosuperficie, no se conservan siempre, especialmente en depósitos antiguos, donde la erosión puede desmantelarlo completamente y no dejar rastro de ello. Esta estructura, característica de depósitos de baja sulfuración, suele mostrar un desarrollo que rara vez sobrepasa los centenares de metros.

3.- Horizontes de calcedonia y/u ópalo: la formación de estos horizontes se da al interactuar vapores calientes con aguas freáticas, desarrollando un ambiente de pH muy ácido (2-3) a una baja temperatura (~100° C) y en condiciones de alta saturación en sílice (80-90% SiO₂). Si bien su formación se debe a los procesos hidrotermales implicados en la génesis del depósito epitermal, su relación espacial es variable, respondiendo al mecanismo de ascenso de los mencionados vapores y a la situación de acuíferos, pudiendo desarrollarse entonces dichos horizontes a distancias de hasta 2-3 km del centro hidrotermal. Este tipo de formaciones pueden darse tanto en epitermales de alta como de baja sulfuración.

4.- Silicificación y cuarzo oqueroso (vuggy-silica): corresponden a condiciones muy pervasivas y ácidas (pH 2-3), ricas en sílice (>95% SiO₂), que afecta principalmente a las zonas someras del sistema. Tal y como se expuso en el capítulo 4, corresponde a condiciones donde se descomponen casi todas las fases minerales, precipitando en su lugar sílice; si a la disolución de los fenocristales no le sucede dicho relleno de las cavidades restantes, quedará una roca porosa (vuggy-silica). Si bien la silicificación puede aparecer en depósitos de baja sulfuración, suele ser de forma

limitada, en áreas de pequeño tamaño; por el contrario, son comunes en los depósitos de alta sulfuración, así como la existencia de cuarzo oqueroso.

5.- Texturalmente, los depósitos se diferencian en función de su tipología. De este modo, por ejemplo, los depósitos de baja sulfuración se caracterizan por una disposición de los minerales en venas en forma de peine, crustiforme o como alternancia de un fino bandeado; este bandeado puede estar fracturado y brechificado por eventos hidrotermales posteriores. Por contra, en las mineralizaciones de alta sulfuración suelen caracterizarse por consistir en relleno de venas, reemplazamientos y disseminaciones en la silicificación, sulfuros masivos y, de forma tardía, brechificaciones. A medio camino se encontrarían los sistemas de sulfuración intermedia, cuyas mineralizaciones aparecen en venas con bandeados gruesos o muy gruesos.

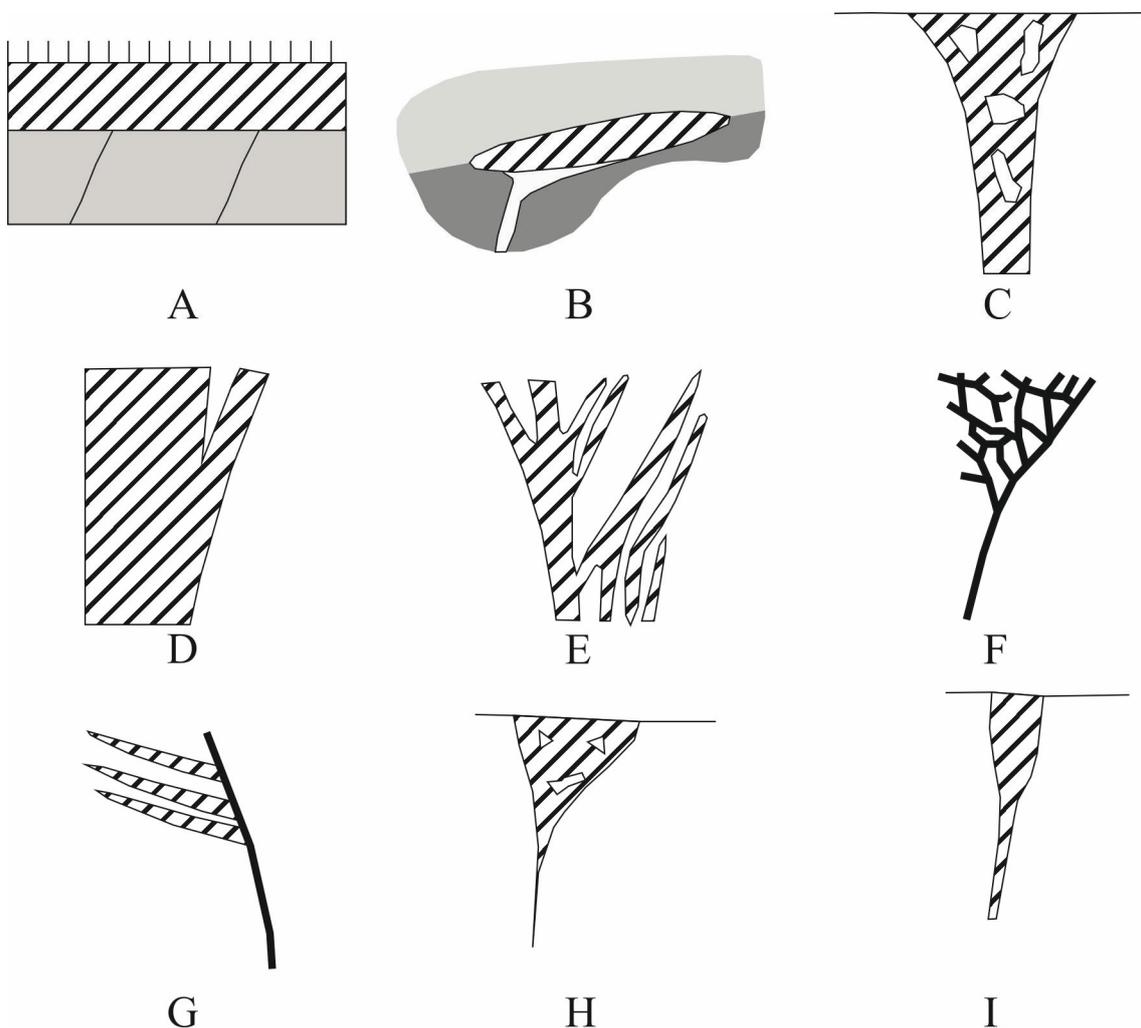


Figura 5-1. Esquemas de yacimientos hidrotermales (zona de barrado diagonal) en función del control litológico (A, B y C), estructural (D, E, F y G) e hidrotermal (H e I). En detalle: A. Depósito epitermal emplazado en una roca ignimbrítica o roca sedimentaria, impermeabilizada en su zona superior. B. Reemplazamiento de un estrato permeable en una zona de cambio de permeabilidad. C. Mineralización encajada en una diatrema, dando lugar a una brecha. D. Vena masiva. E. Enjambre o familia de venas. F. Stockwork. G. Venas de bajo ángulo asociadas a una fractura. H. Brecha hidrotermal. I. Sílice oquerosa residual. Modificado de Sillitoe, 1993 y Hedenquist et al., 2000.

5-1.3. Mecanismos de transporte y precipitación de los metales en los sistemas epitermales

Diversos estudios analizan el modo en que los fluidos hidrotermales transportan los elementos en su ascenso hasta su posición de precipitación (Reed y Spycher, 1985; Seward, 1989; Shenberger y Barnes, 1989; Cook y Simmons, 2000; Hedenquist *et al.*, 2000; Camprubí y Albinson, 2006), especialmente los metales nobles (Au, Ag). Su movilización puede ser en forma de complejos clorurados o sulfurados. En el primero de los casos, si bien no es el complejo más estable entre los complejos haluros (Seward, 1991), se trata del elemento más abundante. Este compuesto se muestra estable en condiciones oxidantes, tanto en pH cercanos a la neutralidad como en pH muy bajos, si bien con bajas concentraciones de H₂S (Johnson *et al.*, 1992; Gammons y Williams-Jones, 1995; Benning y Seward, 1996; Cooke *et al.*, 1996; Giggenbach, 1997; Cook y Simmons, 2000).

Sin embargo, al aumentar la proporción de H₂S en el fluido, descender el pH del fluido y/o descender la temperatura, los complejos clorurados dejan de ser estables, siendo entonces el principal mecanismo del transporte mediante complejos sulfurados.

La desestabilización de los compuestos de transporte y la precipitación de los metales nobles y preciosos se desarrolla por diferentes causas. Dicha desestabilización se refleja en las condiciones ambientales y químicas como variaciones en la temperatura, pH y concentración de los diferentes elementos, entre otros. Físicamente, el desarrollo de dicha precipitación estaría sujeto principalmente al desarrollo de dos procesos, por separado o combinados:

1.- Mezcla de fluidos: la interacción entre fluidos hidrotermales profundos ascendentes y fluidos superficiales meteórico-marinos descendentes puede provocar cambios en las condiciones de los fluidos que transportan los elementos, pudiendo hacerlos precipitar (Camprubí y Albinson, 2006). No obstante, si ha existido un proceso precipitador previo, puede no desarrollarse una mineralización vinculada con dicho proceso (Hedenquist, 1991; Albinson y Rubio, 2001; Camprubí y Albinson, 2006). No existen características texturales, estructurales o mineralógicas que avalen dicho proceso de forma directa, deduciéndose de estudios microtermométricos (Roedder y Bodnar, 1997) y de geoquímica isotópica estable (Deen *et al.*, 1994; Arribas, 1995; Mancano y Campbell, 1995; Camprubí *et al.*, 2001; Camprubí y Albinson, 2006), que muestran la existencia clara de dos fluidos de naturaleza diferente. En general, este tipo de mineralización suele desarrollarse en zonas someras, salvo donde fracturas profundas permiten el descenso de los fluidos someros en profundidad (Reyes, 1990 y 1991; Hedenquist y Gulson, 1992).

2.- Ebullición (*boiling*): este proceso se fundamenta en el ascenso de fluidos hidrotermales, que, llegado a cierta profundidad, ebullicen. La profundidad de dicha ebullición varía en función de las características de dicho fluido (Cooke y Simmons, 2000), especialmente de la fase gaseosa presente y su proporción: mientras que un fluido hidrotermal compuesto por agua pura y una temperatura de 300° C ebulle a 1000 metros, un fluido a la misma temperatura pero con una alta concentración de CO₂ sufre dicho proceso a una profundidad de 1500 metros (Henley *et al.*, 1984). La presión del sistema puede ser tal que provoque la formación de brechas por fracturación hidráulica (Hedenquist y Henley, 1985), formando depósitos horizontales de alteración por calentamiento de niveles de agua por influencia de vapor (Buchanan, 1981). La salinidad es un factor a tener en cuenta, ya que permite una menor profundidad para el desarrollo de procesos de ebullición; en los sistemas poco salinos, este factor muestra escaso control. Por todo ello, el desarrollo de estos procesos suele ocurrir de forma

relativamente someras. En síntesis, la ebullición es una desgasificación que, con altas proporciones de CO₂, provocará una importante modificación en las condiciones de pH y salinidad. Como resultado del mismo, se desarrolla la desestabilización de los compuestos que transportan los metales.

Al desarrollarse la ebullición, se da la aparición de una serie de características, cuya presencia en sistemas antiguos permite reconocer su existencia (Browne y Ellis, 1970; Browne, 1978; Henley, 1985; Hedenquist, 1986 y 1991; Cathles, 1991; Simmons y Christenson, 1994; Hedenquist et al., 2000; Camprubí y Albinson, 2006):

-Precipitación de calcita: en el proceso de ebullición, la pérdida de CO₂ conlleva la precipitación de este carbonato, generalmente en forma de cristales hojosos. La posterior evolución del fluido hidrotermal, generalmente con una sobresaturación en sílice, suele provocar su parcial o completo reemplazamiento por cuarzo, si bien conservándose numerosas veces sus morfologías y texturas en forma de fantasmas.

-Formación de adularia: en los depósitos de baja sulfuración, la pérdida de CO₂ y el consiguiente aumento de pH, permite la formación de adularia, siempre con morfologías pseudoromboédricas y pseudoaciculares (Dong y Morrison, 1995).

-Truscottita: silicato de Ca y Al hidratado, su presencia es otro indicador de procesos de ebullición, cuando las concentraciones de SiO₂ en el sistema hidrotermal sobrepasa la necesaria para la formación de cuarzo (Izawa y Yamashita, 1995).

-Precipitación y formación de sílice amorfa o de calcedonia: la ebullición provoca una brusca bajada de temperatura (a un rango de 100-190° C) y un súbito aumento en la saturación de la sílice, provocando dicha precipitación (White y Hedenquist, 1990; Dong *et al.*, 1995). Estas formaciones suelen estar recristalizada parcial o totalmente, si bien generalmente manteniendo características texturales previas.

-Brechas hidrotermales: como se ha mencionado, la ebullición se vincularía con la formación de brechas hidrotermales, y el desarrollo de horizontes de alteración ácida, vinculado al calentamiento de agua por el vapor liberado en este proceso.

-Desarrollo de importantes enjambres de inclusiones fluidas, definiendo en los cristales de los minerales texturas radiales o estrelladas. Estas texturas ya fueron definidas por Roedder y Bodnar (1997), que las describen como texturas *explosivas*.

-Inclusiones fluidas: coexistencia de inclusiones con diferente grado de relleno en la relación líquido/vapor (Hayba *et al.*, 1985). La separación de la fase vapor durante la ebullición marcaría la existencia de un aumento de salinidad, dando lugar a un grupo de inclusiones fluidas con una temperatura similar, pero salinidad variable. Esta característica no es definitiva, ya que algo similar ocurre en la mezcla de fluidos.

Las reacciones que dan lugar a las precipitaciones son válidas en los procesos mencionados, tanto para metales preciosos (Au, Ag) como base (Pb, Zn, Cu).

En los fluidos que transportan los elementos en forma de compuestos clorurados, la inestabilidad del complejo sería por enfriamiento, neutralización de fluido ácido, reducción del grado de oxidación y/o descenso de la salinidad.

Al existir diferentes sistemas de transporte en los complejos sulfurados, su funcionamiento es dispar. Cuando la precipitación se debe a un proceso de ebullición, lo que ocurre es una liberación de H₂S al vapor, lo cual da lugar a la precipitación de los metales (p. ej. oro: Reed y Spycher, 1985; Seward, 1989; Shenberger y Barnes, 1989; Hedenquist, 1991; Simmons y Christenson, 1994; Cooke y Simmons, 2000; Hedenquist

et al., 2000; Camprubí y Albinson, 2006). En zona de mezcla de fluidos, y en depósitos epitermales de baja sulfuración, existe el mecanismo de reacción directa del compuesto de transporte con la propia agua, liberando los metales y grupos SO_4^{2-} , permitiendo la formación de complejos sulfatados (Cook y Simmons, 2000).

5-2. DESCRIPCIÓN DE LAS MINERALIZACIONES OBSERVADAS EN EL DISTRITO DE SAN JOSÉ: TEXTURAS Y ESTRUCTURAS

La mineralización metálica en el Distrito de San José se diferencia en dos grupos principales:

-Una primera mineralización, consistente en diseminaciones de sulfuros en roca muy alterada (principalmente en silicificaciones, si bien se ha observado ocasionalmente en alteración argílica avanzada). En adelante, se abreviará como “mineralización diseminada”.

-Una segunda mineralización corresponde a venas de diverso grosor, generalmente agrupadas, con importantes proporciones de sulfuros en una ganga principal de cuarzo y barita. En adelante, se abreviará como “mineralización en venas”.

Estas dos mineralizaciones, además de espacialmente, se diferencian mineralógica y geoquímicamente, como se describe a continuación.

5-2.1. Mineralización diseminada

Como se ha mencionado anteriormente, consiste en sulfuros diseminados en zonas de máxima alteración hidrotermal. Concretamente, consiste en la presencia de sulfuros, presentes en zonas de silicificación y, más raramente, alteración argílica avanzada. Los sulfuros aparecen diseminados en la roca de caja, de forma aislada o en pequeños grupos, en cristales subhedrales a euhedrales, generalmente rellenando de forma tardía cavidades o fracturas existentes en tal roca, evidenciando un origen tardío respecto al evento hidrotermal causante de la alteración. En superficie, dicha roca se muestra completamente alterada, sin evidencia clara de la existencia de sulfuros debido a su oxidación, que da lugar a la formación de abundantes cantidades óxi-hidróxidos de Fe, que tiñen las rocas de un característico color rojizo.

Destaca el relleno parcial o total de cavidades formadas por los fenocristales volcánicos previos en muestras de sílice oquerosa, como evidencia el contorno reconocible de biotita y minerales del grupo feldespato (Figura 4-13, D y E).

La mineralización consiste en piritita y cantidades menores de pirrotita, esfalerita y galena; los principales minerales de la ganga son cuarzo, junto con feldespato potásico y, en pequeñas cantidades, barita, pirofilita, sulfatos de Fe-Al y dickita.

Asociadas a esta alteración aparecen una serie de venas que, inexistentes en las zonas periféricas, cortan la roca silicificada y la zona de alteración argílica avanzada (Figura 5-2.A). Estas venas se componen exclusivamente por cuarzo de grano fino y pequeñas cantidades de óxidos, que le confieren texturas bandeadas con aspecto jasperoide (Figura 5-2.B).

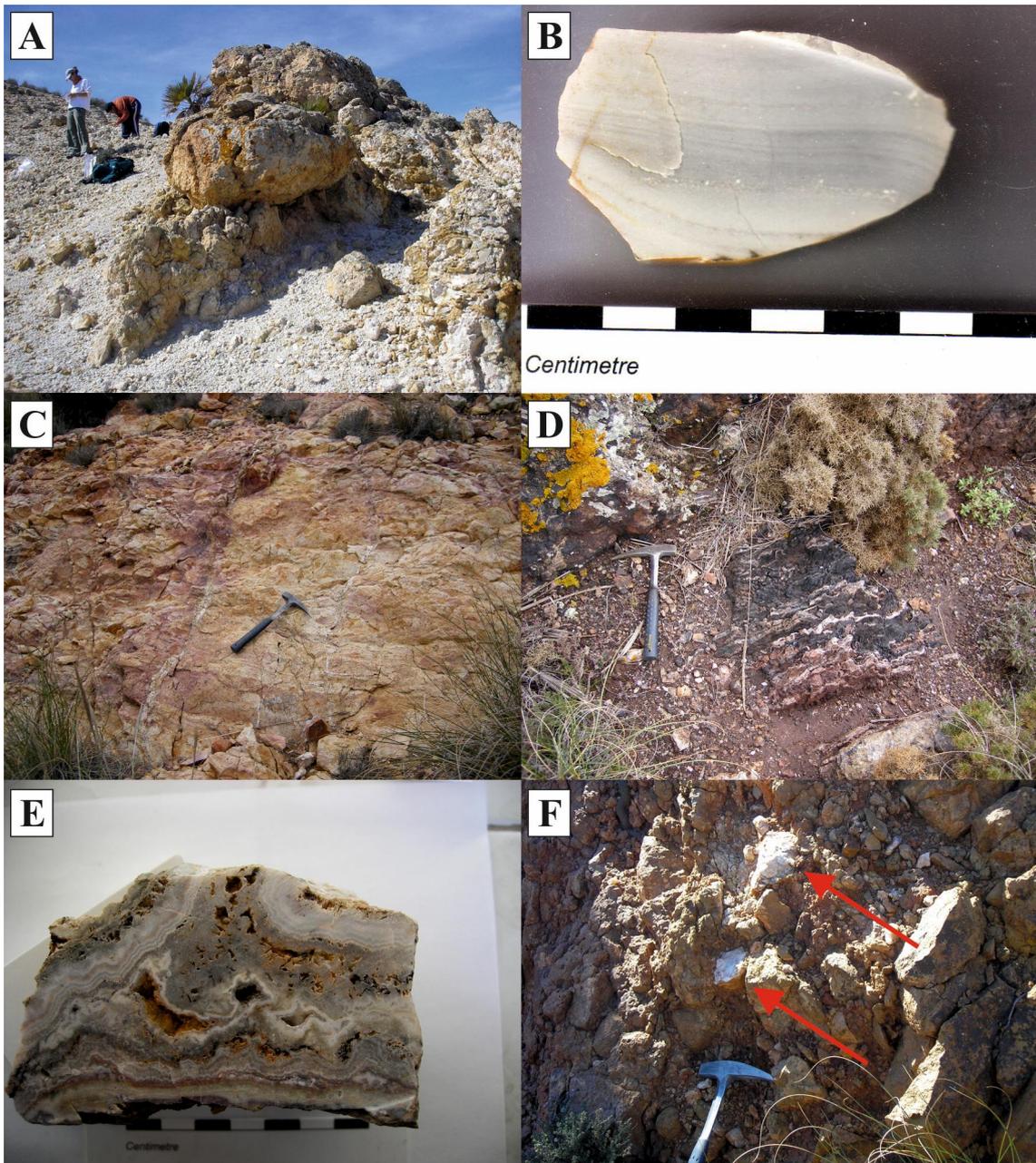


Figura 5-2. A. Venas de sílice de grano fino de potencia métrica asociada a una zona de fuerte alteración (alteración argílica avanzada). Al mostrar una mayor resistencia que la roca que la rodea, son fácilmente reconocibles en zonas con importante acción meteórica. B. Vena de cuarzo de grano fino, en la que se observa un tamaño de grano fino y la textura bandeada. C. Afloramiento de roca de caja próximo a una vena principal de dos metros de potencia (no observable en la imagen). Nótese la existencia de un cortejo de venas de pequeñas dimensiones (milimétricas-centimétricas). D. Vista de una vena de potencia métrica, con una alternancia de niveles de cuarzo (color blanco) y óxidos de Mn de tipo hetaerolita-calcofanita (color oscuro). E. Sección pulida de un fragmento de vena, donde se reconoce la alternancia de diversos niveles de cuarzo (colores claros) y minerales metálicos (tonos rojizos y oscuros). F. Aspecto general de una unidad volcánica brechoide, donde se observa la existencia de fragmentos de venas bandeadas y de grano grueso (indicados mediante flechas).

5-2.2. Mineralización en venas

Se ha observado la existencia de una red de venas, generalmente de grano grueso, que aparecen cortando todo tipo de alteración hidrotermal, incluso roca sin alterar. Estas venas se diferencian de las anteriormente descritas, además de por su total independencia espacial respecto a las zonas de alteración hidrotermal, por presentar un tamaño de grano variable, generalmente de grueso a muy grueso. Muestran una potencia variable desde unos centímetros hasta varios metros, y un desarrollo longitudinal que puede superar el centenar de metros. Estas venas rara vez suelen aparecer de forma aislada, generalmente en grupos subparalelos, apareciendo cortejos de venas de menor tamaño asociadas a las principales (Figura 5-2.C).

Texturalmente, estas venas son fácilmente reconocibles, resaltando sobre la roca encajante, tanto por presentar en algunos casos una mayor resistencia que ésta a la alteración meteórica, como por tener una textura bandeada característica, definida por secuencias alternas de niveles de sulfuros (en superficie, oxidados) y ganga (Figura 5-2.D).

La mineralización principal está compuesta por esfalerita, galena y calcopirita; en cantidades menores aparecen pirita, tetraedrita-tennantita y acantita. Acompañando a estos sulfuros aparece cuarzo como mineral predominante en la ganga, si bien también es muy común la presencia de barita, con cantidades menores de fluorita y carbonatos. En todas ellas, en la parte superior, muestran un importante desarrollo de una zona de oxidación, compuesta por oxi-hidróxidos de Fe (goethita, hematites), hemimorfita, yeso, sulfatos de Fe-Al (jarosita-alunita) y arseniatos de Pb y Cu tipo duftita, $PbCu(AsO_4)(OH)$. En la zona superior de algunas de estas venas aparecen importantes cantidades de óxidos de manganeso de tipo hetaerolita ($ZnMn_2O_4$)-calcofanita ($(Zn,Fe,Mn)Mn_3O_7 \cdot 3H_2O$) (Figura 5-2.D).

Tanto textural como composicionalmente, estas venas varían de una a otra, incluso en profundidad y lateralmente. En la textura, predomina el bandeo (Figura 5-2.E) el cual muestra en ocasiones variaciones (p. ej. brechificaciones), como consecuencia de una superposición de pulsos mineralizadores. En las variaciones composicionales, se observa la predominancia de esfalerita y galena en algunas venas; en otras (o en la misma, en zonas alejadas) aparece exclusivamente calcopirita, sin rastro de las fases anteriormente citadas.

Es destacable la existencia de fragmentos de estas venas inmersos en brechas piroclásticas, lo que apuntaría a un reworking volcánico de venas previamente formadas, como se puede observar en las Figura 5-2.F.

5-3. MINERALOGÍA Y QUIMISMO DE LAS MINERALIZACIONES DEL DISTRITO DE SAN JOSÉ

5-3.1. Pirita

Se trata de la fase más abundante, constituyendo casi de forma exclusiva la mineralización diseminada, y apareciendo en proporciones menores (pero significativas) en las mineralizaciones en venas.

5-3.1.1. Pirita asociada a mineralizaciones diseminadas

Conforma el grueso de la mineralización metálica, llegando a suponer casi la totalidad de la misma. En cuanto a su morfología, la pirita se diferencia en función de si se encuentra en *vuggy-silica* o no.

En las silicificaciones no oquerosas la pirita se presenta generalmente diseminada en pequeños cristales de unas pocas micras, si bien no son escasos los cristales o grupos de ellos que rozan el milímetro (Figura 5-3.A). En general, estos cristales aparecen ocupando un espacio intergranular en la antigua matriz (actualmente silicificada) y en los antiguos fenocristales de feldespatos illitizados (Figura 5-3, B y C). La pirita aparece también rellenando fracturas y cavidades en fenocristales alterados (p. e. feldespatos illitizados) (Figura 5-3.D).

Estos cristales suelen tener una morfología de cubo, si bien casi siempre no se desarrollan por completo. En las agrupaciones de cristales, el núcleo lo conforman microcristales de pocas micras, mezclados con cuarzo de grano fino que confieren un aspecto poroso; hacia la parte exterior, el tamaño de los cristales aumenta, hasta alcanzar tamaños cercanos al milímetro y mostrando mucha menos ganga intersticial (Figura 5-3.B).

En las mineralizaciones en *vuggy silica*, si bien los hay de grano fino (pocas micras) diseminados en toda la antigua matriz silicificada, generalmente aparece en cristales de grano grueso (varios cientos de micras), rara vez completamente formados piritoedros o cubos, emplazados en las cavidades resultantes de la disolución de los fenocristales volcánicos preexistentes en la roca (Figura 5-3, E y F). El estudio mediante SEM ha revelado también la existencia de pequeños cristales de pirita incluidos en feldespato potásico presente en esta silicificación, indicando una formación coetánea (Figura 5-3, G y H).

5-3.1.2. Pirita asociada a mineralizaciones en venas

Si bien su presencia no es abundante, se encuentra en la mayoría de las venas. La pirita aparece en cristales que oscilan entre unas pocas micras hasta un milímetro, generalmente en grupos de cristales, que en ocasiones sufren un recrecimiento posterior, también de pirita. La morfología de estos cristales varía entre cubos, rombododecaedros y octaedros, si bien rara vez de forma completa (Figura 5-4.A).

En ocasiones, se desarrollan brechas en la zona de contacto con la roca de caja (Figura 5-4.B). Esta brecha está constituida por fragmentos, tanto de roca de caja (tanto poliminerálicos como fenocristales volcánicos, parciales o completos), como de vena (cristales de cuarzo de grano grueso, esfalerita, galena y calcopirita). Existen dos tipos diferentes de pirita en dichas brechas: cristales en forma de clastos (Figura 5-4.B), y pirita intersticial, que aparece como cementante (Figura 5-4.C). Los cristales del primer tipo son de grano medio-grueso, mientras que en el segundo caso son de grano muy fino.

Además de aparecer en las venas y en la zona de brechificación, se ha podido observar la existencia de pirita en la roca de caja inmediatamente cercana a las venas (Figura 5-4.D). Se observan unos pocos cristales de pirita superiores a 100 μm , dominando la pirita de grano fino (10-50 μm) a muy fino (menor a 10 μm), presente de forma diseminada a lo largo de toda la roca. Puntualmente, dichos cristales tienden a concentrarse en algunos fenocristales alterados (feldespatos), dando lugar a zonas de mayor densidad de pirita y texturas esqueléticas (Figura 5-4.E). En cuanto a su morfología, se observa que los cristales de tamaño más fino son framboidales, escaseando entre los de mayor tamaño, donde tienden a mostrarse cubos, octaedros o combinaciones de ambos, generalmente poco desarrollados.

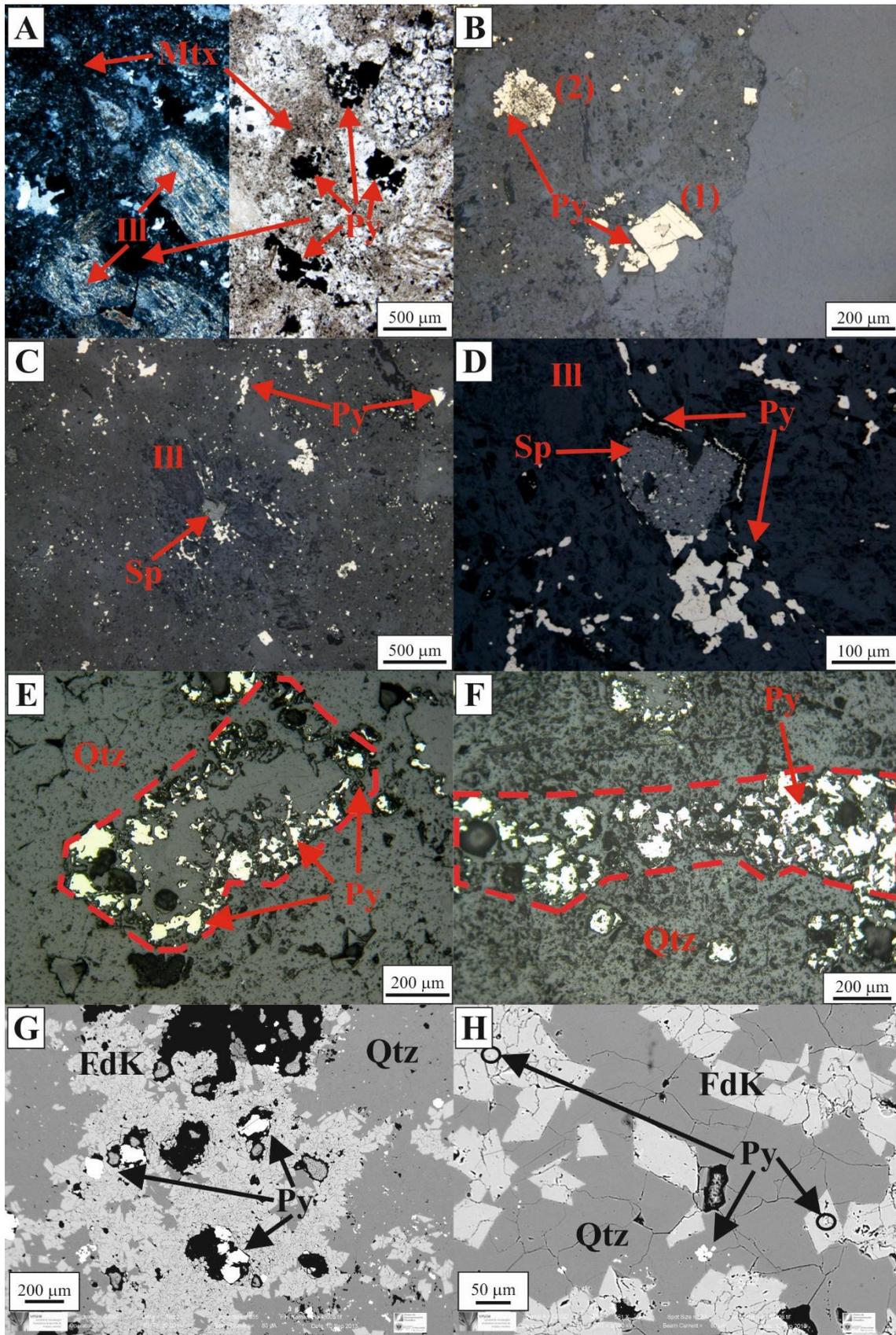


Figura 5-3. Imágenes correspondientes a muestras en lámina delgada de pirita en mineralización diseminada. A. Muestra en luz transmitida de este tipo de roca, con una matriz completamente silicificada, estando los fenocristales de feldespato illitizados; los minerales opacos corresponden a cristales de pirita; la mitad de la izquierda aparece con nicoles cruzados, mientras que la mitad de la

derecha aparece con nicoles paralelos. B. Imagen en luz reflejada; (1) corresponde a cristales de pirita de grano grueso, (2) agregados cristalinos de pirita de grano muy fino (aspecto poroso) en el núcleo, que hacia el exterior crecen en cristales de mayor tamaño. C. Aspecto de mineralización diseminada en luz reflejada. Se observa el aspecto de una fina diseminación de pirita en la matriz, con presencia ocasional de cristales de mayor tamaño. D. Detalle del anterior, donde en un cristal de feldespatos illitizado aparece incluido un cristal de esfalerita y microvenas tardías rellenas de pirita. E. Imagen de luz reflejada, con presencia de cristales de pirita relleno la cavidad resultante de la disolución de un antiguo cristal de feldespatos (remarcado con línea discontinua). F. Imagen de luz reflejada en la que se observa pirita relleno la cavidad definida por la desaparición de un fenocristal de mica (bordes delimitados mediante línea discontinua). G. Imagen tomada mediante VP-SEM, donde se observan cristales de pirita junto a feldespatos potásicos de origen hidrotermal. H. Detalle del caso anterior, donde se observa pirita en cristales de feldespatos potásicos. FdK = feldespatos potásicos; Ill = illita; Mtx = matriz; Py = pirita; Qtz = cuarzo; Sp = esfalerita.

Muchas de las venas accesorias y de menor tamaño muestran a visu una aparente falta de mineralización metálica; no obstante, un estudio más detallado muestra la existencia de pirita diseminada (Figura 5-4.F) o definiendo finas bandas de mineralización dentro de la vena, de grano muy fino que rara vez supera las 20 μm .

La pirita suele mostrar facilidad para alterarse, siendo reemplazada parcial o completamente por oxi-hidróxidos de Fe (goethita-hematites).

5-3.1.3. Estudio al SEM: zonaciones e inclusiones

El estudio mediante SEM ha revelado la existencia de zonaciones en casi todos los cristales de pirita, tanto en pirita de mineralizaciones diseminadas como en pirita en mineralizaciones en venas, así como en las diferentes variedades y morfologías observadas.

El desarrollo de las zonaciones se basa en la variación en el contenido de As. En la pirita en mineralizaciones diseminadas, los cristales muestran franjas con presencia de As, de pocas micras de espesor, mientras que el resto del cristal contiene una proporción más baja (Figura 5-5.A). No se observa una distribución homogénea, existiendo una, dos o varias bandas en un cristal. La fracturación y/o brechificación posterior de los cristales afecta también a dicho bandeado. Dichas bandas de As no muestran un grosor definido ni constante: existen bandas continuas, mostrando un contorno bien definido de morfologías cristalinas (cubos, octaedros, piritos); en otros casos, las zonas ricas en As no muestran un desarrollo continuo, siendo pequeñas secciones sin una clara relación con la morfología cristalina.

En la pirita en venas, el bandeado, al igual que en las mineralizaciones diseminadas, responde a enriquecimientos en As, siendo el grosor de dichas bandas de unas pocas a varias decenas de micras. Dichas bandas pueden definir el contorno completo de morfologías cristalinas, o ser sólo parcial, en forma de sectores o franjas. Su desarrollo no es homogéneo (ni en intensidad, ni en desarrollo), incluso en cristales cercanos entre sí: se han observado cristales con la misma morfología, muy cercanos entre ellos, donde uno muestra el desarrollo de dichas zonaciones, mientras que en el segundo no se observa rastro alguno de As. La principal diferencia con la mineralización diseminada es la desestabilización de la pirita formada en ocasiones, sufriendo procesos de reabsorción. Esto se refleja en la formación de golfos de corrosión en los cristales, y el desarrollo de porosidad (Figura 5-5, B y C). La disolución afecta tanto a pirita con contenido en As (Figura 5-5.D) como sin As. Los cristales muestran un crecimiento posterior (generalmente una alternancia de niveles de pirita con o sin As) que los usan como núcleos.

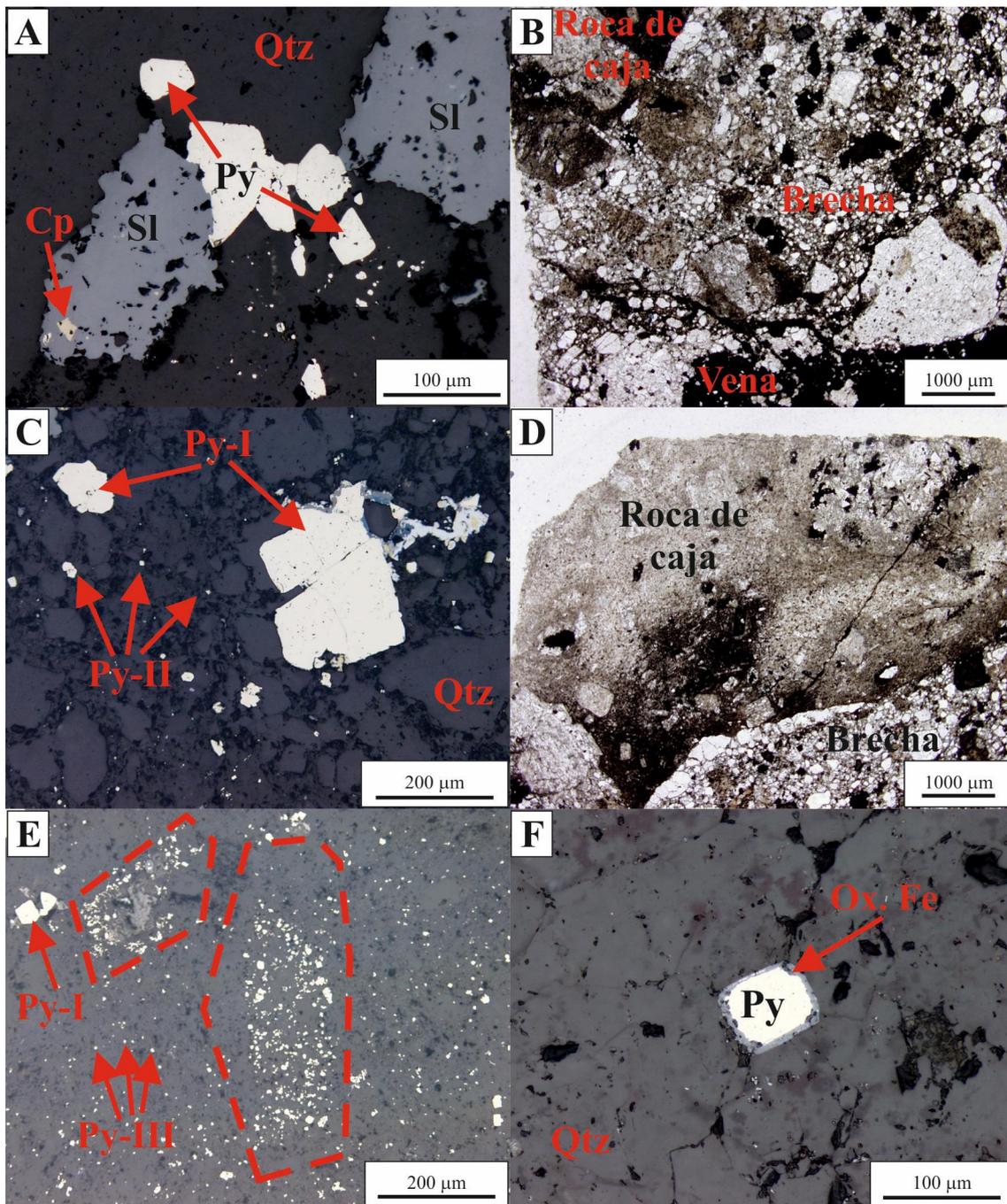


Figura 5-4. Imágenes de pirita en las mineralizaciones en venas. A. Cristales incompletos de pirita, algunos parcialmente reemplazados por esfalerita (luz reflejada). B. Aspecto en luz reflejada de la zona de brechificación en una vena, en el contacto con la roca de caja; los minerales opacos corresponden a sulfuros. C. Zona de brechificación, con fragmentos de vena (pirita inclusive; Py-I) cementados por cuarzo y pirita (Py-II) (luz reflejada). D. Zona de brechificación, así como la roca de caja inmediatamente contigua (luz transmitida). E. Detalle de la roca de caja con mineralización diseminada, donde se distinguen cristales de pirita de tamaño relativamente grande (Py-I) de otros de un tamaño más fino (Py-III); nótese que en algunos casos los cristales de pirita definen antiguos fenocristales volcánicos, incluso llegando a desarrollar texturas esqueléticas (luz reflejada). F. Imagen en detalle (luz reflejada) de un cristal de pirita en una vena accesoria a una vena principal; nótese la incipiente alteración a óxidos de hierro en los bordes. Cp = calcopirita; Ox. Fe = óxidos de Fe; Py = pirita; Py-I = pirita brechificada, previa a la formación de la zona de brecha; también se emplea para los cristales de pirita de gran tamaño existente en la matriz mineralizada; Py-II = pirita de grano fino, presente de forma intergranular o cementante en la zona de brecha; Py-III = pirita de grano muy fino, presente diseminada a lo largo de la roca de caja, generalmente de aspecto framboidal; Qtz = cuarzo; Sl = esfalerita.

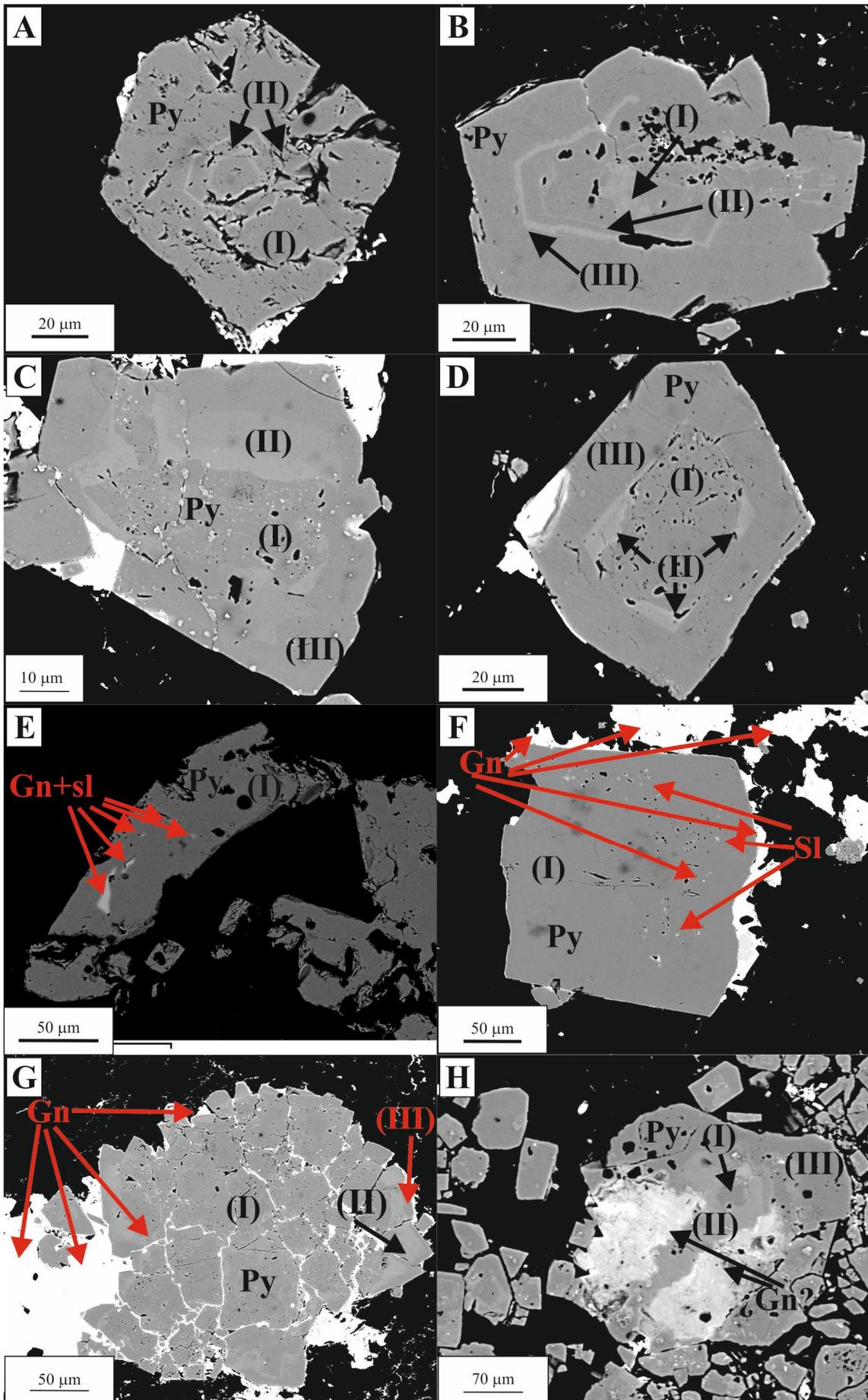


Figura 5-5 (página anterior). Imágenes de diferentes tipos de pirita (A y E, mineralizaciones diseminadas; B-D y F-H, mineralizaciones en venas) obtenidos mediante SEM. A. Sección de cristal pentagonododecaédrico, muy fracturado, con dos bandas estrechas de enriquecimiento en As, con morfología similar a la del cristal final. B. Cristal prismático con zonación compleja, con un núcleo irregular con As, sobre el que crecen dos pulsos diferentes de pirita sin As, delimitadas por estrechas bandas con As; ambos muestran pulsos de reabsorción, representado por una importante porosidad. Finalmente se desarrolla una etapa de pirita sin As. C. Cristal de pirita, con una primera generación a núcleo, que ha sufrido un proceso de desestabilización y reabsorción, mostrando límites irregulares y una porosidad; sobre éste núcleo precipita una segunda generación de pirita con presencia de As, conformando un cristal prismático de pirita, sobre el que se deposita una generación de pirita sin As. D. Cristal de pirita en vena, con zonación compleja: pirita sin As inicial, desestabilizada y reabsorbida parcialmente; sobre ella se desarrolla una segunda generación de pirita con As, con un estadio final de formación de pirita sin As. E. Cristal xenomorfo de pirita en silicificación, con presencia de inclusiones con anomalías en Pb, Zn y Ag. F. Cristal de pirita con pequeñas inclusiones de esfalerita; la pirita muestra el desarrollo en sus bordes de galena. G. Similar caso al anterior, en éste se observa un cristal de pirita con núcleo y borde sin As y un nivel intermedio con dicho elemento, estando el cristal muy fracturado y posteriormente cementado y parcialmente reemplazado por galena. H. Cristal de pirita, con núcleo con presencia de As y borde sin él, con un reemplazamiento parcial posterior (¿Gn?), mostrando la presencia mayoritaria de Pb, pero también de Zn, As, Ag y Ti. Gn = galena; Ox. Fe = óxidos de Fe; Py = pirita; Qtz = cuarzo; Sl = esfalerita. (I) = Pirita porosa, con evidencias de reabsorción; (II) = Pirita rica en As; (III) = Pirita pobre en As no porosa.

Tanto en mineralizaciones diseminadas (Figura 5-5.E) como en venas (Figura 5-5.F), la pirita muestra numerosas inclusiones de esfalerita y galena, las cuales no aparecen en los alrededores de los cristales de pirita; estas inclusiones son sistemáticas en las mineralizaciones en venas. En estas últimas la pirita muestra un reemplazamiento por parte de esfalerita y, especialmente, galena (Figura 5-5.G). Esto ocurre a partir de fracturas o rellenando cavidades de los cristales de pirita porosos, de forma poco nítida (Figura 5-5.H), con variaciones en el contenido de Fe de esfalerita y galena. Para justificar dicho contenido en Fe, y a falta de un estudio más detallado que lo confirmase, sería plausible que en dichas zonas el reemplazamiento se realizase en sectores o dominios submicroscópicos, conservándose de forma desigual la pirita previa.

5-3.1.4. Quimismo de la pirita

Se han realizado un total de 57 análisis mediante EPMA en pirita, 40 en pirita de mineralizaciones diseminadas (Anexo XXVI) y 17 en pirita de mineralizaciones en venas (Anexo XXVII). En ambos tipos de mineralización (Tabla 5-1), los valores de Fe (media de 46,60% wt en las diseminadas y 46,38% wt en las venas) y S (media de 53,49% wt en las diseminadas y 53,31% wt en las venas) se acercan a los ideales para la pirita (46,55% wt de Fe y 53,45% wt de S). En los elementos trazas, los elementos presentes más relevantes son As, Sb, Cu y Zn (Figura 5-6).

El principal elemento traza es el As, presente en proporciones similares en todas las mineralizaciones, si bien de media algo más abundante en las mineralizaciones en venas (0,20% wt) que en las diseminadas (0,12% wt). Un hecho similar ocurre con el Cu, con valores de 0,12% wt en venas frente a 0,05% wt en diseminaciones. Sb y Zn, por el contrario, se muestran sólo en uno de los tipos de mineralización: el Zn aparece de media un 0,28% wt en las mineralizaciones en venas, siendo prácticamente inexistente en las diseminaciones; por el contrario, en la pirita de las mineralizaciones diseminadas aparece Sb con una media de 0,22% wt, y no aparece en pirita de las mineralizaciones en venas (Tabla 5-1).

Tabla 5-1. Resumen estadístico de análisis de pirita realizado mediante EPMA.

% wt	Mineralización diseminada (n = 40)				Mineralización en venas (n = 17)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
S	51,43	54,94	53,49	0,82	51,54	54,46	53,31	0,83
As	0,00	0,47	0,12	0,10	0,02	0,58	0,20	0,17
Sb	0,00	1,09	0,22	0,39	0,00	0,03	0,01	0,01
Fe	45,10	48,54	46,60	0,91	45,36	47,51	46,38	0,65
Cu	0,00	0,64	0,05	0,11	0,00	0,42	0,12	0,12
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,74	0,28	0,23
Ag	0,00	0,08	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01
Bi	0,00	0,08	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00
Sn	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01
Hg	0,00	0,10	0,03	0,04	0,00	0,07	0,02	0,02
Se	0,00	0,09	0,02	0,03	0,00	0,16	0,03	0,04
Te	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,10	0,03	0,03
Ni	0,00	0,03	0,01	0,01				
Co	0,00	0,05	0,02	0,02				
Total	98,92	101,77	100,53	0,72	97,36	101,85	100,29	0,99
% at.								
S	64,80	67,45	66,53	0,67	65,51	67,58	66,47	0,65
As	0,00	0,25	0,06	0,05	0,01	0,30	0,10	0,09
Sb	0,00	0,36	0,07	0,13	0,00	0,01	0,00	0,00
Fe	32,39	35,11	33,28	0,74	32,32	33,86	33,17	0,49
Cu	0,00	0,40	0,03	0,07	0,00	0,26	0,07	0,08
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,45	0,16	0,14
Ag	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Bi	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sn	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Hg	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Se	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,08	0,01	0,02
Te	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01	0,01
Ni	0,00	0,02	0,01	0,01				
Co	0,00	0,04	0,01	0,01				

n = número de análisis; Max = máximo; Min = mínimo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de elemento; % at. = porcentaje atómico de elemento.

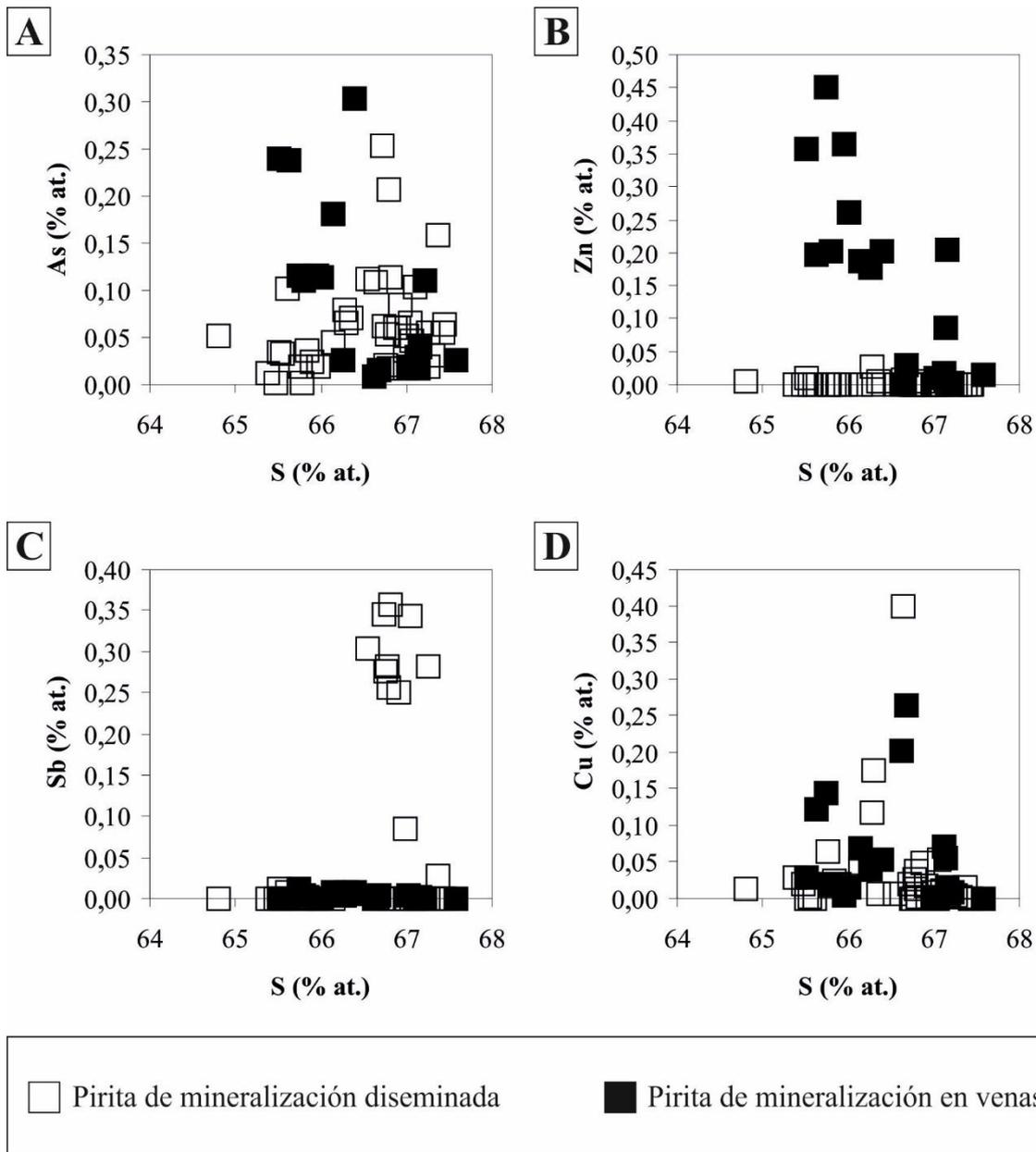


Figura 5-6. Diagramas binarios mostrando la variación de diferentes elementos (en porcentaje atómico, “% at.”) en pirita de las mineralizaciones diseminadas y mineralizaciones en venas. A. S vs As. B. S vs Zn. C. S vs Sb. D. S vs Cu.

5-3.1.5. Evolución geoquímica del sistema hidrotermal

El estudio textural ha puesto de manifiesto la existencia de una compleja historia en el crecimiento de los cristales de pirita, tanto en la pirita de las mineralizaciones diseminadas como en la pirita de las mineralizaciones en venas. En ambas, tras el inicio de la precipitación de pirita, las condiciones imperantes en el sistema hidrotermal varían de tal modo que no sólo se detiene su precipitación, sino que se desestabilizan los cristales formados y sufren un proceso de reabsorción. Este proceso sería parcial, lo que justifica la supervivencia de restos de dichos cristales. Con posterioridad, los cambios en las condiciones hidrotermales permiten una nueva etapa de precipitación de pirita, en algunos casos, aprovechando como núcleo de crecimiento los restos de los cristales previamente formados. La repetición de varios de estos ciclos se evidencia con el

desarrollo de cristales complejos, en los que se observa la superposición de diferentes tipos de niveles.

Estas variaciones en las condiciones hidrotermales se interpretan como las causantes de la precipitación puntual de As en la pirita, reemplazando en la estructura muy posiblemente al S (Savage *et al.*, 2000), o bien en forma de microinclusiones (criptoláminas) de marcasita rica en As o arsenopirita (Fleet *et al.*, 1989; Simon *et al.*, 1999). Este hecho se confirma en la grosera correlación que se observa en la Figura 5-6.A, si bien sólo se da parcialmente en la pirita en mineralización diseminada. En la pirita en venas, el Zn muestra una relación similar con el azufre (Figura 5-6.B), reemplazando Fe en sus posiciones. En Sb y Cu no se observa correlación alguna (Figura 5-6, C y D, respectivamente), reemplazando la primera a S, y el Cu sustituyendo al Fe. Se han observado comportamientos similares de bandeados debidos a la precipitación puntual de trazas en depósitos cercanos, como en Carboneras (Carrillo Rosúa *et al.*, 2003b). No obstante, sólo comparten en común que en ambos aparece As, ya que en Carboneras no aparecen de forma significativa Cu, Zn y Sb, y, por contra, si aparece Ni y Co.

Los valores de elementos traza en los análisis de pirita realizados muestran en general proporciones que suelen observarse en pirita de depósitos de sulfuros (0,05-0,5% wt; Craig y Vaughan, 1990). Sin embargo, algunos elementos llegan a superar esas proporciones (Cu, Zn, Sb). Este hecho, unido a una gran variabilidad composicional, apunta a la existencia de partículas discretas de minerales que contienen estos elementos, de forma similar a lo propuesto por Carrillo Rosúa (2005) en Carboneras y, a escala global, Macraes y Otago, ambos en Nueva Zelanda (Petrie *et al.*, 2005; Large *et al.*, 2012). En las mineralizaciones diseminadas, los valores altos en Sb, no muestran correlación nítida alguna con elementos como Fe o S (que se esperaría en presencia de gudmundita, FeSbS), o Cu, Fe y/o S (tetraedrita, $((\text{Cu,Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13})$). Por ello, se propone la presencia de una estas fases (sin descartar la posibilidad de que sean ambas), si bien sin una prueba directa de ello. En las mineralizaciones en venas el Zn muestra la existencia de inclusiones de esfalerita, justificado por la correlación entre Zn y S. En ambos tipos de mineralizaciones la anomalía variable en Cu, sin una clara correlación con ningún elemento, apuntaría a la presencia de microinclusiones de calcopirita, sin descartar otras fases minerales (como la mencionada tetraedrita).

La variación en la geoquímica de la pirita en función de si se tratan de mineralizaciones diseminadas o en venas reafirma su formación diferenciada, desarrollándose en etapas o pulsos mineralizadores distintos.

5-3.1.6. Secuencia paragenética de la pirita

A partir de los datos descritos, en la Tabla 5-2 se esquematiza la secuencia paragenética para los dos tipos de mineralización principales, así como diferentes variedades de pirita. De un lado se diferencia un primer tipo de mineralización diseminada que aparece vinculado a la etapa ácida I (ver etapas en el capítulo 4-3.5.4), que genera la alteración a gran escala; y, por otro lado, una mineralización en venas, que se vincularía a la etapa ácida II. En la mineralización diseminada, primero se formaría una pirita de grano fino (pirita I), sobre la que se desarrolla una pirita de grano más grueso (pirita II). En paralelo, y en aquellas zonas donde se desarrolla vuggy silica, se desarrolla una pirita de grano grueso (pirita III). Durante su precipitación, variaciones en las condiciones hidrotermales hace posible la precipitación de As, dando lugar a la formación de pirita rica en As (pirita III-As), mostrando bandeados al alternarse con la anterior; en paralelo, se daría la precipitación discreta de calcopirita, gudmundita y/o tetraedrita.

El inicio del segundo evento ácido comienza con el desarrollo de venas, donde se forma una primera etapa de pirita (pirita IV). El cambio en las condiciones hidrotermales hace posible la desestabilización de la pirita formada, dándose una reabsorción parcial de dichos cristales. Una vuelta a las condiciones favorables de precipitación permite la precipitación de pirita (pirita V); las fluctuaciones permiten la formación episódica de pirita rica en As (pirita V-As). Al menos en una ocasión de esta nueva formación de pirita se repitió la interrupción y posterior reabsorción parcial de la pirita. Durante la precipitación de esta pirita, se da la formación de esfalerita y calcopirita, presente en microinclusiones en la pirita.

En paralelo a la mineralización en venas, en la roca de caja de las inmediaciones se da la formación de pirita framboidal (pirita VI). Su formación se establece en algunas ocasiones a partir de greigita, a menos de 225° C (Wilkin y Barnes, 1997), temperatura que se encuentra dentro del rango calculado para este sistema. Esta morfología se ha observado en otros distritos de la zona (Carboneras; Carrillo Rosúa, 2005), si bien con la diferencia que en el mencionado yacimiento los framboides se formaban dentro de las venas y no en sus cercanías. Tras esta pirita se da la formación de una pirita de grano más grueso (pirita VII); el cambio de formación se debería a un cambio de las condiciones hidrotermales, posiblemente siendo un reflejo de las que ocurrían dentro de las venas.

La existencia de un segundo pulso mineralizador tuvo como consecuencia la brechificación en estas venas, tanto de la mineralización previa como de la roca de caja, observándose ejemplos de todas las piritas mencionadas anteriormente. Los fragmentos de esta brecha aparecen cementados por pirita de grano fino (pirita VIII).

No todas las mineralizaciones en venas desarrollan la secuencia descrita, mostrando sólo algunas de ellas. Se ha observado que ocurren varios episodios de variación en las condiciones hidrotermales que permiten la precipitación de pirita rica en As (al menos 3 veces en cada uno de los tipos de mineralización) y procesos de reabsorción (al menos 2 veces). También se ha observado la existencia de varios pulsos mineralizadores en las venas que generan brechificación (al menos 3 veces, y que se observa en la descripción de otras fases presentes en las mineralizaciones en venas).

Tabla 5-2. Secuencia paragenética de los diferentes tipos de pirita a lo largo de las mineralizaciones del Distrito de San José (en negro, formación; en gris, reabsorción).

	Mineralización diseminada	Mineralización en venas	
		Etapa 1	Etapa 2
Pirita I	████████		
Pirita II			
Pirita III	██████ ████████ ████████		
Pirita III-As	██████ ████████		
Pirita IV		██████	
Pirita V			████████████████████
Pirita V-As		██████ ████████	
Pirita VI		████████████████████	
Pirita VII		████████████████████	
Pirita VIII			████████████████████

5-3.2. Esfalerita

Esta fase es especialmente abundante en las mineralizaciones en venas, siendo su presencia muy accesoria en las mineralizaciones diseminadas.

5-3.2.1. Esfalerita asociada a mineralizaciones diseminadas

En esta zona es apenas simbólica, no habiéndose observado directamente en el estudio al microscopio salvo en las pequeñas inclusiones existentes en el interior de cristales de pirita anteriormente descritas (capítulo 5-3.1.3). No obstante, en la muestra SJ-442, tras moler una gran cantidad de muestra y concentrar el sulfuro existente, se ha podido obtener muestra suficiente mediante *hand-picking* para la realización de análisis isotópicos, como se comentará en el capítulo 3-6.1.1.

5-3.2.2. Esfalerita asociada a mineralizaciones en venas

Es la fase metálica más abundante en este tipo de mineralización. En muestra de mano es fácilmente reconocible, dando lugar a grandes masas de color pardo oscuro.

El estudio en detalle muestra que aparece generalmente en forma de bandas, con un característico color rojizo a negruzco (Figura 5-7.A), de tamaño submilimétrico a milimétrico, constituidos inicialmente por cristales xenomorfos de pequeño tamaño, junto con cuarzo de igual tamaño (Figura 5-7.B). Ocasionalmente, estas bandas iniciales van seguidas por otras, milimétricas a centimétricas, conformadas por cristales idiomorfos de tamaño que llega a ser centimétrico (Figura 5-7.C). La esfalerita aparece también en venas accesorias, en forma de cristales xenomorfos diseminados.

La superposición de bandas llega a provocar la deformación y fracturación de las primeras al depositarse las últimas. (Figura 5-7.D). Dicha deformación/fracturación, a causa de la existencia de varios pulsos mineralizadores, puede ser tal que destruya completamente el bandeo original, dejando entonces una textura en puzzle o completamente desordenada. El número de pulsos es variable de una vena a otra, e incluso en diferentes zonas de la misma vena.

En luz transmitida, esta esfalerita se muestra en general transparente o con una coloración muy débil, frecuentemente con bandas o franjas de una coloración más oscura, vinculada a la presencia de pequeñas cantidades de Fe, como se comentará más adelante (Figura 5-7.E). Suele ser congruente con el crecimiento cristalino, por lo que se vincularía a la fluctuación de dicho elemento durante el proceso de formación. Adicionalmente, se ha podido observar la existencia de esfalerita de color verde amarillento, apuntando a la presencia de la variedad cleofana en el Distrito de San José.

Además de esta esfalerita principal, y tal y como se ha mencionado en el capítulo 5-3.1, aparece en fragmentos en zonas brechificadas de las venas en contacto con la roca de caja. También se observa en pequeñas cantidades junto con la pirita en la roca de caja inmediatamente cercana a las venas que la contienen.

El hábito que predomina entre los cristales bien desarrollados es el tetraédrico. Puntualmente los cristales se desarrollan de forma tabular o prismática, de forma similar a como lo hacen los cristales hexagonales de la wurtzita (Figura 5-7.F). Actualmente todo el sulfuro de zinc es esfalerita, y si alguna vez se formó wurtzita, ésta ya se habría transformado. Además de los grandes cristales mencionados, la esfalerita se presenta, tal y como se ha comentado en el capítulo 5-3.1.3, en el interior de cristales de pirita. A su vez, la esfalerita muestra la existencia de abundantes inclusiones de galena y calcopirita (ver explicaciones en detalle en los capítulos 5-3.3 y 5-3.4, respectivamente).

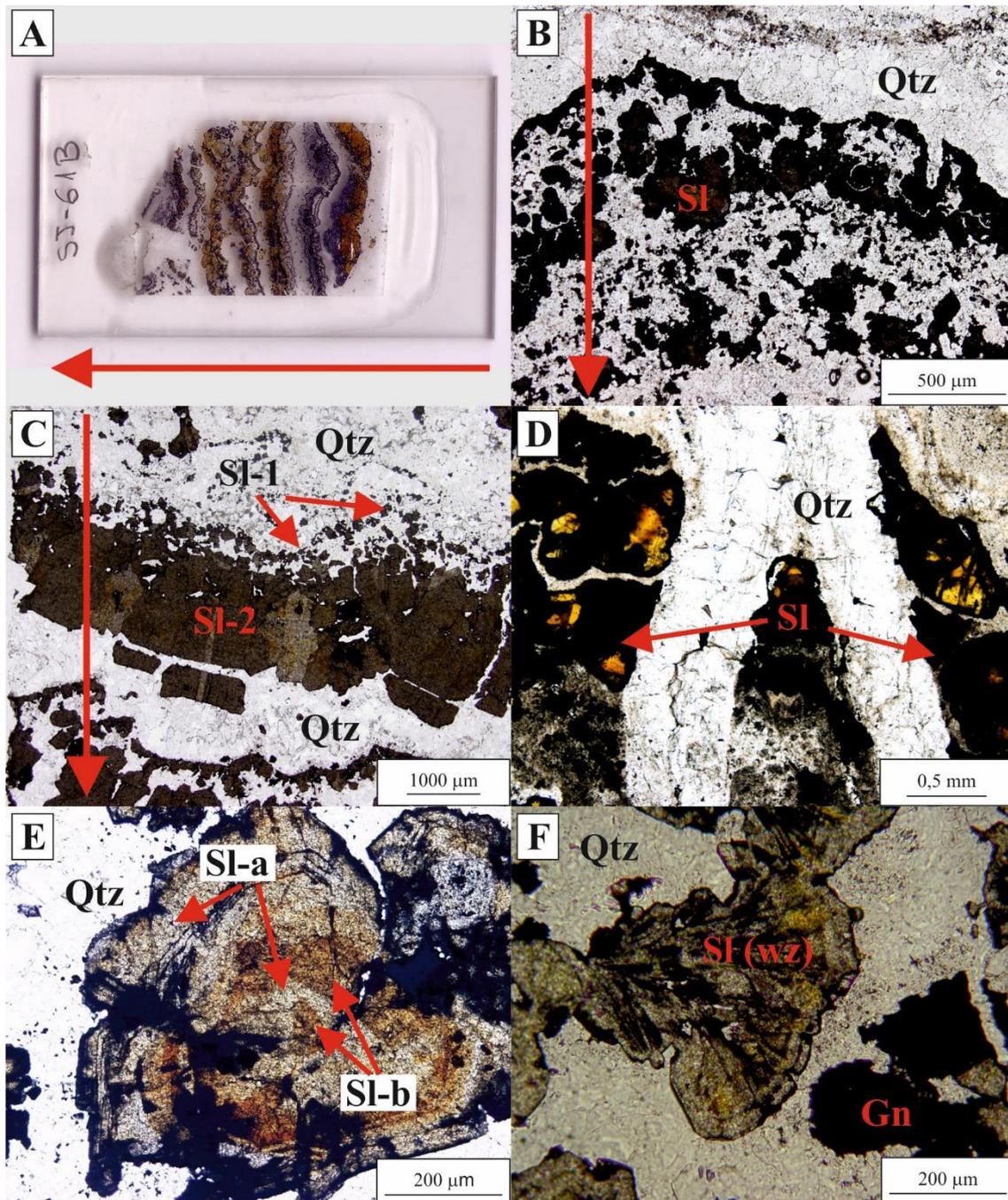


Figura 5-7. Imágenes correspondientes a muestras de esfalerita. A. Lámina delgada de una muestra de vena con un claro bandeo, marcado por la alternancia de bandas de cuarzo (color claro) con bandas de sulfuros (principalmente esfalerita; tonos pardos y oscuros). La flecha indica el sentido de crecimiento de la vena (borde→centro). B. Imagen en la que se observa el desarrollo de finas bandas de esfalerita, formados por multitud de cristales xenomorfos, desarrollados junto con cuarzo. La flecha indica el sentido de crecimiento de la vena (borde→centro). C. Similar al caso anterior, si bien aquí la banda de esfalerita muestra un mayor desarrollo, con la formación inicial de esfalerita de grano fino y xenomorfa (SI-1) junto con cuarzo, que da paso a la formación de cristales de esfalerita de grano grueso e idiomorfos/hipidiomorfos (SI-2) (borde→centro). D. Banda de esfalerita en venas, brechificada y cementada por cuarzo. E. Cristal de esfalerita, zonado en función de la ausencia (SI-a) o presencia (SI-b) de Fe en la esfalerita. F. Detalle de un crecimiento de sulfuro de zinc, en principio en forma tabular, que después da paso a morfologías tetraédricas. El primero correspondería a una estructura tipo wurtzita, siendo la segunda esfalerita. Gn = galena; Qtz = cuarzo; Sp = esfalerita; Wz = wurtzita. La primera fotografía se ha realizado directamente sobre la lámina delgada, mientras que las demás se han realizado mediante microscopía óptica de luz transmitida y nicoles paralelos.

En zonas poco profundas, la esfalerita se altera fácilmente, formándose hemimorfita. Asimismo, en ocasiones los cristales de esfalerita han sido reemplazados parcial o totalmente con sulfuros secundarios, principalmente calcocita-covellita.

5-3.2.3. *Quimismo de la esfalerita*

Se han realizado un total de 106 análisis (Anexo XXVIII), en los cuales se ha observado que el S muestra una proporción media de 32,92% wt; en el Zn, la media es de 66,12% wt. En porcentaje atómico, corresponden a 49,62% at. y 48,88% at., respectivamente (Tabla 5-3).

Es remarcable la presencia en cantidades significativas de Fe, que como se ha mencionado anteriormente da lugar a cambios en el color. Este elemento muestra valores entre 0,02 y 2,95% wt, con una media de 0,95% (entre 0,02 y 2,54% at., con una media de 0,82% at.). Otro elemento en cantidades significativas es el Cd, que si bien no se presenta en proporciones muy altas en porcentaje en peso (rango de 0,04-0,56% wt, con un valor medio de 0,21% wt), si son significativas al tener en cuenta el porcentaje atómico: hasta 2,34%, con un valor medio de 0,47% at. Por otro lado, el Cu puede aparecer en proporciones significativas (máximos de 3,29% wt; 2,49% at.), si bien con medias relativamente bajas (0,19% wt; 0,14% at.).

Otros elementos presentes en proporciones generalmente mucho más bajas (media inferior a 0,05% wt; valores igual o inferiores a 0,01% at.) son As, Sb, Ag, Hg, Se, Te, Mn, Pb, Bi y Sn.

5-3.2.4. *Implicaciones de la presencia de wurtzita y geoquímica mineral. Comparativa con el Distrito de Carboneras*

En los análisis de esfalerita destaca la presencia de Fe, que muestra una relación inversamente proporcional con el Zn (Figura 5-8.A), lo cual pone de manifiesto la sustitución entre Fe y Zn. Los valores obtenidos son compatibles con los observados en otros casos, donde se han alcanzado máximos de 26% wt (Wolf, 1976). Este mismo autor muestran variaciones de los valores de Zn-Fe en función de la coloración de la esfalerita: la esfalerita incolora presenta las proporciones más bajas de Fe, mientras que las esfaleritas coloreadas muestran los valores más altos. Un hecho similar ocurre en el depósito de Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005), donde la esfalerita presenta similares zonaciones de color. En ese distrito, Carrillo Rosúa (2005) determina un origen primario para su formación, vinculando la alternancia de bandas con o sin contenido en Fe a fluctuaciones en la fugacidad de oxígeno (fO_2), precipitando el hierro cuando descende el fO_2 , y dejando de hacerlo cuando asciende dicha fugacidad. La existencia de varias bandas superpuestas indicaría una oscilación regular de la fO_2 . Del mismo modo que en Carboneras, para San José se descarta un origen secundario del Fe por difusión de este elemento hacia los bordes de los cristales (Mizuta, 1988; Zaw y Large, 1996), ya que la disposición de las bandas es irregular y no se observa dicho enriquecimiento.

El estudio de la relación del Cd con el Fe no muestra una clara correlación (Figura 5-8.B), si bien se observa que la presencia de Cd se limita a los valores más bajos en Fe y, por ende, la esfalerita incolora. Este hecho es el contrario al descrito en el Distrito de Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005) y en otros ejemplos de la bibliografía (Moore, 1991; Patrick y Dorling, 1991). Estos autores observan en los depósitos que estudian una clara correlación entre dichos elementos, vinculando la precipitación del Cd a un control por parte del Fe. Sin embargo, para San José se propondría un control por parte del contenido en Cd en el fluido mineralizador; esta hipótesis se ha propuesto

Tabla 5-3. Resumen de los análisis de sulfuros en mineralizaciones diseminadas y en venas, realizados mediante EPMA.

% wt	Mineralización en venas					Mineralización diseminada					Mineralización en venas				Mineralización en venas																
	Estalerita (n = 106)					Galena (n = 29)					Calcopirita (n = 9)					Pirrotita (n = 15)				Sulfosales (n = 4)				Callocita-covelita (n = 17)							
	Min	Max	Media	D. S.		Min	Max	Media	D. S.		Min	Max	Media	D. S.		Min	Max	Media	D. S.		Min	Max	Media	D. S.		Min	Max	Media	D. S.		
S	31,17	34,34	32,92	0,72	13,12	14,27	13,63	0,30	34,12	35,18	34,73	0,33	39,06	40,67	39,88	0,43	23,76	23,57	23,43	21,75	15,06	30,04	23,43	4,90							
As	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01	0,01	0,09	0,05	0,03	0,04	0,27	0,09	0,06	0,69	0,59	0,64	0,50	0,00	0,04	0,01	0,01							
Sb	0,00	0,35	0,04	0,08	0,00	0,08	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	1,16	0,30	0,38	27,79	27,15	27,39	25,65	0,00	0,03	0,01	0,01							
Fe	0,02	2,95	0,95	0,61	0,00	0,31	0,03	0,06	29,11	30,91	29,78	0,56	58,11	60,81	59,53	0,80	1,28	1,73	1,88	0,96	0,00	0,03	0,01	0,01							
Cu	0,00	3,29	0,19	0,39	0,00	0,20	0,03	0,04	33,02	35,86	35,06	0,89	0,00	0,04	0,01	0,01	33,77	34,14	33,87	30,91	67,41	77,41	72,43	2,94							
Pb	0,00	0,44	0,01	0,05	83,95	86,92	85,93	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				0,00	1,77	1,48	3,52	0,05	2,18	1,09	0,60							
Zn	63,87	67,67	66,12	0,97	0,02	2,39	0,45	0,68	0,00	1,43	0,36	0,50					4,33	4,58	4,91	5,58	0,00	0,82	0,09	0,19							
Ag	0,00	0,16	0,02	0,03	0,00	0,10	0,02	0,03	0,02	0,09	0,06	0,03					8,65	6,29	8,89	2,37	0,14	0,47	0,29	0,09							
Bi	0,00	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00				0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Sn	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00				0,09	0,12	0,10	0,10	0,00	0,03	0,01	0,01							
Hg	0,00	0,18	0,03	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,02					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,02	0,02							
Se	0,00	0,17	0,02	0,04	0,00	0,09	0,01	0,02	0,00	0,10	0,05	0,04					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,02	0,03							
Te	0,00	0,18	0,02	0,03	0,00	0,12	0,04	0,04	0,00	0,06	0,01	0,02					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,02						
Mn	0,00	0,09	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00				0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Cd	0,04	0,56	0,21	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Ni																	0,00	0,03	0,01	0,01											
Co																	0,00	0,03	0,01	0,01											
Total	99,27	101,36	100,45	0,45	99,37	101,39	100,18	0,54	98,75	101,11	100,13	0,71	98,24	101,93	99,85	1,02	100,37	99,94	102,58	91,34	85,14	101,20	97,41	3,63							
% at.																															
S	48,07	51,44	49,62	0,91	48,80	51,47	50,10	0,71	49,17	50,08	49,79	0,28	52,94	54,53	53,75	0,42	44,10	43,97	43,07	44,50	30,24	45,95	38,51	5,62							
As	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,07	0,01	0,02	0,01	0,05	0,03	0,02	0,02	0,15	0,05	0,03	0,55	0,47	0,50	0,44	0,00	0,03	0,01	0,01							
Sb	0,00	0,14	0,01	0,03	0,00	0,08	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,41	0,11	0,13	13,58	13,34	13,26	13,82	0,00	0,01	0,00	0,00							
Fe	0,02	2,54	0,82	0,53	0,00	0,63	0,06	0,12	24,05	25,27	24,51	0,43	45,42	46,89	46,07	0,42	1,36	1,85	1,98	1,12	0,00	0,03	0,01	0,01							
Cu	0,00	2,49	0,14	0,30	0,00	0,37	0,05	0,08	23,72	25,98	25,36	0,66	0,00	0,03	0,00	0,01	31,63	32,13	31,42	31,91	53,77	68,29	60,92	5,4							
Pb	0,00	0,10	0,00	0,01	46,43	50,49	48,88	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00				0,00	0,51	0,42	1,11	0,01	0,59	0,29	0,17							
Zn	47,09	51,08	48,88	0,88	0,04	4,20	0,81	1,20	0,00	1,00	0,25	0,35					3,94	4,19	4,43	5,60	0,00	0,81	0,09	0,19							
Ag	0,00	0,07	0,01	0,01	0,00	0,11	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,01					4,77	3,49	4,86	1,44	0,08	0,24	0,14	0,04							
Bi	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Sn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00					0,05	0,06	0,05	0,06	0,00	0,00	0,01	0,01							
Hg	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00							
Se	0,00	0,10	0,01	0,02	0,00	0,13	0,01	0,03	0,00	0,06	0,03	0,02					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Te	0,00	0,07	0,01	0,01	0,00	0,11	0,03	0,03	0,00	0,02	0,01	0,01					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Mn	0,00	0,08	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00					0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Cd	0,00	2,34	0,47	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00							
Ni																	0,00	0,02	0,01	0,01											
Co																	0,00	0,02	0,01	0,01											

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de elemento; % at. = porcentaje atómico.

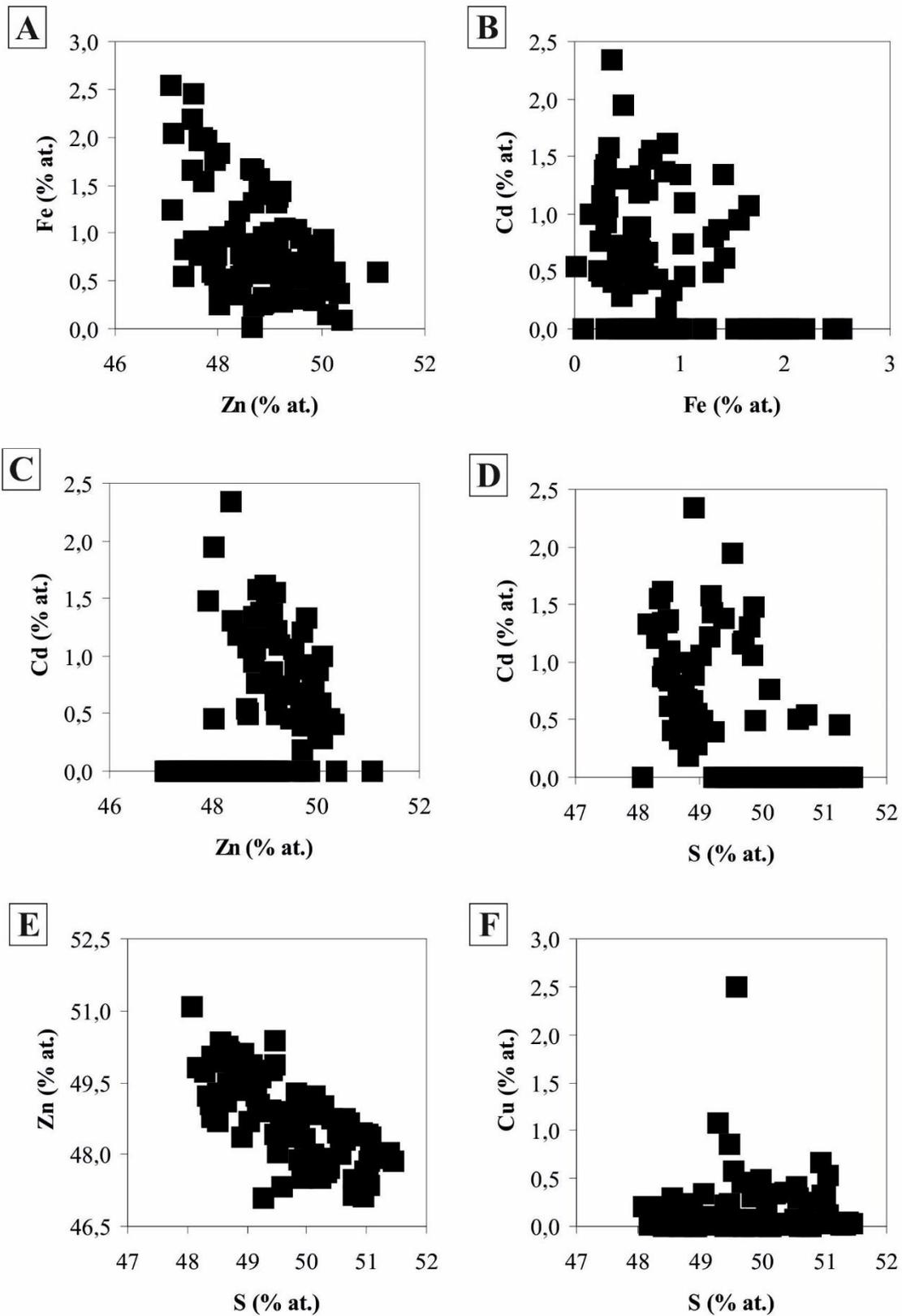


Figura 5-8. Diagramas binarios de diferentes elementos (en porcentaje atómico, “% at.”), a partir de análisis realizados en esfalerita en mineralizaciones en venas. A. Zn vs Fe. B. Fe vs Cd. C. S vs Cd. D. Zn vs Cd. E. S vs Zn. F. S vs Cu.

en depósitos con similares características (Wagner y Cook, 1998). En cuanto al uso de la relación Zn/Cd como discriminante geoquímico para el tipo de depósito (Xuexin, 1984), los datos del presente trabajo muestran unas relaciones con un mínimo de 119 y un máximo de 1547, siendo la media de 415. Estos valores son similares a los observados en el Distrito de Carboneras (entre 107 y mayor de 1000; Carrillo Rosúa, 2005) y que, al igual que aquí, se vinculan más con depósitos vulcanosedimentarios (valores de 417 a 531; Xuexin, 1984), si bien los valores más bajos se asemejan a los correspondientes a sistemas hidrotermales de origen magmático (valores de 104 a 214), lo que indicaría la entrada de pulsos de fluidos de origen magmático.

En trabajos previos se ha observado que la esfalerita puede contener 0,1-0,5% wt de Cd (Cook *et al.*, 2009), pudiendo alcanzar hasta el 1% (Wolf, 1976). Esto se da por reemplazamiento del Zn por Cd, lo cual justificaría la existencia de una correlación inversa entre estos dos elementos (Figura 5-8.C). No obstante, se observa similar correlación entre Cd y S (Figura 5-8.D), lo cual se justificaría por la presencia de microinclusiones de greenockita (CdS) en la esfalerita; este mineral presenta valores de S menores (22,19% wt) a los correspondientes a una esfalerita (33% wt). Esta posibilidad no distorsionaría la correlación inversa existente entre S y Zn (Figura 5-8.E). Se ha constatado la existencia de microinclusiones de greenockita en esfalerita en bordes de cristales o en fracturas, ligados a procesos mineralizadores tardíos respecto a la formación de esfalerita (Ye *et al.*, 2011). En San José, si bien no se han visto directamente dichas inclusiones, se desarrollarían en diferentes etapas de formación de cristales, en procesos de intercrecimiento, en condiciones análogas a las que permiten exsoluciones lamelares de esfalerita, wurtzita y calcopirita (Schorr y Wagner, 2005). No obstante, ello requeriría un futuro trabajo detallado que lo confirmase.

En el Cu, se ha establecido que en la estructura de la esfalerita puede llegar a integrarse de forma estable hasta un 1,2% wt (Kojima y Sugaki, 1985); no obstante, se han conseguido proporciones muchos mayores a ese porcentaje, y en ningún caso muestra correlación alguna con otro elemento (Figura 5-8.F). Por ello, se propone la existencia de pequeñas inclusiones de calcopirita en la esfalerita, que dan lugar a estos valores, al ser analizados parcialmente en algunos datos. Estas inclusiones son abundantes en este depósito, como se comenta en el capítulo 5-3.4.

La presencia de hábitos tabulares en agregados indica la posibilidad de una primera formación de wurtzita en las mineralizaciones en venas. Dichas morfologías aparecen en las fases iniciales de precipitación de las bandas de formación de esfalerita. En la bibliografía, la formación de wurtzita se relaciona con altas temperaturas (Schuler, 2008), si bien también se asocia con una baja fS_2 (Scott, 1968), dando como resultado una estructura mineral con déficit en S (Scott, 1968; Wolf, 1976). Por tanto, la formación inicial de wurtzita se asociaría a la precipitación inicial del Zn en un entorno relativamente pobre en S, justificando la baja concentración de sulfuro y el poco desarrollo de sus cristales.

5-3.3. Galena

Este mineral se presenta preferentemente en las mineralizaciones en venas, íntimamente ligado a la aparición de la esfalerita.

5-3.3.1. Galena asociada a mineralizaciones diseminadas

No se ha observado a visu la existencia de galena en este tipo de mineralizaciones. No obstante, y como se ha mencionado anteriormente, se han

observado algunas inclusiones de galena en la pirita, que se interpretan como mezclas de esfalerita y galena (ver capítulo 5-3.1.3).

5-3.3.2. Galena asociada a mineralizaciones en venas

Conforma, junto con la esfalerita, la mena metálica más importante. Por lo general, se presenta en masas cristalinas generalmente milimétricas (Figura 5-9.A), llegando a ser centimétricas. Estas masas aparecen generalmente recubriendo, rellenando y/o reemplazando la esfalerita y la pirita (Figura 5-9.B), y es a su vez parcialmente reemplazada por calcopirita (Figura 5-9.C). De forma ocasional, puede aparecer aislada en cristales bien desarrollados (Figura 5-9.D).

El estudio mediante SEM revela que la galena muestra abundantes inclusiones de sulfosales de cobre, como se descubrirá en el capítulo 5-3.6. Estas inclusiones son de pequeño tamaño (decenas a centenares de micras), generalmente dispuestas en el borde de los cristales de galena.

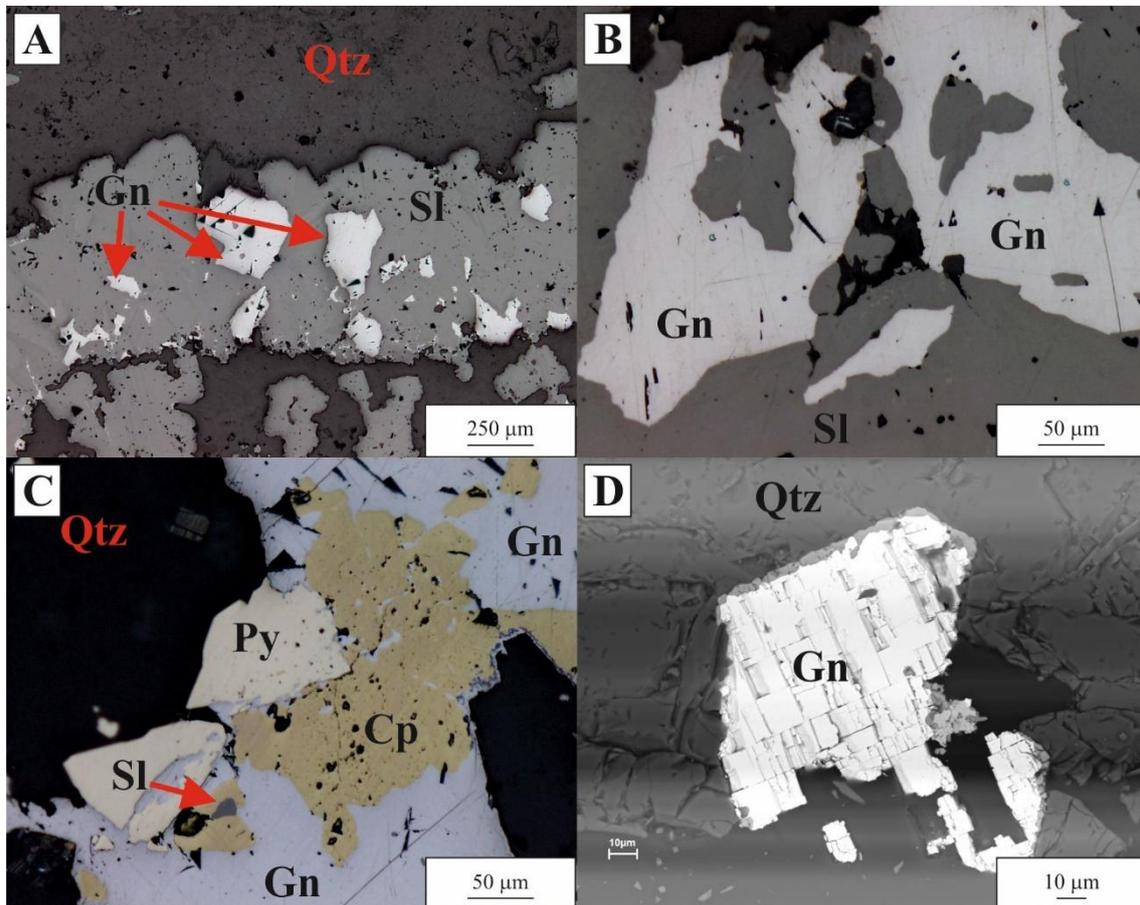


Figura 5-9. Diversas imágenes representativas de galena. A. Imagen donde se observa la existencia de numerosas inclusiones de galena en una banda de esfalerita. B. Detalle del reemplazamiento parcial de esfalerita por galena. C. Reemplazamiento de esfalerita y pirita por galena, siendo ésta a su vez reemplazada por calcopirita. D. Cristal aislado de galena, de hábito combinado de cubo y octaedro, parcialmente exfoliado. Abreviaturas: Cp = calcopirita; Gn = galena; Py = pirita; Qtz = cuarzo; Sl = esfalerita. A, B y C se han tomado mediante microscopía óptica de luz reflejada; D, mediante SEM.

5-3.3.3. *Quimismo de la galena*

Se han realizado un total de 29 análisis en la galena procedente de las mineralizaciones en venas (Anexo XXIX; ver resumen en la Tabla 5-3). El Pb se presenta con una media de 85,93% wt; el S aparece con medias de 13,63% wt. Al tomar en cuenta el porcentaje atómico, los valores son de 48,88% at. de Pb y 50,10% at. de S.

Como elementos minoritarios, destaca la presencia de Zn, Fe y Cu. El primero de ellos muestra una proporción media de 0,45% wt (0,81% at.), alcanzando valores máximos de 2,39% wt (4,20% at.). En el Fe, la media es de 0,03% wt (0,06% at.), con máximos de hasta 0,31% wt (0,63% at.). El Cu es el que muestra las proporciones más bajas de los tres, con una media similar al del Fe (0,03% wt; 0,05% at.), si bien con máximos sensiblemente menores (0,20% wt; 0,37% at.).

Otros elementos presentes, aunque en proporciones generalmente más bajas (media inferior a 0,05% wt; valores igual o inferiores a 0,03% at.) son Te, Ag, Sb, Se, As y Sn.

La mayoría de los análisis obtenidos en la galena muestran una correlación inversa entre Pb y S, con valores en un rango muy estrecho (Figura 5-10.A), que se interpretan todos como análisis correspondientes a galena relativamente estequiométrica. No obstante, algunas de dichas muestras se alejan de la mencionada correlación; las mismas presentan cantidades significativas de Zn (Figura 5-10.B). Este hecho difícilmente podría deberse a la entrada en la estructura del Zn; por ello, se toma la hipótesis de la existencia de restos de esfalerita no reemplazada por la galena. Por su parte, los valores de Fe (Figura 5-10.C) y Cu (Figura 5-10.D) son bastantes bajos. Si bien puede entrar en la estructura de la galena, la falta de correlación clara restaría fuerza a esta posibilidad, siendo más probable la existencia de microinclusiones de minerales que lo contengan (pirita).

La abundancia de Zn, Fe y Cu contrasta con la casi total ausencia de otros elementos, tales como Ag, Sb y Bi. Estos elementos (especialmente los dos primeros) si aparecen en la mineralización, ligados a los sulfosales de cobre, como se descubrirá en el capítulo 5-3.6. Según Åmcoff (1976), en mineralizaciones ricas en Zn, Cu y otros elementos (como es el Distrito de San José), el Ag y el Sb tienden a concentrarse en los sulfosales, limitándose a cantidades simbólicas en la galena (Foord y Shawe, 1989).

5-3.4. **Calcopirita**

Es la tercera fase metálica en abundancia, tras la esfalerita y la galena. No se ha observado de forma directa su presencia en las mineralizaciones diseminadas (salvo las microinclusiones propuestas en pirita), ciñéndose exclusivamente su presencia a las mineralizaciones en venas.

5-3.4.1. *Calcopirita asociada a mineralizaciones en venas*

La calcopirita aparece generalmente en pequeñas masas, ligadas a otros sulfuros (pirita, esfalerita, galena). Estas masas son generalmente xenomorfas (Figura 5-11.A), si bien en ocasiones pueden mostrar morfologías tetraédricas (Figura 5-11.B).

No es raro encontrar cristales de otros sulfuros a núcleo, a partir de los cuales crece la calcopirita. En menor medida aparece en venas accesorias a las principales, donde puede llegar a ser el sulfuro predominante.

Sin embargo, la mayoría de la calcopirita aparece incluida en otros sulfuros, especialmente en la esfalerita. Estas masas son generalmente xenomorfas; las de mayor tamaño, están ligadas con las bandas de esfalerita coloreada (más rica en Fe; Figura 5-

11, C y D). En menor medida, esta calcopirita puede aparecer en cristales con morfología bien definida: al igual que en los cristales libres, con morfología aparente de tetraedros (Figura 5-11.E). En las inclusiones de grano fino en esfalerita, éstas pueden presentarse alineadas, aunque por lo general muestran una cierta dispersión desordenada (“chalcopirite disease”; Figura 5-11.F). De acuerdo con Barton y Bethke (1987), en San José se han observado diversas texturas especiales con estas inclusiones, tales como “chalcopirite dusty” (pirita de grano tan fino que apenas se percibe mediante microscopía óptica) y “chalcopirite watermelon” (organización de las inclusiones de calcopirita siguiendo los planos de exfoliación).

5-3.4.2. Calcopirita en esfalerita: la enfermedad de la calcopirita (“chalcopirite disease”)

Si bien se ha propuesto para la calcopirita presente en la esfalerita un origen coetáneo para la formación de ambas fases, todos los indicios observados en el estudio de este tipo de calcopirita apuntan hacia un origen tardío respecto a la esfalerita, formada por reemplazamiento (Barton y Bethke, 1987; Kojima, 1990). Los principales

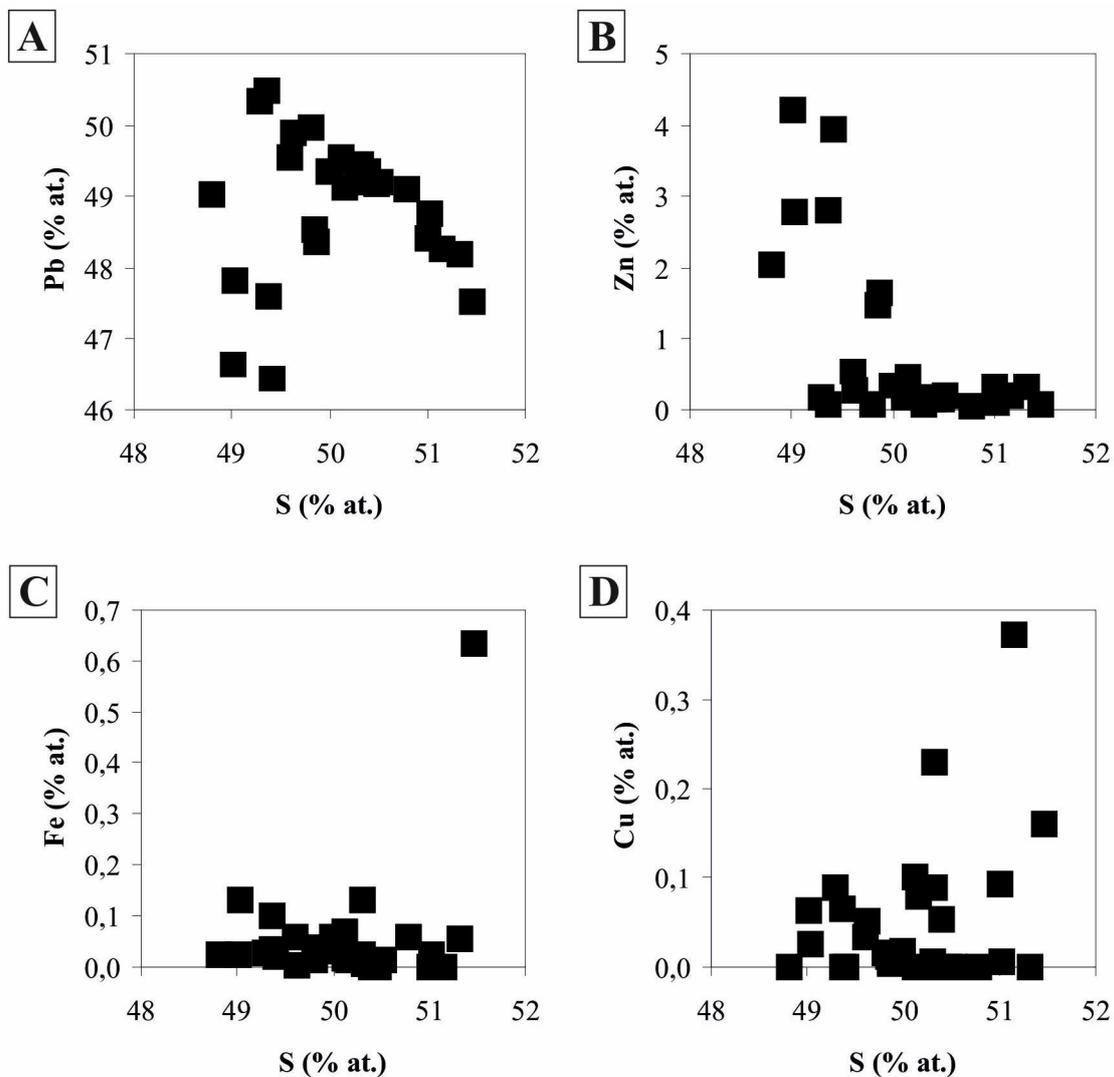


Figura 5-10. Diagramas binarios de diferentes elementos (en porcentaje atómico, “% at.”), a partir de análisis realizados en galena en mineralizaciones en venas. A. S vs Pb. B. S vs Zn. C. S vs Fe. D. S vs Cu.

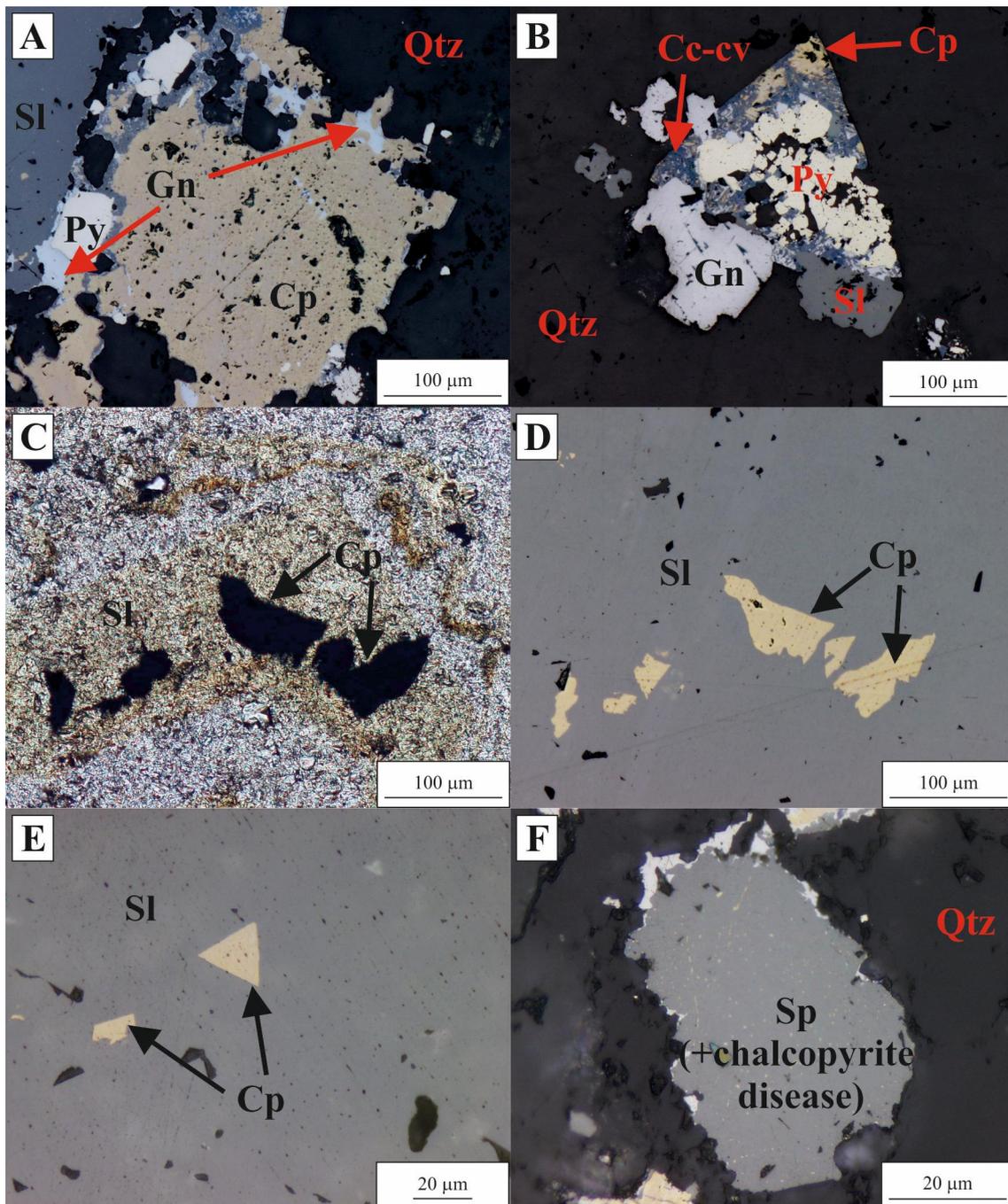


Figura 5-11. Calcopirita en mineralizaciones en venas. A. Masa de calcopirita xenomorfa, junto con otros sulfuros, en cuarzo. B. Cristal de calcopirita, usando como núcleo una agrupación de cristales de pirita (llegando a reemplazarlos parcialmente), y a su vez reemplazado por calcocita-covellita. C y D. Detalle de una banda de esfalerita, con inclusiones de calcopirita en las zonas ricas en Fe (zonas con coloración más parda). E. Cristales hipidiomorfos e idiomorfos de hábito tetraédrico de calcopirita incluidos en esfalerita. F. Cristal xenomorfo de esfalerita, rico en inclusiones microscópicas de calcopirita (enfermedad de la calcopirita o “chalcopyrite disease”). Las imágenes se han tomado mediante microscopía óptica (C en luz transmitida y las demás, en luz reflejada).

ejemplos, además de los golfos de corrosión y texturas similares sería la precipitación de calcopirita a favor de planos de fractura y de exfoliación. Precisamente estos planos de debilidad serían el medio mediante el cual los fluidos ricos en Cu posteriores pudieron acceder al interior de los cristales de esfalerita (Barton y Bethke, 1987). Se precipitaron a lo largo de todo el cristal, si bien las zonas más ricas en Fe se mostraron más proclives a dicho reemplazamiento, empleando el Fe presente para la formación de la nueva calcopirita; no todas las bandas ricas en Fe lo desarrollarían, justificando la falta de correlación sistemática de Cu y Fe. Este reemplazamiento se extendería, en menor cuantía, a otros sulfuros, como galena y pirita.

5-3.4.3. *Quimismo de la calcopirita*

Se han realizado un total de 9 análisis en la calcopirita presente en las mineralizaciones en venas. En estos análisis (Anexo XXX; resumen en la Tabla 5-3), los principales elementos (S, Fe y Cu) muestran proporciones cercanas a las estequiométricas (relación 2:1:1). En cuanto a elementos minoritarios, el más importante es el Zn, con proporciones medias de 0,36% wt (0,25% at.). Otros elementos presentes en menor cantidad son Ag (0,06% wt; 0,02% at.), As y Se (en ambos casos, 0,05% wt; 0,03% at.). Elementos presentes en proporciones anecdóticas (menor de 0,02% wt, menor de 0,01% at.) son Hg, Sn, Te, Mn y Cd.

La presencia de calcopirita como único sulfuro de cobre primario (sin rastro de fases tales como bornita o calcocita-covellita) apunta a condiciones relativamente estables de fO_2 , y relativamente bajas (reductoras).

La observación de los diferentes elementos minoritarios apunta a que el enriquecimiento de Zn es errático, sin ningún control claro (Figura 5-12.A). Este hecho se vincularía al análisis ocasional y en cantidades variables de restos de esfalerita presentes en el interior de la calcopirita.

El As no muestra una tendencia bien definida, si bien de forma grosera parece observarse una mayor proporción de As cuando descende el del Fe (Figura 5-12.B). Este hecho se debería a un reemplazamiento (siempre a pequeña escala) de las posiciones del Fe por As. En la Ag, se observa cierta tendencia de correlación positiva entre Fe y Ag (Figura 5-12.C). La falta de correlación entre Ag y Cu, y la disminución en S al aumentar Ag, se interpretaría por la existencia de microinclusiones de sulfuros de Fe y Ag, de tipo argentopirita ($AgFe_2S_3$). Esta fase se ha observado en otros casos en forma de inclusiones, si bien generalmente en pirita (Leonard *et al.*, 1968 y Noku *et al.*, 2010). Por su parte, el Se no muestra correlación clara con S (Figura 5-12.D), si bien si parece mostrarla (de tipo inverso) con el Hg (Figura 5-12.E). Este último elemento, si bien en proporciones muy bajas, parece mostrar una cierta correlación con Ag. En el Hg, su relación con Ag apunta a posibles microinclusiones de minerales del grupo de la amalgama de plata (Ag_xHg_y), que estarían ligados con la argentopirita, en proporciones menores. En el Se, no queda claro si reemplaza al S en las posiciones de la calcopirita, o se presenta en inclusiones discretas de una fase no reconocida.

5-3.5. **Pirrotita**

Este mineral se ha detectado únicamente en las mineralizaciones diseminadas en la silicificación. Aparece en forma de pequeñas masas irregulares, presentes a núcleo de cristales o masas cristalinas de pirita (Figura 5-13, A y B). El estudio en detalle de estos granos revela bordes irregulares, fruto de un desequilibrio y reabsorción parcial por parte de los fluidos mineralizadores.

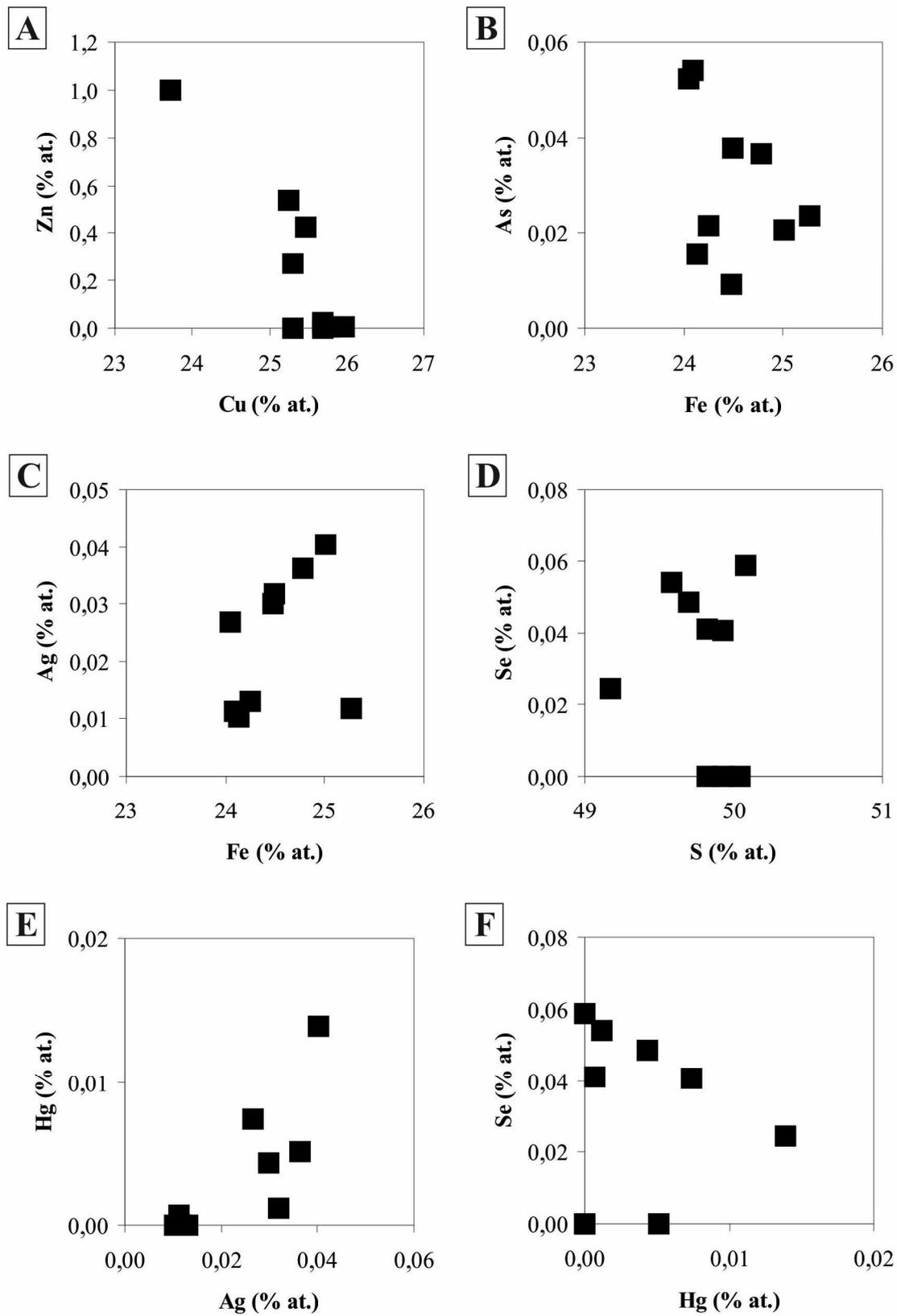


Figura 5-12. Diagramas binarios de diferentes elementos (en porcentaje atómico, “% at.”), a partir de análisis realizados mediante EPMA en calcopirita en mineralizaciones en venas. A. Cu vs Zn. B. Fe vs As. C. Fe vs Ag. D. Fe vs Se. E. Ag vs Hg. F. Hg vs Se.

5-3.5.1. *Quimismo de la pirrotita*

Se han realizado un total de 15 análisis mediante EPMA en las inclusiones de pirrotita existentes en pirita. En estos análisis (ANEXO XXXI, resumen en la Tabla 5-3), el Fe muestra valores de 59,53% wt (46,07% at.), mientras que el S presenta 39,88% wt (53,75% at.). La proporción de Fe oscila entre 0,83 y 0,89 a.p.f.u. A escala de elementos menores y traza, cabe destacar la presencia de Sb, con 0,30% wt de media (0,11% at.), alcanzando máximos de 1,16% wt (0,41% at.). Otro elemento presente en cantidades menores, es el As, con valores de 0,09% wt (0,05% at.); de forma testimonial, (igual o inferior a 0,01% wt) aparecen Cu, Bi, Ni y Co.

En principio, la presencia de Sb y As estaría vinculada a la sustitución parcial del S por estos elementos. Sin embargo, la falta de una clara correlación (o sólo parcial) entre el S y el Sb (Figura 5-14.A) y el As (Figura 5-14.B), haría pensar en la existencia de bandas con anomalías de dicho elementos, o la presencia de discretas inclusiones de minerales que los contienen, tales como arsenopirita (FeAsS) y gudmundita (FeSbS); el presente estudio no ha podido determinar la certeza en ninguno de los casos.

La formación de pirrotita como primera fase indicaría condiciones moderadamente ácidas a muy ácidas, con condiciones de fugacidad de oxígeno muy bajas, y altas en el azufre (Whitney, 1984). Las texturas de reabsorción y la posterior precipitación de pirita apuntan a un cambio a condiciones menos ácidas, siempre en condiciones reductoras.

5-3.6. Sulfosales de cobre

Con este término se engloban una serie de minerales, presentes generalmente en forma de inclusiones, siempre en mineralizaciones en venas. Son una serie de inclusiones submilimétricas xenomorfas en galena, no observándose en otras fases.

El estudio en detalle revela la existencia de dos grupos de inclusiones: las de mayor tamaño, de varias decenas de micras de longitud, aparecen ligadas a los bordes de grano de la galena (Figura 5-13, C, D y E); un segundo grupo está compuesto por inclusiones de unas pocas micras, repartidos a lo largo de toda la galena, dando un aspecto moteado a estos cristales (Figura 5-13.D). El estudio pormenorizado muestra texturas esqueléticas (Figura 5-13.F).

5-3.6.1. *Quimismo de los sulfosales de cobre*

Debido al tamaño generalmente pequeño de sus cristales, sólo se han podido realizar 4 análisis de estos sulfosales de cobre. Los análisis obtenidos (Tabla 5-3) muestran una composición muy homogénea, presentándose el S con valores de 23,13% wt (43,91% at.); en el Cu, su valor medio es de 33,17% wt (31,77% at.). Otro elemento en cantidades significativas es el Sb, con valores en torno a 26,99% wt (13,50% at.). Elementos en cantidades menores son Ag (6,55% wt; 3,64% at.), Zn (4,85% wt; 4,54% at.), Pb (1,69% wt; 0,51% at.), Fe (1,46% wt; 1,58% at.) y As (0,61% wt; 0,49% at.), junto a cantidades anecdóticas de Sn (0,10% wt; 0,05% at.). Con estos datos, se ha calculado una composición mineral media $(\text{Cu}_{9,41}\text{Ag}_{1,08})(\text{Zn}_{1,34}\text{Fe}_{0,47})(\text{Sb}_4\text{As}_{0,15})\text{S}_{13}$. Esta fórmula se asemeja bastante al correspondiente para la tetraedrita $(\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13})$, si bien el enriquecimiento significativo en plata apunta a una composición ligeramente próxima a la correspondiente a la argentotetraedrita. Las cantidades de As son bajas, muy alejadas del extremo composicional definido por la tennantita $(\text{Cu}_{10}(\text{Fe}, \text{Zn})_2\text{As}_4\text{S}_{13})$.

El Pb analizado, presente siempre en bajas proporciones pero variables, se vincula al análisis parcial de galena circundante a las inclusiones de sulfosales de cobre.

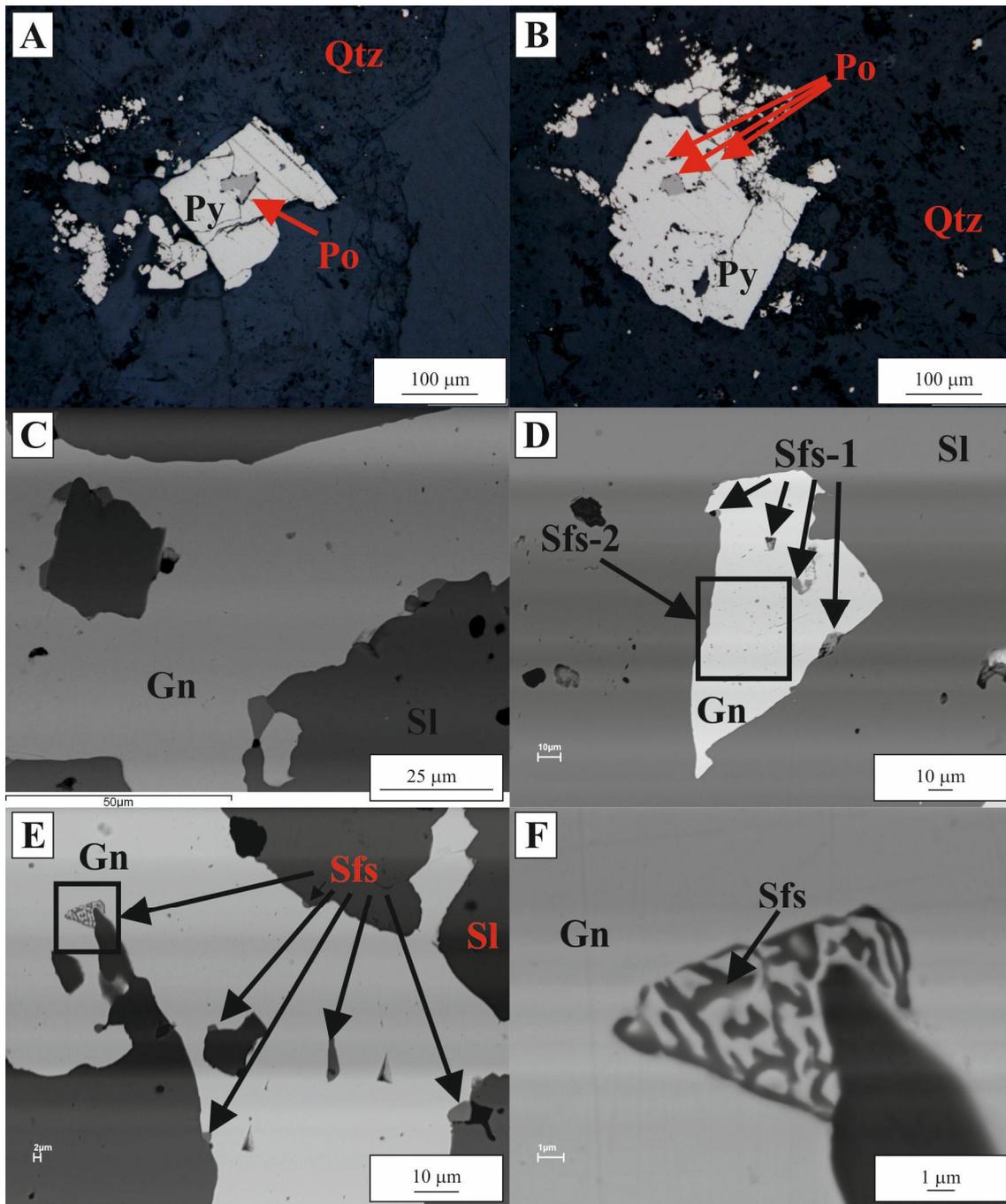


Figura 5-13. Imágenes correspondientes a pirrotita y sulfosales de cobre. A. En el núcleo de un cristal de pirita se observa pirrotita, con bordes corroídos, fruto de procesos de reabsorción. B. Cristal de pirita, con abundantes inclusiones de pirrotita en su interior. C. Detalle de cristal de galena incluido en esfalerita, que contiene a su vez inclusiones de sulfosales de cobre, preferentemente en los bordes del cristal de galena. D. Aspecto de un cristal de galena rico en inclusiones de sulfosales, diferenciándose dos grupos de inclusiones: un grupo de inclusiones de mayor tamaño (Sfs-1), y otro de inclusiones de tamaño más fino, dando un aspecto moteado a la galena (Sfs-2). E. Inclusiones de sulfosales de cobre en galena, presentes en los bordes del cristal. F. Detalle del anterior, con inclusión de sulfosal de cobre en galena, mostrando una característica textura esquelética. Abreviaturas: Gn = galena; Po = pirrotita; Py = pirita; Qtz = cuarzo; Sfs = sulfosales de cobre; Sl = esfalerita. A y B corresponden a microscopía óptica de luz reflejada, el resto de las imágenes se han tomado mediante SEM.

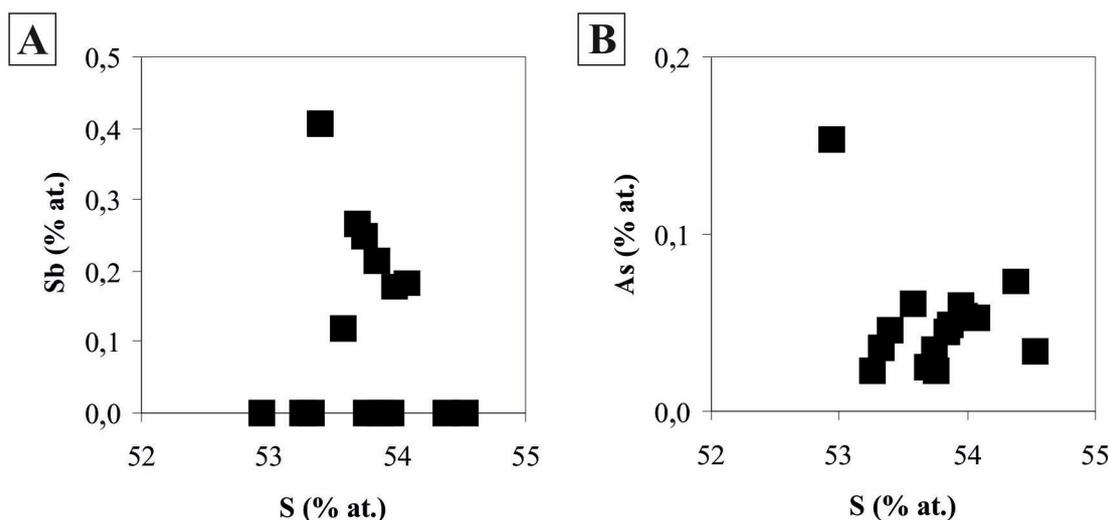


Figura 5-14. Diagramas binarios de diferentes elementos (en porcentaje atómico, “% at.”), a partir de análisis realizados en pirrotita en mineralizaciones diseminadas. A. S vs Sb. B. S vs As.

5-3.6.2. Formación de los sulfosales de cobre

La íntima relación de sulfosales de cobre con la galena, y la posición generalmente a borde de los granos de galena de los sulfosales, podría apuntar a un origen por exsolución, a partir de una galena anómala, rica en elementos tales como Ag, Sb... No obstante, estas inclusiones muestran elementos (tales como el Zn) que no tienen cabida dentro de la estructura de la galena. Por ello, se propone una segunda posibilidad, formándose en un proceso de coprecipitación, descartándose el reemplazamiento, debido al emplazamiento de algunas de dichos sulfosales a núcleo de la galena. Las texturas esqueléticas sulfosales de cobre-galena se han observado a borde de grano de los cristales de galena, y su origen puede ser debido a la anteriormente citada coprecipitación, o al proceso de exsolución inicialmente propuesto. Esta última teoría ha sido mencionada en la literatura (Cook *et al.*, 1998), y propuesta en algunos depósitos cercanos, como el de Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005).

5-3.7. Calcocita-covellita

Se ha observado la presencia de estos sulfuros de cobre, siempre asociados a otros sulfuros con incipientes muestras de alteración secundaria; sólo aparecen en las mineralizaciones en venas. Se presenta con aspecto masivo, reemplazando parcial o totalmente calcopirita (Figura 5-15.A). También es frecuente que aparezca reemplazando esfalerita o galena (Figura 5-15., B y C). El reemplazamiento comienza en los bordes de los cristales previos, avanzando a través de fracturas y grietas (Figura 5-15.D).

El estudio de las muestras al microscopio óptico, en luz reflejada, muestran que este mineral presenta coloraciones azuladas y rosáceas, con tonos azules oscuros a visu.

Se han realizado un total de 17 análisis mediante EPMA en este tipo de fases (ANEXO XXXII y Tabla 5-3). En posiciones aniónicas el elemento principal el S, con valores medios de 23,43% wt (38,51% at.). En cuanto a las posiciones catiónicas, el Cu es el principal elemento, con valores de 72,43% wt (60,92% at.); otros elementos significativos son Pb (1,09% wt; 0,29 at.), Ag (0,29% wt; 0,14 at.) y Zn (0,09% wt; 0,09%

at.); elementos tales como Hg, Se, Te y Fe apenas se presentan (valores inferiores a 0,01% wt).

El estudio geoquímico arroja para la relación Cu:S un valor cercano a 2:1, apuntando a que se trata mayoritariamente de calcocita (Cu_2S), si bien el que esa relación sea ligeramente más baja (1,58:1) apunta a que se trata de una mezcla de calcocita y covellita. La presencia de elementos tales como Pb, Ag y Zn, junto con el propio Cu, se vincula a la alteración de sulfuros primarios que los contienen (calcopirita, galena, sulfosales de Cu, esfalerita) y que en casi todos los casos reemplazan; de hecho, es posible que incluso los análisis reflejen restos de dichos minerales, relictos del proceso de reemplazamiento. En la Ag, se observa una cierta correlación positiva con el S y negativa respecto a Cu, lo cual se vincularía con un proceso de sustitución del Cu por Ag, algo ya observado en bibliografía (Kozub, 2014, en base a Salamon, 1979; Kucha y Mayer, 2007; Piestrzyński, 2007; y Pieczonka, 2011), donde se observa que Ag puede reemplazar al Cu hasta un 1,8% wt. No obstante, algunos análisis no siguen las correlaciones observadas, y pueden marcar la existencia de microinclusiones de minerales de Ag en los sulfuros de cobre, ya observado con iodargirita (AgI) en Mantos de Luna, Chile (Alvear *et al.*, 2009; Reich *et al.*, 2009). La existencia de acantita apunta a que sea ésta la fase presente, algo ya observado en las zonas de alteración de otros depósitos epitermales (Greffié *et al.*, 2002).

5-3.8. Acantita

Este sulfuro de plata se ha observado exclusivamente en las zonas topográficamente más altas de algunas de las mineralizaciones en venas, como por ejemplo (y de forma especial) en el filón principal de Alemanes Nuevos.

La acantita aparece reemplazando otras fases secundarias (hemimorfita, cerusita; Figura 5-15.E) o rellenando cavidades en cuarzo (Figura 5-15.F) y óxidos de Mn. Son cristales de pequeño tamaño (decenas de micras) de forma aislada, o en agregados coliformes, adoptando en ocasiones la morfología de los cristales que reemplaza.

Su presencia ha podido ser confirmada mediante SEM. No obstante, debido a su pequeño tamaño y su mezcla con otras fases (cuarzo, hemimorfita, óxidos de Mn), no se han obtenido análisis cuantitativos aceptables.

Su aparición reemplazando minerales secundarios y rellenando cavidades apuntan a un origen supergénico, en zonas de enriquecimiento secundario. Esta fase, polimorfa de baja temperatura ($<173^\circ\text{C}$) de la argentita (Anthony *et al.*, 1990), se ha observado con un origen secundario similar en otros depósitos, como en Bathurst (Canadá; Boyle, 2003) o Big Creek (Idaho, USA; Leonard *et al.*, 1968), por alteración de depósitos minerales con sulfosales y galena, formándose en la zona de enriquecimiento (Koski, 2010).

5-3.9. Fluorita

Se ha observado la presencia accesoria de este mineral en las mineralizaciones en venas. Aparece junto con barita y cuarzo de grano muy fino. Los cristales observados son de pequeño tamaño, de milimétricos a submilimétricos. Estos cristales suelen ser idiomorfos y aparecen aislados (Figura 5-16.A); rara vez estos cristales aparecen en agregados, que pueden llegar a ser centimétricos (Figura 5-16.B).

Se presenta incolora o con tonos rosáceos o violetas. Un estudio en detalle revela la existencia de un zonado muy fino en dichos cristales (Figura 5-16.A). Al microscopio electrónico, dicho zonado coincide con el desarrollo de diferentes etapas de crecimiento

(Figura 5-16.C). También se ha observado que a núcleo de los cristales aparecen inclusiones de otras fases (cuarzo, óxidos de Fe), además de anomalías composicionales en la propia fluorita, detectando cantidades menores de U y Th (Figura 5-16.D).

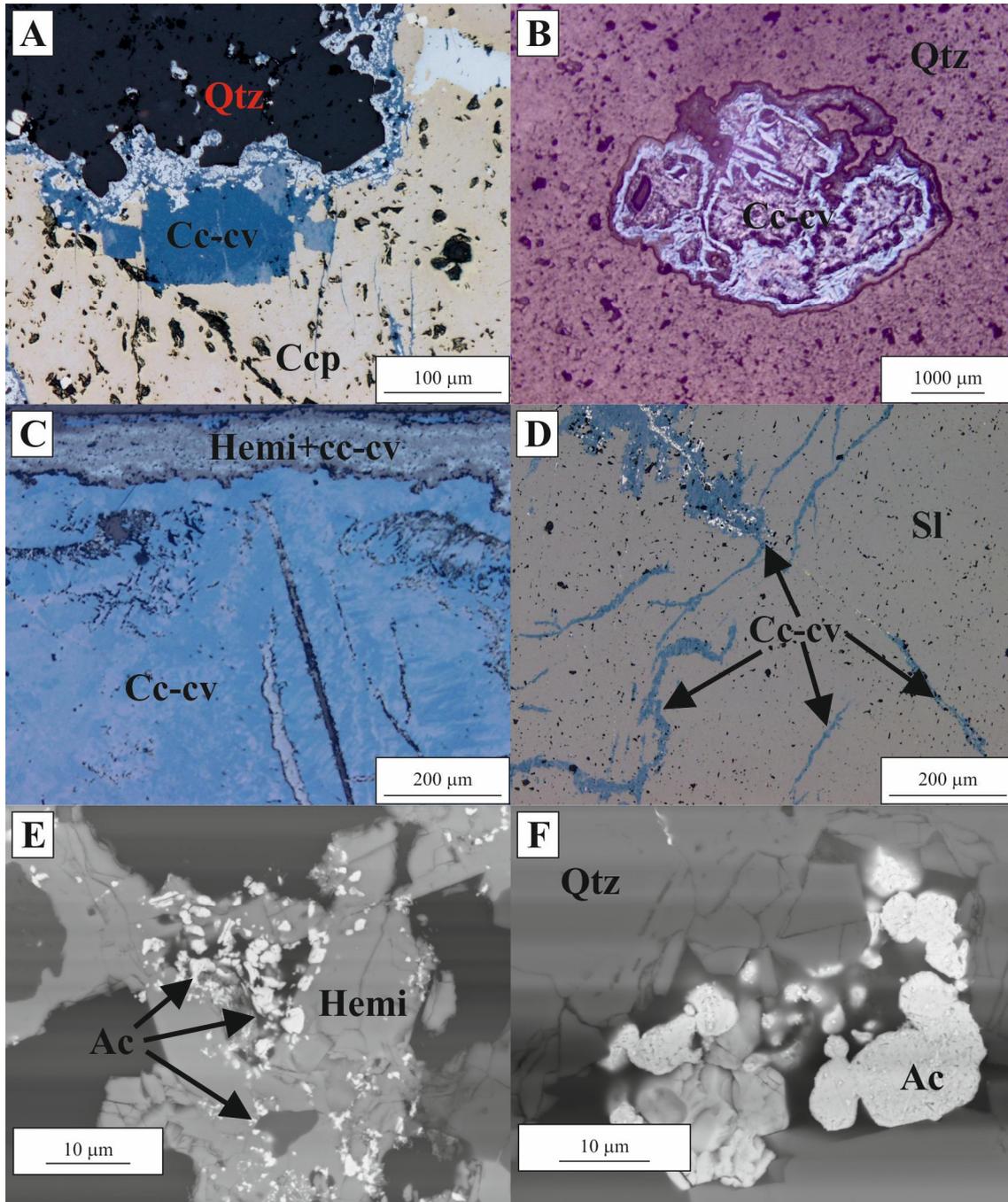


Figura 5-15. Imágenes correspondientes a calcocita-covellita y acantita en mineralizaciones en venas. A. Detalle de un borde de cristal de calcopirita, con un reemplazamiento incipiente de calcocita-covellita (azul). B. Esfalerita reemplazada por calcocita-covellita. C. Cristal de esfalerita reemplazado por calcocita-covellita, contando con un borde de grano fino constituido por una mezcla de estos sulfuros de cobre y hemimorfita. D. Cristal de esfalerita, atravesado por numerosas grietas y fracturas ocupadas por calcocita-covellita. E. Acantita de grano fino, incluida en hemimorfita o rellenando cavidades. F. Masas de pequeños cristales en cavidades de cuarzo. A, B, C y D: imágenes tomadas mediante microscopía óptica de luz reflejada. E y F: imágenes obtenidas mediante SEM. Abreviaturas: Ac = acantita; Cc-cv = calcocita-covellita; Ccp = calcopirita; Hemi = hemimorfita; Qtz = cuarzo; Sl = esfalerita.

Los cristales de fluorita contienen generalmente inclusiones de óxidos de Fe; a su vez, la fluorita aparece incluida en cristales de barita y de cuarzo (Figura 5-16.E). Generalmente, la fluorita muestra características de haber sufrido una removilización, como es la fracturación y corrosión de las caras de los cristales (Figura 5-16.F).

En los sistemas epitermales, el flúor se observa como un elemento magmatogénico, presente en depósitos epitermales de baja-media sulfuración (Camprubí y Albinson, 2006), transportada en condiciones poco ácidas, cercanas a la neutralidad (Bulnayev, 1993). Este flúor, transportado generalmente como complejos fluorsilíceos, que al interactuar con rocas que contienen U y Th, lixiviaría estos elementos, y que, al ascender y desestabilizarse, darían lugar a fluorita y compuestos de U y Th (Mahdy *et al.*, 2013). Ejemplos similares aparecen en las zonas de Transbaikalia (Rusia; Bulnayev, 1993), Gabal Gattar (Egipto; Mahdy *et al.*, 2013) y la Patagonia argentina (Dill *et al.*, 2016). Existen indicios con minerales de uranio en el basamento de la zona, como en Pechina (Arrufat Milán *et al.*, 2015), donde se relaciona con procesos hidrotermales que aportan dicho elemento.

5-3.10. Oxi-hidróxidos de Fe

Se ha observado la presencia de este tipo de fases tanto en las mineralizaciones diseminadas, como en las mineralizaciones en venas. Se pueden diferenciar dos modos de aparición de este tipo de fases: por un lado, en zonas donde se observan los sulfuros con una alteración completa o parcial, en cuyo caso se ha reconocido hematites y goethita reemplazando antiguos cristales de piritita o rellenando cavidades, tanto en mineralizaciones diseminadas como en las mineralizaciones en venas; por otro lado, óxidos de Fe en agregados concéntricos o cristales aciculares, incluidos en cuarzo y/o barita de las mineralizaciones en venas (Figura 5-17.A). En este último, se trata de hematites, que aparece de forma accesoria pero constante, y que se presenta de dos formas diferentes:

1.- Definiendo agregados esféricos o concéntricos, que al microscopio electrónico muestran una estructura de finas capas alternas (Figura 5-17.B). Los agregados suelen mostrar un tamaño submilimétrico, de un diámetro máximo de 100 μm . En ocasiones, estos agregados se agrupan en racimos; en otros, aparecen con estructuras tabulares o lanceoladas (Figura 5-17.C). Los agregados globulares aparecen incluidos tanto en cuarzo, como en barita y fluorita, deduciéndose que se ha formado antes o de forma coetánea. Las morfologías tabulares o lanceoladas muestran una formación previa a los minerales de la ganga mencionados, como muestran los cristales de barita, deformados entorno a estos antiguos cristales (Figura 5-17.D).

2.- En forma de cristales aciculares, en pequeñas agrupaciones submilimétricas (Figura 5-17.E). En ocasiones, estos cristales muestran una removilización, apareciendo entonces las agujas diseminadas sin organización alguna. Los cristales aciculares de hematites aparecen en la ganga, en ocasiones claramente incluidas en cristales de cuarzo (Figura 5-17.F).

Su distribución no es aleatoria, ni aparecen las dos últimas morfologías de la hematites a la vez. Los agregados concéntricos aparecen junto con cuarzo coloidal, formado en las primeras etapas de la mineralización en venas, mientras que los cristales aciculares aparecen en cuarzo de grano medio a grueso, ligado a la presencia de sulfuros. Esta diferente tipología en el cuarzo será discutida en el capítulo 5-3.21.

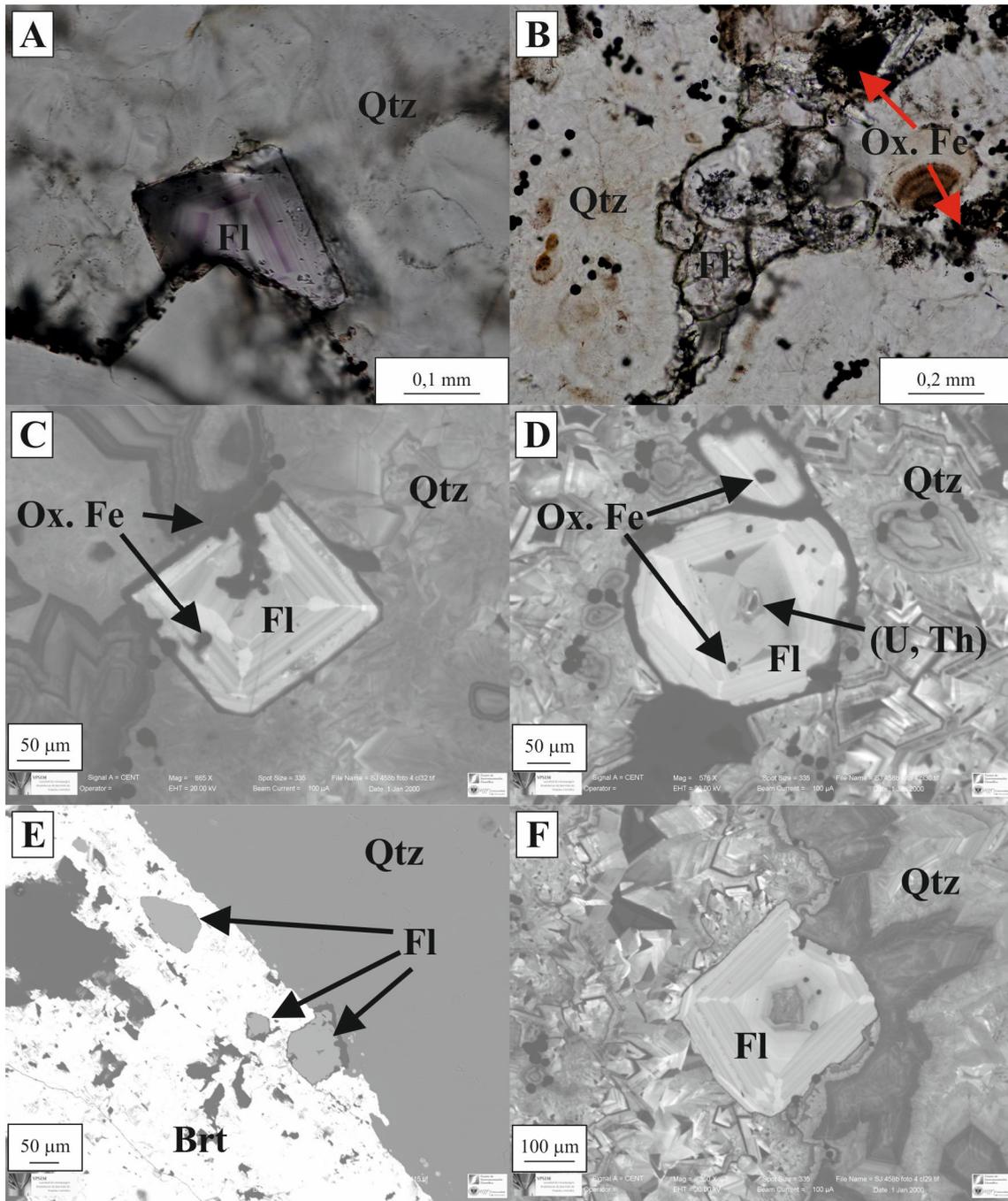


Figura 5-16. Fluorita presente en mineralizaciones en venas. A. Cristal de fluorita, con desarrollo de un fino zonado definido por cambios en la coloración púrpura. B. Agregado de varios cristales de fluorita. C. Cristal de fluorita con un zonado muy nítido. D. Cristal de fluorita zonado; a núcleo se observa un núcleo oscuro, con borde blanquecino, en el cual se comprueba con microanálisis la presencia de U y Th. E. Fragmentos de cristales de fluorita parcial o totalmente incluidos en barita. F. Cristal zonado de fluorita, parcialmente fragmentado. Las imágenes A y B corresponden a imágenes obtenidas con microscopía óptica de luz transmitida; las restantes se han obtenido mediante SEM. Abreviaturas: Brt = barita; Fl = fluorita; Ox. Fe = Óxidos de Fe; Qtz = cuarzo; (U, Th) = anomalías por presencia de uranio y torio.

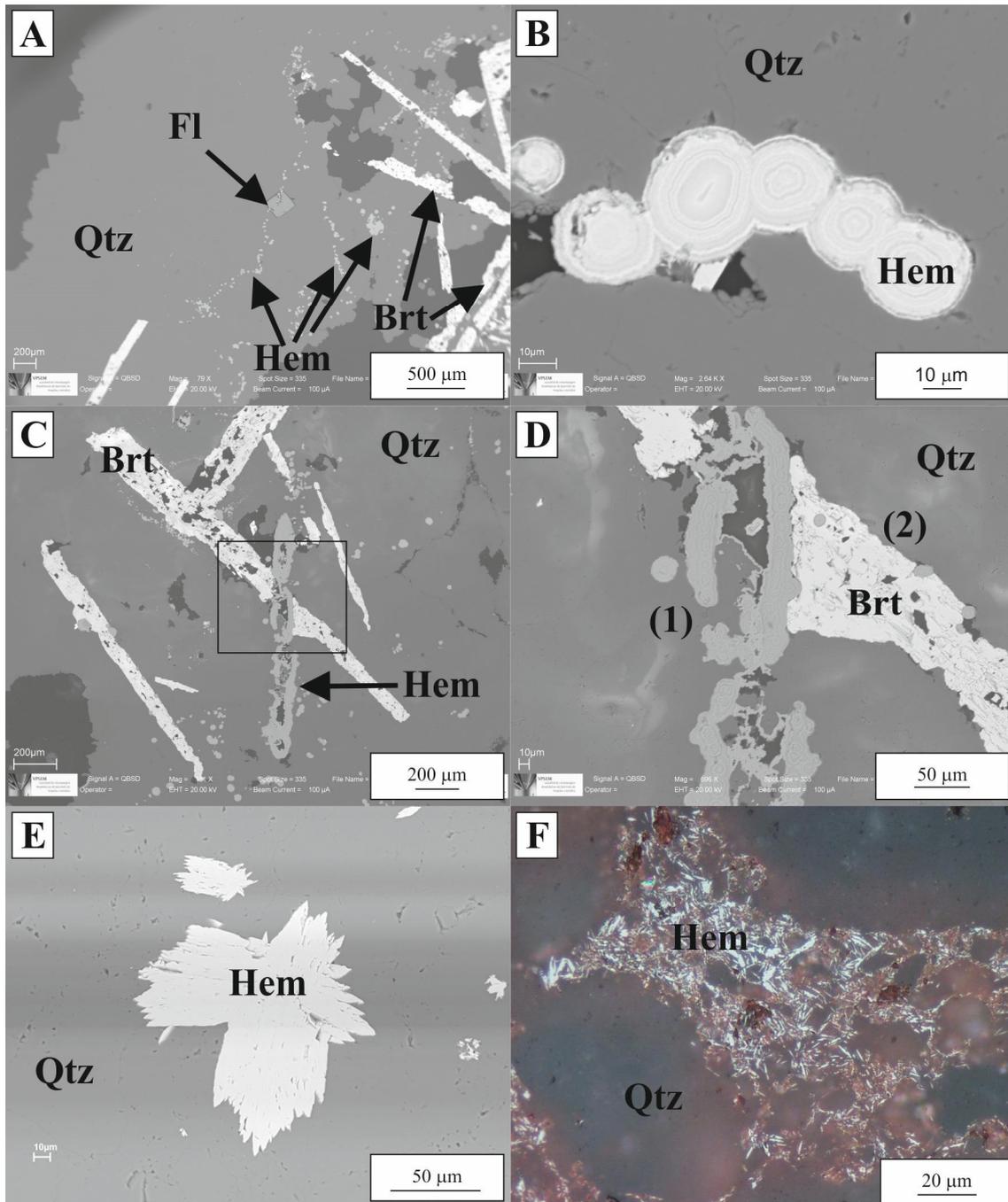


Figura 5-17. Imágenes de hematites primarios. A. Vista general, con hematites globular (ver en detalle en B), en grupos alineados. B. Agregados globulares de hematites; nótese la existencia de un fino bandeo concéntrico. C. Estructura tabular (¿antiguo cristal?), actualmente hematites, que aparecen cortando cristales tabulares de barita. D. Detalle de la imagen anterior (recuadro), donde se observa el contacto entre la hematites en estructura tabular (1) y los cristales de barita; la barita muestra una deformación, indicando una formación posterior. Dentro de la barita también podemos ver agregados globulares de hematites (2). E. Agrupación de cristales aciculares de hematites. F. Grupo de cristales aciculares de hematites diseminados en cuarzo; dando lugar a una coloración rojiza. Las imágenes A, B, C, D y E se han obtenido mediante SEM; la imagen F se ha obtenido mediante microscopía óptica de luz reflejada. Abreviaturas: Brt = barita; Fl = fluorita; Hem = hematites; Qtz = cuarzo.

5-3.10.1. Quimismo de los oxi-hidróxidos de Fe

Los análisis realizados corresponden a muestras de hematites incluida en barita o cuarzo; tanto de agregados concéntricos como de cristales aciculares.

El estudio cualitativo de los agregados globulares muestra que el bandeo observado en detalle no está condicionado por variaciones en la composición química, como lo demuestra el análisis cualitativo realizado en una sección de dichos agregados (Figura 5-18), en el que se constata que los diferentes elementos analizados no muestran variaciones a lo largo de las diferentes capas.

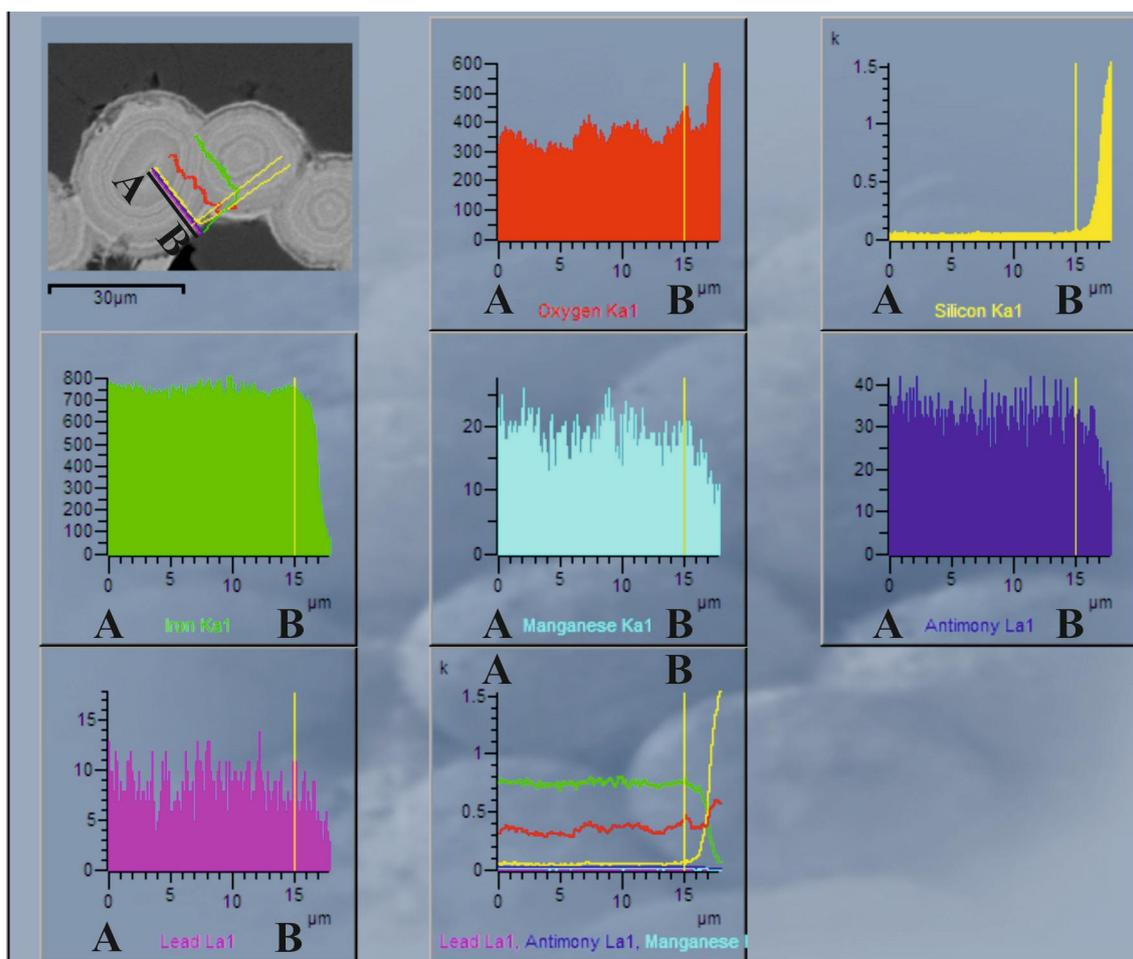


Figura 5-18. Análisis multielemental (oxígeno, silicio, hierro, manganeso, antimonio y plomo) continuo de núcleo a borde de un agregado concéntrico de hematites (individual para cada elemento en los seis primeros gráficos y todos juntos en el último caso).

Por otro lado, se han realizado un total de 15 análisis de hematites en las mineralizaciones en venas, de los cuales 12 corresponden a agregados globulares y 3 a hematites acicular (Anexo XXXIII). En el primero, y de forma resumida (Tabla 5-4), es evidente que se trata de un óxido de hierro de tipo hematites, con cantidades medias de 64,74% wt (0,93 a.p.f.u. por cada posición catiónica). Otras fases presentes en cantidades apreciables son Si (1,63% wt; 0,04 a.p.f.u.), Sb (0,64% wt; 0,02 a.p.f.u.) y Ca (0,53% wt; 0,01 a.p.f.u.). Otros elementos también presentes en cantidades muy pequeñas son Pb (0,28% wt), Mn (0,21% wt), Al (0,12% wt), Na y As (0,05% wt en los dos últimos casos; valores igual o inferiores a 0,01 a.p.f.u.), probablemente todos ellos mostrando el análisis del/de los mineral/es encajante/s.

Tabla 5-4. Resumen de los análisis de hematites, tanto con hábito globular (SEM) como con hábito acicular (EPMA). La fórmula unidad se ha calculado en función de una posición catiónica.

% wt	SEM				EPMA			
	Hematites globular (n=12)				Hematites acicular (n=3)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
Fe	62,25	67,90	64,74	1,45	62,01	63,75	62,81	0,88
Mn	0,00	0,77	0,21	0,29	0,00	0,05	0,03	0,03
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01
As	0,00	0,58	0,05	0,17	0,08	0,12	0,11	0,02
Sb	0,00	1,40	0,64	0,47	0,00	0,02	0,01	0,01
Pb	0,00	1,35	0,28	0,52	0,00	1,14	0,44	0,61
Zn					0,94	2,06	1,44	0,57
Cd					0,00	0,04	0,02	0,02
Ag					0,00	0,00	0,00	0,00
Bi					0,00	0,00	0,00	0,00
Sn					0,00	0,01	0,01	0,01
Hg					0,00	0,01	0,00	0,01
Se					0,00	0,00	0,00	0,00
Te					0,00	0,02	0,01	0,01
S					0,03	0,21	0,10	0,10
Si	1,31	2,54	1,63	0,35				
Al	0,00	0,56	0,12	0,22				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00				
Na	0,00	0,63	0,05	0,18				
Ca	0,00	1,19	0,53	0,36				
O	20,41	21,86	20,98	0,50				
Total	87,41	93,09	89,23	2,13	64,32	65,58	64,97	0,63
a.p.f.u.								
Fe	0,91	0,95	0,93	0,02	0,95	0,98	0,97	0,02
Mn	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
As	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sb	0,00	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Pb	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01
Zn					0,01	0,03	0,02	0,01
Cd					0,00	0,00	0,00	0,00
Ag					0,00	0,00	0,00	0,00
Bi					0,00	0,00	0,00	0,00
Sn					0,00	0,00	0,00	0,00
Hg					0,00	0,00	0,00	0,00
Se					0,00	0,00	0,00	0,00
Te					0,00	0,00	0,00	0,00
Si	0,03	0,06	0,04	0,01				
Al	0,00	0,02	0,01	0,01				
Ba	0,00	0,00	0,00	0,00				
Na	0,00	0,02	0,00	0,01				
Ca	0,00	0,02	0,01	0,01				

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de elemento; a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad.

La escasez de análisis en la hematites acicular se debe al tamaño generalmente fino de estos cristales. Los datos obtenidos muestran valores de Fe de 62,81% wt (0,97 a.p.f.u.); los elementos menores más significativos son Zn (1,44% wt; 0,02 a.p.f.u.) y Pb (0,44% wt; 0,01 a.p.f.u.). Otros elementos presentes son As (0,11% wt), S (0,10% wt), Mn (0,03% wt), Cd (0,02% wt), Cu, Sb, Sn y Te (0,01% wt los últimos cuatro), si bien siempre en valores inferiores a 0,01 a.p.f.u. Al igual que en la hematites previa, estos elementos trazas responderían a contaminaciones en otros minerales cercanos a la hora de realizarlos.

5-3.10.2. Formación de los oxi-hidróxidos de Fe

Los dos tipos de óxidos de Fe en estas mineralizaciones se corresponde con la interpretación de diferentes ambientes de formación. De este modo, el grupo de hematites y goethita reemplazando sulfuros o rellenando cavidades corresponden a zonas de alteración supergénica, dándose la formación de dichas fases por la oxidación en zonas someras de la piritita preexistente.

Por el contrario, la presencia de hematites concéntrica y acicular incluida en cuarzo y barita de las mineralizaciones en venas tendrían un origen primario. Apunta a la existencia de cambios en las condiciones de mineralización, concretamente en la fO_2 , mostrando condiciones suficientemente oxidantes para formarse. Los agregados concéntricos y globulares aparecen ligados a cuarzo de grano muy fino y barita, sin presencia alguna de sulfuros. Estas condiciones de alta fugacidad de oxígeno son relativamente constantes, como lo atestiguan la formación de dichos agregados antes, durante y después de la formación de la barita; las morfologías tabulares se vinculan a la formación de fases previas, posiblemente carbonatos, que en las condiciones oxidantes posteriores se desestabilizan y sufren procesos de disolución/reemplazamiento por parte de hematites. Descartado el componente químico, la formación de finas capas se vincularía a un proceso de precipitación relativamente rápido, de forma similar al cuarzo con fantasmas de estructuras coloidales previas con el que aparece vinculado.

La hematites acicular aparece ligada a cuarzo de grano grueso y diferentes sulfuros (pirita, esfalerita, galena), si bien nunca en contacto directo. Este hecho se vincularía a que las condiciones hidrotermales se encontrarían cerca del límite de equilibrio entre los campos de la estabilidad de piritita y hematites, formándose uno u otro ante oscilaciones en las mismas, especialmente oscilaciones en la fO_2 .

La correspondencia a diferentes etapas de la mineralización de los dos tipos de hematites hipogénica descrita tiene correspondencia con el contenido de otros elementos en su estructura: la hematites que conforma los agregados concéntricos muestran cantidades significativas de Si y Ca, que se asociarían a la presencia de finos cristales/granos de silicatos (cuarzo, filosilicatos); las cantidades relativamente altas de Sb y Mn marcarían características propias de dichos fluidos. Sin embargo, la hematites acicular muestra un mayor enriquecimiento en Zn y Pb, congruente con su formación coetánea con los sulfuros de metales fase de dichas venas. Esta variada composición en diferentes etapas de las mineralizaciones en venas, que en realidad muestra una asociación mineral ligada y que contamina los análisis, muestra fluctuaciones químicas durante el sistema mineralizador, lo cual se debe a cambios en las propias condiciones del sistema mineralizador.

5-3.11. Óxido de Ti

Como se ha mencionado en el capítulo 4-3.1.4, el rutilo/leucoxeno aparece de dos formas diferentes en las mineralizaciones diseminadas presentes en silicificaciones:

por un lado, formado a partir de la descomposición de antiguos cristales de ilmenita, precipitando el óxido de Ti; por otro, la precipitación de pequeños cristales de rutilo/leucoxeno, en el límite entre la roca silicificada y cuarzo de grano grueso que rellena huecos de antiguos cristales y venas. El Ti muestra generalmente una capacidad de movilidad muy reducida en condiciones hidrotermales y metamórficas (Van Baalen, 1993) y que explicaría la formación del leucoxeno en lugar de la ilmenita. Sin embargo, el óxido de Ti ubicado en el contacto entre cuarzo de grano fino y grueso, sería el resultado de un transporte, posiblemente por un lixiviado en la roca alterada, y posterior precipitación en las paredes de las cavidades de la silicificación, siendo el cuarzo de grano grueso de formación tardía.

5-3.12. Óxidos de Mn

Las zonas topográficamente más altas de algunas de las mineralizaciones en venas del Distrito de San José (p. ej. Alemanes Nuevos) muestran la presencia de importantes cantidades de óxidos de Mn, con proporciones variables de otros elementos, tales como Zn y Pb.

Los óxidos de manganeso aparecen principalmente definiendo un bandeo junto con el cuarzo. En ocasiones, una fracturación tardía afecta a dicho bandeo, removilizando a los óxidos de Mn. De forma mucho menos abundante, se ha observado también la presencia de dichos óxidos en forma de brechas.

El estudio mediante microscopía óptica y electrónica revela que estos óxidos de Mn aparecen en forma de cristales prismáticos (Figura 5-19.A), cuyo tamaño oscila entre decenas y centenares de micras, dando lugar a agregados radiales, desarrollando agregados globulares. Las bandas de cuarzo aparecen intercaladas en finas capas que se adaptan a dichos agregados (Figura 5-19.B). En las texturas brechoides, se observan fantasmas de cristales tabulares de gran tamaño (hasta varios centímetros), totalmente reemplazados por cuarzo. Si bien no se conserva resto alguno de la mineralogía primaria, la morfología de dichos fantasmas hace pensar en que se trataba de carbonatos, de forma similar a lo observado en procesos de ebullición (capítulo 5-1.3). Las grandes cavidades entre dichos cristales están ocupadas por los óxidos de Mn, en forma de cristales tabulares y aciculares que conforman un denso enrejado (Figura 5-19.C), con una marcada banda de estas fases depositadas en el borde de la cavidad.

5-3.12.1. Quimismo de los óxidos de Mn

El estudio detallado de los óxidos de Mn ha mostrado que realmente se tratan de dos fases minerales, diferenciándose dentro de las bandas de óxidos de Mn una mitad inferior, que corresponde a hetaerolita ($ZnMn_2O_4$), recrecida por calcofanita ($(Zn,Fe,Mn)Mn_3O_7 \cdot 3H_2O$) (Figura 5-19.D).

Se han realizado un total de 34 análisis mediante SEM, de los cuales 10 corresponden a hetaerolita y 26 a calcofanita (Tabla 5-5 y Anexo XXXIV). En la hetaerolita, el MnO se presenta en valores de 51,32% wt (58,55% at. Mn), mientras que el ZnO se presenta en valores de 34,40% wt (31,78% at. Zn). Otros óxidos abundantes en sus análisis son SiO_2 (1,66% wt) y Na_2O (0,96% wt). En cambio, en la calcofanita los valores medios son de 55,35% wt en MnO (74,17% at. Mn), 20,30% wt en ZnO (22,05% at. Zn), 0,45% wt en Na_2O (1,46% at. Na), 0,20% wt en SiO_2 (0,85% at. Si), 0,18% wt en BaO (0,08% at. Ba) y 0,16% wt MgO (0,62% at. Mg).

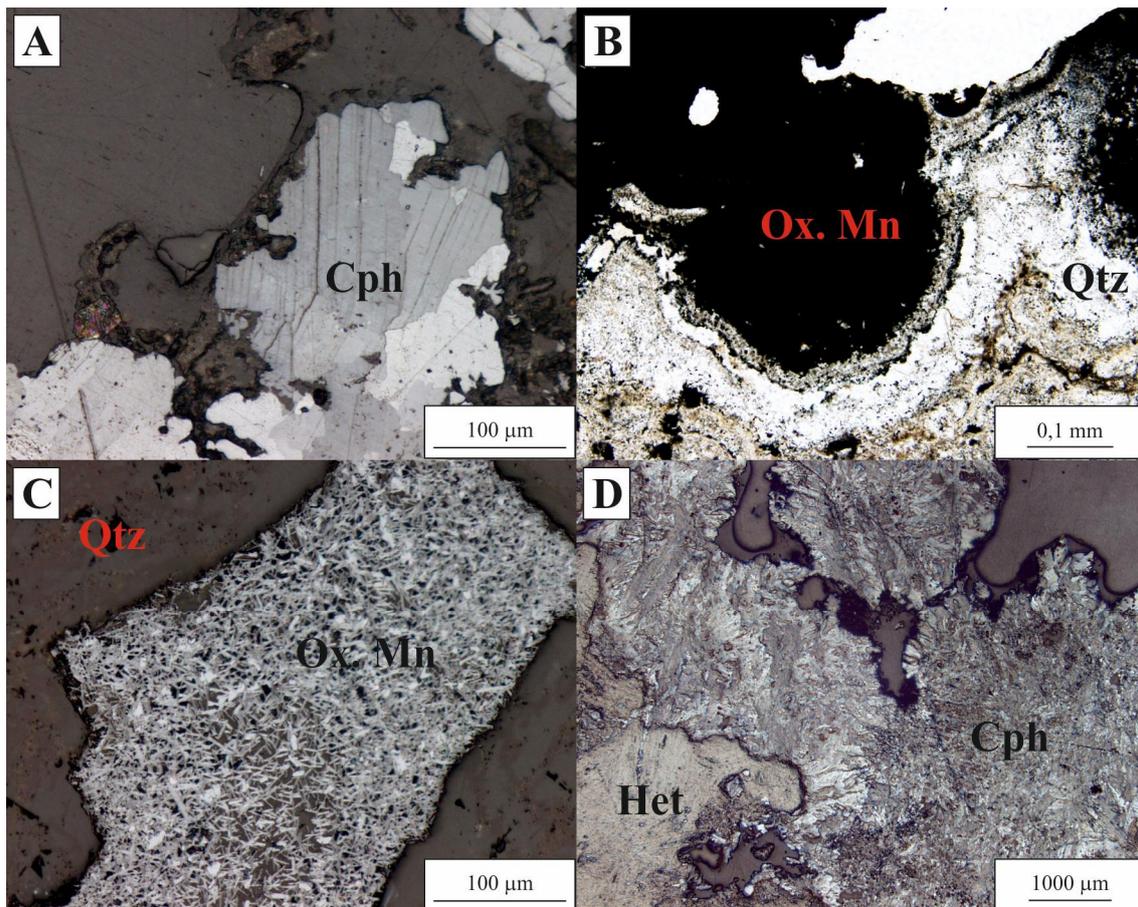


Figura 5-19. Imágenes correspondientes a óxidos de Mn en mineralizaciones en venas. A. Vista en detalle de cristales tabulares de calcofanita. B. Crecimiento coloforme de óxidos de Mn, sobre el cual se desarrolla un crecimiento bandeado de cuarzo. C. Cavity en el cuarzo (¿antiguo cristal, desaparecido posteriormente?), donde se desarrolla un enrejado de cristales de óxidos de Mn. D. Imagen en detalle de una banda de óxidos de Mn (observada en la Figura 5-2.D), donde se diferencian dos fases, hetaerolita en la base y calcofanita a techo. Todas las imágenes se han obtenido mediante microscopía óptica (A, C y D, en luz reflejada; B, en luz transmitida), Abreviaturas: Cph = calcofanita; Het = hetaerolita; Ox. Mn = Óxidos de Mn; Qtz = cuarzo.

5-3.12.2. Formación de los óxidos de Mn

Estas fases aparecen en las zonas superiores de algunas de las mineralizaciones en venas. En estas venas, en profundidad la mineralización consiste en un bandeo de sulfuros y cuarzo, que en superficie pasa a ser de óxidos de manganeso y cuarzo. Pineda Velasco (1984) apunta a su formación como secundaria, señalando como mineralogía primaria carbonatos y silicatos de Mn (rodocrosita y rodonita), que este autor observa de forma accesoria en profundidad. En el desarrollo del presente trabajo no se ha observado la presencia de ninguno de ellos. El mismo autor observa la existencia de mineralizaciones de Mn hacia el norte de San José (ya fuera de la zona de estudio del distrito), como son El Garbanzal (N de San José), La Tórtola (N de Rodalquilar) y El Caballón (SW de Carboneras). En algunos casos (La Tórtola, El Caballón), Pineda Velasco (1984) describe mineralizaciones de óxidos, probablemente formados a partir de carbonatos y silicatos primarios; en El Garbanzal, la mineralización consiste en óxidos de Mn, que se depositan cementando (junto con dolomita y otros carbonatos sin Mn) bloques de roca volcánica brechificados hidráulicamente, y para los que propone un origen primario. En este trabajo, no se ha observado resto de fase alguna que hiciera

Tabla 5-5. Tabla con análisis de óxidos de Mn, realizados mediante EPMA, diferenciándose entre los correspondientes a hetaerolita y a calcofanita. El porcentaje atómico se ha calculado para 3 posiciones catiónicas en la hetaerolita y para 4 en la calcofanita.

% wt	Hetaerolita (n = 10)				Calcofanita (n = 26)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
MnO(t)	49,45	52,60	51,32	0,86	52,60	59,53	55,35	1,87
ZnO	31,58	36,57	34,40	1,60	18,58	22,37	20,30	0,95
FeO(t)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,02
MgO	0,01	0,23	0,05	0,07	0,00	1,07	0,16	0,27
Cr ₂ O ₃	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,07	0,01	0,02
NiO	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,07	0,01	0,02
TiO ₂	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01
Cu ₂ O	0,00	0,14	0,04	0,05	0,00	0,11	0,02	0,04
V ₂ O ₃	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,05	0,00	0,01
BaO	0,00	0,30	0,06	0,10	0,00	0,91	0,18	0,24
SiO ₂	1,13	2,96	1,66	0,51	0,00	0,71	0,20	0,21
Al ₂ O ₃	0,00	0,43	0,08	0,13	0,00	0,76	0,08	0,15
CaO	0,08	0,11	0,09	0,01	0,00	0,28	0,08	0,09
K ₂ O	0,00	0,05	0,02	0,02	0,00	0,23	0,06	0,07
Na ₂ O	0,66	1,15	0,96	0,16	0,00	0,88	0,45	0,36
F	0,00	0,31	0,05	0,10	0,00	0,22	0,04	0,06
Cl	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,08	0,02	0,02
Total	86,08	90,75	88,78	1,64	73,59	81,89	76,96	2,56
% at.								
Mn	55,87	61,64	58,55	1,69	66,49	77,33	74,17	2,56
Zn	28,62	33,23	31,78	1,42	19,49	24,26	22,05	1,25
Fe	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,01	0,03
Mg	0,03	0,73	0,17	0,21	0,00	3,93	0,62	1,02
Cr	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00	0,12	0,02	0,03
Ni	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,08	0,01	0,02
Ti	0,00	0,05	0,01	0,02	0,00	0,10	0,01	0,02
Cu	0,00	0,12	0,04	0,05	0,00	0,10	0,02	0,04
V	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,07	0,00	0,01
Ba	0,00	0,11	0,02	0,04	0,00	0,40	0,08	0,11
Si	4,37	10,33	6,08	1,68	0,00	2,91	0,85	0,88
Al	0,00	1,38	0,26	0,42	0,00	2,87	0,31	0,58
Ca	0,13	0,18	0,15	0,02	0,00	0,53	0,16	0,16
K	0,00	0,08	0,03	0,03	0,00	0,39	0,10	0,12
Na	1,78	3,41	2,74	0,48	0,00	2,77	1,46	1,19
F	0,00	0,75	0,11	0,24	0,00	0,69	0,11	0,18
Cl	0,00	0,09	0,02	0,03	0,00	0,14	0,03	0,04

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de elemento; % at. = porcentaje atómico.

pensar en procesos de reemplazamientos. Se aprecian fracturas tardías que removilizan los óxidos de Mn, pero dada su facilidad para ello, sigue sin ser una prueba definitiva. Por lo tanto, existen dos posibilidades para la formación de las mineralizaciones de este tipo: una correspondería a un origen primario, depositándose en las zonas más altas de algunos de las mineralizaciones en venas durante el evento hidrotermal, probablemente hacia su final; la segunda correspondería a una formación supergénica, aportando el Mn la alteración de fases correspondientes a las mineralizaciones en venas, ricas en Mn (silicatos y carbonatos de Mn) y/o por lixiviado de la roca de caja, reemplazando la mineralogía primaria (silicatos y carbonatos de Mn, sulfuros de Zn y Pb) y respetando las estructuras previas (p. ej. bandeado). La determinación de su origen requeriría un estudio más profundo, englobando las mineralizaciones de Mn existentes en la región de Cabo de Gata; no obstante, la mineralogía, textura, su distribución selectiva en venas y su propia situación en ellas hace que en la presente memoria nos inclinemos por el origen hidrotermal.

Al comparar los datos geoquímicos entre ambas fases analizadas, además de la lógica diferencia de Mn y Zn (Figura 5-20.A), aparecen una serie de elementos fuera de su composición convencional. En la calcofanita, es reseñable la presencia de Mg, vinculada preferentemente a una sustitución del Zn en la estructura del mineral. La presencia de otros elementos (Mg, Ag, Ni, Pb) en lugar del Zn se ha observado en otros depósitos (Radtke *et al.*, 1967; Potter y Rossman, 1979; Elias *et al.*, 1981; Jambor y Grew, 1994; Grice *et al.*, 1994; Vassileva *et al.*, 2004). Sin embargo, otros elementos no aparecen en la estructura de estos minerales, y su presencia se liga a contaminación en los análisis por incluir minerales que los contienen (Dobrev *et al.*, 2004). Sobresale el Si, especialmente en la hetaerolita (Figura 5-20.B), vinculado a la aparición de otras fases minerales tales como cuarzo y esmectitas (el primero confirmado mediante SEM), presentes en grano fino entre los cristales de los óxidos. La esmectita, si bien no observada directamente, quedaría evidenciada por la abundante presencia de Na en los análisis obtenidos (Figura 5-20.C). Otro mineral asociado que genera contaminación en los análisis es la barita, justificando la anomalía significativa en Ba; esta fase aparece en cantidades significativas en algunas de las muestras. La hetaerolita suele mostrar una composición mucho más homogénea que en la calcofanita (Figura 5-20.D).

5-3.13. Carbonatos de Ca-Fe-Mn

Su aparición en las zonas mineralizadas es apenas testimonial. No se ha observado su presencia en las mineralizaciones diseminadas, y en las mineralizaciones en venas, se limita a cristales diseminados o masas cristalinas incluidos en cristales de cuarzo. Los análisis cualitativos realizados apuntan a fases del tipo calcita-siderita.

Por otro lado, y tal y como se ha mencionado anteriormente, Pineda Velasco (1984) cita la presencia de rodocrosita en profundidad de los sistemas de venas, si bien no se ha observado evidencia alguna en el presente trabajo.

5-3.14. Hemimorfita

Aparece en las zonas más superficiales de las mineralizaciones en venas. En el pasado existieron importantes depósitos en la zona, siendo explotados intensamente por la minería del siglo XIX como mena de Zn (Arribas *et al.*, 2005).

Por lo general, esta fase aparece reemplazando antiguos cristales de sulfuros, principalmente esfalerita (Figura 5-15, C y E), o rellenando fracturas o cavidades por removilización. Su hábito es tabular, en cristales que alcanzan varios milímetros,

aunque por lo general, de tamaño submilimétrico, en disposición radial, dando lugar a la formación de agregados globulares y botroidales.

5-3.15. Cerusita

Al igual que en el caso de la hemimorfita, aparece en las zonas más superficiales de las mineralizaciones en venas. Junto a esa fase fue intensamente explotada en el pasado, como mena de Pb (Pineda Velasco, 1984; Arribas *et al.*, 2005).

Al igual que en la hemimorfita, se presenta reemplazando los antiguos cristales de sulfuros, principalmente de galena. También se muestra rellenando fracturas y venas tardías, mostrando entonces cristales milimétricos, incoloros, blancos o ligeramente coloreados, por presencia de otras fases. En fracturas y venas, los cristales suelen mostrar una morfología tabular.

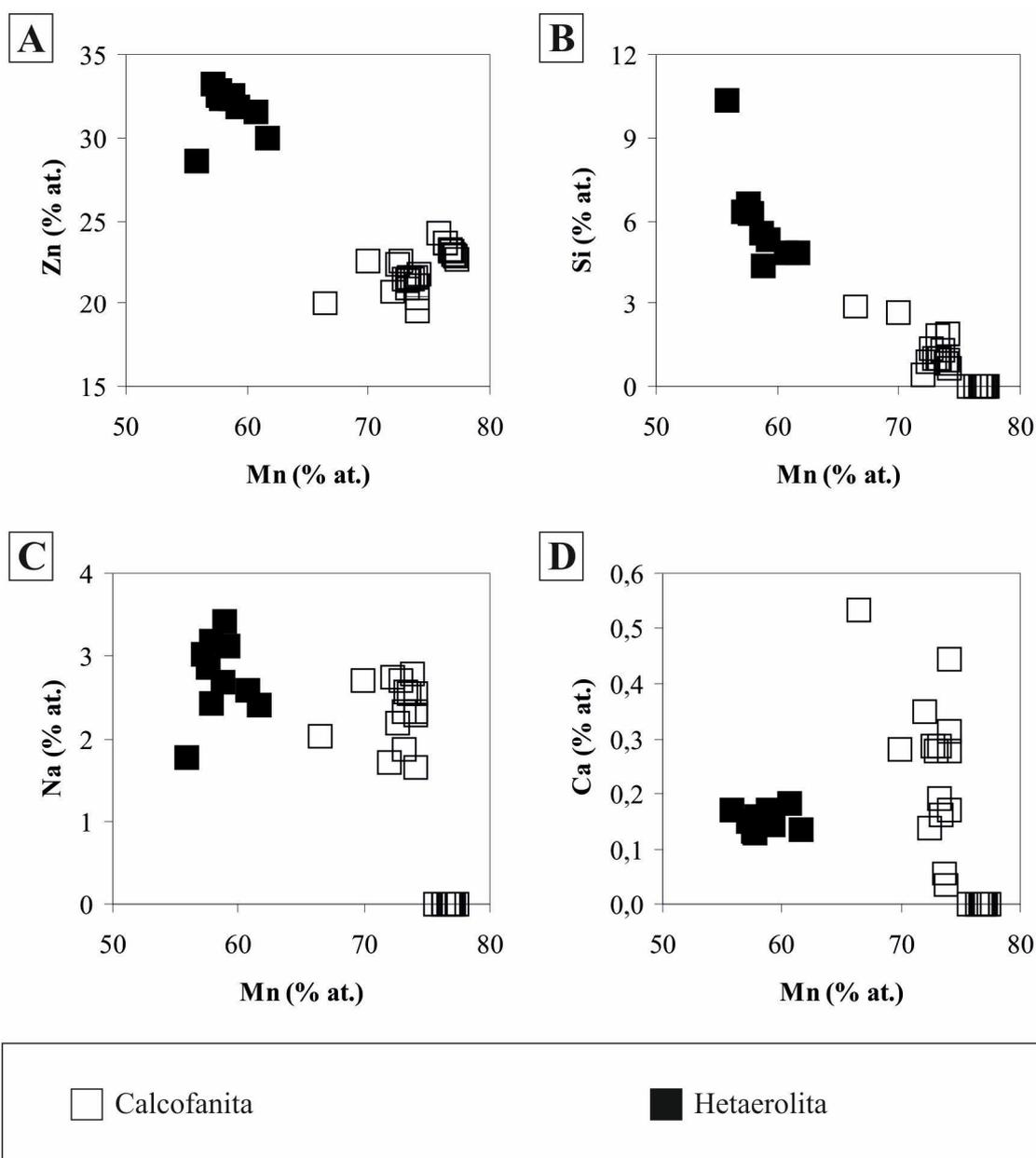


Figura 5-20. Diagramas binarios, comparando diferentes elementos (en % at.) obtenidos de los análisis realizados en óxidos de Mn. A. Mn vs Zn. B. Mn vs Si. C. Mn vs Ca. D. Mn vs Na.

5-3.16. Malaquita

La presencia de este carbonato de cobre es abundante en las zonas de alteración supergénica de las mineralizaciones en venas, reemplazando antiguos sulfuros de cobre (calcopirita, calcocita-covellita). También aparece rellenando cavidades de forma tardía, en forma acicular, en ocasiones dando lugar a agregados fibroso-radiales. El tamaño de estos cristales varía desde unas pocas micras hasta varios centímetros, siempre con un característico color verde.

5-3.17. Atacamita

Esta fase aparece anecdóticamente en las mineralizaciones en venas, asociada a la malaquita en cantidades menores, rellenando pequeñas fracturas y venas que atraviesan malaquita, calcocita-covellita o calcopirita.

5-3.18. Barita

La barita aparece tanto en las mineralizaciones diseminadas como en las mineralizaciones en venas, si bien en distinto modo.

5-3.18.1. Barita asociada a mineralizaciones diseminadas

Corresponde a niveles/venas de tamaño de pocas micras asociada a pirofilita en las zonas de alteración hidrotermal más intensa, concretamente reemplazando antiguos cristales de feldspatos en alteraciones silíceas, tal y como se ha descrito en el capítulo 4-3.4.1.

5-3.18.2. Barita asociada a mineralizaciones en venas

Si bien no aparece en todas las venas, cuando se presenta lo hace en cantidades muy abundantes, en su parte superior. Su morfología es de cristales tabulares, creciendo perpendicularmente a las paredes de las venas, indicando su formación temprana en la mineralización. Incoloros o de color blanco lechoso, los cristales van de submilimétricos a centimétricos, y son generalmente idiomorfos.

El estudio en detalle revela que los cristales de mayor tamaño están dispuestos de forma perpendicular a las paredes de las venas; los más pequeños, en cambio, aparecen de forma perpendicular a los de mayor tamaño (Figura 5-21.A). La existencia de sucesivos pulsos mineralizadores hace que en ocasiones esta barita sufra una brechificación y removilización, apareciendo entonces en cristales generalmente fracturados y cementados por diversos tipos de cuarzo (Figura 5-21.B).

5-3.18.3. Texturas de la barita

La observación de la barita pone de manifiesto la existencia de numerosas inclusiones, tanto sólidas como fluidas; en el primero de los casos, generalmente cristales de otros minerales tales como cuarzo, óxidos de Fe y fluorita. Su disposición muestra una cierta pauta, pudiendo distinguir tres pulsos en la barita:

1.- Barita de tipo I: es la más temprana, y se muestra prácticamente desprovista de inclusiones. Presenta un aspecto muy diáfano.

2.- Barita de tipo II: presenta una gran cantidad de inclusiones, especialmente de tipo fluido, dando un aspecto turbio al cristal.

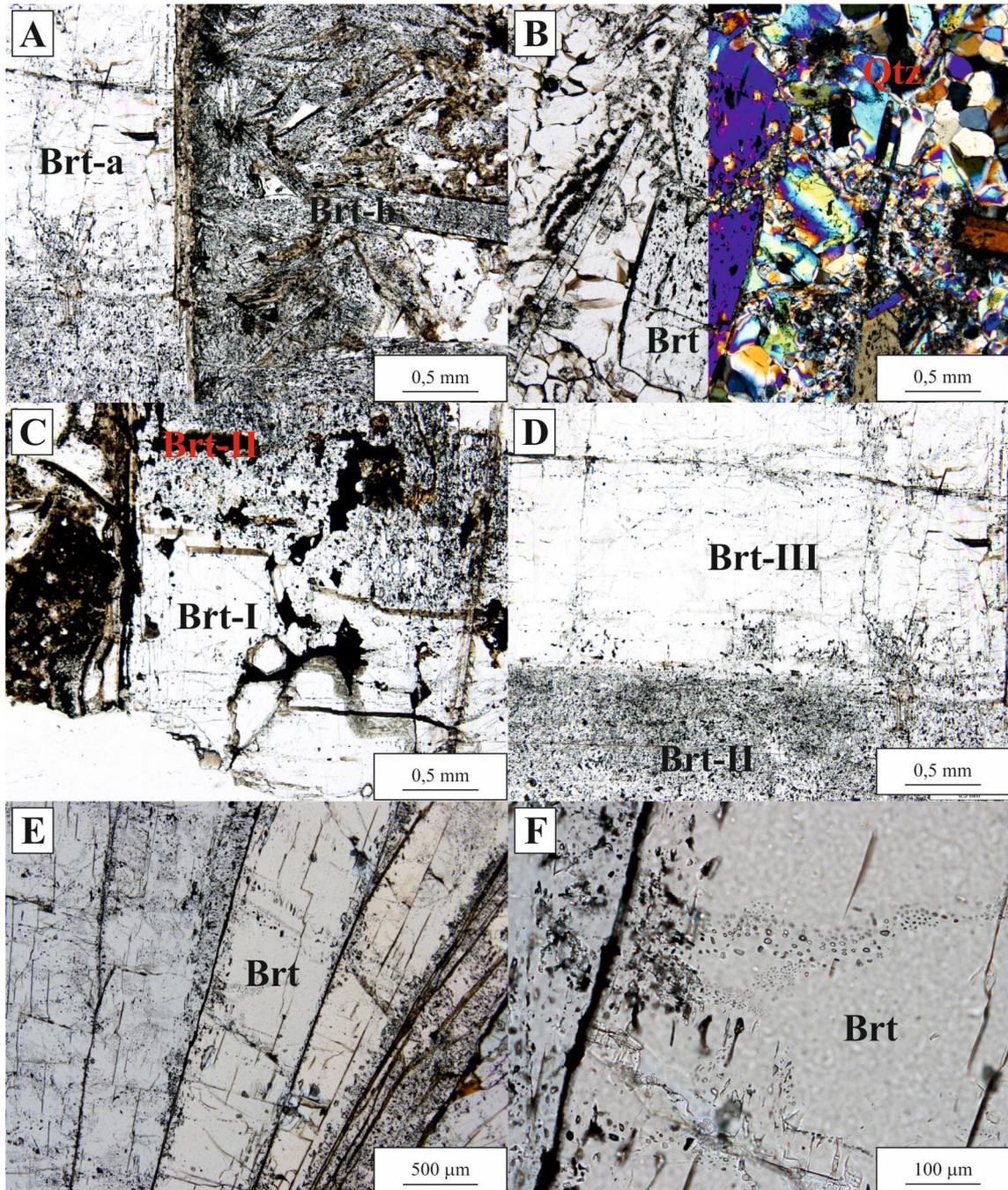


Figura 5-21. Imágenes correspondientes a barita presente en las mineralizaciones en venas. A. Borde de cristal de barita de gran tamaño (Brt-a), perpendicular al cual crecen cristales de tamaño menor (Brt-b). B. Cristales de barita removilizados y cementados por cuarzo. C. Cristal de barita, donde se observa la transición de barita incolora inicial (tipo I) a otra mucho más turbia (tipo II) debido a la presencia de numerosas inclusiones fluidas. D. Cristal de barita, con una transición nítida entre barita turbia intermedia (tipo II) y otra limpia de inclusiones, de tipo tardío (tipo III). E. Grupo de cristales tabulares, en cuyos bordes muestran un cierto oscurecimiento o granulado. F. Detalle de un borde de cristal, donde se observa que la zona oscurecida consiste en realidad en una zona rica en inclusiones. Todas las imágenes se han obtenido mediante microscopía óptica de luz transmitida; en B, con nicóles paralelos a la izquierda, y cruzados a la derecha. Abreviaturas: Brt = barita; Brt-a = barita en cristales de gran tamaño; Brt-b = barita en cristales de pequeño tamaño; Brt-I = barita de tipo I; Brt-II = barita de tipo II; Brt-III = barita de tipo III; Qtz = cuarzo.

3.- Barita de tipo III: similar a la de tipo I, sin apenas inclusiones fluidas.

El paso de un tipo a otro se da de forma abrupta, siendo el límite entre ellas muy nítido, sin transición alguna (Figura 5-21, C y D). El estudio mediante catodoluminiscencia revela que la barita presenta tonos azules, débiles a moderados, mostrando una clara relación con la tipología de la barita: la barita de tipo I y III muestran una débil catodoluminiscencia, mientras que en el tipo II la coloración azulada es mucho más intensa.

Otra característica destacable en la barita es la existencia de una turbidez en los bordes de algunos cristales (Figura 5-21.E). El estudio en detalle revela que se trata de zonas enriquecidas en inclusiones, tanto sólidas como fluidas (Figura 5-21.F).

5-3.18.4. Formación de la barita

En la barita presente en las mineralizaciones diseminadas, su asociación con pirofilita, y su coexistencia con sulfuros (pirita), apuntan a una formación por hidrólisis del SO₂ magmático, permitiendo la precipitación de sulfuro y sulfato en equilibrio.

Sin embargo, la barita presente en las mineralizaciones en venas aparece ligada especialmente a cuarzo de grano muy fino y óxidos, en las zonas más someras de dichos sistemas. Su formación parece ligada a la precipitación de SO₄²⁻ en el fluido, bien por oxidación del SO₂ magmático, bien a partir de SO₄ de origen marino o mezcla entre fluidos marinos y magmáticos, a partir de aguas someras (marinas). Este tipo de formación para la barita se ha propuesto en otros depósitos, como en el ejemplo de Summitville en Colorado (Bethke *et al.*, 2005). La casi total ausencia de inclusiones fluidas en las primeras y últimas etapas de la barita y su abundancia en las etapas intermedias se interpretaría como la existencia en este último caso de un evento que diese lugar a la liberalización de una gran cantidad de fase gaseosa, como por ejemplo procesos de ebullición, y que también justificarían otros rasgos de minerales que acompañan a esta barita (p. ej. cuarzo de grano muy fino y fantasmas de cristales de carbonato en el mismo). Esta barita sería removilizada posteriormente, tanto por eventos hidrotermales como por vulcanismo.

Para confirmar o descartar estas hipótesis se presenta un estudio de isótopos estables en el capítulo 5-5, si bien sólo se ha podido realizar en la barita de las mineralizaciones en venas, ya que la barita de mineralizaciones diseminadas ha sido imposible de analizar dado su tamaño.

5-3.19. Sulfatos de Fe-Al y Ca

Si bien se entrará más en detalle en el capítulo 6, se debe mencionar la presencia de alunita y jarosita, tanto en mineralizaciones diseminadas como en mineralizaciones en venas, en agregados cristalinos, donde los cristales son submilimétricos; no obstante, se han encontrado pequeñas venas de jarosita en el segundo tipo, con cristales que llegan a ser centimétricos (Figura 5-22.A). Por su parte, el yeso aparece asociado a zonas de intensa alteración en las cercanías de venas de alunita y jarosita (capítulo 6-2.5); también es frecuente encontrar yeso de reciente formación en zonas de escombreras. Es incoloro o teñido por tonos rojizos y pardos por presencia de diferentes óxidos. El yeso aparece en nódulos o en placas o cristales que llegan a tener un tamaño decimétrico, con hábito tabular y excelente exfoliación.

5-3.20. Arseniatos

En la zona de alteración supergénica de las mineralizaciones en venas, se ha observado la presencia de diversas fases del grupo de los arseniatos: Ca-duftita ((Pb,Ca)CuAsO₄(OH)) (Figura 5-22.B), duftita (PbCuAsO₄(OH)) y arseniosiderita (Ca₂Fe³⁺₃(AsO₄)₃O₂·3H₂O). Estas fases han sido identificadas mediante SEM. No obstante, en otros casos, de forma cualitativa se ha observado la presencia o ausencia (o la existencia de proporciones variables) de Ca, Pb, Cu y Fe, que hacen pensar en la posible presencia de otras fases, tales como arthurita-chenevixita (CuFe³⁺₂(AsO₄)₂(OH)₂·4H₂O-Cu₂Fe³⁺₂(AsO₄)₂(OH)₄), conicalcita (CaCuAsO₄OH), escorodita (Fe³⁺AsO₄·2H₂O) u olivenita-cornwallita (Cu₂AsO₄OH-Cu₅(AsO₄)₂(OH)₄).

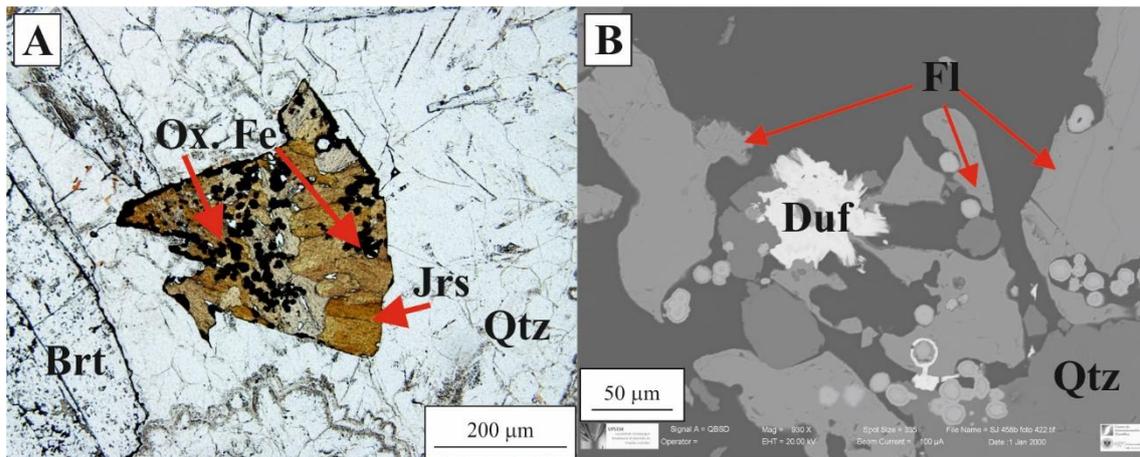


Figura 5-22. Jarosita y Ca-duftita en mineralizaciones en venas. A. Cristales de jarosita, junto a óxido de Fe globular. B. Agregado de cristales aciculares de Ca-Duftita. La imagen A se ha obtenido mediante microscopía óptica de luz transmitida, mientras que la imagen B se ha obtenido mediante SEM. Abreviaturas: Brt = barita; Duf = Ca-duftita; Fl = fluorita; Jrs = jarosita; Ox. Fe = óxidos de Fe; Qtz = cuarzo.

5-3.21. Cuarzo

Es el mineral más abundante en las mineralizaciones del Distrito Minero de San José, tanto en las mineralizaciones diseminadas como en las mineralizaciones en venas.

5-3.21.1. Cuarzo asociado a mineralizaciones diseminadas

En el capítulo 4 se ha podido observar que, en las zonas de alteración hidrotermal más avanzada, y cerca de las áreas de alimentación de los fluidos hidrotermales, la roca muestra una importante silicificación. Esta silicificación (Figura 5-23.A) se fundamenta en el reemplazamiento de la matriz de la antigua roca volcánica por cuarzo xenomorfo de grano muy fino (Figura 5-23.B).

Los antiguos fenocristales volcánicos muestran otros tipos de alteración hidrotermal (p. ej. illitización), o han sufrido una completa disolución (cavidades), dando lugar al cuarzo oqueroso (*vuggy-silica*). Ocasionalmente se ha observado la existencia de microvenas de cuarzo de grano grueso, con cristales idiomorfos, que aparecen rellenando dichas venas (Figura 5-23.C) o, de forma parcial o total, los huecos dejados por la disolución de los antiguos fenocristales volcánicos.

El cuarzo muestra en fractura fresca una coloración blanquecina, con tonos grisáceos por la presencia de mineralizaciones metálicas, principalmente pirita. En

zonas alteradas, y por alteración de los mencionados sulfuros, la roca silicificada presenta coloraciones amarillentas y ocres debido a los óxidos formados.

Ligado a las zonas silicificadas aparecen venas de cuarzo de grano fino (Figura 5-23.D). Al igual que en la silicificación, está constituido por cristales de grano muy fino (tamaño submilimétrico). En muestra de mano, este cuarzo muestra un bandeo muy fino. La coloración es variable, con tonalidades blanquecinas, grisáceas, verdosas, rojizas o pardas; la coloración se debe mayoritariamente a la presencia de pequeñas cantidades de otras fases (p. ej. óxidos de Fe). En todas las venas de este tipo estudiadas, no se ha observado la presencia de mineralizaciones metálicas con sulfuros, pese a estar ligadas a silicificaciones que si presentan mineralización diseminada. Debido al tamaño de grano y su textura, se le define como cuarzo jasperoide.

5-3.21.2. Cuarzo asociado a mineralizaciones en venas

Corresponden a las venas que aparecen cortando la roca volcánica en toda la zona, sin relación alguna con las rocas volcánicas hidrotermalmente alteradas. Si bien por lo general se trata de un cuarzo de grano grueso, el estudio de muestras de estas venas ha revelado la existencia de diferentes tipos de cuarzo:

1.- Cuarzo de Tipo I: corresponde al cuarzo más temprano observado. Se trata de un cuarzo de grano fino a muy fino, que aparece en las paredes de las venas, recubriendo las fases previas formadas en estas mineralizaciones (fluorita, barita) (Figura 5-23.E).

2.- Cuarzo de Tipo II: corresponde a un cuarzo de grano fino, pero más grueso que el anterior. Aparece presente con los sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita), con cuya alternancia da lugar a la formación de característicos bandeados (Figura 5-23.F).

3.- Cuarzo de Tipo III: se trata de un cuarzo de grano grueso a muy grueso. Corresponde a los pulsos mineralizadores más tardíos del sistema (Figura 5-24.A). El cuarzo llega a ser el único mineral formado, o aparecer junto a pequeñas cantidades de sulfuros (principalmente pirita).

El desarrollo del sistema mineralizador es irregular tanto en el espacio como en el tiempo, pudiendo darse de una vena a otra (o incluso en la misma vena, pero en diferentes zonas de la misma) la falta de una o varias de las etapas, o su repetición en varias ocasiones, como por ejemplo la existencia de varios pulsos de cuarzo de grano grueso, brechificando los pulsos más tardíos a los más tempranos. Los fenómenos de brechificación son comunes, afectando a todos los tipos de cuarzo (Figura 5-24, B y C).

El cuarzo de los tipos I y II suele aparecer con un aspecto lechoso. En el cuarzo de Tipo III, suele ser lechoso o incoloro (variedad cristal de roca), si bien también se ha observado con coloraciones rosas y violetas (variedades cuarzo rosa y amatista; Figura 5-24.D). También puede presentar coloración verdosa, por inclusiones de filosilicatos, y ocres y negruzcos, por contenido de óxidos de hierro y manganeso.

5-3.21.3. Estudio al SEM: texturas y estructuras

El cuarzo es una fase mineral que en el Distrito de San José muestra una gran variedad de morfologías, dando pie incluso a la publicación en algunos trabajos (Demoustier *et al.*, 1998). A continuación, se recogen las principales características observadas en el presente estudio.

En el cuarzo de las silicificaciones es habitual encontrar la existencia de antiguos fantasmas de fenocristales (Figura 4-13, A, B y C), o la existencia de una porosidad

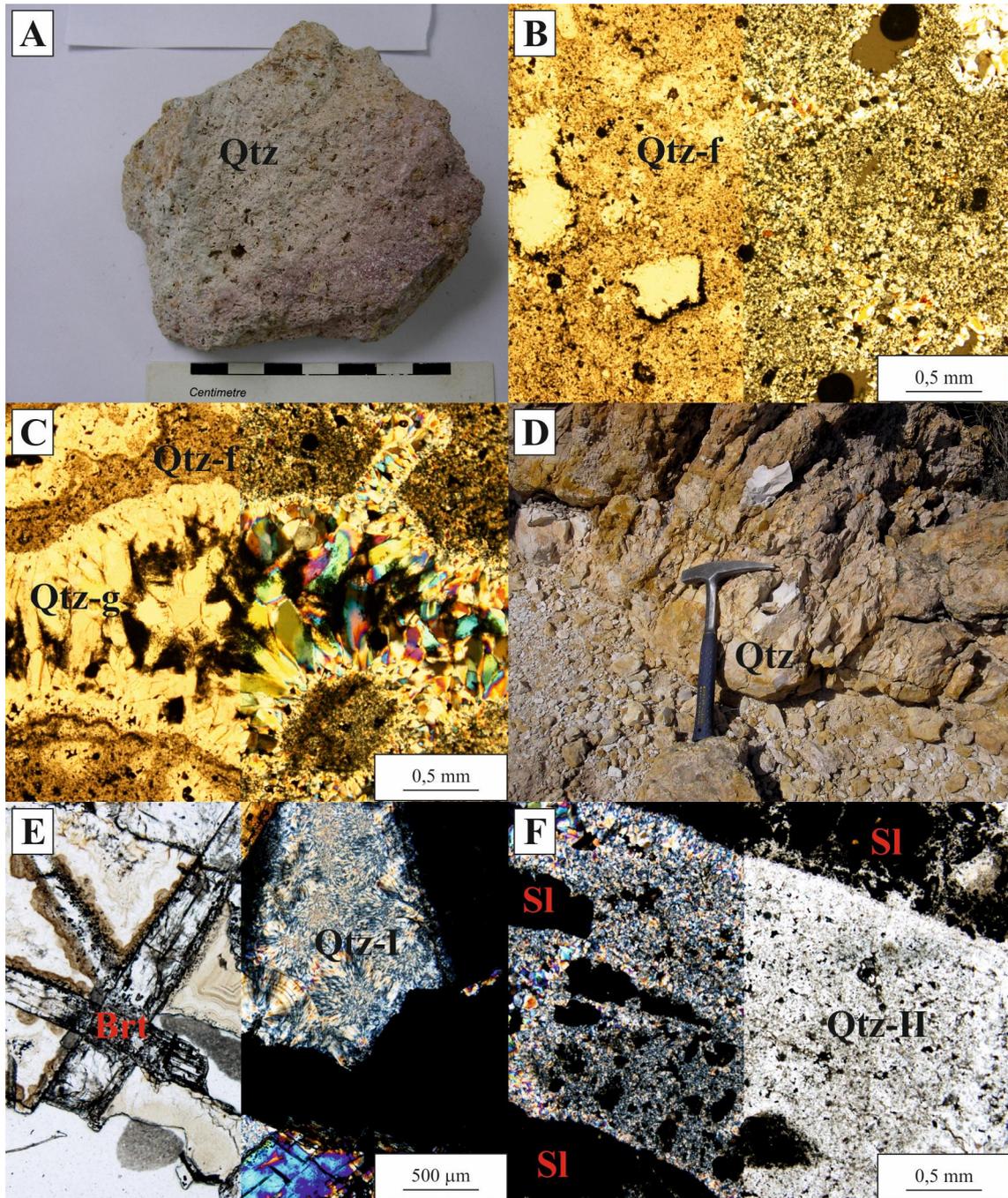


Figura 5-23. Imágenes correspondientes a cuarzo. A. Aspecto general de una muestra de mano de roca silicificada, con numerosas cavidades que coinciden con antiguos fenocristales disueltos (vuggy-silica). B. Roca silicificada, conformada por cuarzo de grano fino (Qtz-f). C. Venas que aparecen cortando la silicificación, donde ha crecido cuarzo de grano muy grueso (Qtz-g), en cristales prismáticos bien desarrollados. D. Aspecto de una vena de cuarzo de grano fino ligada a zonas de fuerte alteración. Nótese que muestra una coloración gris amarillenta, blanquecina en fractura gruesa. E. Cuarzo de tipo I, cementando cristales prismáticos de barita previos. F. Fotografía en detalle del cuarzo de tipo II, en un bandeoado alterno de dicho cuarzo con sulfuros. B, C, E y F son fotocomposiciones de imágenes en microscopía de luz transmitida, donde en B, C y E la mitad derecha corresponde a nicoles cruzados y la izquierda con nicoles paralelos; en F, la mitad derecha es la de nicoles paralelos y la izquierda, la de nicoles cruzados. Abreviaturas: Brt = barita; Qtz = cuarzo; Qtz-f = cuarzo de grano fino; Qtz-g = cuarzo de grano grueso; Qtz-I = cuarzo de tipo I; Qtz-II = cuarzo de tipo II; Sl = esfalerita.

secundaria, fruto de la disolución de los fenocristales. Al margen de dichas texturas, no se observan otras texturas significativas en la roca reemplazada por sílice. Sin embargo, en las microvenas de cuarzo de grano grueso que aparecen cortando en ocasiones dichas silicificaciones, el cuarzo presenta como textura principal grandes enjambres de inclusiones fluidas que, si son muy densos, llegan a conferir un color negro al cuarzo (Figura 5-24, E y F). Una observación detallada muestra la disposición concéntrica y/o radial de dichas inclusiones.

Dentro del grupo de las silicificaciones se incluyen las venas de grano fino (jasperoides). Su estudio en detalle confirma que el bandeado es la textura predominante en estas venas, si bien no se da solamente por la presencia o ausencia de pequeñas cantidades de óxidos de Fe (Figura 5-25.A) y otras fases, sino también por ligeras variaciones en el tamaño de grano del cuarzo formado (Figura 5-25.B). Puntualmente se han observado fantasmas de antiguos cristales tabulares, mostrando frecuentemente una cierta curvatura (Figura 5-25.C).

El cuarzo de las mineralizaciones en venas, es el que presenta la mayor parte de las variaciones texturales observados. En el cuarzo de tipo I, la principal textura observada es la coliforme, con la disposición de los finos cristales de cuarzo en capas (Figura 5-25.D). En ocasiones, dicha textura muestra agregados concéntricos, alrededor de núcleos formados por pequeños cristales de cuarzo u otros minerales (Figura 5-25.E); la acumulación de estos agregados concéntricos puede llegar a ser predominante. Espacialmente, este cuarzo se presenta a cualquier profundidad de las venas, si bien en algunos casos es mucho más abundante en superficie.

Tanto en el cuarzo de tipo II como en el del tipo III, se observa frecuentemente la aparición de fantasmas de antiguos cristales prismáticos, tabulares y/o lanceolados, tanto de tamaño centimétrico (Figura 5-25.F) como submilimétrico (Figura 5-26.A), de forma similar a lo observado en las venas de grano fino de las silicificaciones. No se observa resto alguno del mineral reemplazado.

El cuarzo de tipo II suele mostrarse junto con sulfuros, alternando capas de uno y otro, dando lugar a un bandeado muy definido. De este modo, el cuarzo puede mostrar bandeados, desde finos hasta muy gruesos, marcando diferentes pulsos de precipitación (Figura 5-26.B); la diferencia entre diferentes bandas viene definido por variaciones en el tamaño de grano del cuarzo.

Debido a la existencia de diversos pulsos mineralizadores, en todos los tipos de cuarzo se observa que los eventos más tardíos generan una brechificación, tal y como se mencionó anteriormente. En ocasiones no llega a la brechificación, pero si a una importante fracturación del cuarzo. Otra consecuencia de la existencia de sucesivos pulsos es la recristalización del cuarzo inicial. Esta recristalización es notable en ocasiones, quedando como prueba de los mismos la existencia de numerosos crecimientos y texturas previas (Figura 5-26.C).

El cuarzo de tipo III muestra el desarrollo en algunos de los fenocristales de cuarzo de enjambres de inclusiones fluidas dispuestos de forma radial, del mismo modo que el cuarzo en microvenas de la silicificación (Figura 5-26.D).

Al estudiarse en detalle el cuarzo de las mineralizaciones en venas, éste muestra una fuerte catodoluminiscencia, especialmente en el cuarzo de grano fino (Figura 5-26.E), si bien se ha llegado a observar en los grandes cristales de cuarzo, donde define perfectamente el crecimiento de los cristales (Figura 5-26.F). La catodoluminiscencia en este cuarzo presenta colores crema, pardos o rojizos.

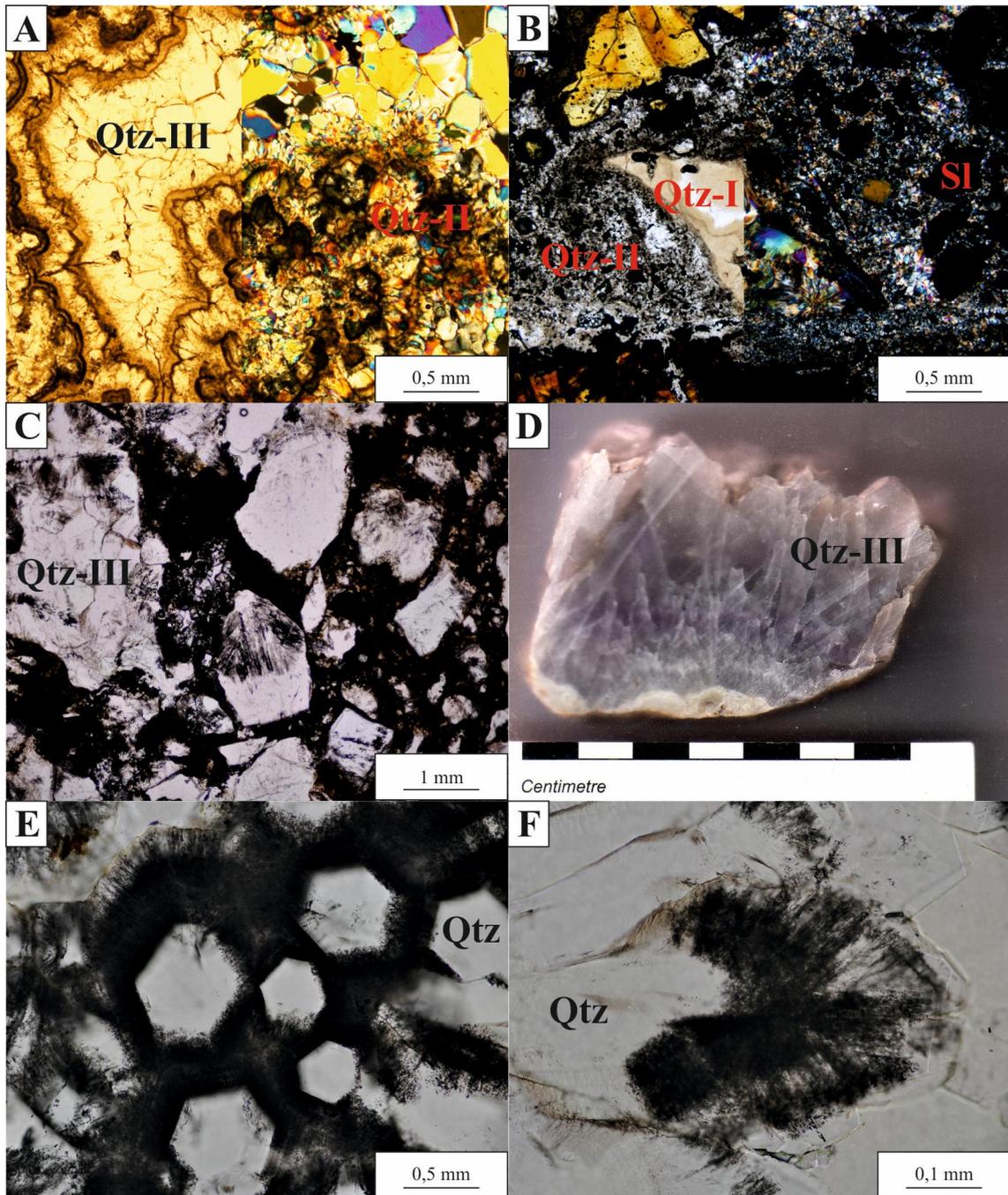


Figura 5-24. Imágenes correspondientes a cuarzo. A. Crecimiento en capas o coloforme de cuarzo de tipo II, sobre el que se desarrolló cuarzo de tipo III. B. Fragmento de cuarzo de tipo I, brechificado y cementado por el pulso que formó el cuarzo de tipo II y esfalerita. C. Cuarzo de grano grueso (tipo III), fuertemente brechificado. D. Sección pulida de una vena de cuarzo de tipo III; la coloración purpúrea apunta a que se trata de la variedad amatista. E. Aspecto de microvenas de cuarzo de grano grueso, con secciones (perpendiculares al eje c) de cristales de planta hexagonal, cuya parte más exterior cuenta con la presencia de abundantes inclusiones fluidas, definiendo zonas oscuras. F. Sección paralela al eje c de un cristal prismático de cuarzo, con presencia radial de inclusiones fluidas. En A, B, C, E y F se han tomado mediante microscopía óptica de luz transmitida; en B, la mitad derecha corresponde a nicoles cruzados y la izquierda con nicoles paralelos. Abreviaturas: Qtz = cuarzo; Qtz-I = cuarzo de tipo I; Qtz-II = cuarzo de tipo II; Qtz-III = cuarzo de tipo III; S1 = esfalerita.

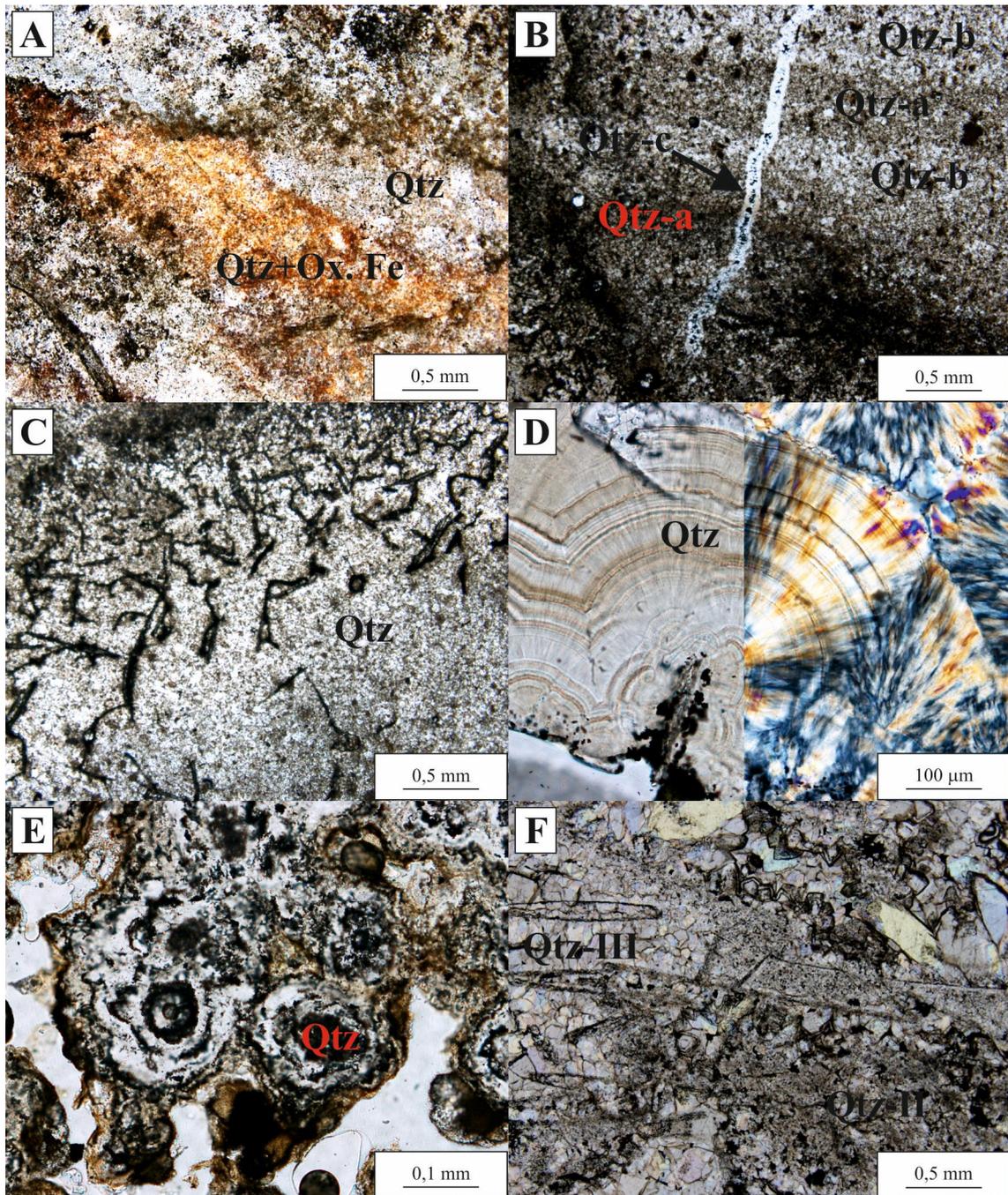


Figura 5-25. Imágenes correspondientes a cuarzo. A. Vena de cuarzo de grano fino (jasperoide), con bandeados de diferentes coloraciones, debido a la presencia o ausencia de óxidos de Fe. B. Sección de una vena de cuarzo, con alternancia de bandas de cuarzo de menor (Qtz-a) o mayor (Qtz-b) tamaño, si bien siempre de grano fino; estas bandas son posteriormente cortadas por venas de cuarzo con un tamaño de grano algo mayor (sigue siendo submilimétrico; Qtz-c). C. Ejemplo de sección de vena de cuarzo de grano fino, con la existencia de fantasmas de cristales tabulares o lanceolados de tamaño submilimétrico. D. Detalle de mineralización en venas, con cuarzo de tipo I, depositado en finas capas, formando texturas coloformes. E. Cuarzo de tipo I, con una textura de agregados concéntricos. F. Muestra de mineralización en vena con cuarzos de tipo II (Qtz-II) y III (Qtz-III); en el último caso, se observa la presencia de “fantasmas” de cristales lanceolados. Todas las imágenes se han tomado mediante microscopía óptica de luz transmitida; en D, la mitad izquierda con nicoles paralelos y la mitad derecha con nicoles cruzados. Abreviaturas: Ox. Fe = óxidos de Fe; Qtz = cuarzo; Qtz-a = cuarzo jasperoide de grano muy fino; Qtz-b = cuarzo jasperoide de grano fino; Qtz-c = cuarzo jasperoide tardío; Qtz-II = cuarzo de tipo II; Qtz-III = cuarzo de tipo III.

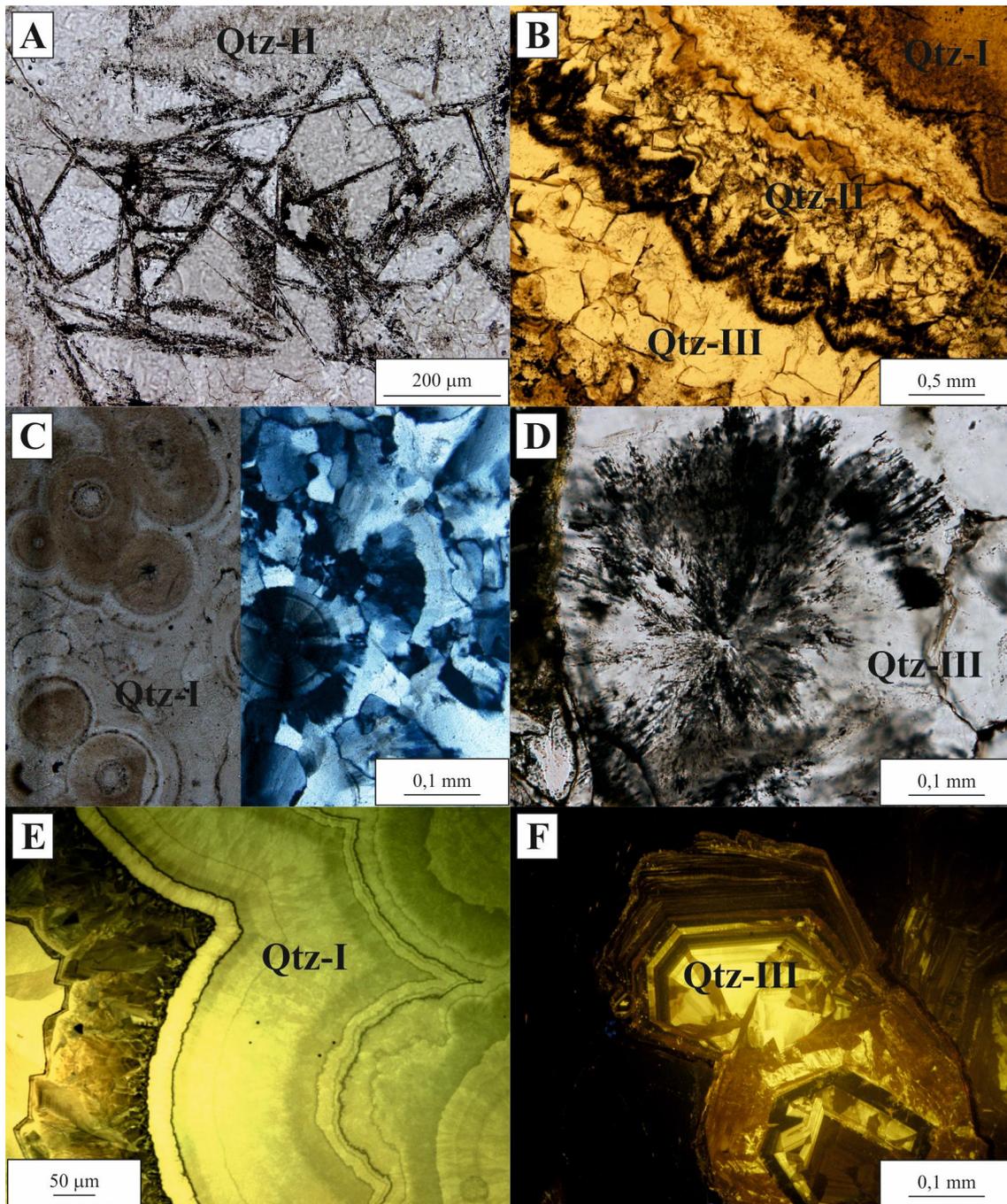


Figura 5-26. Imágenes correspondientes a cuarzo. A. “Fantasmas” de pequeños cristales tabulares/lenticulares. B. Desarrollo de bandeado de cuarzo de tipo II, sobre matriz de cuarzo de tipo I, y desarrollo posterior de cuarzo de tipo III por encima del II. C. Cuarzo coloforme (tipo I), recristalizado conservando las morfologías previas. D. Imagen en detalle de cuarzo de tipo III, con una gran cantidad de inclusiones fluidas, dispuestos de forma radial. E. Imagen mediante catodoluminiscencia de SEM de cuarzo coloforme. F. Catodoluminiscencia mediante microscopía óptica de cristales de cuarzo de tipo III; se observa un crecimiento zonado, con alternancias de zonas catodoluminiscentes con otras que no. A, B, C y D corresponden a fotografías obtenidas mediante microscopía óptica de luz transmitida; en C, la mitad izquierda es con nicoles paralelos y la derecha, con nicoles cruzados. En E y F; son imágenes tomadas mediante catodoluminiscencia. Abreviaturas: Qtz-I = cuarzo de tipo I; Qtz-II = cuarzo de tipo II; Qtz-III = cuarzo de tipo III.

5-3.21.4. Relación entre textura y procesos de ebullición

En este estudio textural del cuarzo se han observado diferentes características que suelen asociarse su presencia como evidencias indirectas de procesos de ebullición, tal y como hemos visto en el capítulo 5-1.3:

1.- La presencia de cuarzo de grano muy fino o amorfo (jasperoide) tanto en las venas ligadas a las mineralizaciones diseminadas en silicificaciones, como el cuarzo de Tipo I en las mineralizaciones en venas y, por extensión, todo aquel cuarzo con texturas coloformes, posteriormente recrystalizado (se observan como fantasmas). Esto mismo se ha observado en depósitos cercanos como Rodalquilar (Sänger-von Oepen *et al.*, 1989). No obstante, no se descarta la formación de este cuarzo por enfriamiento brusco al interactuar con aguas superficiales en zonas someras, si bien este punto se debe de confirmar en el estudio isotópico.

2.- Los fantasmas de antiguos cristales hojosos o tabulares se vinculan con la formación temprana de calcita, que es posteriormente reemplazada por cuarzo. La observa previamente Demoustier *et al.* (1998), que lo vincula al reemplazamiento de calcita o barita; no obstante, es un mineral relativamente estable que no ha mostrado en ningún caso evidencias de ser reemplazado.

3.- La existencia de enjambres de inclusiones fluidas, se vincularía a una repentina separación de una fase gaseosa del fluido, que ocurre en los procesos de ebullición.

4.- El desarrollo de brechificación en las mineralizaciones en venas podrían vincularse a la existencia de los procesos de ebullición, si bien es imposible distinguirlos de brechas formadas por la superposición de pulsos mineralizadores, como se han observado en la zona.

Por todo ello, se propone el desarrollo de procesos de ebullición vinculados tanto a la mineralización diseminada como a la presente en venas.

5-3.22. Filosilicatos

La presencia de filosilicatos es común, tanto en las mineralizaciones diseminadas como en mineralizaciones en venas. En el primero, se da la presencia de los filosilicatos ya descrita para la silicificación en el capítulo 4-3, correspondientes a la alteración hidrotermal de la roca de caja. En las mineralizaciones en venas, es frecuente encontrar pequeños agregados de filosilicatos (illita, esmectita, clorita, minerales del grupo del caolín). Su presencia se relaciona con la existencia de fragmentos de la roca encajante, hidrotermalmente alterada; no obstante, se han encontrado pequeños nódulos de agregados cristalinos de filosilicatos donde no puede descartarse un origen hidrotermal.

5-3.23. Feldespato potásico

Tal y como se ha comentado en los capítulos 4-3.1.4, 4-3.2 y 4-3.3.2, se da la presencia de masas cristalinas de feldespato potásico en algunas mineralizaciones diseminadas, concretamente en zonas de alteración silícica cortados por una red de venas de cuarzo de grano grueso, en las proximidades de mineralizaciones en venas.

5-4. SECUENCIA PARAGENÉTICA DE LAS MINERALIZACIONES METÁLICAS DEL DISTRITO DE SAN JOSÉ: CONDICIONES DE FORMACIÓN Y SU EVOLUCIÓN

A partir de todas las descripciones minerales, sus estructuras y texturas descritas en los apartados anteriores de este capítulo 5, se ha procedido a definir la secuencia paragenética de las mineralizaciones metálicas observada en este distrito situado en Cabo de Gata (Tabla 5-6).

El primer punto a tener en cuenta es la diferenciación en dos procesos mineralizadores, que coinciden con los dos eventos diferenciados en la alteración hidrotermal de la roca de caja. El primero de ellos (mineralización diseminada) estaría vinculado a la etapa ácida 1, la cual genera la alteración más importante y más extendida. En concreto, las mineralizaciones observadas se sitúan en las zonas de máxima alteración (alteración silícica y, en menor medida, alteración argílica avanzada), la cual se desarrolla previa a la mineralización, con el reemplazamiento casi total de la roca por parte de cuarzo, con cantidades menores de filosilicatos (caolinita/dickita, pirofilita). Ligado a las silicificaciones, las venas de cuarzo de grano fino (jasperoides) muestran fantasmas de lo que posiblemente fueran cristales de carbonatos, lo cual mostraría su formación y posterior desestabilización.

La mineralización comienza con la formación de pirrotita, al finalizar el evento de silicificación de la roca de caja. No obstante, su temprana formación no se prolonga con posterioridad, deteniéndose e incluso siendo reabsorbida, con excepción de aquellos cristales que se conservaron a núcleo de pirita, la cual precipita en gran cantidad, dando lugar a la principal fase metálica de este tipo. Junto a la pirita, y de forma accesoria, precipitan cantidades menores de otros sulfuros, como galena y esfalerita. El estudio en detalle de la pirita ha demostrado que su formación se realizó en varios pulsos, con procesos de reabsorción y recrecimiento sucesivos, plasmado en cristales donde se registran una o varias etapas de forma aleatoria, resultando imposible establecer el número total de dichos procesos. Las condiciones de formación de pirita variaron, tanto entre diferentes pulsos como en el mismo, como lo demuestra la presencia, ausencia o diferente proporción en la cantidad de As.

La presencia inicial de pirrotita indica condiciones moderadamente ácidas a muy ácidas y reductoras (Figura 5-27); la desaparición posterior de la pirrotita y aparición de pirita junto a esfalerita y galena, aunque las últimas en pequeñas cantidades, indican el paso a condiciones más neutras y más oxidantes (menos reductoras); no obstante, dicha acidez oscilaría, permitiendo la precipitación adicional de cuarzo. El final de este evento estaría marcado por la formación de cristales de óxido de Ti en las cavidades restantes. La aparición tardía de dicho óxido requiere que para el transporte del Ti han debido de existir condiciones muy ácidas, si bien no queda claro si corresponde al final del evento mineralizador en silicificación, o al inicio de la mineralización en venas.

Existe una formación de cuarzo posterior, de grano grueso, ocupando parcialmente los huecos dejados por la disolución de fenocristales volcánicos, o en microvenas que aparecen atravesando toda la roca silicificada. Tampoco en este caso queda claro si dicho cuarzo pertenece a la etapa ácida 1 o si por el contrario corresponde a la etapa ácida 2 (mineralizaciones en venas). Esta incertidumbre se debe a que dicho cuarzo de grano grueso aparece en zonas silicificadas cercanas a mineralizaciones en venas, no observándose en zonas alejadas de las mismas. Se ha observado la existencia de densos enjambres de inclusiones fluidas en este cuarzo, lo cual podrían apuntar de forma indirecta al posible desarrollo de procesos de ebullición. Este proceso de ebullición sería respaldado por la presencia de feldespatos potásicos, que aparece asociada

Tabla 5-6. Secuencia paragenética de las fases minerales presentes en las mineralizaciones metálicas, deducida a partir del estudio textural y mineralógico. Los signos de interrogación marcan puntos de interpretación problemática.

	Etapa ácida 1 (Mineralización diseminada)	Etapa ácida 2 (Mineralizaciones en venas)	Alteración supergénica/meteorización
Pirita	—————	—————	
Esfalerita	—————	—————	
Galena	—————	—————	
Calcopirita		—————	
Pirrotita	—————		
Sulfosales de cobre		—————	
Calcocita-covellita			—————
Acantita			—————
Fluorita		—————	
Atacamita			—————
Oxi-hidróxidos de Fe		—————	
Óxido de Ti	—————		
Óxidos de Mn		—————	?
Carbonatos de Ca-Fe-Mn		Fantasmas	
Hemimorfita			—————
Cerusita			—————
Malaquita			—————
Barita			
Sulfatos de Fe-Al y Ca	?	—————	?
Arseniatos			
Cuarzo	?	Tipo I	Tipo II
Filosilicatos			Tipo III
Feldespato potásico	?		

al mencionado cuarzo de grano grueso. La presencia de este feldespatos sería otro punto a favor de la pertenencia a la segunda etapa ácida, ya que implica un cambio radical en el quimismo del fluido, mucho menos ácido que de forma anterior.

En las principales venas del segundo evento, asociado a la etapa ácida 2, el inicio de su desarrollo vendría marcado por la formación y depósito de fluorita y, en cantidades mucho mayores, barita. Sobre esta barita se deposita una primera generación de cuarzo, de grano muy fino, que da lugar a texturas coloidales. Junto con este depósito, se da la formación de agregados globulares de óxidos de Fe. El reparto de estas fases es desigual en profundidad, limitándose la barita y la mayor parte del cuarzo de grano fino a las zonas más someras. Sobre esta primera generación de cuarzo, se da una nueva entrada de fluidos hidrotermales, fracturando y removilizando fragmentos de la etapa anterior, y dando lugar al depósito de un cuarzo de grano fino, más grueso que el de la etapa anterior. Junto a este cuarzo se deposita el grueso de los sulfuros en profundidad, siguiendo la secuencia pirita (ya formada incluso en la etapa anterior)/esfalerita/galena(sulfosales de cobre)/calcopirita, con formación final de hematites. Esta secuencia se vincula, en profundidad, con una neutralización del sistema ácido inicial, así como su oxidación (Figura 5-27). En zonas más someras, en su lugar aparecen óxidos de Mn, si bien no queda claro si es de origen hidrotermal o resultado de procesos supergénicos. Tanto en profundidad como en superficie, este evento se repetiría varias veces, e incluso con desarrollo desigual. El final de esta etapa vendría marcado por varios pulsos que dieron lugar a la formación de cuarzo de grano grueso a muy grueso, con cantidades menores de óxidos de Fe, en forma de cristales aciculares.

La zonación vertical en la mineralogía de las venas se explicaría debido a que, en profundidad, estaría controlada principalmente por los fluidos hidrotermales, en un ambiente reductor, mientras que en zonas mucho más someras habría una mezcla entre dichos fluidos y otros de carácter meteórico-marino, que darían lugar a condiciones mucho más oxidantes. La presencia de barita en zonas más altas, con ausencia casi total de sulfuros, mientras que en profundidad la barita desaparece y predominan los sulfuros, es análogo a lo observado en Summitville (Bethke *et al.*, 2005). Precisamente esta mezcla en superficie con fluidos meteórico-marinos, o su predominancia en algunos casos (estadios terminales del sistema hidrotermal) harían posible la formación de óxidos de Mn en zonas someras, bien de forma primaria o por reemplazamiento de mineralogía previa, al estilo de lo que se ha observado en sistemas hidrotermales similares, hoy día activos (p. ej. Taupo, Nueva Zelanda, de Ronde *et al.*, 2002; Bahía Concepción, México, Canet *et al.*, 2005). En estos depósitos también es frecuente encontrar cuarzo de grano fino, el cual aparece especialmente abundante en dichas zonas, y cuya formación se da por un enfriamiento repentino, justificado por la mezcla de fluidos (Camprubí y Albinson, 2006).

Si bien el cuarzo de grano muy fino a fino presenta dificultades para la observación de las inclusiones fluidas por su tamaño excesivamente pequeño, no ocurre así en el cuarzo de grano grueso, donde, al igual que en el cuarzo ligado a las mineralizaciones diseminadas (aunque de vinculación problemática, como se ha comentado), se da la existencia de zonas de gran densidad de inclusiones fluidas (textura explosiva), posible indicador de fenómenos de ebullición. En todas las etapas de las mineralizaciones en venas, se observan fantasmas de cristales tabulares, que coinciden con las estructuras típicas observadas en el depósito de carbonatos, rápidamente y completamente reemplazadas por cuarzo, análogo a lo que ocurre durante los procesos de ebullición en depósitos epitermales.

Mención especial requieren los sulfatos de Fe-Al y filosilicatos. El primero aparece de forma diseminada, rellenando cavidades tanto en las silicificaciones como en

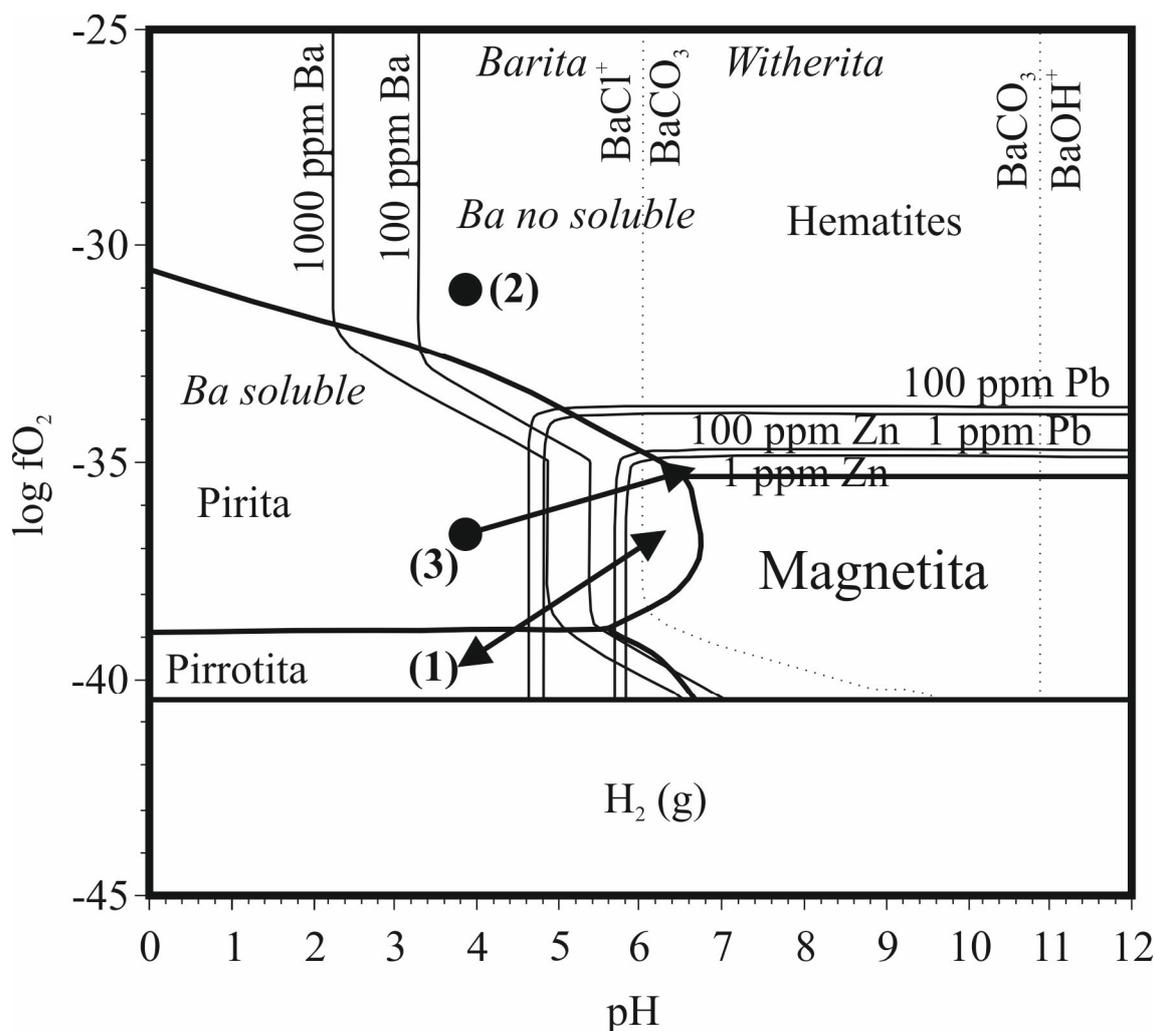


Figura 5-27. Diagrama Log fO_2 -pH, mostrando los campos de estabilidad de óxidos y sulfuros de Fe y $H_2(g)$, así como las ventanas de precipitación de Pb (galena), Zn (esfalerita) y Ba (barita y witherita) y las condiciones para el transporte y precipitación del Ba. Se han sobrepuesto las condiciones y tendencias en cada tipo de mineralización del Distrito de San José: (1) Mineralización disseminada; (2) Zonas someras de la mineralización en venas; (3) Zonas profundas de la mineralización en venas. Condiciones de simulación: $T = 250^\circ C$; 10% NaCl eq.; $m(Na^+) = 1.58$; $m(Ca^{2+}) = 0.10$; $m(Cl^-) = 1.94$; $\Sigma S = 0.001 m$; $\Sigma Cl = 0.256 m$. Modificado de Cooke et al., 2000.

las mineralizaciones en venas. No obstante, se ha observado la presencia de dichos sulfatos en venas que aparecen cortando la silicificación y las mineralizaciones venas, y en ocasiones cortadas por estas últimas. Su estudio en profundidad se realizará en el siguiente bloque, por lo que limitaremos a indicar en este apartado que su formación parece intermitente pero prolongada a lo largo de ambos eventos. Los filosilicatos, como se ha indicado anteriormente, son heredados de las rocas de caja, si bien la presencia de clorita e illita relleno cavidades del cuarzo de grano grueso abre la posibilidad de una formación primaria tardía.

El fin de las condiciones hidrotermales y el paso a condiciones meteóricas dio origen a la alteración supergénica. De este modo, las zonas superiores de las mineralizaciones en venas sufrirían la alteración de los sulfuros, formándose entonces un gossan con productos de alteración de los mismos, principalmente de Pb, Zn y Cu (hemimorfita, cerusita, malaquita), junto con cantidades menores de otras fases, como por ejemplo arseniatos, y no descartando dicho origen para los mencionados óxidos de Mn. En zonas algo más profundas, los fluidos que han generado el desarrollo del gossan dan lugar a una zona de cementación, provocando la formación de sulfuros secundarios

(calcocita-covellita, acantita). Tanto en las mineralizaciones en venas como en las mineralizaciones diseminadas, la alteración de la pirita da lugar a la formación de sulfatos de Fe (jarosita) y óxidos e hidróxidos (goethita, hematites). La actividad minera ha dado lugar a importantes removilizaciones de fases de las mineralizaciones, permitiendo la formación reciente de productos secundarios (p. ej. yeso).

5-5. PARAGENETIC SEQUENCE OF METALLIC MINERALIZATIONS IN SAN JOSÉ DISTRICT: FORMATION CONDITIONS AND EVOLUTION

Based in the study of mineralogy, and the structures and textures of minerals, we define the paragenetic sequence for metallic mineralizations of San José District.

Two main mineralizing processes are defined in the zone, which coincide with two events differentiated in host rock hydrothermal alteration. First case (disseminated mineralization) linked with first acid event, that creates most important and extended alteration. Mineralizations in this case are situated in maximum alteration zones (advanced argillic alteration and especially in silicic alteration). This alteration develops previously to mineralization, with the replacement of most of the rock by quartz and, in less amounts, phyllosilicates (kaolinite/dickite, pyrophyllite). Linked to silicifications appear quartz fine-grained veins (jasperoids), with ghosts of probably ancient carbonates crystals, point out their formation and later transformation.

Mineralization start with precipitation of pyrrhothite, at the end of alteration event. But his early formation is not extended in time, skipped and also reabsorbed, with the exception of those crystals preserved at core of pyrite, main metallic phase of mineralization. Other minerals that precipitate with pyrite in less amounts are galena and sphalerite. The detailed study of pyrite reveals that formation develops in several pulses, with divers reabsorption-regrowth steps. Each crystal shows one or several pulses, and is impossible to determine the total amount of these pulses. In all cases, the conditions of pyrite formation change, both between pulses as in the same, like As proportion changes demonstrate.

The first formation of pyrrhothite is explained by medium to high acid conditions (Figure 5-27); the disappearance/destruction of pyrrhothite and formation of pyrite with less amounts of sphalerite and galena indicate the change to more neutral and more oxidizer conditions; however, the acidity level fluctuates, allowing the conservation and additional formation of quartz. Finally, Ti oxide crystals form in hollows. For precipitation of this phase is necessary very acid conditions. Nevertheless, is not clear if this precipitation corresponds to last step of disseminated mineralization, or first in case of veins mineralization.

Similar occurs with coarse-grained quartz, that appears filling cavities formed by volcanic crystal dissolution or in discrete veins crosscutting silicified rock. The reason about problems to classificcate in disseminated or veins mineralizations based in the presence of this quartz only in silicifications near veins mineralizations and not in other cases. The presence of dense fluid inclusión swarms point to boiling processes, as associated potassium feldspar also indicates. This feldspar is another point in favour of their membership to second acid step, because requires less acid conditions than previous.

Veins mineralization is linked with second acid event. At main veins, firstly form fluorite and barite, this last in great amounts. Later to these phases precipitate a first quartz generation, fine-grained and with colloidal textures. With this quartz coprecipitates Fe oxide globular aggregates and pyrite. But this formation is not

homogeneous at deep: barite, Fe oxides and main fine-grained quartz are limited to shallow zones; in contrast, pyrite only occurs at deep. Later new hydrothermal fluids appears in veins, fracturing previously formed minerals and transporting. From these new fluids precipitate fine-grained quartz (coarser than previous quartz) and sulfides at deep, with pyrite/sphalerite/galena/Cu fahlore/chalcopyrite sequence, with final Fe oxide formation. The sulfide sequence is linked to neutralization and oxidation of firstly acid and reduced fluids. In shallow zones Mn oxides and quartz are main phases, but is not clear if in first clase the origin is hydrothermal or supergenic. The appearance of hydrothermal fluids repeat in several pulses, with uneven development. The last step in veins mineralization is defined by coarse- to very coarse-grained quartz, with minor amounts of acicular Fe oxides.

The mineralogical vertical zonation of veins is justified by the presence of different mineralizing fluids. At deep, veins mineralization is controlled mainly by hydrothermal fluids, with reduced environment. However, in shallowest zones hydrothermal fluids mixing with marine-meteoric fluids, at more oxidative conditions. This development is similar to observed in case of Summitville (Bethke *et al.*, 2005), with the presence of barite in shallow zones, without sulfide presence; at deep, barite dissapears and sulfides are main phases. Mentioned marine-meteoric fluids in shallow zones allow the formation of Mn oxides, as primary mineral or replacing others. This formation is observed in actually active systems (p. ej. Taupo, Nueva Zelanda, de Ronde *et al.*, 2002; Bahía Concepción, México, Canet *et al.*, 2005), accompanied by fine-grained quartz, that forms by sudden cooling by fluids mixing (Camprubí y Albinson, 2006).

The fluid inclusions study is limited to coarse-grained quartz, because in very fine to fine-grained quartz inclusions are extremely diminute. In first case, and like coarse-grained quartz of silicification, develops zones with abundance in fluid inclusions (explosive texture), with possible formation by boiling. In all steps of veins mineralization appears ghost of tabular crystals, probably carbonates first and them subsequently replaced by quartz; this is one of the main characteristics of boiling in epithermal deposits.

Fe-Al bearing sulfates, appear in disseminated mode both in silicifications and in veins. These sulfates also appear in monomineralic veins, that crosscut silicifications with disseminated mineralizations and veins mineralizations; some quartz veins appear crosscutting these sulfate veins. In next chapter we delve in the study of these sulfates, but we can advance that the formation of Fe-Al bearing sulfates is extended and intermittent in time. In case of phyllosilicates, most of observed minerals are inherited from host rock, but some cases of chlorite and illite filling cavities are possible from later hydrothermal formation.

At the end of hydrothermalism, start supergenic alteration. In shallowest zones of veins mineralization, this alteration develops gossans, with transformations of described sulfides into hemimorphite, cerussite and malachite, with other minor phases (arsenates), and not excluded formation of previously mentiones Mn oxides in this

event. At deeper zones develop cementation zones, with formation of secondary sulfides (chalcocite-covellite, acanthite). In all deposits, the pyrite oxidation develops in jarosite and goethite-hematite formation. Modern mining activity removes important mineralization amounts, allowing de neoformation of some secondary minerals (gypsum).

5-6. INCLUSIONES FLUIDAS

Como se ha revelado previamente, algunas fases minerales muestran inclusiones fluidas, de gran utilidad para describir y caracterizar los fluidos hidrotermales mineralizadores y su evolución a lo largo de los procesos epitermales. Tal y como se ha comentado en el capítulo de metodología y en el apartado de descriptiva mineral, las fases de interés son cuarzo, barita, esfalerita y fluorita, preparándose 35 láminas para el estudio de las inclusiones fluidas. El método aplicado es reconocido y recogido en diversos estudios generales al respecto (Roedder, 1984; Shepherd et al., 1985; Samson et al., 2003), empleado en diversos trabajos de mineralizaciones del Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena (Arribas, 1992; Morales Ruano, 1994; Carrillo Rosúa, 2005).

5-6.1. Caracterización de las inclusiones fluidas

Como primer paso del estudio de las inclusiones fluidas, se ha procedido a una detallada caracterización de las mismas en los diferentes minerales, junto a sus características texturales.

5-6.1.1. Cuarzo

Si bien se observa la presencia de cuarzo a lo largo de todos los eventos hidrotermales, no han podido ser estudiadas las inclusiones fluidas en todos los casos, tal y como se ha indicado anteriormente.

En la silicificación, donde se desarrolla la mineralización disseminada, el cuarzo fino que reemplaza la roca volcánica tiene un tamaño de grano tan fino, que las inclusiones fluidas existentes muestran un tamaño inferior al necesario para un correcto estudio detallado. Algo similar ocurre en las venas de cuarzo jaspeado asociado a este tipo de alteraciones. En toda la silicificación, sólo el cuarzo de grano grueso y en microvenas presenta inclusiones de suficiente tamaño para ser estudiables. Perfectamente transparente, la principal textura de los mismos se debe precisamente a la presencia de inclusiones, tanto sólidas como fluidas, cuya densidad en ocasiones ponen de manifiesto estructuras concéntricas o estrelladas. En la primera de las estructuras, las inclusiones definen claramente las diferentes etapas de crecimiento del cristal, por lo que se vincula su atrape al propio crecimiento del cristal (inclusiones primarias). En la segunda, el grupo o enjambre de inclusiones muestran un crecimiento radial desde el centro del cristal, que puede encontrarse en todo el cristal o extenderse únicamente en ciertos momentos de su crecimiento. Esta textura, ya descrita anteriormente y clasificada como explosiva o estrellada, se ha vinculado a procesos turbulentos en el proceso mineralizador, como por ejemplo en los procesos de ebullición.

Las inclusiones observadas en estas muestras son de tipo bifásico en su mayoría (L+V), siendo menos abundantes las monofásicas (L) y sólo 2 inclusiones trifásicas (L+V+S). Las inclusiones que conforman las zonaciones y las texturas explosivas y/o estrelladas se clasifican como de tipo primario (FIA-1), y que son una parte importante

de todas las observadas (Figura 5-28.A). No obstante, existe un grupo menor, cuyas inclusiones pertenecen a alineaciones que atraviesan en apariencia diferentes cristales, por lo que han sido clasificadas como secundarias (FIA-2; Figura 5-28.B). Las inclusiones presentan siempre una morfología alargada, tabular o prismática, de morfología irregular. Su tamaño llega a superar los 100 μm , aunque su tamaño normal oscila entre los 5-10 μm .

En las mineralizaciones en venas, el cuarzo más temprano es muy fino, y muestra la misma imposibilidad de estudio microtermométrico descrito para el cuarzo de grano fino de las silicificaciones. Un hecho similar ocurre con el cuarzo asociado con la formación de sulfuros de metales base.

El cuarzo de grano grueso, el más tardío en formarse en las mineralizaciones en venas, es el único que muestra inclusiones fluidas de un tamaño suficientemente grande como para poder ser estudiadas. Las inclusiones presentes muestran generalmente un tamaño entre 5 y 20 μm , si bien ocasionalmente pueden superar los 100 μm . Suelen ser irregulares; en menor medida, algunos muestran morfologías de cristal negativo, en forma prismática o tabular. Estas inclusiones se presentan en tres grupos: el primero correspondería a inclusiones primarias, de tipo bifásico (L+V), las cuales se presentan tanto de forma aislada y diseminada (FIA-3; Figura 5-28.C), como en grupo, de forma alineada, concéntrica o radial. Un segundo grupo corresponde a inclusiones secundarias, definiendo alineaciones y planos que cortan los bordes de cristales, e incluso continúan a lo largo de varios cristales (FIA-4). Las inclusiones fluidas secundarias muestran preferentemente morfologías alargadas, ganchudas, observándose frecuentemente el estrangulamiento de las inclusiones (fenómeno de *necking-down*; Figura 5-28.D); generalmente corresponden a inclusiones de tipo bifásico (L+V). Por último, el tercer grupo de inclusiones (FIA-5), mucho más escaso que las anteriores, son inclusiones fluidas de gran tamaño, presentes de forma aislada o en pequeños grupos, bifásicas (V+L) o trifásicas (L+V+S); el compuesto sólido suele corresponder a pequeños cubos (¿halita?; Figura 5-28.E) o minerales opacos (¿pirita?; Figura 5-28.F). La morfología irregular y el tamaño desproporcionado respecto a los cristales en los que aparecen (en ocasiones, representando un porcentaje significativo del volumen de los cristales) hacen pensar en un origen secundario, si bien no muestran las mismas pautas que inclusiones del grupo clasificado como tal. En ocasiones se han apreciado la presencia de inmiscibles, definidas por movimientos constantes de burbujas de fluido no bien definidas.

Las inclusiones fluidas presentes en el cuarzo de mineralizaciones en venas muestran un grado de relleno muy alto (media de 0,9), siendo poco frecuentes los casos con grado menor.

5-6.1.2. Barita

Los cristales de este mineral muestran un total de 4 familias diferentes de inclusiones fluidas. La primera familia (FIA-6), de tipo primario, consiste en inclusiones aisladas, o junto con inclusiones sólidas en densos enjambres que definen la barita de tipo II (capítulo 5-3.18; Figura 5-29.A). Estas inclusiones son ligeramente elongadas, paralelas a la dirección principal del cristal.

Las 3 familias de inclusiones restantes son todas de tipo secundario (Figura 5-29.B). Las dos primeras (FIA 7 y 8), corresponden a inclusiones organizadas y alineadas siguiendo antiguos planos de fractura; FIA-7 corresponde a planos oblicuos respecto a la dirección principal del cristal, mientras que la FIA-8 corresponde a inclusiones situadas en alineaciones perpendiculares a la dirección principal de los cristales. Estas dos familias podrían responder al mismo evento, siendo la diferencia de

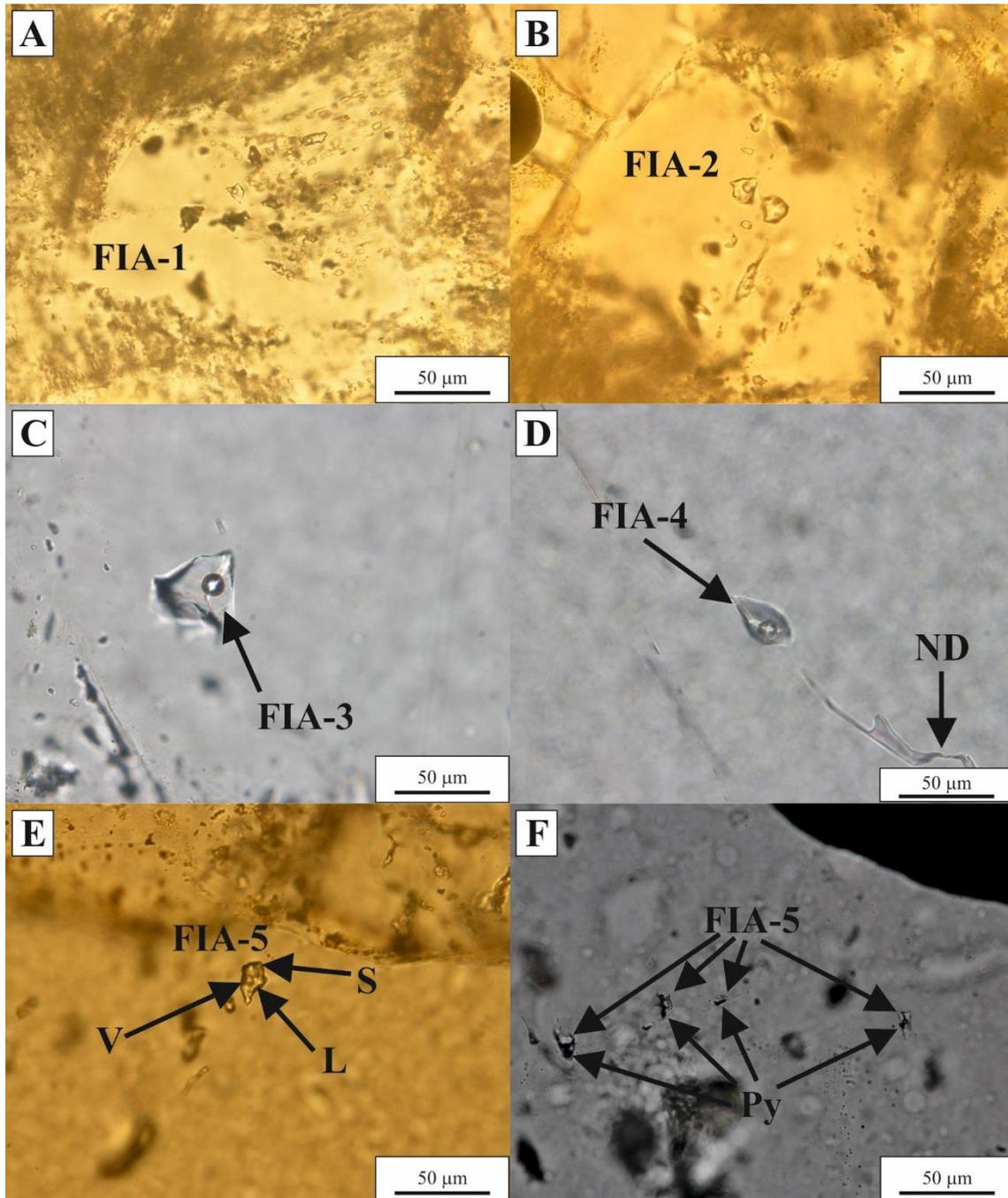


Figura 5-28. Imágenes tomadas mediante microscopía óptica de luz transmitida de láminas delgadas para el estudio de inclusiones fluidas en muestras de cuarzo. A. Inclusiones fluidas bifásicas asociadas a las texturas explosivas (FIA-1) en silicificación (mineralizaciones diseminadas). B. Alineación de inclusiones fluidas bifásicas (FIA-2) en silicificación. C. Imagen en detalle de inclusión fluida aislada (FIA-3), presente en un cristal de cuarzo de grano grueso en vena (mineralizaciones en venas). D. Detalle de una inclusión secundaria en cuarzo de mineralizaciones en venas (FIA-4); cerca se observa un caso incipiente de necking down. E. Inclusión fluida trifásica (L+V+S; FIA-5), donde el sólido corresponde a un cristal incoloro blanco de hábito cúbico (¿halita?). F. Diversas inclusiones fluidas (FIA-5), con presencia de cristales opacos cúbicos, individuales o en agregados (¿pirita?). Abreviaturas: FIA-X = diversas familias de inclusiones en barita (ver texto); L = líquido; ND = necking-down; Py = pirita; S = sólido; V = vapor.

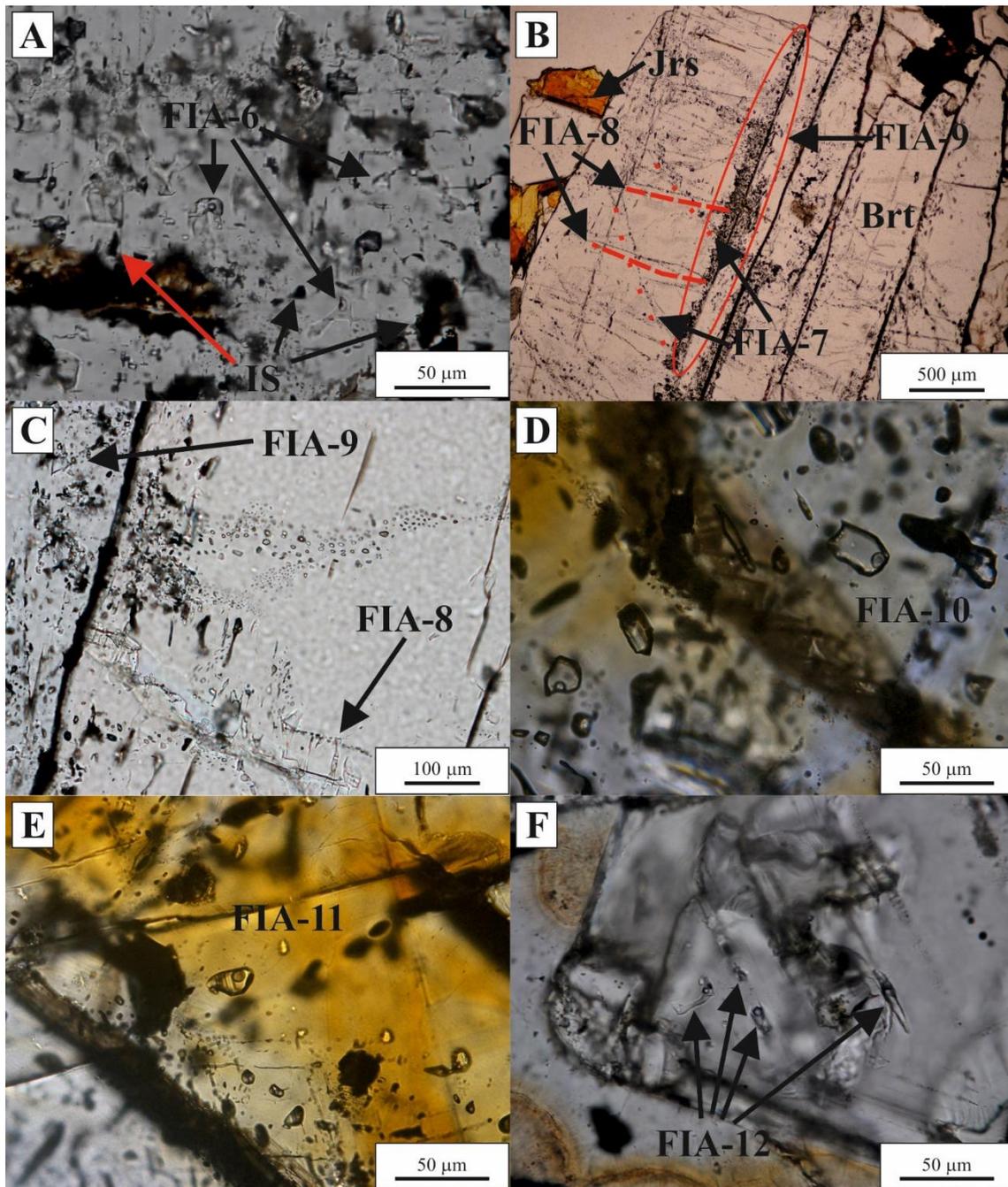


Figura 5-29. Imágenes tomadas mediante microscopía óptica de luz transmitida de láminas delgadas para el estudio de inclusiones fluidas en muestras de barita, esfalerita y fluorita. A. Detalle de barita de tipo II, con alternancia de inclusiones fluidas (FIA-6) y sólidas (IS). B. Aspecto general de cristal de barita, especialmente rica en inclusiones secundarias (FIAs 7, 8 y 9). C. Inclusiones de tipo FIA-9 en barita, superpuestas a otras familias previas (FIA-8). D. Grupo de inclusiones fluidas en esfalerita (FIA-10), con morfologías que van de tabular a prismático. E. Inclusión fluida aislada (FIA-11), en esfalerita. F. Detalle de un cristal de fluorita, con presencia de inclusiones fluidas, las cuales se presentan en grupo, de forma alargada y orientadas en la misma dirección (FIA-12). Abreviaturas: Brt = barita; FIA-X = diversas familias de inclusiones en barita (ver texto); IS = inclusiones sólidas; Jrs = jasperita.

dirección meramente testimonial. La FIA-9 (Figura 5-29.C) corresponde a inclusiones ligadas a una fracturación en los bordes de cristales; texturalmente, esta fracturación sería tardía respecto a las que dieron lugar a las anteriores, superponiéndose a ellas.

Las inclusiones muestran tamaños que oscilan de 5 a 100 μm , si bien por lo general inferiores a 20 μm . Respecto a su morfología, generalmente presentan hábitos tabulares a prismáticos; en los de tipo secundario, además, aparecen también morfologías irregulares y ganchudas. Las inclusiones más abundantes son las de tipo bifásico (L+V), si bien en las de tipo secundario son frecuentes también las de tipo primario (generalmente de L, más raramente de V). Las inclusiones monofásicas líquidas, después de un primer calentamiento de la muestra, suelen convertirse en bifásicas. Se ha observado la existencia de inclusiones fluidas trifásicas (L+V+S), si bien en el estudio microtermométrico no ha podido analizarse ninguno de ellos. Las inclusiones fluidas primarias muestran grados de relleno muy altos (0,9); por el contrario, las inclusiones secundarias muestran un grado de relleno mucho más variable. Las inclusiones de tipo primario se observan en todos los cristales de barita de las muestras estudiadas; por el contrario, no siempre se encuentran las inclusiones fluidas secundarias, o si aparecen puede faltar algún tipo de FIA.

5-6.1.3. Esfalerita

La esfalerita, abundante en las mineralizaciones en venas, casi siempre aparece transparente en lámina delgada. Esto permite observar numerosas inclusiones dentro del mineral: por un lado, de tipo sólido, bien de calcopirita (tanto en cristales milimétricos como en granos de pocas micras (*chalcopyrite disease*)), bien de galena (reemplazando a partir de venas o fracturas); por otro lado, la existencia de abundantes inclusiones fluidas. Estas inclusiones suelen mostrar un pequeño tamaño (menor a 50 μm), no siendo raras las de mayor tamaño (hasta 100 μm), aunque no se encuentran cuando la esfalerita muestra una fuerte fracturación. Estas inclusiones son siempre bifásicas (L+V), con un grado de relleno siempre muy elevado (igual o superior a 0,9); de aspecto irregular, generalmente muestran morfologías alargadas. Debido a su disposición generalmente agrupada en alineaciones y planos que cortan claramente el borde de los cristales (Figura 5-29.D), se han clasificado originalmente como de tipo secundario (FIA-10), si bien en otros casos el encontrarse más diseminados puede hacer pensar en un origen primario (FIA-11; Figura 5-29.E).

5-6.1.4. Fluorita

Si bien mineral accesorio, en algunos pocos cristales bien conservados presenta inclusiones fluidas de suficiente tamaño como para ser estudiadas. Estas inclusiones, siempre bifásicas (V + L), muestran un tamaño comprendido entre 5 y 20 μm , que rara vez superan. Con un grado de relleno muy alto (igual o superior a 0,9), gran parte de ellas han sido clasificadas de forma preliminar como de tipo secundario (FIA-12), debido a presentarse en alineaciones que cortan los bordes de los cristales y/o presentar morfologías angulosas o estrelladas (Figura 5.29.F).

5-6.2. Determinación microtermométrica

Se han realizado un total de 422 análisis microtermométricos en inclusiones fluidas de las muestras de San José. No obstante, este primer grupo ha sido necesario filtrarlo, descartando valores anómalos (salinidad negativa, temperaturas excesivamente altas). De este modo, se han obtenido un total de 363 análisis con datos aceptables, que

pueden ser tratados e interpretados a continuación. De todas esas inclusiones, 204 corresponden a inclusiones en cuarzo (Anexo XXXV), 101 se han realizado en barita (Anexo XXXVI), 40 en esfalerita (Anexo XXXVII) y 18 en fluorita (Anexo XXXVIII). Todos estos análisis se han realizado en un total de 11 muestras, seleccionadas por mostrar mayor cantidad de inclusiones y mejores para su estudio.

5-6.2.1. Cuarzo

Relacionando los datos obtenidos con las FIAs establecidas anteriormente, observamos que las FIA-1 y FIA-2 en silicificaciones muestran un comportamiento muy similar; un hecho similar ocurre con las FIA-3 y FIA-4 en las mineralizaciones en venas, con un comportamiento idéntico.

27 análisis corresponden a cuarzo de grano grueso en silicificaciones, siendo todos los demás ($n = 177$) correspondientes a análisis en cuarzo de mineralizaciones en venas. Si bien la temperatura eutéctica (T_e) no ha podido ser determinada en todas las inclusiones debido a dificultades en su observación (p. ej. pequeño tamaño de las inclusiones), cuando si se ha obtenido la temperatura media es de -40°C , con ligeras variaciones dependiendo del tipo de cuarzo: en el cuarzo de las silicificaciones, éste presenta valores de -44°C , mientras que en el cuarzo de las mineralizaciones en venas, dicha cifra asciende a -39°C .

A partir de las temperaturas de fin de fusión del hielo observado, la salinidad estimada varía de 0% NaCl eq. de mínimo a un máximo de 15% NaCl eq., con un valor promedio de 6% NaCl eq. (Figura 5-30.A). A la hora de diferenciar entre mineralización disseminada y mineralización en venas, el primero muestra un rango algo más limitado (4-8% NaCl eq.). Algo similar ocurre con la temperatura de homogeneización (T_h), con un rango más limitado en la silicificaciones a las que aparecen ligadas las mineralizaciones disseminadas ($152\text{-}250^\circ\text{C}$, media de 193°C) que en las mineralizaciones en venas ($123\text{-}262^\circ\text{C}$, media de 205°C ; Figura 5-30.B).

Sólo han podido ser analizadas 2 inclusiones trifásicas, de las cuales una aparece en cuarzo de mineralizaciones en venas (FIA-5), y el segundo en cuarzo de la mineralización disseminada. En el primero, la T_h del sólido es de 335°C (calculándose una salinidad del 37% NaCl eq.); siendo la homogeneización final la del sólido. En el segundo caso, la T_h es de 156°C , estimándose entonces una salinidad de 30% NaCl eq. No obstante, en esta ocasión la homogeneización final es la del gas, siendo la temperatura de 199°C .

5-6.2.2. Barita

La T_e de la barita muestra un promedio total de -37°C . Los valores medios apenas varían entre los diferentes grupos de inclusiones: la FIA-6 muestra el mismo promedio que el general, mientras que FIA-8 es ligeramente más alto (media de -39°C), y FIA-7 y FIA-9 son más bajos (en ambos casos, -34°C).

En la salinidad se observa un valor medio de 4% NaCl eq. No se aprecian diferencias significativas entre las diferentes FIAs (Figura 5-30.C), repitiéndose en todos ellos la existencia de dos grupos de inclusiones en función de su salinidad: un primer grupo muestra una salinidad muy baja, con valores que oscilan entre 0 y 2% NaCl eq.; el segundo grupo, por su parte, muestra salinidades medias, con valores entre 4 y 7% NaCl eq. Dichas agrupaciones se han observado especialmente bien en FIA-6 y FIA-8, los grupos de inclusiones mejor representados.

En el T_h se observan comportamientos muy diversos (Figura 5-30.D). Así, en la FIA-6 se repite la existencia de dos grupos de poblaciones: una, principal, que muestra

temperaturas cercanas a 200° C; el segundo grupo, más minoritario, con temperaturas que rondan los 160° C. Los grupos de inclusiones fluidas secundarias, por su parte, muestran tendencias algo similares: en el grupo FIA-7, si bien con una población excesivamente pequeña para mostrar una clara tendencia, presenta dos pequeños grupos de datos, con un grupo a baja temperatura (167-185° C), y otro a temperaturas superiores a 212° C. En el grupo FIA-8, mucho mejor representado, el grueso de valores aparece a temperaturas relativamente bajas (170-190° C), si bien se observa una cadena de valores progresivamente más altos. Desafortunadamente, sólo se ha podido realizar un análisis válido del grupo de inclusiones FIA-9, el cual muestra una temperatura de homogeneización de 150° C.

5-6.2.3. *Esfalerita*

El estudio microtermométrico no muestra la existencia de diferentes poblaciones de datos (sin diferencias entre FIA-10 y FIA-11): la *Te* oscila generalmente entre -36 a -53% NaCl eq. (si bien existen dos casos a -25% NaCl eq.), con un valor más frecuente a -40% NaCl eq.

La salinidad oscila en un rango entre 5 y 11% NaCl eq., con un valor promedio de 8% NaCl eq. (Figura 5-30.E). La *Th* muestra un rango de valores de 165-233° C, mostrando una media de 188° C (Figura 5-30.F).

5-6.2.4. *Fluorita*

Se han obtenido sólo 4 datos de *Te*, con temperaturas de -23, -27, -29 y -38° C. Ya en la salinidad, ésta oscila entre 0 y 6% NaCl eq., con un valor más abundante de -5° C. Parecen existir dos poblaciones diferentes, una de 0 a 2% NaCl eq. y otra de 4 a 6% NaCl eq. (Figura 5-30.G).

La *Th* oscila en 136-253° C, con una mediana de 150° C (Figura 5-30.H). Se repite la existencia de dos diferentes grupos de inclusiones fluidas: a temperaturas más bajas se da el grupo más abundante de inclusiones (con rango de 136-176° C), mientras que a temperaturas más altas aparece un grupo menos numeroso (rango de 219-253° C).

5-6.3. **Discusión**

A partir de las *Te* obtenidas, con valores mayoritariamente entre -37 y -40° C en todos los minerales, correspondería a un sistema H₂O-NaCl-FeCl₂ o H₂O-Na₂CO₃-K₂CO₃. No obstante, la gran dispersión en los datos provoca que tal estimación sea poco segura, no pudiéndose descartar la posibilidad de otros sistemas salinos.

La representación gráfica salinidad vs. *Th* en la fluorita (Figura 5-31.A), pese a los escasos datos obtenidos, muestra un fluido (F-1) de salinidad media (4-7% NaCl eq.), cuya temperatura oscila entre los 250 y los 150° C, desarrollando un proceso de enfriamiento. Un segundo fluido (F-2) daría lugar a un segundo grupo de inclusiones, poco o nada salinas (0-3% NaCl eq.), con temperaturas medias de 150° C.

En la barita se diferencian dos grupos principales de inclusiones, de forma similar a la fluorita (Figura 5-31.B). Por un lado, un grupo numeroso de inclusiones (F-1), moderadamente salinas (4-8% NaCl eq.) y temperaturas muy variables (150-260° C); el segundo grupo (F-2), menos numeroso, muestra rangos de temperaturas similares, pero con una salinidad mucho menor (0-3% NaCl eq.). Los rangos tan amplios de temperatura en cada grupo indicarían procesos de enfriamiento en los fluidos. Cabe reseñar que los diferentes grupos de inclusiones diferenciados en el estudio textural aparecen representados en ambos grupos, por lo que no existe control alguno al respecto.

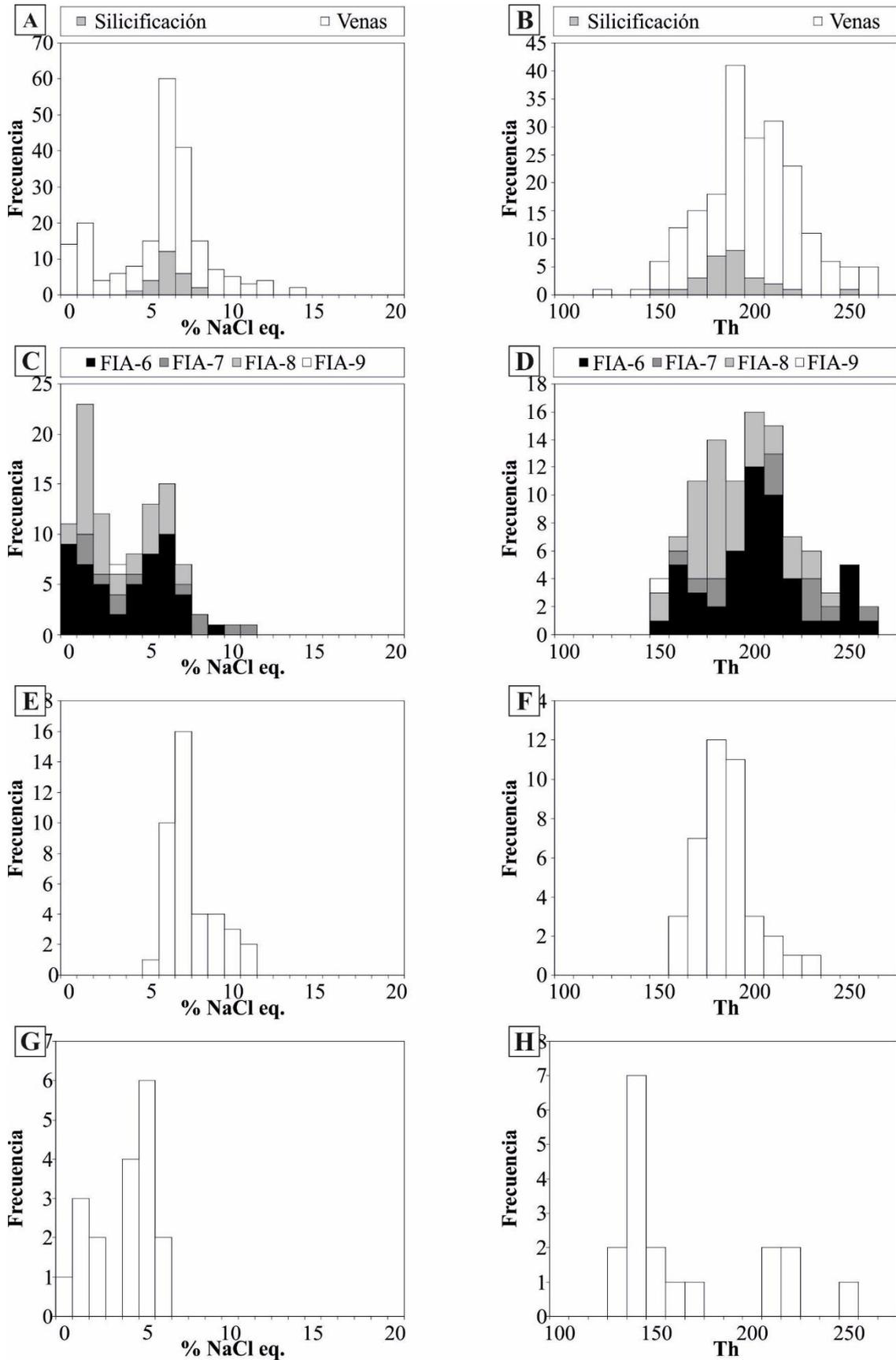


Figura 5-30. Histogramas de frecuencias de la salinidad (A, C, E y G) (en % NaCl eq.) y la Th (B, D, F y H) (en °C) del cuarzo (A y B), barita (C y D), esfalerita (E y F) y fluorita (G y H). En el cuarzo y barita, se diferencian los subgrupos detectados (tipo de mineralización y FIAs).

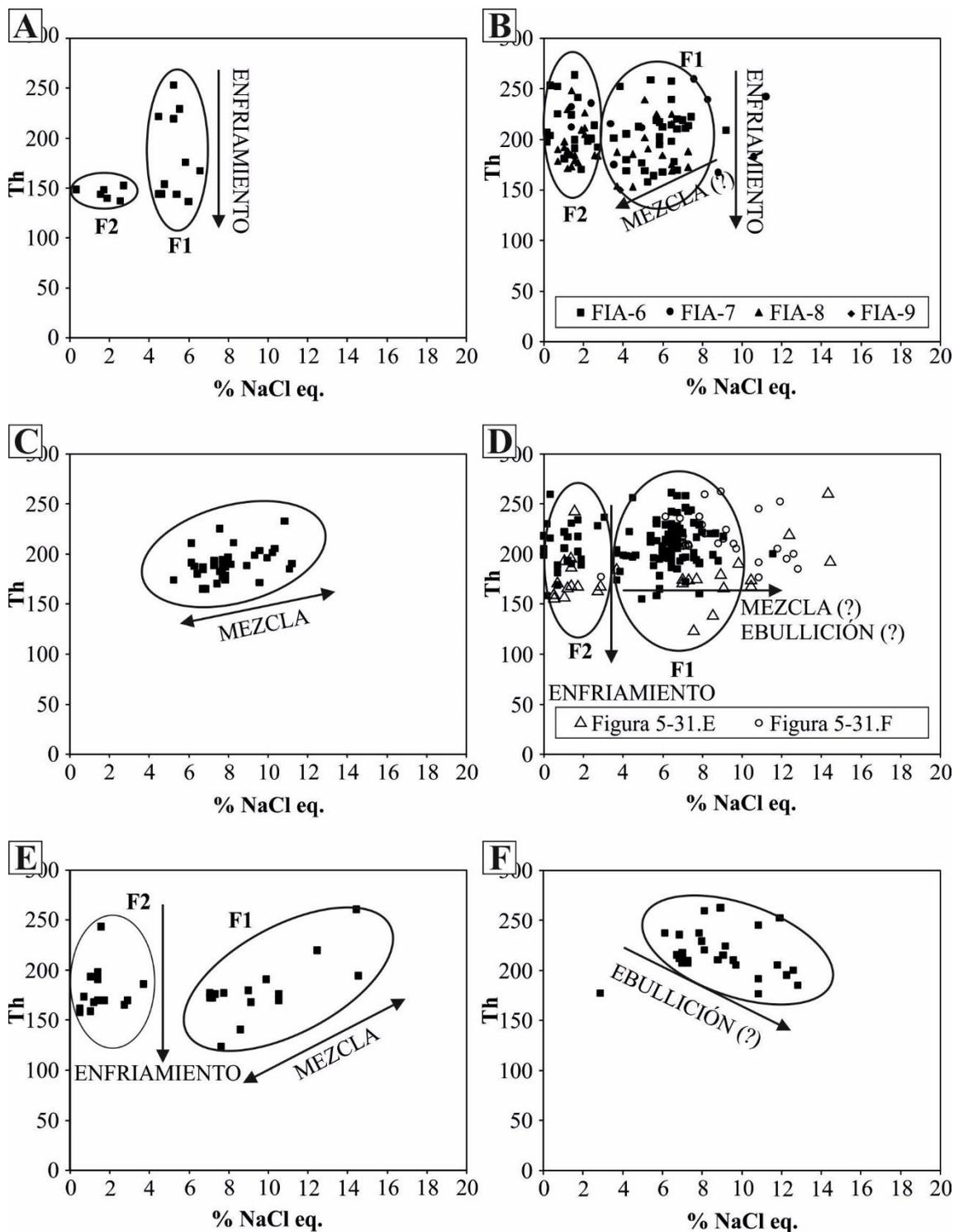


Figura 5-31. Diagramas binarios donde se enfrentan los valores de salinidad (eje x, en % NaCl eq.) frente a Th (eje y, en grados Celsius), diferenciados en función de la mineralogía. A. Inclusiones fluidas en fluorita. B. Inclusiones fluidas en barita; se representan los diferentes grupos de inclusiones observados en este mineral. C. Inclusiones fluidas en esfalerita. D. Inclusiones fluidas en cuarzo en venas. Se diferencian los diversos grupos de inclusiones (F-1 y F-2), y los diferentes comportamientos deducidos o propuestos. E. Muestra de cuarzo de la mineralización en venas, con existencia de procesos de mezcla. F. Inclusiones fluidas en cuarzo de mineralización en venas, con posibles evidencias de ebullición, con una ligera tendencia hacia temperaturas más bajas y salinidades más altas.

Existen unos pocos análisis con mayores salinidades (10-12% NaCl eq.), cuya explicación pudiera deberse al propio error analítico, si bien no es descartable otras posibilidades (mezclas con fluidos salinos, ebullición). Destacar que dentro del grupo F-1 se ha podido distinguir el desarrollo de procesos de mezclas entre fluidos poco salinos y fríos con otros más salinos y de mayor temperatura.

La esfalerita muestra un grupo de inclusiones fluidas muy homogéneo y compacto (Figura 5-31.C), con una clara tendencia de mezcla entre un fluido de mayor temperatura (200-220° C) y salinidad (10-12% NaCl eq.) y otro con valores más bajos (temperaturas de 160-180° C y salinidades de 6-8% NaCl eq.).

El cuarzo en venas (Figura 5-31.D) muestra características similares a las observadas en la barita. Se repite la existencia de un grupo de inclusiones, con salinidades de 4-10% NaCl eq. y temperaturas variables (150-260° C); por otro lado, un segundo grupo, con rango de temperaturas similar, pero salinidades más bajas (0-3% NaCl eq.). En ambos grupos se observan tendencias generales de enfriamiento, pero no de mezcla entre ambos; se debe de señalar que no en todas las muestras se desarrollan los dos grupos, no estando representado en ocasiones el grupo de inclusiones poco salinas. En algunas muestras de inclusiones del grupo F-1 se observan tendencias que corresponderían a procesos de mezcla entre un fluido más caliente y salino y otro de menor temperatura y salinidad (Figura 5-31.E). Algunas inclusiones presentan salinidades mayores (10-15% NaCl eq.). Este hecho pudiera ser por errores ligados al método analítico ya mencionados anteriormente, a mezcla con fluidos más salinos o existencia de procesos de ebullición, cuya presencia se había deducido de forma indirecta por la existencia de diversas mineralogías y texturas. Otra característica que apuntaría al desarrollo de procesos de ebullición es la observación, en algunas muestras de mineralizaciones en venas (Figura 5-31.F) y en el cuarzo de grano grueso de las mineralizaciones diseminadas, de un grupo inicial de datos, con valores uniformes de temperatura ($T_h = 200^\circ \text{C}$) y salinidad (5% NaCl eq.), que evoluciona a condiciones más frías ($T_h = 150^\circ \text{C}$) y más salinas (8% NaCl eq.).

Los datos obtenidos, tanto por sí solos como enfrentándolos entre ellos, apuntan a la existencia de al menos dos eventos hidrotermales en la formación de la mineralización en venas (Figura 5-32). El primer grupo de inclusiones estaría vinculado directamente con los fluidos que conformaron las fases minerales que las contienen. En este pulso se diferencian al menos dos fluidos diferentes, uno más salino (8-12% NaCl eq.) y de mayor temperatura (200-260° C), y otro de valores de salinidad (4-6% NaCl eq.) y temperatura (150-260° C) más bajos. El origen de ambos fluidos no estaría claro, siendo lo más probable un origen hidrotermal profundo, por ascenso de fluidos muy modificados, respondiendo las diferencias a la existencia de diversos pulsos mineralizadores, ya observado texturalmente. No obstante, no se descarta para el fluido menos salino y de menor temperatura un componente superficial más importante, que explicaría por un lado las temperaturas y salinidades más bajas, y por el otro la presencia de mineralogía y texturas en las zonas más altas de las venas (barita, cuarzo coloforme), cuyo origen se debe a un brusco enfriamiento, probablemente por mezcla. Se han observado ejemplos de mezcla entre ambos, aunque es más común el enfriamiento simple de los mismos. Dentro de este grupo, la existencia ocasional de inclusiones hipersalinas (si bien no general) e inclusiones hacia mayores salinidades, junto a las texturas y mineralogías observadas previamente, podrían indicar la existencia procesos de ebullición, si bien no como una característica generalizada, sino más bien como un proceso desarrollado ocasionalmente y de forma local.

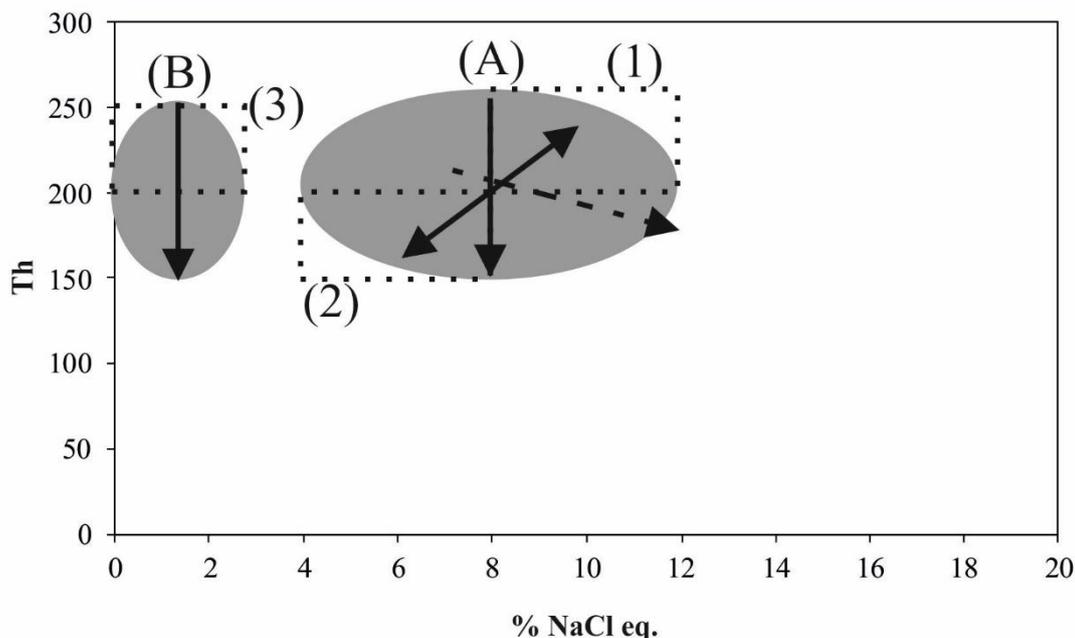


Figura 5-32. Diagrama binario donde se resumen los eventos, fluidos y características deducidos en el presente trabajo. Se enfrentan los valores de salinidad (eje x, en % NaCl eq.) frente a Th (eje y, en grados Celsius). Se diferencian dos eventos, uno primero (F-1) interpretado como de tipo primario (A); el segundo, de similar temperatura pero menor salinidad (F-2), interpretado como de tipo secundario (B). Se han reconocido diversos fluidos (definiendo sus condiciones mediante líneas discontinuas), concretamente dos en el evento primario (1 y 2), siendo el tercero (3) correspondiente al segundo evento. Las flechas marcan las tendencias generales observadas (unidireccionales continuas, enfriamiento; bidireccional continua, mezcla; unidireccional discontinua, ebullición).

El segundo evento apunta a la existencia de un fluido, de temperaturas similares a los casos anteriores (150-260° C) y salinidades mucho más bajas (0-3% NaCl eq.), cuya única tendencia observada corresponde a procesos de enfriamiento. Es reseñable también que, las inclusiones correspondientes a este tipo de fluido aparecen camufladas en diferentes tipologías de inclusiones, haciendo que las clasificaciones preliminares no sean de gran ayuda, especialmente en barita y fluorita. No aparecen en esfalerita, y no se presentan sistemáticamente en cuarzo, barita y fluorita. Se trataría de un fluido secundario, que circularía con posterioridad a la formación de los sistemas en venas, aprovechando aquellas fases más propensas a la fracturación para formar inclusiones fluidas de este tipo de fluido.

Existe la duda sobre si los cuarzos de grano grueso tardíos estudiados en silicificaciones corresponden realmente a dicha mineralización, o si están ligados a la mineralización en venas, ya que este cuarzo sólo se ha observado en zonas cercanas a los citados sistemas venosos. Para intentar dilucidar dicho punto, se requieren datos adicionales, como geoquímica isotópica del cuarzo. Por desgracia, el cuarzo que podría aportar información inequívoca al respecto (el cuarzo que reemplaza la antigua roca volcánica), no presenta inclusiones fluidas estudiables. Las inclusiones estudiadas en el mencionado cuarzo muestran características correspondientes al fluido 2 (menos salino) del evento primario de la mineralización en venas, con posible existencia de procesos de ebullición (Velasco, 2004).

5-6.4. Conclusiones

Con los datos obtenidos, y la discusión realizada a partir de los mismos, la síntesis del presente capítulo se resumiría en los siguientes puntos:

- El estudio de inclusiones fluidas muestra una complejidad en la formación y desarrollo de las mineralizaciones del Distrito de San José.
- Los datos de las mineralizaciones en venas apuntan a la existencia de dos eventos diferentes que dieron lugar a las inclusiones estudiadas.
- El primer evento, denominado primario, correspondería a fluidos vinculados a la propia formación de las fases minerales que contienen las inclusiones. En dicho primer evento se reconocen dos fluidos diferentes: ambos muestran rangos de temperaturas similares (150-260° C), si bien la primera muestra una salinidad (8-12% NaCl eq.) superior al segundo (4-6% NaCl eq.). Los procesos más comunes observados en las diferentes muestras con este tipo de inclusiones son el enfriamiento y la mezcla entre los dos fluidos, especialmente a altas temperaturas el de mayor salinidad (200-260° C) y menor temperatura los de menor salinidad (150-200° C).
- El segundo evento está definido por un grupo de inclusiones, de temperaturas variables (150-250° C) y salinidad muy baja (0-3% NaCl eq.), donde el proceso más importante sería el simple enfriamiento a partir de las temperaturas más elevadas (200-250° C). Este segundo evento se clasifica como secundario, desarrollándose con posterioridad a la formación de las fases minerales que contienen las inclusiones fluidas, aprovechando aquellas fases más factibles de ser fracturadas (cuarzo y, especialmente, barita y fluorita).
- No se ha podido estudiar inclusión fluida alguna del cuarzo que aparece reemplazando la antigua roca volcánica en las zonas de silicificación, a la que aparece vinculada la mineralización disseminada. No obstante, han podido ser medidas un grupo de ellas que aparecen en cuarzo de grano grueso tardío, que sólo aparece en zonas cercanas a mineralizaciones en venas. Por ello, no queda claro si corresponden a fases tardías de la silicificación, o si por el contrario corresponden al proceso mineralizador en venas. Las inclusiones observadas son equivalentes al segundo fluido hidrotermal del primer evento de la mineralización en venas, con temperaturas de 200-250° C y salinidades de 4-6% NaCl eq..
- Se han observado tendencias (hacia menor temperatura y mayor salinidad) que se asociarían con procesos de ebullición, en línea con otros datos observados en dichas muestras (textura explosiva de las inclusiones fluidas, presencia de feldespato potásico pseudoromboédrico, cuarzo colofome). No obstante, los procesos de ebullición no serían sistemáticos y de forma generalizada, sino de tipo puntual y local.

5-6.5. Concluding remarks

- The study of fluid inclusions shows a complexity in the formation and development of mineralizations in San José District.
- In case of veins mineralization, we can distinguish two different events that form fluid inclusions.
- First event, primary, is linked with fluids that form minerals with these fluid inclusions. In this event we recognize two different fluids: both have similar temperatures (150-260° C), but one with higher salinity (8-12% NaCl eq.) than

other (4-6% NaCl eq.). The main processes observed in the evolution of these fluids are cooling and mixing of both described fluids, especially at high temperatures (200-260° C) of more saline fluid and lower temperatures (150-200° C) of less saline fluid.

- The second event is defined by fluid with variable temperature (150-250° C) and very low salinity (0-3% NaCl eq.). The most important process in this case is simple cooling from 200-250° C range temperatures. This event, classified as secondary, develops later than formation of minerals that contains inclusions, and advantage fracturation of minerals to emplacement (quartz and especially barite and fluorite).
- It has been impossible to study fluid inclusions in quartz that replaced volcanic rocks in silicification, which linked with disseminated mineralization. However, we have analyzed inclusions in later coarse-grained quartz that appear in silicifications near veins mineralizations. Is impossible establish if it is linked with disseminated or veins mineralizations. Nonetheless, the fluid that form this quartz is similar to first event of veins mineralization, concretely to less saline fluid, with 200-250° C temperature and 4-6% NaCl eq. salinity.
- In all cases, we observe tendencies to less temperature and higher salinity, that links with boiling processes. This feature add to others that indicate the presence of this process (explosive texture defined by fluid inclusions, pseudo rhombohedral potassium feldspar, colloform quartz). Nevertheless, boiling is not a systematic process, and only work locally, in short periods of time.

5-7. GEOQUÍMICA ELEMENTAL DE LAS MINERALIZACIONES

Se han analizado mediante ICP-MS dos muestras de mineralizaciones diseminadas en silicificación (ambos en muestra total), mientras que en las mineralizaciones en venas se han analizado 8 muestras, siendo 5 en muestra total y las otras 3 en concentrados de minerales (dos de barita y una de óxidos de manganeso).

Además de las muestras mencionadas, se han analizado 7 correspondientes a mineralizaciones en venas mediante FUS-ICP, TD-ICP y AAN-INAA. Estos análisis se realizan en elementos mayores, menores y trazas, incluyendo elementos no convencionales para otros métodos, como por ejemplo Au.

5-7.1. Elementos mayores

En los análisis de muestra total en mineralizaciones en venas (Tabla 5-7), se observa que el compuesto principal es la sílice, siempre en proporciones predominantes (>70% wt), como corresponde a la presencia mayoritaria en dichas venas de cuarzo. Por su parte, otro elemento a destacar es la presencia de S, si bien en valores muy variables, desde proporciones muy bajas (<0,2% wt) en muestras sin sulfuros hasta proporciones muy altas (4-6% wt) cuando aparecen sulfuros, tal y como lo atestigua una mayor proporción de los elementos metálicos de dichos compuestos (Zn, Pb, Cu). Otro elemento abundante entre los mayoritarios es Fe, presente en proporciones bastante uniformes (0,5-2% wt Fe₂O₃), y cuya presencia va vinculada a la aparición de sulfuros (pirita) y oxi-hidróxidos (hematites-goethita). Se observan cantidades puntualmente significativas de Al y K (hasta 3% wt Al₂O₃ y 1% wt K₂O), vinculados a los filosilicatos (tipo illita) presentes en las venas. En los elementos minoritarios, As aparece generalmente en proporciones bajas, ocasionalmente llegando a superar los 2500 ppm,

Tabla 5-7. Tabla de análisis realizados en muestras del Distrito de San José de elementos mayores y menores. Los elementos mayores aparecen en porcentaje en peso de óxido (% wt), mientras que los menores aparecen en partes por millón de elemento (ppm), excepto Au, que aparece en partes por billón (ppb). N. d. = no determinado.

Tipología		Cuarzo de mineralización en venas										Barita	Ox. Mn
Silicificación		98,34	97,88	n.d.	n.d.	81,91	71,47	n.d.	81,29	83,55	n.d.	n.d.	n.d.
n.d.	n.d.	89,21	n.d.	0,16	n.d.	0,06	0,27	n.d.	0,36	2,79	n.d.	1,12	0,14
n.d.	n.d.	1,04	n.d.	1,36	n.d.	0,29	1,36	n.d.	0,72	1,79	n.d.	0,53	0,66
n.d.	n.d.	0,19	n.d.	0,01	0,07	n.d.	n.d.	n.d.	0,02	0,01	n.d.	0,07	2,43
n.d.	n.d.	0,11	n.d.	0,04	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	0,08	0,12	n.d.	0,31	0,06
n.d.	n.d.	0,17	n.d.	0,02	0,05	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	0,06	n.d.	0,06	0,05
n.d.	n.d.	0,02	n.d.	0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,07	n.d.	0,02	0,04
n.d.	n.d.	0,01	n.d.	<0,01	0,02	n.d.	n.d.	n.d.	0,03	1,22	n.d.	0,32	0,04
n.d.	n.d.	0,05	n.d.	0,03	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,04	0,11	n.d.	0,07	0,04
n.d.	n.d.	0,17	n.d.	0,04	0,06	n.d.	n.d.	n.d.	4,35	5,93	n.d.	0,19	0,13
n.d.	n.d.	<0,01	n.d.	0,01	0,03	n.d.	n.d.	n.d.	<0,01	0,03	n.d.	0,01	<0,01
n.d.	n.d.	2,96	n.d.	0,35	0,53	n.d.	n.d.	n.d.	2,77	4,21	n.d.	2,80	3,40
n.d.	n.d.	93,93	n.d.	99,18	100,30	n.d.	n.d.	n.d.	86,01	81,87	n.d.	86,60	90,42
n.d.	n.d.	1690	n.d.	93	5	n.d.	n.d.	n.d.	18	20	n.d.	41	395
n.d.	n.d.	221	26	57	55	49	21	18	3	2679	19	17	46
n.d.	n.d.	2	57	55	49	21	18	5	1	13	31	68	1
n.d.	n.d.	<2	n.d.	<2	<2	n.d.	n.d.	n.d.	7	2	n.d.	<2	<2
n.d.	n.d.	26	n.d.	<0,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<0,5	2	n.d.	1	14
n.d.	n.d.	28	n.d.	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	344	306	n.d.	9	15
491	30	75	78	57	185	191	105	156	82	47	86	48	91
103	42	81	81	57	146	135	96	139	69	43	66	43	84
30	27	209	167	184	175	50	n.d.	n.d.	1450	3260	1264	169	184
3	15	n.d.	3	n.d.	n.d.	2	2	8	n.d.	n.d.	4	n.d.	n.d.
9	1	<0,2	0	<0,2	<0,2	0	0	0	<0,2	<0,2	0	<0,2	<0,2
n.d.	n.d.	<1	n.d.	<1	<1	n.d.	n.d.	n.d.	<1	<1	n.d.	<1	<1
16	26	n.d.	27	n.d.	n.d.	68	48	127	n.d.	n.d.	58	n.d.	n.d.
48	7	16	22	11	33	39	29	78	17	27	18	10	19
9	4	7	4	8	20	9	3	7	8	6	3	5	15
114	394	>5000	9925	3370	2120	1924	21	4496	>5000	>5000	9967	722	402
n.d.	n.d.	147	n.d.	124	71	n.d.	n.d.	n.d.	69	21	n.d.	127	181
14	27	0	0	0	0	0	0	37	1	4	0	2	0
n.d.	n.d.	<0,5	n.d.	<0,5	<0,5	n.d.	n.d.	n.d.	<0,5	<0,5	n.d.	<0,5	<0,5
22	4	n.d.	0	n.d.	n.d.	0	0	0	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.
1	6	n.d.	0	n.d.	n.d.	0	0	1	n.d.	n.d.	0	n.d.	n.d.
32	85	<5	4	<5	9	5	2	6	<5	34	4	20	7
n.d.	n.d.	547	n.d.	455	1430	n.d.	n.d.	n.d.	581	309	n.d.	392	675
60	556	15300	15760	1490	252	200	3	185	66200	71900	45290	3520	2940
n.d.	n.d.	<1	n.d.	897	14	n.d.	n.d.	n.d.	68	356	n.d.	16	<1
n.d.	n.d.	<1	n.d.	<1	<1	n.d.	n.d.	n.d.	<1	<1	n.d.	<1	<1
n.d.	n.d.	<1	n.d.	<1	<1	n.d.	n.d.	n.d.	<1	<1	n.d.	<1	<1

ligado a la presencia de pirita, tanto en mineralizaciones en venas como en las diseminadas. En todas las mineralizaciones, Co y Cr muestran valores constantes y relativamente altos (entre 30 y 200 ppm), puntualmente muy altos (llegando a los 500 ppm en la silicificación). Estos valores son más altos que los observados en roca inalterada (20 ppm en Co y 25 ppm en Cr). Sb y Ag sólo aparecen claramente en las mineralizaciones en venas, junto con sulfuros y más específicamente en las muestras de cuarzo colofome y barita (p. ej. Alemanes Nuevos).

Los análisis de Au realizados en las muestras de venas dan proporciones relativamente bajas. Estos valores oscilan desde ser indetectable hasta proporciones de 900 partes por billón (ppb), sin correlación con mineralogía alguna u otro elemento.

En la muestra de los óxidos de Mn y Zn, además de los elementos propios a dichos compuestos, presenta anomalías positivas en Cu y Be; este hecho se vincularía al funcionamiento de estos minerales como fijadores de numerosos elementos.

5-7.2. Elementos traza

En las tierras raras (REE) (Tabla 5-8 y Figura 5-33.A) se observan diferentes comportamientos en función de la tipología de las muestras. De este modo, en la mineralización diseminada, las tierras raras ligeras (LREE) presentan proporciones similares a las apreciadas en la roca sin alterar. Sin embargo, las tierras raras pesadas (HREE) tienen un empobrecimiento sistemático respecto a la roca inalterada. Se debe de señalar que otra diferencia respecto a la roca de caja fresca es que muestra una anomalía positiva en la presencia de Eu.

Las mineralizaciones en venas presentan un empobrecimiento sistemático en todas las REE, en una tendencia generalmente lineal. Sólo cabe reseñar la existencia en varios casos (no en todos) de una anomalía positiva en Eu.

En las muestras monominerálicas de barita, las LREE tienen una tendencia general de empobrecimiento muy marcado, mientras que en las HREE la tendencia general es ligeramente positiva. No obstante, existen una serie de excepciones muy marcadas, como son las anomalías positivas de La, Sm, Tb y Tm, y ligeramente negativas de Dy.

Por último, los niveles de óxidos de Mn presentan proporciones ostensiblemente superiores a los observados en cualquiera de los casos anteriores. En detalle, hay una tendencia general de enriquecimiento en las LREE, con una débil anomalía positiva en Eu. En las HREE, por su parte, la tendencia es de empobrecimiento relativo progresivo y homogéneo.

Ya en los otros elementos traza (figura 5-33.B), se observa un enriquecimiento en Ba de las muestras de mineralización diseminada respecto a la roca inalterada, y un empobrecimiento en Y. De forma indistinta, se aprecian enriquecimientos y empobrecimientos en Sr y Zr, sin una pauta ordenada. Los demás elementos, por el contrario, tienen un comportamiento muy similar al observado en rocas sin alterar. En las mineralizaciones en venas, la mayoría de los elementos presentan un empobrecimiento respecto a la roca inalterada, mucho más marcado en el Zr. Por contra, la anomalía es positiva (incluso enriquecimientos respecto a la roca fresca) en Ba y Sr. Las muestras monominerálicas de barita ofrecen un comportamiento similar a las de muestra total de venas, con valores ligeramente más bajos, exceptuando el enriquecimiento en Sr. En los óxidos de Mn hay un comportamiento más extremo, con empobrecimientos en Cs, Rb, Th, Ta y Zr, y enriquecimientos en Ba, U, Sr (en los dos últimos casos relativo) e Y, el cual dispone el único enriquecimiento en dicho elemento en todas las muestras estudiadas.

Tabla 5-8. Tabla de análisis de elementos traza y REE realizados en muestras del Distrito de San José, normalizados al condrito de Sun y McDonough (1989) de La a Y (con excepción de Li), mediante ICP-MS. Valores en ppm; n. d. = no determinado. En el caso de la barita, no se ha determinado el Ba por dar proporciones excesivas de por sí (ver estrellas).

Tipología	Silicificación	Cuarzo de las mineralizaciones en venas														Barita	Óxido Mn
		42	12	3	4	1	2	1	3	3	1	1	3	7	4		
La	42	12	3	4	1	2	1	3	3	1	1	3	7	4	4	3	127
Ce	26	10	2	1	1	2	2	1	3	1	1	2	4	1	0	0	88
Pr	17	7	2	n.d.	n.d.	n.d.	1	1	2	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	132
Nd	11	5	2	1	1	1	1	0	1	0	1	1	1	1	0	0	127
Sm	5	3	3	2	0	1	1	0	0	0	0	1	4	1	1	1	121
Eu	8	2	7	3	0	1	1	8	0	0	0	1	7	2	40	33	221
Gd	2	2	2	n.d.	n.d.	n.d.	1	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	182
Tb	2	1	1	6	3	7	1	0	0	0	1	1	1	1	0	0	108
Dy	1	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	66
Ho	2	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	44
Er	2	1	0	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	24
Tm	2	1	0	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	0	0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	0	18
Yb	2	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	19
Lu	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	14
Cs	33	36	2	1	2	3	2	2	3	3	1	9	4	1	2	2	1
Rb	32	228	0	4	4	4	0	1	1	1	4	22	4	4	0	0	5
Ba	2692	414	6664	6855	79	140	139	9763	28	18	28	136	36232	24220	*	*	1232
Th	184	113	1	3	3	21	3	4	4	1	14	41	21	3	1	2	0
U	373	203	44	13	13	138	129	8	15	16	13	13	13	13	3	4	896
Ta	140	36	15	21	21	86	54	22	19	14	36	21	36	57	1	3	6
Nb	17	18	0	n.d.	n.d.	n.d.	1	1	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0	1	0
Sr	99	7	50	52	1	1	1	102	3	1	1	3	308	244	218	872	44
Zr	37	2	0	1	1	1	0	0	0	0	8	6	2	1	0	0	0
Y	4	2	2	2	2	2	1	0	0	0	2	2	4	3	0	0	63

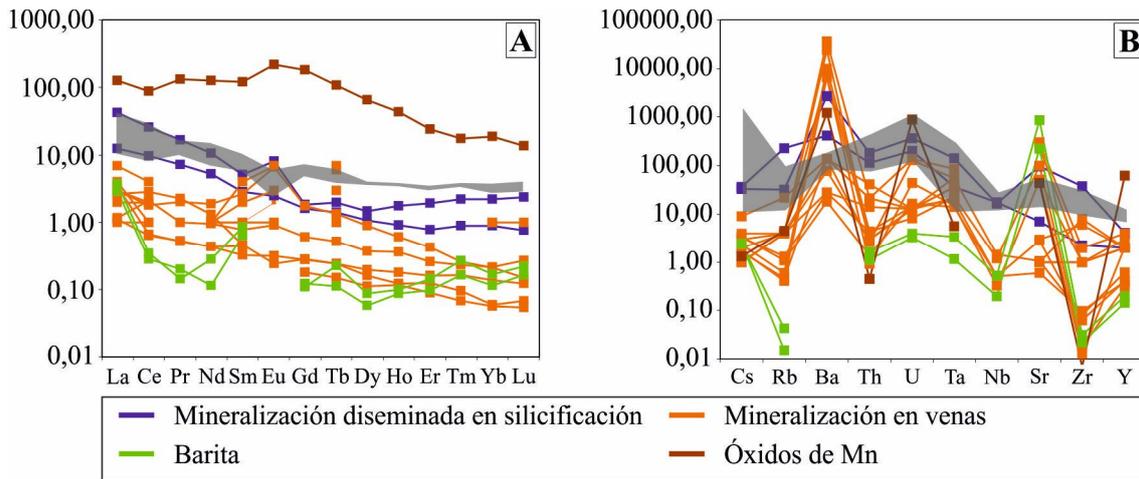


Figura 5-33. Diagramas de variación multielemento (spider diagrams) de REE (A) y de elementos traza (B), todos ellos normalizados al condrito de Sun y McDonough (1989). La zona sombreada sobreimpuesta corresponde a los datos de roca de caja (Fernández Soler, 1996).

5-7.3. Discusión

Obviamente, todos los elementos con cantidades significativas deben su presencia a la existencia de fases minerales que los contienen. De este modo, la sílice aparece vinculada principalmente al cuarzo; el Al y el K, a la presencia de filosilicatos (tipo illita) o feldespatos potásicos; las anomalías en Zn, Pb, Cu y S responderían a sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita, calcocita-covellita) u óxidos/carbonatos (hemimorfita/smithsonita, cerusita, malaquita). Por su parte, el Fe estaría vinculado tanto a pirita como a hematites/goethita, observados en todo tipo de mineralización del Distrito de San José; en la pirita, las cantidades variables de As en los análisis de SEM y EPMA explica su presencia en cantidades significativas. La aparición de barita explica las cantidades importantes de Ba y, vinculada a ésta, de Sr.

En Ag y Sb, estos elementos aparecen en mineralizaciones en venas, tanto en muestras con grandes cantidades de sulfuros (sulfosales de Cu) como en zonas de barita, óxidos de Mn y Zn y cuarzo colorado (acantita).

No se ha apreciado mineral alguno en cuya composición sea esencial la presencia de Co y/o Cr, ni fase que muestre anomalías por su presencia en trazas, o relación directa entre la aparición o ausencia de una fase mineral y una mayor o menor proporción de los mismos. Por lo tanto, se propone la existencia de minerales discretos que cuenten con dichos elementos, justificando su detección en los análisis generales pero no en los de minerales.

El estudio de REE revela que los fluidos hidrotermales que dieron lugar a las mineralizaciones en venas están sistemáticamente empobrecidos en estos elementos, tanto en origen como respecto a la roca volcánica de caja, observándose tanto en muestras totales como en muestras monominerálicas de barita. En la mineralización diseminada, el fluido hidrotermal lixiviaría todos los elementos, fijando con posterioridad las tierras raras ligeras. Ligado a los fluidos hidrotermales aparecería el Ba y el Sr, enriqueciendo tanto las mineralizaciones diseminadas como en venas, dando lugar a la formación de la barita. Los demás elementos se presentan en bajas proporciones, siendo en las mineralizaciones en venas formadas directamente a partir de los fluidos hidrotermales, y heredando la signatura de la roca de caja en las mineralizaciones diseminadas.

Se debe señalar el comportamiento anómalo del Eu. En la roca volcánica no alterada, el Eu se comporta dando lugar a anomalías negativas. En las mineralizaciones en venas, en ocasiones no presenta anomalía alguna, mientras que en otros es de tipo positivo. La existencia de anomalías positivas en sistemas hidrotermales se ha observado en bibliografía (Olivarez y Owen, 1991), como el resultado de la interacción entre fluidos hidrotermales y agua marina. Otro posible origen de dicha anomalía sería el aporte de fluidos de origen cortical (connato-metamórficos). Este aporte ya se ha propuesto en otros casos anteriores (p. ej. enriquecimiento en K), lo cual reforzaría esta hipótesis. No obstante, el que dicha anomalía no sea sistemática es un punto en contra de la misma.

A favor de la existencia de una interacción entre un fluido hidrotermal y aguas de origen marino estarían los datos de los óxidos de Mn presentes en las zonas someras de las venas, los cuales muestran un importante enriquecimiento sistemático en REE, Cu, Ba, Ni, U e Y. Según la clasificación establecida por Nicholson (1992), las fases reconocidas (hetaerolita, calcofanita), pueden aparecer tanto en sistemas supergénicos como en hidrotermales. La asociación geoquímica presente (Mn, Zn, Cu, Ba, Ni) es compatible también con ambos ambientes. Hay que señalar la baja proporción de Pb, teniendo en cuenta la presencia de galena en profundidad. A partir de los métodos de identificación y clasificación mediante gráficos binarios (Nicholson, 1992), y en Mg vs Na (Figura 5-34.A), gran parte de los datos obtenidos mediante EPMA muestran una relación preferentemente con fluidos meteóricos, si bien cerca y, en algunos casos, en los campos de aguas marinas. El único dato que se ha obtenido con valores de Pb y Zn (muestra total, ICP-MS) se sitúa en el campo del hidrotermalismo y otros entornos supergénicos (Figura 5-34.B). La representación de los análisis realizados enfrentando dos asociaciones de elementos traza (Figura 5-34.C) revela que todos los valores obtenidos (monominerálicos y de muestra total) caen el campo correspondiente a fluidos hidrotermales. El análisis realizado mediante ICP en óxidos de Mn presenta un enriquecimiento sistemático en tierras raras, junto a U e Y, que no se explicaría directamente por un origen hidrotermal, ni en otros entornos, como meteórico o marino (Zappettini *et al.*, 2012; Rodríguez-Díaz *et al.*, 2013). Sin embargo, se han observado ejemplos similares en sistemas donde se da una transición condiciones reducidas-condiciones oxidantes (de Baar, 1983). Esto ocurriría en zonas de interacción de fluidos marinos e hidrotermales, como apunta el valor máximo de Eu; su asociación con barita y cuarzo colofome con casi completa ausencia de sulfuros coincide con dicha teoría. No obstante, al tratarse de una sola muestra total analizada, requeriría un estudio detallado y en profundidad, con una mayor analítica, por lo que las conclusiones a este respecto se toman de forma preliminar, a la espera de futuros estudios que lo certifiquen.

5-7.4. Conclusiones

- Los elementos en proporciones más importantes son aquellos que corresponden a las fases minerales presentes en cantidades significativas en las mineralizaciones, tanto en las mineralizaciones diseminadas como en venas: Si (cuarzo), Ba (barita), Zn, Pb, Cu (sulfuros, silicatos, carbonatos), S (sulfuros y sulfatos), Al y K (FdK, filosilicatos), Fe (pirita, goethita-hematites) y Mn (óxidos).

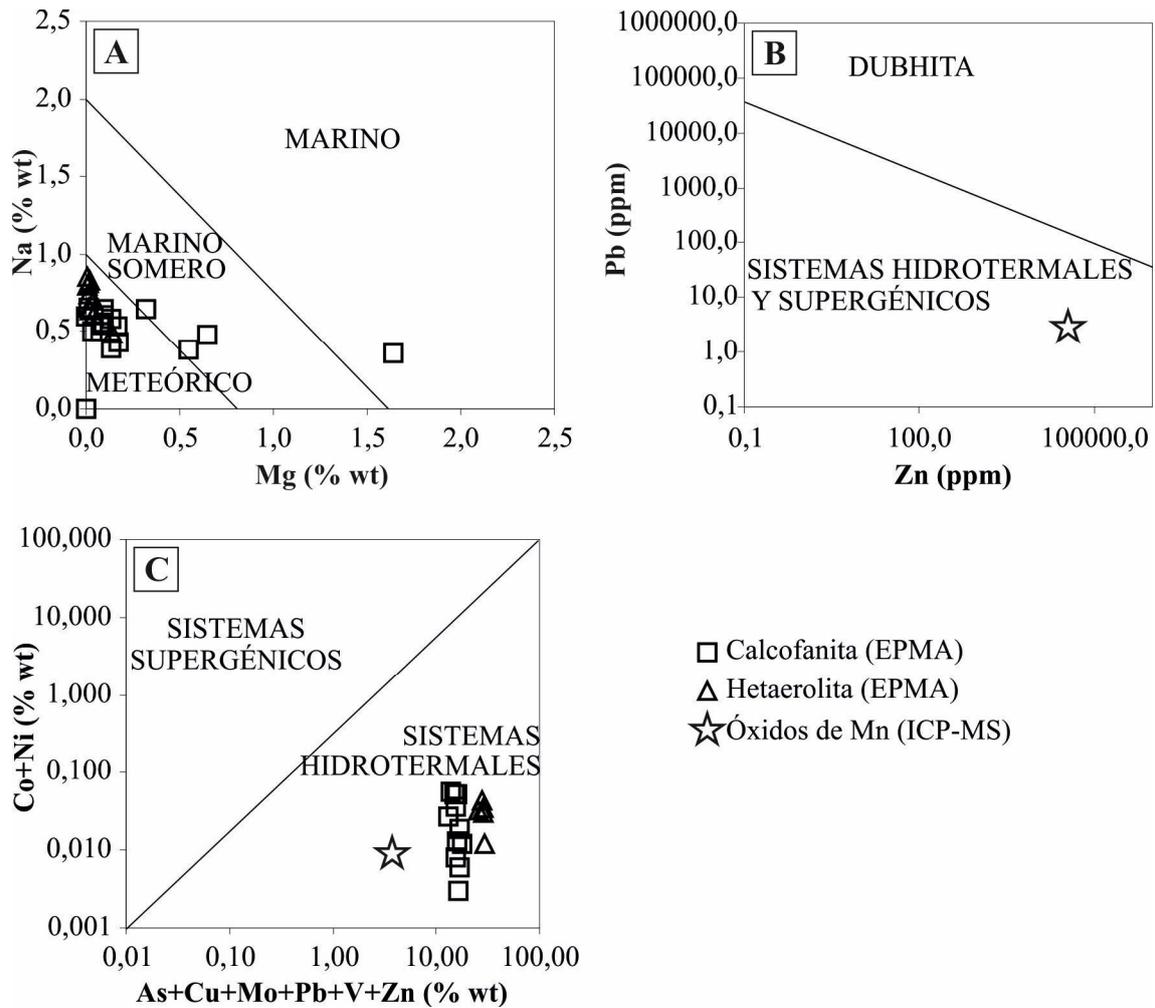


Figura 5-34. Diagramas binarios de las clasificaciones establecidas por Nicholson (1992) para el origen de los óxidos de Mn. A. Mg vs Na. B. Zn vs Pb. C. As+Cu+Mo+Pb+V+Zn vs Co+Ni. Los datos representados corresponden a análisis mediante EPMA de calcofanita y hetaerolita, y de ICP-MS en concentrado de óxidos de Mn. A y C están en % en peso (% wt), mientras que en B están en partes por millón (ppm).

- La presencia de Ag, Sb, Co y Cr apuntan a la existencia de sulfuros y sulfosales en cristales discretos, confirmados mediante Ag y Sb.
- Los datos de REE indican la existencia de un completo lavado de estos elementos en las rocas con máxima alteración (silicificación), fijándose con posterioridad los LREE transportados por los fluidos hidrotermales. No obstante, aquellas rocas formadas directamente de los fluidos hidrotermales (mineralizaciones en venas) tienen un empobrecimiento sistemático de los mismos.
- Los elementos traza en las mineralizaciones ofrecen un empobrecimiento sistemático respecto a la roca de caja volcánica, debido al lixiviado por parte de los fluidos hidrotermales. Se observan dos excepciones, Ba y Sr, cuya aparición se vincula al aporte de los fluidos hidrotermales, fijados en forma de barita.
- El tratamiento de datos de los óxidos de Mn apunta a un origen hidrotermal, en contra de un origen supergénico como se había establecido de forma previa. Los datos de tierras raras señalan a un origen por mezcla de fluidos hidrotermales reducidos y aguas marinas oxidantes, ya observado en la zonación mineral,

dándose sulfuros en profundidad y, en cambio, apareciendo los óxidos de Mn junto a barita y cuarzo coliforme en las zonas topográficamente más altas de algunas mineralizaciones en venas; no obstante, la escasez de datos impide confirmar esta interpretación.

- La anomalía positiva en Eu podría reforzar la teoría del aporte de un fluido connato-metamórfico al sistema mineralizador, si bien sólo ocurre en algunos casos, lo cual se opondría a una adición a gran escala de este tipo de fluido. Otra posibilidad para explicar dicha anomalía en Eu sería la existencia de mezcla de fluidos hidrotermales con otros de tipo marino, reforzando la teoría del origen hidrotermal de los óxidos de Mn.

5-7.5. Concluding remarks

- Main elements are those that link with most abundant phases in mineral deposits (disseminations and veins): Si (quartz), Ba (barite), Zn, Pb, Cu (sulfides, silicates, carbonates), S (sulfides, sulfates), Al y K (FdK, phyllosilicates), Fe (pyrite, goethite-hematite) y Mn (oxides).
- The significative presence of Ag, Sb, Co and Cr point out the existence of sulfides and sulfosalts in diminute crystals, confirmed in Ag and Sb.
- REE show initial complete leaching of all of these elements in rocks with maximum hydrothermal alteration (silicification), with later fixing of LREE shipped by hydrothermal fluids. In rocks formed directly from hydrothermal fluids (veins mineralization), these units have systematic deployment.
- All trace elements have systematic deployment in mineralizations compared to primary volcanic rocks, due lixiviation by hydrothermal fluids. Ba and Sr are exceptions, that added by hydrothermal fluids and linked to barite formation.
- Mn oxide data point to hydrothermal origin, and not a supergenic origin, like previously established. REE interpretation indicate a mixing of reduced hydrothermal fluids with oxidant marine waters, and reinforced by mineral zonation, with sulfides at deep and Mn oxides, barite and colloform quartz in shallow zones of some veins. However, shortage data makes it impossible establish the certainty.
- Eu positive anomaly points out the addition of connate-metamorphic fluid to mineralization system. But the not systematic presence of this anomaly is a point against this idea. Other possible justification of Eu anomaly is the existence of mixing of hydrothermal and marine fluids, reinforced the hydrothermal origin for Mn oxides.

5-8. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE LAS MINERALIZACIONES

5-8.1. Isótopos estables: datos obtenidos

De cara a conocer el origen de los fluidos mineralizantes y las condiciones de deposición, se ha procedido a realizar un estudio de isótopos estables de las mineralizaciones, incluyendo S, O e H en diversos minerales.

5-8.1.1. Isótopos estables en sulfuros: S

Se han realizado un total de 48 análisis válidos de la signatura isotópica del S en los sulfuros. Los datos obtenidos se han reflejado en la Tabla 5-9, representándose posteriormente de forma gráfica en la Figura 5-35.A.

Se observa un mínimo de 1,7‰ $\delta^{34}\text{S}$ y un máximo de 11,7‰ $\delta^{34}\text{S}$. En detalle, y por minerales, vemos que la pirita es el sulfuro que muestra el rango más amplio (1,7-11,7‰ $\delta^{34}\text{S}$), con una media de 5,0‰ $\delta^{34}\text{S}$. En los sulfuros de metales base, muestran valores medios sensiblemente superiores (7,5‰ $\delta^{34}\text{S}$ en galena, 8,2‰ $\delta^{34}\text{S}$ en esfalerita y 8,4‰ $\delta^{34}\text{S}$ en calcopirita), observándose que los rangos obtenidos para estos sulfuros están restringidos a valores altos (4,0-9,4‰ $\delta^{34}\text{S}$ en galena, 4,4-10,6‰ $\delta^{34}\text{S}$ en esfalerita y 5,5-11,1‰ $\delta^{34}\text{S}$ en calcopirita).

La Figura 5-35.A muestra un máximo en 7‰ $\delta^{34}\text{S}$, si bien con valores apreciables a 9 y 4‰ $\delta^{34}\text{S}$. Es precisamente en torno a este último valor donde se observa una característica diferenciadora: los datos obtenidos en mineralización diseminada se limitan a un rango de 1-4‰ $\delta^{34}\text{S}$, mientras que en las mineralizaciones en venas los datos muestran un rango de valores más amplio y más altos (4-11‰ $\delta^{34}\text{S}$).

En el estudio isotópico mediante láser (Figura 5-36), observando la signatura a lo largo del proceso de formación de los sulfuros, no se observan cambios significativos (especialmente en los puntos iniciales, 1-5), si bien un punto intermedio (6), interpretado como un fragmento de esfalerita inicial fracturado y removilizado, muestra valores más bajos, y el análisis de sulfuro más tardío (punto 7) presenta el valor más alto. Por tanto, y si bien se requiere un estudio en profundidad, de forma preliminar hay un progresivo aumento en el $\delta^{34}\text{S}$ a medida que el proceso mineralizador va avanzando.

La mayoría de los análisis realizados corresponden a sulfuros interpretados como primarios, formados durante el evento hidrotermal. Existe un análisis que corresponde a calcocita-covellita, interpretado como secundario. El valor obtenido (11,2‰ $\delta^{34}\text{S}$) se muestra en la zona superior de la horquilla de los valores para todos los sulfuros.

5-8.1.2. Isótopos estables en barita: S y O

Si bien además de la barita se han encontrado otros sulfatos tales como alunita, jarosita y yeso, los datos correspondientes a estas fases se tratarán de forma separada y en profundidad en el capítulo 6.

Se han realizado un total de 8 análisis en muestras de barita, correspondientes a las zonas de Santa Bárbara, Alemanes Nuevos y Rincón de Martos; se trata de barita de mineralizaciones en venas, ya que no ha podido ser separada en las mineralizaciones diseminadas. Los datos (Tabla 5-9) presentan un rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ que oscilan entre los 15,8 y los 22,8‰, con una media de 20‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Figura 5-35.B).

En las mismas muestras de barita (con excepción de una muestra, donde no ha podido determinarse) se ha analizado el $\delta^{18}\text{O}$ (Tabla 5-9). El dato del oxígeno isotópico en el mineral revela proporciones relativamente constantes, con un mínimo de 9‰ y un máximo de 14,5‰ $\delta^{18}\text{O}$, siendo la media de 10,3‰ $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 5-35.C).

5-8.1.3. Isótopos estables en cuarzo: O

Se han realizado un total de 30 análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en muestras de cuarzo, siendo 3 en la mineralización diseminada y el resto en muestras de mineralizaciones en venas. Los datos obtenidos en conjunto muestran un amplio rango, oscilando de 9 a 19‰ $\delta^{18}\text{O}$ (Tabla 5-9). En función del tipo de mineralización (diseminada o en venas) y, en las venas, el tipo de cuarzo, observamos que muestran signaturas diferentes (Figura 5-35.D).

Tabla 5-9. Isótopos estables de S, O y D obtenidos en el Distrito de San José, con sus características en cada caso. Abreviaturas: *Esfalerita-c* = esfalerita clara; *Esfalerita-o* = esfalerita oscura.

Sulfuros					Sulfuros				
Muestra	Mineral	Tipo	Método	$\text{‰}\delta^{34}\text{S}$	Muestra	Mineral	Tipo	Método	$\text{‰}\delta^{34}\text{S}$
SJ-48-1	Pirita	Diseminada	Convencional	2,7	SJ-134	Esfalerita-o	Venas	Convencional	7,6
SJ-48-2	Pirita	Diseminada	Convencional	3,1	SJ-135	Galena	Venas	Convencional	8,4
SJ-48-3	Pirita	Diseminada	Convencional	3,0	SJ-135	Esfalerita-o	Venas	Convencional	8,5
SJ-48-4	Pirita	Diseminada	Convencional	1,7	SJ-136	Galena	Venas	Convencional	7,7
SJ-442	Pirita	Diseminada	Convencional	4,3	SJ-136	Esfalerita-c	Venas	Convencional	6,4
SJ-442	Esfalerita-c	Diseminada	Convencional	4,4	SJ-136	Esfalerita-o	Venas	Convencional	10,2
SJ-61-A	Galena	Venas	Convencional	4,0	SJ-212	Calcocita	Venas	Convencional	11,2
SJ-61-A	Calcopirita	Venas	Convencional	5,5	SJ-212	Esfalerita-c	Venas	Convencional	9,4
SJ-61-A	Pirita	Venas	Convencional	6,1	SJ-213	Calcopirita	Venas	Convencional	6,9
SJ-61-A	Esfalerita	Venas	Convencional	7,4	SJ-475-B	Esfalerita	Venas	Convencional	6,0
SJ-61-B	Galena	Venas	Convencional	7,8	SJ-475-B	Galena	Venas	Convencional	4,4
SJ-61-B	Galena	Venas	Convencional	7,9	SJ-475-B	Pirita	Venas	Convencional	7,2
SJ-61-B	Esfalerita-c	Venas	Convencional	9,0	SJ-484-B	Esfalerita	Venas	Convencional	7,4
SJ-61-B	Esfalerita-o	Venas	Convencional	7,9	SJ-484-B	Galena	Venas	Convencional	6,3
SJ-61-C	Calcopirita	Venas	Convencional	11,1	SJ-484-B	Pirita	Venas	Convencional	5,3
SJ-61-C	Galena	Venas	Convencional	9,4	SJ-484-C-X	Esfalerita	Venas	Convencional	7,6
SJ-61-C	Esfalerita-c	Venas	Convencional	10,6	SJ-484-C-X	Galena	Venas	Convencional	7,4
SJ-61-C	Esfalerita-o	Venas	Convencional	9,6	SJ-61-B1	Esfalerita	Venas	Láser	8,6
SJ-61-C	Pirita	Venas	Convencional	11,7	SJ-61-B2	Galena	Venas	Láser	8,8
SJ-110	Esfalerita-c	Venas	Convencional	6,7	SJ-61-B3	Esfalerita	Venas	Láser	9,1
SJ-111	Galena	Venas	Convencional	7,5	SJ-61-B4	Galena	Venas	Láser	9,0
SJ-133	Calcopirita	Venas	Convencional	10,0	SJ-61-B5	Esfalerita	Venas	Láser	9,0
SJ-133	Galena	Venas	Convencional	8,7	SJ-61-B6	Esfalerita	Venas	Láser	7,2
SJ-133	Esfalerita-c	Venas	Convencional	9,5	SJ-61-B7	Esfalerita	Venas	Láser	10,5
Barita					Barita				
Muestra	Tipo	Método	$\text{‰}\delta^{34}\text{S}$	$\text{‰}\delta^{18}\text{O}$	Muestra	Tipo	Método	$\text{‰}\delta^{34}\text{S}$	$\text{‰}\delta^{18}\text{O}$
SJ-41	Venas	Convencional	20,9	10,2	SJ-423	Venas	Convencional	19,1	9,0
SJ-124	Venas	Convencional	15,8	-	SJ-458	Venas	Convencional	21,1	10,1
SJ-136	Venas	Convencional	20,9	9,4	SJ-484-C-Y	Venas	Convencional	22,8	10,0
SJ-422	Venas	Convencional	20,0	14,5	SJ-508	Venas	Convencional	18,7	9,1
Cuarzo					Cuarzo				
Muestra	Tipo	Clasificación	$\text{‰}\delta^{18}\text{O}$		Muestra	Tipo	Clasificación	$\text{‰}\delta^{18}\text{O}$	
SJ-027	Venas	Tipo III	14,0		SJ-125	Venas	Tipo I+II	14,9	
SJ-41	Venas	Tipo II	16,4		SJ-129	Venas	Tipo I	12,2	
SJ-41	Venas	Tipo I	17,6		SJ-133	Venas	Tipo II+III(+I)	14,6	
SJ-48	Diseminada	Grano fino	8,8		SJ-134	Venas	Tipo II+III	15,6	
SJ-61-A	Venas	Tipo III	12,5		SJ-135	Venas	Tipo II+III	14,3	
SJ-61-B	Venas	Tipo II+III	14,5		SJ-136	Venas	Tipo II+III	15,5	
SJ-61-C	Venas	Tipo III	12,9		SJ-209	Venas	Tipo II+III	13,3	
SJ-62-A	Venas	Tipo I	18,7		SJ-212	Venas	Tipo II+III	12,8	
SJ-62-B	Venas	Tipo II+III	17,8		SJ-213	Venas	Tipo III	11,2	
SJ-110	Venas	Tipo II+III	11,5		SJ-422	Venas	Tipo I	15,7	
SJ-111	Venas	Tipo III	14,6		SJ-423	Venas	Tipo I	18,4	
SJ-112	Venas	Tipo III	16,6		SJ-424	Venas	Tipo I(+III)	18,6	
SJ-117	Venas	Tipo III(+I)	12,1		SJ-440	Venas	Tipo I	12,1	
SJ-118	Diseminada	Grano fino+grueso	13,4		SJ-442	Diseminada	Grano fino	9,9	
SJ-124	Venas	Tipo II(+III)	13,6		SJ-443	Venas	Tipo III(+I)	11,6	
Inclusiones fluidas					Inclusiones fluidas				
Muestra	Mineral	Tipo	Temperatura	$\text{‰}\delta\text{D}$	Muestra	Mineral	Tipo	Temperatura	$\text{‰}\delta\text{D}$
SJ-48-1	Cuarzo	Diseminada	265	-103,0	SJ-62-A	Cuarzo	Venas	400	-75,8
SJ-48-2	Cuarzo	Diseminada	400	-92,2	SJ-110	Cuarzo	Venas	400	-90,7
SJ-61-C	Esfalerita	Venas	240	-111,5	SJ-442	Cuarzo	Diseminada	400	-81,0
SJ-61-C-1	Cuarzo	Venas	265	-119,2	SJ-443	Cuarzo	Venas	400	-94,4
SJ-61-C-2	Cuarzo	Venas	400	-83,2					

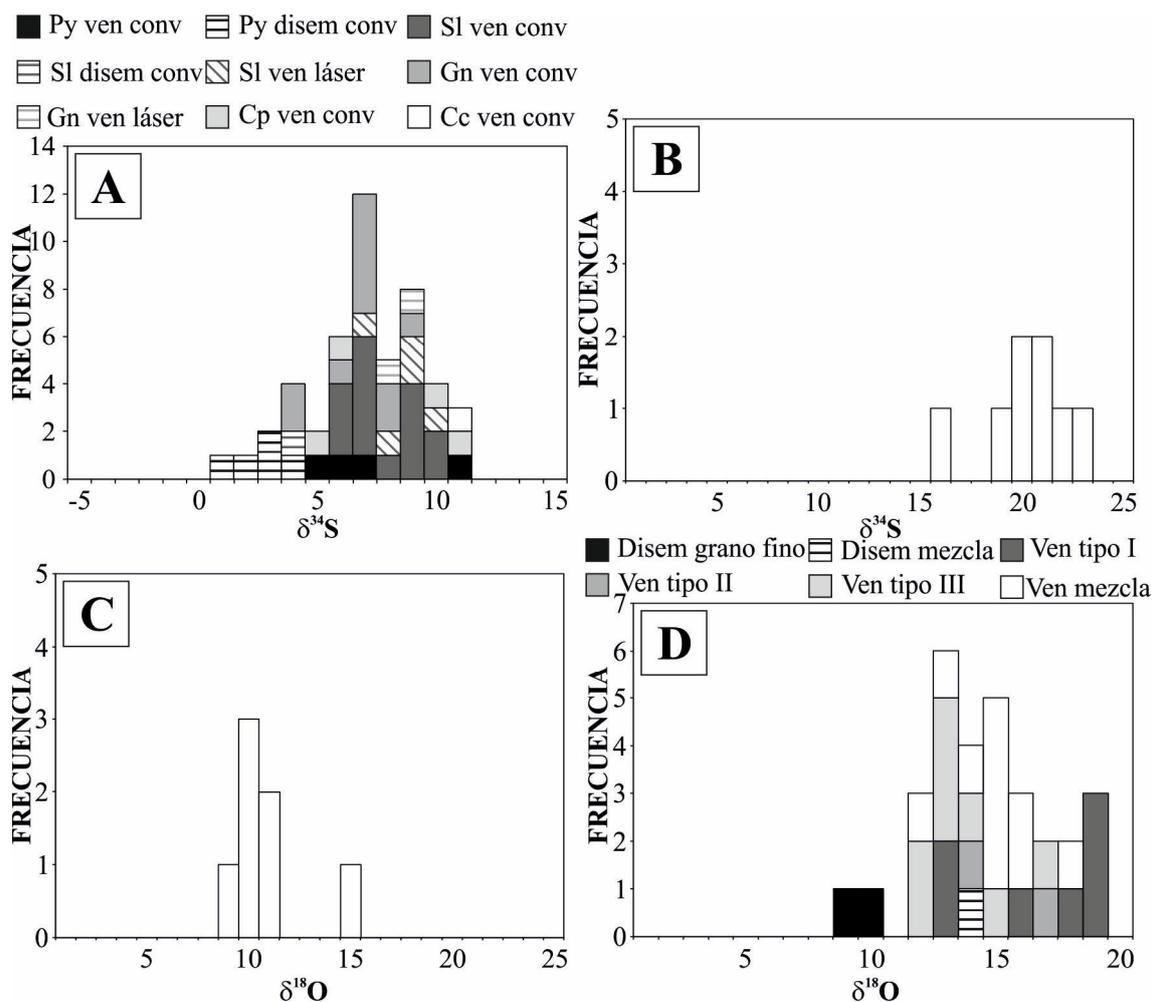


Figura 5-35. Histograma de frecuencias de los datos de $\delta^{34}\text{S}$ y $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos en el presente trabajo (en ‰). Se han diferenciado los diferentes minerales, tanto en función del tipo de mineralización como por el método obtenido. A. Histograma de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros. B. Histograma de $\delta^{34}\text{S}$ en barita. C. Histograma de $\delta^{18}\text{O}$ en barita. D. Histograma de $\delta^{18}\text{O}$ en cuarzo. Abreviaturas: Cc = calcocita-covellita; conv = datos isotópicos obtenidos mediante métodos convencionales; Cp = calcopirita; disem = mineralización diseminada; Gn = galena; láser = datos isotópicos obtenidos mediante láser; Py = pirita; Sl = esfalerita; ven = mineralización en venas.

En las mineralizaciones diseminadas, y tal y como ya se observó en el bloque de la roca volcánica hidrotermalmente alterada, las dos muestras que corresponden inequívocamente a muestras de silicificación (mostrando sólo un tipo de cuarzo, de grano fino reemplazando la roca), presentan valores de $\delta^{18}\text{O}$ cercanos al rango de 9-10‰. La muestra de silicificación con presencia de cuarzo de grano grueso, por el contrario, muestra valores más altos (13,4‰ $\delta^{18}\text{O}$).

En el cuarzo de las venas, el cuarzo de grano fino más temprano (tipo 1) presenta, si bien con pocos valores, un aparente comportamiento dual: unos pocos valores muestran valores bajos (~13‰ $\delta^{18}\text{O}$), mientras que la mayoría muestran valores superiores (15-19‰ $\delta^{18}\text{O}$). Del cuarzo de tipo II únicamente existen dos valores obtenidos, con proporciones de 14 y 17‰ $\delta^{18}\text{O}$. En el cuarzo de tipo III (de grano grueso), es el que presenta mayor cantidad de datos obtenidos, presentándose la mayoría con valores de 12-15‰ $\delta^{18}\text{O}$, si bien se observa ocasionalmente valores superiores (17‰ $\delta^{18}\text{O}$). La gran mayoría de las muestras de mineralización en venas analizadas presentan

algún tipo de mezcla de dos o tres tipos diferentes de cuarzo, con un amplio espectro de valores isotópicos (12-18‰ $\delta^{18}\text{O}$).

5-8.1.4. Isótopos estables analizados directamente en fluidos hidrotermales: H en inclusiones fluidas

Se han realizado un total de 9 análisis en inclusiones fluidas, 8 de ellas en cuarzo y una en esfalerita. De estos análisis, 3 muestras (todas de cuarzo) son de la mineralización diseminada, mientras que los 6 restantes (5 de cuarzo y uno de esfalerita) corresponden a muestras de mineralizaciones en venas. En el cuarzo, se han realizado dos análisis en sendas muestras (una de mineralización diseminada y otra de mineralización en venas) a diferentes temperaturas (a 265 y 400° C), de cara a establecer la temperatura adecuada para realizar dichos análisis. Se ha observado que las diferencias son menores, si bien queda patente que a 265°C los datos obtenidos muestran valores más negativos (-103,0 y -119,2‰ δD) que los obtenidos a 400° C (-92,2 y -83,2‰ δD). El resto de los análisis en cuarzo se han realizado a 400° C, de cara a evitar cualquier posible fraccionación isotópica como la observada; por su parte, la temperatura se ha limitado a 240° C en la esfalerita.

En la mineralización diseminada, y tal y como se ha observado en la roca hidrotermalmente alterada a la que está asociada, los análisis a 400° C muestran valores de -81,0 y -92,2‰ δD (-103,0‰ δD a 265° C). En las mineralizaciones en venas, la esfalerita presenta un valor de -111,5‰ δD ; en el cuarzo, oscilan entre -75,8 y -94,4‰ δD (ascendiendo a -119,2‰ δD en el análisis a 265° C).

5-8.2. Isótopos radiogénicos: datos obtenidos

El estudio isotópico se ha completado con dos diferentes métodos radiogénicos, por un lado el de los isótopos de Sr; por otro, el de isótopos de Pb.

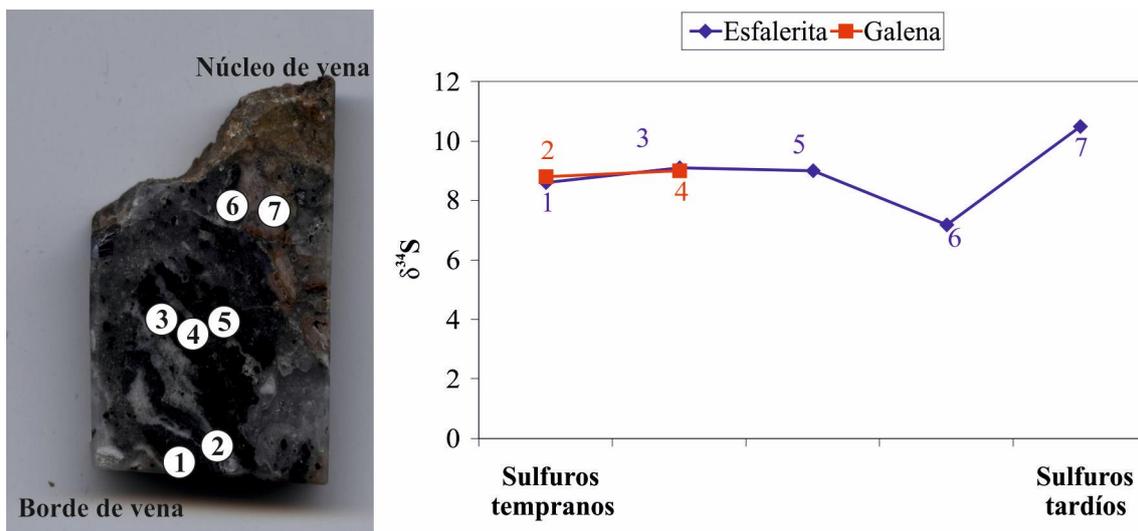


Figura 5-36. A la izquierda, taco de la muestra SJ-61-B donde se realizaron los análisis mediante láser, marcándose los puntos de análisis en la misma. Sobre estas líneas, representación gráfica de los datos isotópicos obtenidos (en ‰ $\delta^{34}\text{S}$) y las tendencias observadas (en azul, esfalerita; en rojo, galena).

5-8.2.1. Isótopos de Sr

Se han analizado un total de 6 muestras correspondientes a las mineralizaciones del distrito de San José. Consisten en una muestra de mineralización diseminada (ya tenida en cuenta en el bloque anterior como alteración silícica), y cinco muestras de las mineralizaciones en venas (Tabla 5-10). En el primer caso, corresponde a un concentrado de la fracción arcillas; en el segundo, dos análisis corresponden a muestra total, siendo los tres restantes concentrados minerales (dos en barita, y el tercero en óxidos de Mn).

Tabla 5-10. Tabla de los análisis de Sr y Pb realizados en las mineralizaciones del Distrito de San José. El valor de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial se ha calculado a partir de la edad media estimada mediante K/Ar.

Isótopos de Sr											
Sigla	Rb	Sr	Rb/Sr	($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) _m	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	Error	Edad($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) _i	Mineralización	Muestra		
SJ-207	74	731	0,1	0,7123	0,2921	0,003	12	0,7123	Diseminada	Fracción < 2 μm	
SJ-61-CH	3	6	0,4	0,7124	1,1848	0,004	12	0,7122	Venas	Roca total	
SJ-443	4	27	0,2	0,7120	0,4371	0,002	12	0,7120	Venas	Roca total	
SJ-136	0	6337	0,0	0,7129	0,0000	0,002	12	0,7129	Barita (venas)	Separado mineral	
SJ-422	0	1585	0,0	0,7129	0,0000	0,002	12	0,7129	Barita (venas)	Separado mineral	
SJ-424	11	320	0,0	0,7114	0,0950	0,004	12	0,7114	Óxidos de Mn (venas)	Separado mineral	
Isótopos de Pb											
Sigla	Mineralización	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Error (2SE)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Error (2SE)	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	Error (2SE)	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Error (2SE)	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	Error (2SE)
SJ-61-A	Venas	18,772	0,001	15,694	0,001	38,991	0,002	2,077	0,000	0,836	0,000
SJ-61-B	Venas	18,803	0,001	15,695	0,001	38,993	0,003	2,074	0,000	0,835	0,000
SJ-111	Venas	18,794	0,005	15,693	0,004	38,975	0,026	2,074	0,001	0,835	0,000
SJ-135	Venas	18,803	0,001	15,695	0,001	38,994	0,003	2,074	0,000	0,835	0,000
SJ-136	Venas	18,785	0,001	15,697	0,001	38,999	0,002	2,076	0,000	0,836	0,000
SJ-475-B	Venas	18,807	0,003	15,695	0,002	38,980	0,006	2,073	0,000	0,835	0,000
SJ-484-B	Venas	18,771	0,008	15,691	0,007	38,968	0,026	2,076	0,001	0,836	0,000
SJ-484-C-X	Venas	18,777	0,002	15,695	0,002	38,991	0,005	2,076	0,000	0,836	0,000

Los valores de Rb más altos se han encontrado en la muestra de mineralización diseminada (74 ppm), siendo el Sr también relativamente abundante (731 ppm). Estas proporciones son notablemente más bajas en las muestras de roca total de las mineralizaciones en venas (3-4 ppm en Rb y 6-27 ppm en Sr). En las muestras monominerálicas de barita, el Sr se dispara a valores muy altos (1585-6337 ppm), si bien el Rb es inexistente en ambos casos. En los óxidos de Mn, el Sr se muestra en abundancia, si bien no al nivel de la barita (320 ppm); el Rb reaparece de forma escasa (11 ppm).

Los datos obtenidos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son relativamente homogéneos, presentando valores de 0,7120-0,7129 tanto la muestra de mineralización diseminada como las de muestra total y de barita en mineralizaciones en venas; sin embargo, en los óxidos de Mn, encontramos valores ligeramente más bajos (0,7114). Por su parte, los valores de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ muestran datos muy dispares: los más altos se observan en las muestras de roca total de las venas (1,184 y 0,437); algo más bajo se muestra en la mineralización diseminada, con un valor de 0,292. Las muestras monominerálicas tienen los valores más bajos, de 0,095 en los óxidos de Mn, y completamente inexistentes en la barita.

5-8.2.2. Isótopos de Pb

Se han realizado un total de 8 análisis de isótopos de plomo en las mineralizaciones en venas del distrito de San José; la presencia de galena hace innecesario la realización de correcciones. Los datos obtenidos (Tabla 5-10) muestran que las diferentes relaciones isotópicas de Pb medidas presentan una relativa homogeneidad: en la relación $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, los valores oscilan entre un mínimo de 18,771

y un máximo de 18,807; en la relación $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, el rango es mucho más estrecho, siendo el mínimo de 15,691 y el máximo de 15,697. Para la relación $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, la oscilación vuelve a ser más elevada, con un rango de datos de 38,968-38,999. Los rangos son mucho menores en las relaciones $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ y $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, 2,073-2,077 y 0,835-0,836, respectivamente.

5-8.3. Discusión

Con todos los datos obtenidos, se ha procedido a establecer las condiciones de mineralización, junto al origen y naturaleza de los fluidos involucrados en su formación.

5-8.3.1. Termometría isotópica

A partir de los valores analíticos de $\delta^{34}\text{S}$ se ha realizado una estimación de temperatura, utilizando para ello pares sulfuro-sulfuro en muestras donde se observan que coexistan estas fases (Tabla 5-11). Los datos obtenidos permiten calcular temperaturas, por lo general, por encima de los 265° C, la temperatura máxima determinada mediante el estudio microtermométrico. Sin embargo, existen unos pocos valores que coinciden con el rango observado: corresponden a los pares esfalerita-galena (188 y 265° C) y pirita-esfalerita (229 y 251° C).

La falta de datos congruentes se debería a la falta de equilibrio entre los diferentes sulfuros, algo observado y apuntado en la descriptiva mineral, y reflejado en la secuencia, lo que hace inaplicable el uso de este método geotermométrico. en la gran mayoría de los casos. Como excepción podemos presentar al par pirita-esfalerita, cuyas fases podrían estar en equilibrio.

5-8.3.2. Origen del azufre

Por definición la signatura isotópica del S magmático es 0 o ligeramente positivo (Ohmoto y Goldhaber, 1997). No obstante, se observan ejemplos en los que la signatura puede ser mucho más pesada, debido a procesos de contaminación crustal, por ejemplo con materiales evaporíticos (p. e. Cavarretta y Lombardi, 1990; Ripley y Clague, 2007). Los análisis realizados en roca volcánica de la zona muestran que la signatura del S en la roca volcánica es relativamente alta, con un rango de 0,6 a 7,3‰ $\delta^{34}\text{S}$ en Rodalquilar (Arribas *et al.*, 1995) y de 9,4‰ $\delta^{34}\text{S}$ en Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005).

Tabla 5-11. Temperaturas obtenidas en las diferentes muestras donde coexisten sulfuros, calculadas a partir de las ecuaciones de Ohmoto y Rye (1979) teniendo en cuenta los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ obtenidos. Los datos representados mediante (-) indican que el valor obtenido no es un valor numérico. Abreviaturas: Cp = calcopirita; Gn = galena; Py = pirita; Sl clara = esfalerita clara; Sl oscura = esfalerita oscura

MUESTRA	Py-Gn	Py-Cp	Py-Sl clara	Py-Sl oscura	Sl clara-Gn	Sl oscura-Gn
SJ-442			-			
SJ-61-A	424	592	-		188	
SJ-61-B					503	2415
SJ-61-B					537	-
SJ-61-C	393	592	251	107	503	1628
SJ-133						677
SJ-135						2415
SJ-136					-	265
SJ-475-B	331			229		399
SJ-484-B	-			-		537
SJ-484-C-X						1628
SJ-61-B-L-1					-	
SJ-61-B-L-2					2415	

En los sulfuros de las mineralizaciones del distrito de San José, se diferencian dos grupos de datos: uno, el correspondiente a las mineralizaciones diseminadas asociadas a las silicificaciones; el segundo, a las mineralizaciones en venas.

En el primero, presentan un rango relativamente bajo (1-4‰ $\delta^{34}\text{S}$), una signatura congruente con la observada en las rocas volcánicas, por lo que la fuente podría ser la misma para ambos, bien por el aporte directo desde fluidos magmáticos, bien por el lavado de las rocas volcánicas previamente formadas. No obstante, la presencia de barita en estas mismas mineralizaciones, a falta de un estudio isotópico en ella (presente en la silicificación en niveles dentro de masas de pirofilita, ver capítulo 4-3.4.1), podría apuntar a una existencia de equilibrio pirita-barita. Ambas se formarían juntas a partir de SO_2 magmático que, en zonas someras y a temperaturas entorno a 300°C (Holland, 1965; Rye, 1993), sufriría un proceso de hidrólisis. Dicha hidrólisis daría lugar a H_2S , que formaría el sulfuro con signatura 1-4‰ $\delta^{34}\text{S}$, y H_2SO_4 , que precipitaría en forma de barita (Figura 5-37).

Este tipo de proceso ya se ha propuesto para depósitos similares de la zona (para Rodalquilar, Arribas *et al.*, 1995; para Carboneras, Carrillo Rosúa, 2005). Su desarrollo da lugar a un importante descenso del pH, justificando los procesos extremos de silicificación y alteraciones argílicas, y la formación de fases minerales afines a ambientes de este tipo (dickita, pirofilita) (Rye *et al.*, 1992).

En las mineralizaciones en venas, los sulfuros presentes en la misma tienen una signatura isotópica $\delta^{34}\text{S}$ moderadamente más alta (4-11‰ $\delta^{34}\text{S}$), parcialmente similar a la signatura de la roca volcánica, si bien parte de los datos superan el rango observado en éstas. Los valores más bajos coincidirían con la hipótesis de un origen magmático (directo o indirecto por lixiviación), pero no para los datos más altos. Por lo tanto, podemos proponer diversas posibilidades:

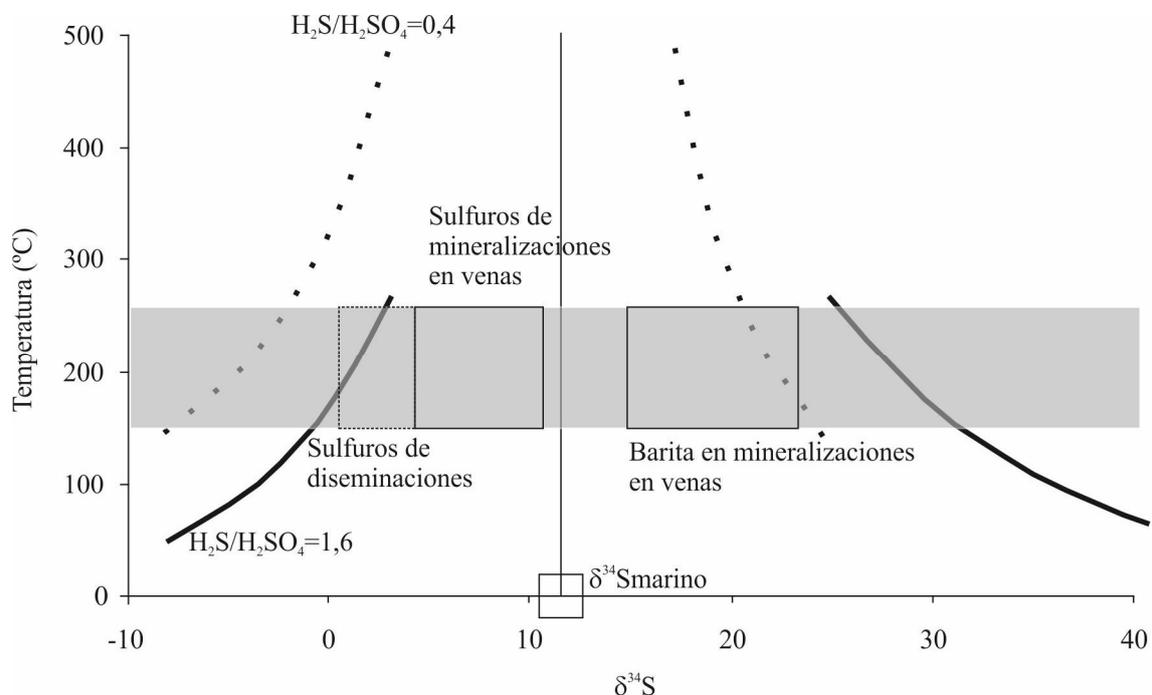


Figura 5-37. Diagrama de evolución de la signatura isotópica de S en sulfuros y sulfatos en equilibrio, en función de la temperatura, a partir de la hidrólisis de sulfatos marinos. Se representa en gris la banda de temperatura observada en el estudio de inclusiones fluidas; además de los valores obtenidos para los diferentes grupos de sulfuros y sulfatos

1. Al igual que en la mineralización diseminada, es posible la existencia de un proceso de hidrólisis de SO_2 magmático, si bien los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros son excesivamente altos, y existen numerosos indicios que apuntan a un desequilibrio de sulfuros y sulfatos en estas venas. Ese hecho se reforzaría por la falta de equilibrio en el sistema $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (Figura 5-37).
2. Un proceso de mezcla entre la signatura magmática y una segunda fuente de S. Este segundo origen podría estar tanto en el basamento (lixiviación del S de las rocas metamórficas inferiores) como por aporte a partir de agua marina (sulfatos marinos). En el primer caso, esta teoría es posible por el lavado de las unidades evaporíticas triásicas del basamento, los cuales presentan signaturas de 9-17‰ $\delta^{34}\text{S}$ y 9-16‰ $\delta^{18}\text{O}$ (Utrilla *et al.*, 1992); en el segundo, los sulfatos se presentarían en sedimentos del Terciario (22,4‰ $\delta^{34}\text{S}$; Claypool *et al.*, 1980). Con estas signaturas, la fuente más probable sería la primera, ya que la tasa de fraccionación no es alta en la reducción, por lo que es más posible la primera que la segunda. En ambos sufrirían un proceso de sulfato reducción, dando lugar a una fuente de S. Probablemente sería Termo Sulfato Reducción (TSR), descartándose la Sulfato Reducción Bacteriana (BSR) ya que el fraccionamiento dado sería relativamente bajo, como corresponde a un TSR (≤ 10 -22‰; Machel *et al.*, 1995), y que la temperatura ($>150^\circ\text{C}$) es incompatible con la supervivencia de microorganismos.

5-8.3.3. Sulfatos: relación con el resto de la mineralización y claves de su formación

Tal y como se ha observado en el estudio textural y mineralógico, las mineralizaciones en venas muestran una zonación mineral, con la presencia de sulfuros en profundidad y de sulfatos en las zonas más someras de las mineralizaciones. Además, el estudio de la secuencia paragenética apunta a que la barita se formó de forma temprana, mientras que los sulfuros se depositaron con posterioridad, mostrando la primera características de transporte cuando aparece en muestras con los segundos.

En los sulfatos, tanto $\delta^{34}\text{S}$ como $\delta^{18}\text{O}$ muestran rangos muy similares o cercanos a los observados en sulfatos marinos durante el Terciario (Figura 5-38), siendo su fuente más probable. La posible interacción del agua marina con la roca volcánica haría posible que $\delta^{18}\text{O}$ y especialmente $\delta^{34}\text{S}$ fueran ligeramente más bajos en la barita con respecto al valor original en sulfatos. Al estimar las características del fluido mineralizador a partir de los datos isotópicos de O obtenidos (Figura 5-39.A) se ratifica la idea de una mezcla de fluidos de diferentes orígenes: por un lado, fluidos con una signatura magmática; por el otro, fluidos marinos y/o meteóricos, tal y como apuntan los valores entre -1 y 6‰ $\delta^{18}\text{O}$. No obstante, no en todos se desarrolla dicha mezcla, existiendo ejemplos donde dominan fluidos magmáticos (muestra SJ-422, 4-10‰ $\delta^{18}\text{O}$).

5-8.3.4. Origen del H_2O de los fluidos hidrotermales de San José

A la hora de calcular la signatura de $\delta^{18}\text{O}$ en los fluidos hidrotermales que dieron lugar a la formación de cuarzo, se confirma las diferencias observadas en función de los diversos tipos de cuarzo detectados (Figura 5-39.B). En la mineralización diseminada, la signatura del fluido mineralizador (a una temperatura equivalente a la obtenida mediante microtermometría) variaría entre -7 y 2‰ $\delta^{18}\text{O}$, que corresponderían a signaturas equivalentes a aguas meteóricas y marinas, siendo el influjo magmático muy limitado o nulo. No obstante, los datos microtermométricos corresponden a inclusiones fluidas en cuarzo de grano grueso mezclado en una roca con cuarzo de grano muy fino;

la muestra SJ-118 presenta dicha mezcla, siendo el dato isotópico diferente al de las otras mineralizaciones diseminadas, estimándose un rango de -2 a 5‰ $\delta^{18}\text{O}$ para el fluido formador, que coincide con el correspondiente al cuarzo tipo III de las mineralizaciones en venas. Esto indicaría que el cuarzo grueso de dicha muestra es en realidad parte de la mineralización en venas (cuarzo tipo III), y no de la mineralización diseminada, tal y como se apuntaba ya en la descripción textural.

El cuarzo de las mineralizaciones en venas presenta un rango muy amplio, que oscila entre -4 y 10‰ $\delta^{18}\text{O}$ en el fluido mineralizador, permitiendo la existencia de todo tipo de signaturas (magmática, marina, meteórica). No obstante, se aprecian variaciones en función del tipo de cuarzo: en el cuarzo de tipo I, la signatura oscila generalmente entre 0 y 10‰ $\delta^{18}\text{O}$, si bien en ocasiones se alcanzan mínimos de -3‰ $\delta^{18}\text{O}$. Estos valores apuntan a un probable predominio de aguas con signatura magmática, mezcladas en ocasiones con fluidos meteórico-marinos. En el cuarzo de tipo II, si bien existen pocos datos correspondientes a muestras bastante o muy puras, los valores son más altos que en el caso anterior (-2 a 8‰ $\delta^{18}\text{O}$), por lo que se especula que se da una importante mezcla de fluidos magmáticos con otros de carácter superficial. En el cuarzo de tipo III, los valores mayoritariamente apuntan a signaturas del fluido de -4 a 6‰ $\delta^{18}\text{O}$, llegando a alcanzar los 8‰ $\delta^{18}\text{O}$. Para este último, se proponen fluidos predominantemente meteórico-marinos, mezclados con cantidades menores y variables de fluidos magmáticos.

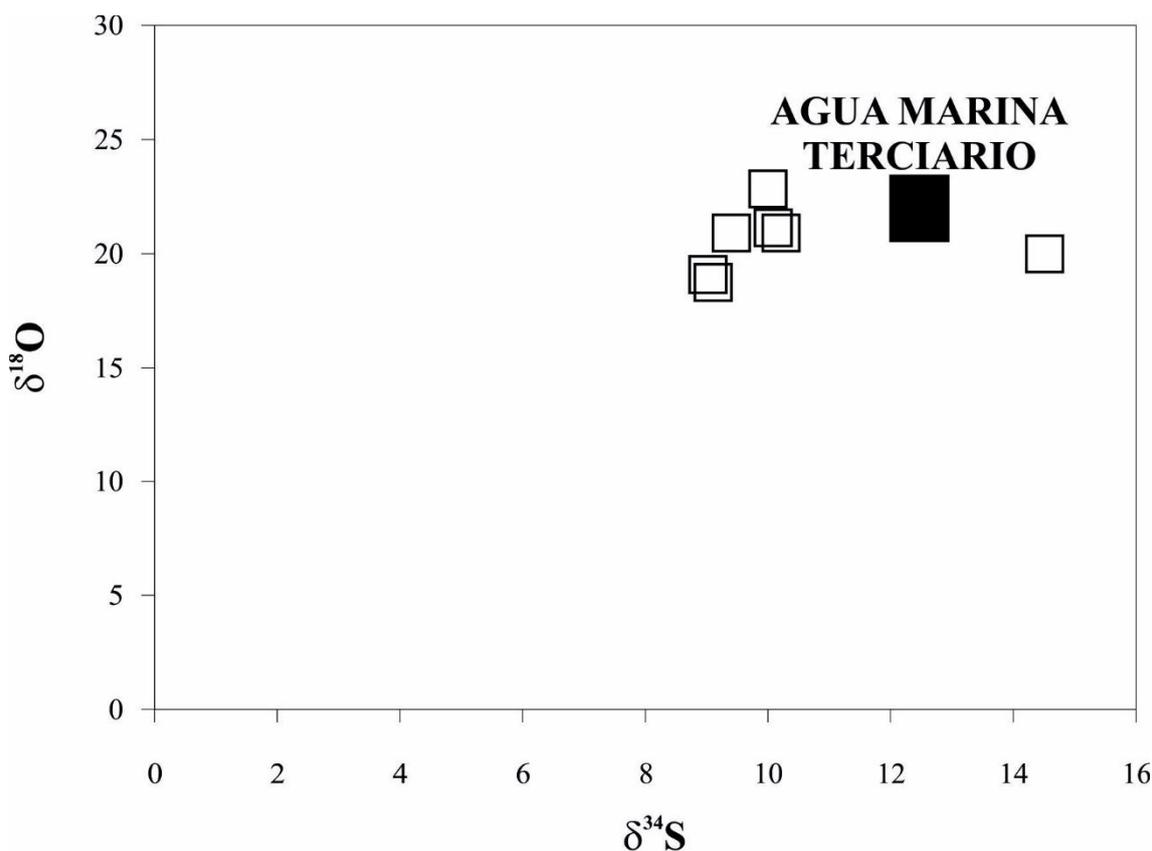


Figura 5-38. Diagrama de $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}$, con datos normalizados a sus respectivos estándares de las muestras de barita (rectángulos sin relleno); comparándose con el dato correspondiente al agua marina en el Terciario (rectángulo con relleno sólido).

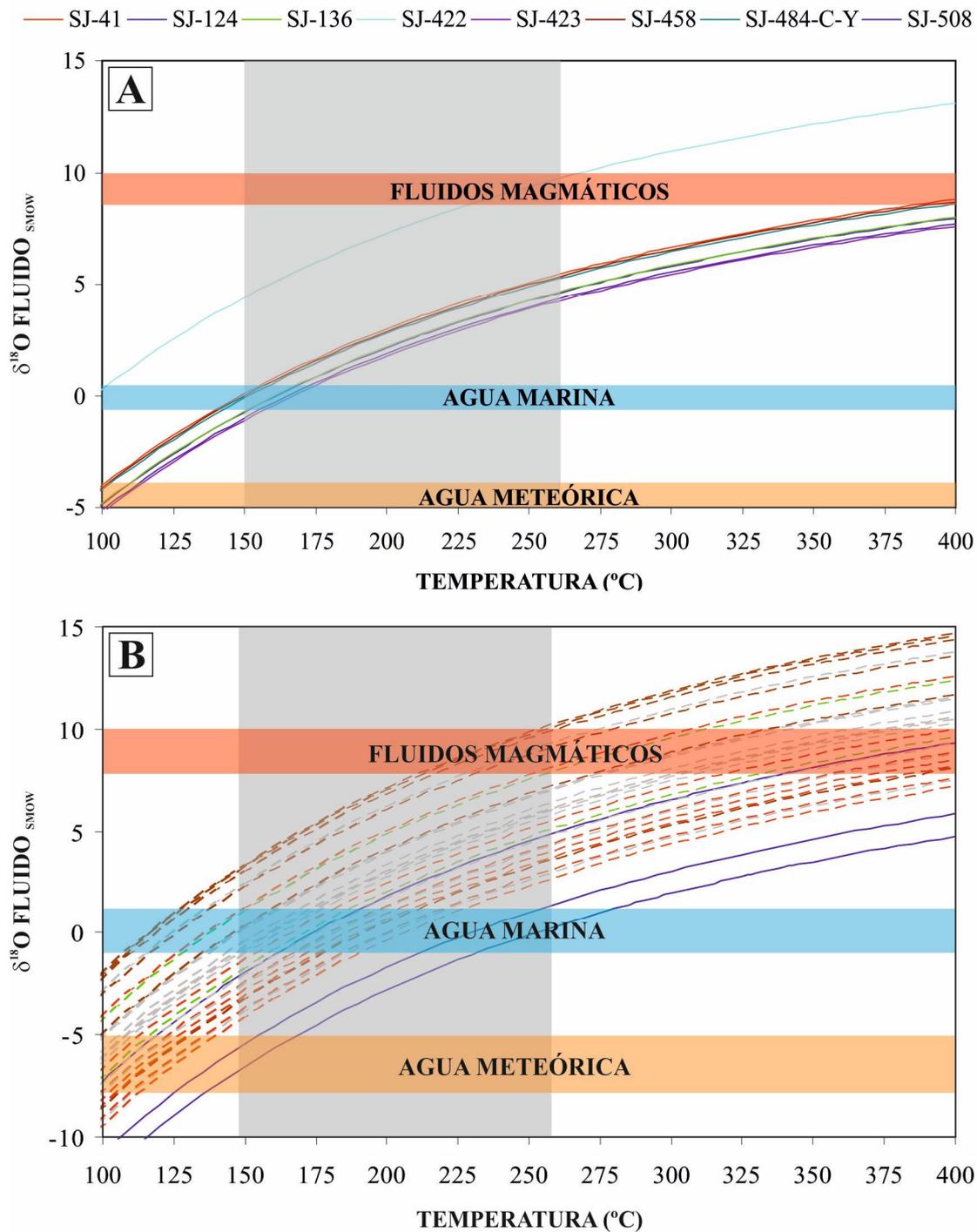


Figura 5-39. Diagrama de evolución del $\delta^{18}\text{O}$ del fluido en función de la temperatura. A. Barita, calculada a partir de los valores isotópicos obtenidos (ecuación de Robinson y Kusakabe, 1957). B. Cuarzo, calculado a partir de los valores isotópicos obtenidos (ecuación de Matsuhisa et al., 1979). Las líneas continuas corresponden a muestras de silicificaciones, mientras que las discontinuas representan cuarzo en venas. En este grupo, los colores representan diferentes tipos de cuarzo: cuarzo de tipo I (rojo); cuarzo de tipo II (verde); cuarzo de tipo III (marrón); cuarzo con mezclas de dos o tres tipos (gris). En ambos se superpone el umbral de temperaturas obtenido en el sistema hidrotermal de San José a partir del estudio microtermométrico (en gris). Se incluyen los valores correspondientes al agua meteórica en el Mioceno para esta región (Delgado, 1993), la del agua marina y la correspondiente en los fluidos magmáticos (Taylor, 1974).

A la hora de profundizar en el origen de los fluidos mineralizadores de las mineralizaciones diseminadas (Figura 5-40), y tal y como se trató en el capítulo 4-5, los valores coinciden parcialmente con los observados en la roca alterada hidrotermalmente. Al igual que en dicha alteración, se observa un alejamiento respecto a los valores correspondientes para fuentes convencionales (marina, meteórica y magmática). Se proponen dos posibilidades para justificarlo: por un lado, la existencia de un fluido magmático, fraccionado de forma temprana y de forma no equilibrada; por el otro, la existencia de un fluido de origen connato-metamórfico, donde se han desarrollado procesos de descomposición orgánica. Este último caso ya muestra diversos indicios (geoquímica elemental, isotópica), expuestos anteriormente.

En las mineralizaciones diseminadas se observa una cierta evolución, comenzando con un cuarzo inicial (tipo I) con una signatura que coincide completamente con la signatura correspondiente a la de agua magmática, con valores de δD algo menos negativos y $\delta^{18}O$ sensiblemente más alto en comparación con las

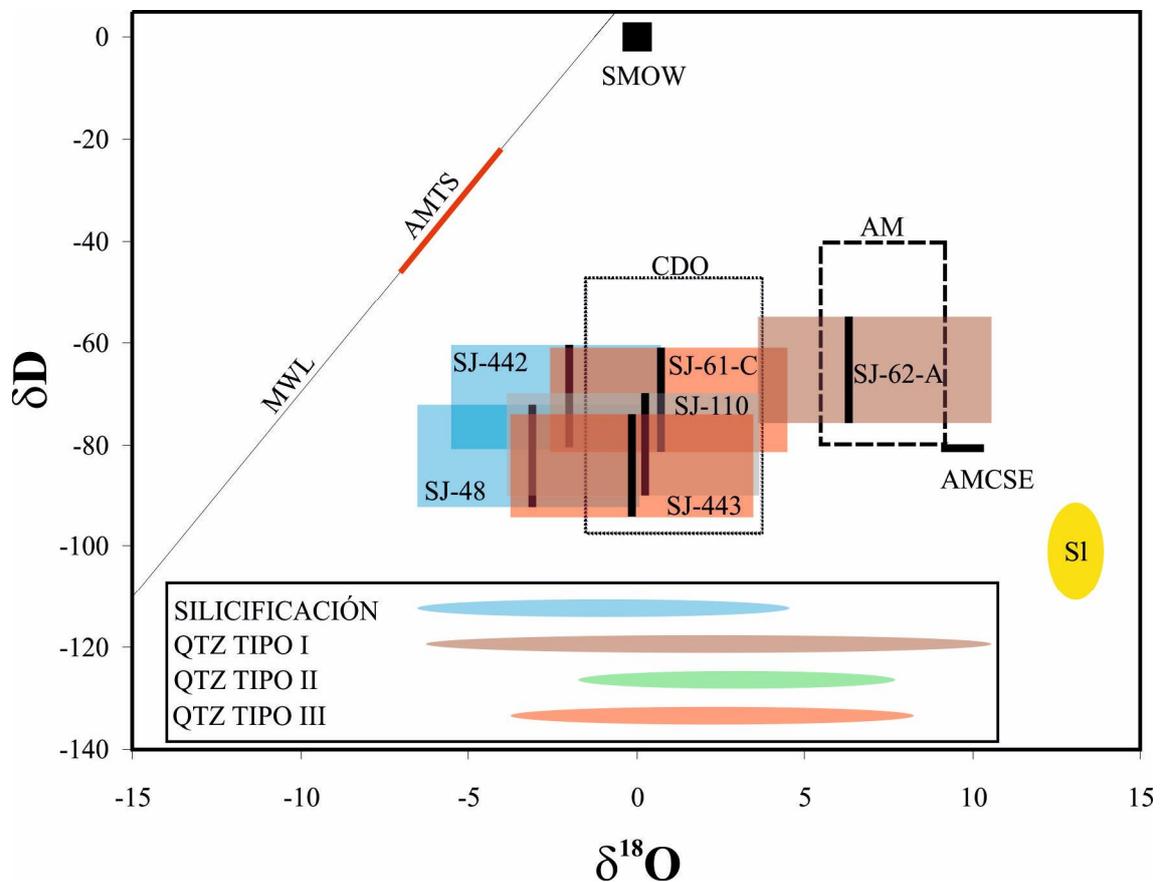


Figura 5-40. Representación gráfica donde se enfrentan los valores de $\delta^{18}O$ frente a δD de los fluidos mineralizadores. Aparecen los datos correspondientes a la mineralización diseminada (azul), y los diferentes tipos de cuarzo de mineralización en venas: tipo I (marrón), tipo II (verde), tipo III (rojo) y mezclas (gris); la línea gruesa negra marca la signatura correspondiente al fluido teniendo en cuenta la temperatura promedio del sistema. El conjunto que representan los datos de arcillas de rocas hidrotermalmente alteradas ha sido remarcado mediante un rectángulo de punteado fino (CDO). En un rectángulo inferior, se representan aquellos datos de $\delta^{18}O$ genéricos de cada tipo de cuarzo; a la derecha, se representa el rango de δD observado en esfalerita (SI, en amarillo). Junto a los datos obtenidos en el presente trabajo, se han representado diversas referencias bibliográficas: SMOW, agua marina actual; AM, la signatura del agua magmática (Taylor, 1974); AMCSE, los valores de $\delta^{18}O$ obtenidos para las rocas volcánicas calcoalcalinas del SE de España (López Ruiz y Wasserman, 1991); MWL, línea de aguas meteóricas; AMTS, signatura del agua meteórica en el Tortonense Superior (Delgado, 1993).

mineralizaciones diseminadas. Este fluido magmático iría mezclándose gradualmente con un segundo fluido (bajando gradualmente δD y $\delta^{18}O$), hasta terminar dominando este último; ejemplo de este tipo es el cuarzo de tipo III, con valores que coinciden plenamente con las observadas en la roca alterada hidrotermalmente, por lo que se estima que el fluido será similar en ambos.

5-8.3.5. Origen de los fluidos a partir de los isótopos de Sr

Al igual que en la roca alterada hidrotermalmente, resulta imposible establecer una isocrona congruente con los valores obtenidos, ni ellos solos, ni en conjunción con los correspondientes a la alteración hidrotermal (Figura 5-41). El cálculo de la signatura de Sr inicial, al igual que en la roca alterada, se ha realizado a partir de una edad de 12 millones de años. Los datos obtenidos muestran un rango de 0,7114-0,7129 de $^{87}Sr/^{86}Sr_i$, que coincide completamente con los valores observados en las zonas alteradas, si bien la relación $^{87}Rb/^{86}Sr$ siempre es muy baja, cercana a 0. El valor $^{87}Sr/^{86}Sr_i$ más bajo corresponde al concentrado de óxidos de Mn (0,7114), siendo los análisis de muestra total de venas apenas ligeramente superiores (0,7120-0,7122), muy similar al de las mineralizaciones diseminadas (0,7123). Las muestras de barita en venas son las que presentan los valores más altos (0,7129).

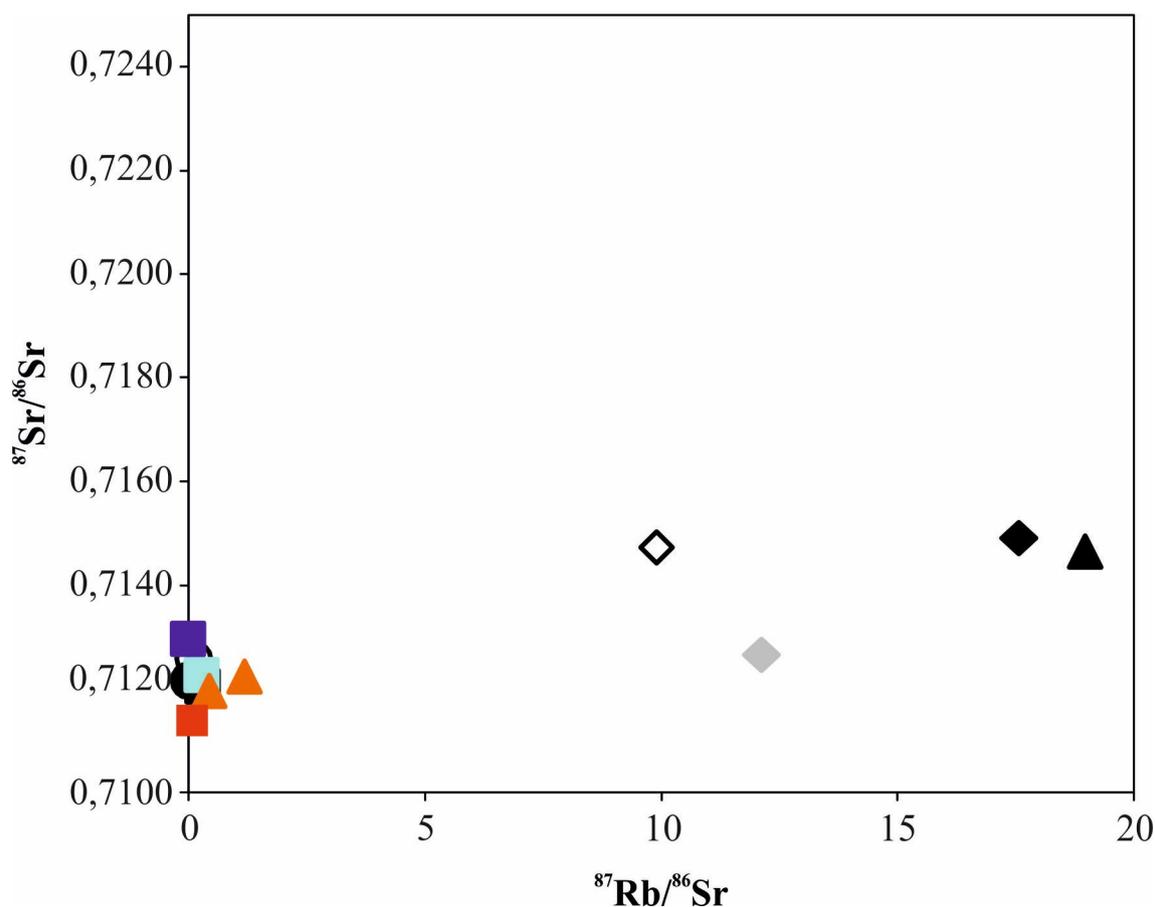


Figura 5-41. Gráfico $^{87}Rb/^{86}Sr$ vs $^{87}Sr/^{86}Sr$, donde se representan los valores de los diferentes datos obtenidos de mineralizaciones diseminadas y en venas (azul claro, mineralización diseminada; naranja, venas en muestra total; azul marino, concentrado de barita en venas; rojo, concentrado de óxidos de Mn en venas); se representan para una comparación los datos correspondientes a rocas con alteración hidrotermal (Figura 4-37).

Como en las rocas alteradas (capítulo 4-5), se propone para el Sr un origen heredado, reciclando la signatura existente en las rocas volcánicas de la zona (las rocas calcoalcalinas de Cabo de Gata muestran un rango de valores de 0,7115-0,7180).

5-8.3.6. Origen de los metales a partir de los isótopos de Pb

El estudio de los datos obtenidos en las mineralizaciones del Distrito de San José revela unos valores similares a los ya obtenidos en dos muestras realizadas por Arribas (1992). En el gráfico $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figura 5-42) se observa que los valores obtenidos muestran proporciones radiogénicas por encima de la curva de Stacey y Kramers (1975). A escala de litologías de la zona, los valores de las mineralizaciones coinciden con los obtenidos en las rocas volcánicas del Distrito de San José, lo cual apunta a una fuente similar para ambos, de tipo magmático modificado. Dicha modificación se explicaría por contaminación cortical, como remarca el hecho de que los valores obtenidos son cercanos a los observados en rocas del basamento de la región.

Los datos correspondientes a las mineralizaciones de San José (tanto los del presente trabajo como los dos realizados por Arribas (1992) y Rodalquilar muestran grupos bien definidos que señalan eventos independientes. Al tener en cuenta las rocas volcánicas existentes en cada zona, se comprueba la diferencia entre ambos distritos, observando que la roca de caja volcánica de cada zona tiene un control importante sobre las mineralizaciones que encajan en dichos materiales. Las diferencias entre San José y Rodalquilar se deberían a la existencia de dos pulsos magmáticos diferentes, sugiriendo diferentes proporciones de asimilación de materiales corticales. La signatura isotópica de cada uno de los depósitos minerales parece estar estrechamente ligada a la génesis de las rocas volcánicas en las que encajan, bien por tener un origen similar en la fuente, bien por heredar su signatura isotópica por lavado. La mayor relación de los datos de San José respecto a otros yacimientos encajados en rocas del basamento, así como con las diferentes rocas metamórficas propiamente dichas, apuntan a que, en San José, la relación de los magmas que dieron lugar a las rocas volcánicas de la zona de San José (y, por ende, el de las mineralizaciones) con las rocas del basamento fue mucho mayor que en Rodalquilar.

5-8.3.7. Cinturón Volcánico Cabo de Gata-Cartagena: formación de los depósitos a escala regional

Se ha procedido a comparar la signatura isotópica del S observada en el Distrito de San José con los obtenidos en otros distritos. Esta información es principalmente bibliográfica: para Rodalquilar, Arribas (1992) y Arribas *et al.* (1995); Carboneras, Carrillo Rosúa (2005); Sierra Almagrera, Morales Ruano (1994); Águilas, Morales Ruano (1994); y Cartagena, Friedrich *et al.* (1964) y Andreazini Sabaté *et al.* (2015). La excepción corresponde a Mazarrón, donde se ha realizado un detallado estudio, cuyos resultados se encuentran en Esteban-Arispe *et al.* (2016). Este estudio incluye un estudio isotópico, cuyos datos (Tabla 12) se comentan en este capítulo.

Dichos valores isotópicos de S (Figura 5-43) se han comparado con los datos de signatura propuesta para magmas ($0 \pm 2\%$; Ohmoto y Goldhaber, 1997) y rocas volcánicas calcoalcalinas del Cinturón Volcánico Cabo de Gata-Cartagena (-0,6 a 7,3%; Arribas *et al.*, 1995). Se observa que ningún distrito muestra un rango de datos que coincida exactamente con el campo magmático, y sólo la mineralización diseminada de San José y las mineralizaciones de Rodalquilar, Sierra Almagrera y Águilas coinciden con el campo de las rocas volcánicas calcoalcalinas de la zona. Cabe reseñar en este punto que únicamente en los dos primeros casos la mineralización encaja en rocas

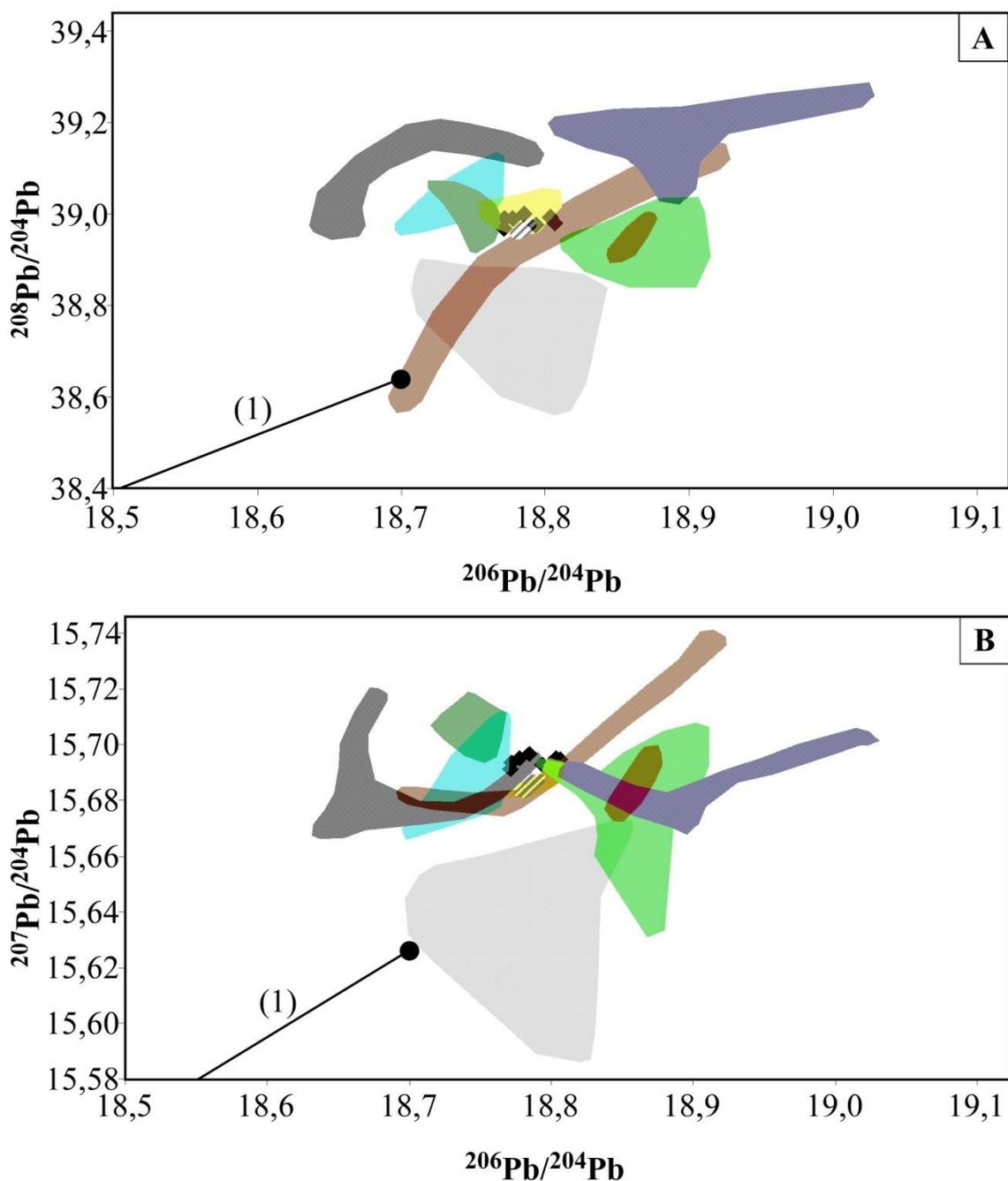


Figura 5-42. Diagramas binarios de isótopos de Pb, representándose los valores obtenidos en el presente trabajo (rombos sólidos). A. Diagrama $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. B. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. En ambos se indica mediante una recta (1) el desarrollo de la relación en el reservorio en función de la edad (tomado de Stacey y Kramers, 1975); el punto señala una edad de 0 Ga (1 Ga=1.000.000.000 años). Junto a los datos propios se han representado los campos de diferentes materiales de la región: campo rayado, otros datos de San José (Arribas, 1992); campo rojo, mineralizaciones de Rodalquilar (Arribas, 1992); verde claro, rocas volcánicas calcoalcalinas de Rodalquilar (Arribas, 1992; Conticelli et al., 2009); amarillo, rocas volcánicas calcoalcalinas de San José (Conticelli et al., 2009); gris claro, rocas volcánicas de Cabo de Gata (Turner et al., 1999); azul claro, mineralizaciones de venas y tipo manto del Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena (Arribas, 1992); verde oscuro, mineralizaciones de Cartagena (Graeser y Friedrich, 1970); marrón, rocas carbonatadas del Triásico Medio-Superior y Jurásico (Arribas, 1992); azul marino, metasedimentos clásticos del Pérmico y Triásico Inferior (Arribas, 1992); gris oscuro, metasedimentos clásticos del Paleozoico (Arribas, 1992).

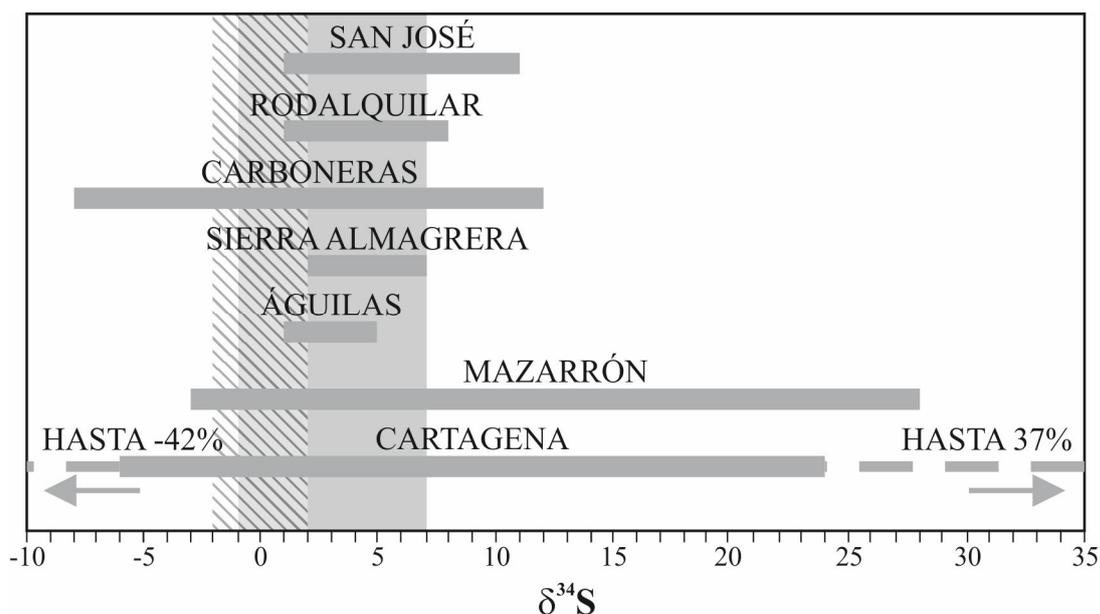


Figura 5-43. Diagramas donde se representan los rangos isotópicos de los sulfuros de diferentes depósitos minerales del SE de España: San José (presente trabajo), Rodalquilar (Arribas, 1992 y Arribas *et al.*, 1995), Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005), Sierra Almagrera (Morales Ruano, 1994), Águilas (Morales Ruano, 1994), Mazarrón (Esteban-Arispe *et al.*, 2016) y Cartagena (Friedrich *et al.*, 1964 y Andreazini Sabaté *et al.*, 2015). Se superponen los campos correspondientes a las firmas isotópicas magmáticas ($0 \pm 2\text{‰}$; Ohmoto y Goldhaber, 1997) y la correspondiente para las rocas volcánicas calcoalcalinas del Cinturón Volcánico Cabo de Gata-Cartagena ($-0,6$ a $7,3\text{‰}$; Arribas *et al.*, 1995).

volcánicas, mientras que el resto tiene el basamento metamórfico como encajante, si bien se vinculan metalogénicamente con los eventos magmáticos en la zona (Morales Ruano, 1994). Sin embargo, San José y Carboneras muestran rangos de 6-10‰, que superan el campo establecido para las rocas volcánicas de la región; de forma más extrema, Mazarrón y Cartagena muestran mayor dispersión, que sólo coinciden parcialmente con los de las rocas volcánicas. En Mazarrón, los datos isotópicos de S muestran un rango de datos muy amplio, que va de -3 a 28‰ $\delta^{34}\text{S}$. Esta variación de 31‰ no es única en la zona, observándose de forma similar en el Distrito de Cartagena (alcanzando variaciones de 30‰, y del 79‰ teniendo en cuenta valores extremos; Friedrich *et al.*, 1964 y Andreazini Sabaté *et al.*, 2015), como se puede observar en la Figura 5-43.

Si bien se ha propuesto un modelo convencional de depósitos epitermal en los yacimientos de la zona, con un S de procedencia mayoritariamente magmática, la falta de correspondencia con los valores del magmatismo en la zona y los amplísimos rangos observados, apuntan a la necesidad de una fuente adicional de S, sino mayoritaria si de mezcla entre esta nueva fuente con la magmática. Una de las fuentes ya propuesta para San José, las evaporitas triásicas, sería plausible como fuente del S observado en todos estos depósitos.

A favor de esta hipótesis se encontraría la afinidad isotópica de este sulfato (9-17‰ $\delta^{34}\text{S}$) con los sulfuros de las mineralizaciones estudiadas, el origen profundo de los fluidos mineralizadores (no limitándose a zonas poco profundas) y la disponibilidad de importantes depósitos de este sulfato a lo largo de todo el Cinturón Volcánico. El sulfato sufriría un proceso de Sulfato Reducción, ya propuesto en algunos depósitos (para Cartagena, Andreazini Sabaté *et al.*, 2015; para Mazarrón, Esteban-Arispe *et al.*, 2016). En San José, Mazarrón, Cartagena y, en menor medida, Carboneras, se daría

Tabla 5-12. Datos de isótopos estables del depósito mineral de Mazarrón. (*) Análisis por combustión por láser in situ. (**) $\delta^{18}\text{O}$ del fluido ($T = 190\text{-}260^\circ\text{C}$).

SULFUROS					
MUESTRA	MINERAL	$\delta^{34}\text{S}$	MUESTRA	MINERAL	$\delta^{34}\text{S}$
MZR-SA-5	Pirita	-2,9	M-7	Galena	8,5
M-6	Pirita	7,5	M1	Galena	5,7
MZR-893-B-1	Pirita	22,8	M-17	Galena	9,7
M-17	Pirita	21,5	872-B-2 (*)	Galena	8,0
M-7	Pirita	3,9	872-B-2 (*)	Galena	8,2
S-872	Pirita	8,8	872-B-2 (*)	Galena	9,4
MZR-15	Pirita	15,4	872-B-3 (*)	Galena	10,7
872-B-2 (*)	Pirita	8,9	1-1 (*)	Galena	8,5
872-B-2 (*)	Pirita	10,1	1-1 (*)	Galena	7,8
872-B-3 (*)	Pirita	12,3	1-1 (*)	Galena	7,8
1-2 (*)	Pirita	16,5	1-2 (*)	Galena	8,5
893-BX-1 (*)	Pirita	26,7	1-2 (*)	Galena	10,1
893-BX-1 (*)	Pirita	24,6	893-BX-1 (*)	Galena	9,1
893-BX-1 (*)	Pirita	24,4	M-3	Galena	3,7
893-BX-1 (*)	Pirita	21,5	M-3	Esfalerita	8,9
893-B-2 (*)	Pirita	28,4	M-3	Esfalerita	9,5
893-B-2 (*)	Pirita	25,5	M-7	Esfalerita	8,7
MZR-SA-853-B	Pirita	-0,1	872-B-2 (*)	Esfalerita	10,5
893-BX-1 (*)	Marcasita	24,1	MZR-SA-853-B	Esfalerita	9,7
893-BX-1 (*)	Marcasita	28,0	1-1 (*)	Esfalerita	10,0
893-BX-1 (*)	Marcasita	27,9	1-2 (*)	Esfalerita	10,6
893-BX-1 (*)	Marcasita	28,3	893-BX-1 (*)	Esfalerita	12,3
893-BX-1 (*)	Marcasita	25,8	M-1	Esfalerita	8,7
893-B-2 (*)	Marcasita	25,6	M-1	Esfalerita	8,4
893-B-2 (*)	Marcasita	26,7	M-6	Esfalerita	9,1
M-7	Calcopirita	4,9	M-893-B-1	Esfalerita	12,3
MZR-SA-853-B	Galena	6,4	M-893-B-1	Esfalerita	11,4
M-893-B-1	Galena	9,8			
SULFATOS					
MUESTRA	MINERAL	$\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$		$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\delta^{34}\text{S}$
MZR-13	Barita	16,6		0,7142	53,9
MZR-13	Barita	16,6		0,7142	53,5
MZR-SA-A	Barita	11,5		0,7143	14,8
MZR-SA-B	Barita				18,5
MUESTRA	MINERAL	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$		$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\delta^{34}\text{S}$
MZR-11	Alunita	6,7		0,7155	1,4
MZR-8-A-1	Jarosita				12,7
MZR-8-A-2	Jarosita	3,2			14,0
MZR-8-B-A	Jarosita				2,4
MZR-8-B-B	Jarosita				2,8
MZR-12-A	Jarosita	13,2			3,6
MZR-12-C	Jarosita	12,5		0,7139	4,9
CARBONATOS					
MUESTRA	MINERAL	$\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$	$d^{18}\text{O}$ fluido (**)	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{min}}$
M-1	Dolomita	23,1	12,5-15,8		-9,1
M-3	Dolomita	19,0	8,4-11,7		-9,2
M-17	Dolomita	13,4	2,8-6,1	0,7138	-10,6
M-893-B	Dolomita	11,4	0,8-4,1		-11,2
M-893-B-1	Dolomita	22,1	11,5-14,8	0,7084	-0,9
M-893-B-1-X	Dolomita	21,3	10,7-14,0	0,7084	-1,1
MZR-853-B	Dolomita	16,4	5,8-9,1	0,7141	-10,3
M-6	Siderita	20,0	8,4-12,0	0,7128	-7,7
SILICATOS					
MUESTRA	MINERAL	$\delta^{18}\text{O}_{\text{min}}$	$d^{18}\text{O}$ fluido (**)		
M1	Cuarzo	13,0	0,7-4,5		
M-3	Cuarzo	13,9	1,7-5,5		
M-7	Cuarzo	14,4	2,1-6,0		
M-893-B	Cuarzo	12,6	0,4-4,2		
M-6	Cuarzo	12,6	0,3-4,1		

TSR, que estaría avalado por la existencia de fraccionamientos bajos ($\leq 10-22\text{‰}$; Machel *et al.*, 1995), y por la elevada temperatura ($>150^\circ\text{C}$), incompatible con la supervivencia de microorganismos. En Mazarrón y Cartagena, la existencia de amplios rangos se vincularía al desarrollo de un proceso de TSR en sistema cerrado. En Mazarrón, el detallado estudio mineralógico (Tabla 5-13) muestra que la mineralización se ha desarrollado en 3 etapas diferentes: una etapa temprana (o pre-mineralización), definida por pirita y, en menor medida, pirrotita; una etapa intermedia (o mineralización), donde se forman depósitos de esfalerita, galena, magnetita, pirita y calcopirita; y una etapa tardía (o post-mineralización), con pirita coloforme y marcasita. El estudio isotópico revela que el proceso continuado de TSR provoca un progresivo y prolongado aumento en los valores de $\delta^{34}\text{S}$, tanto a escala de toda la mineralización, como en cada etapa (Figura 5-44). Un aumento similar se ha propuesto para San José.

La existencia de valores negativos en Carboneras y Cartagena apuntarían a la posible existencia de procesos de BSR (Carrillo Rosúa, 2005; Carrillo Rosúa *et al.*, 2016), complementarios a los TSR desarrollados. Este proceso requeriría temperaturas más bajas que las detectadas en dichas mineralizaciones. Para explicar estos valores, una posibilidad es que su desarrollo ocurra en los márgenes del sistema, en zonas suficientemente más frías para permitir el desarrollo bacteriano.

El proceso de TSR requiere de un catalizador para que ocurra dicha reducción. En Mazarrón, el estudio isotópico de los carbonatos aporta que, en el C (Figura 5-45.A), sus valores son negativos y relativamente homogéneos (-8 a -11‰ $\delta^{13}\text{C}$). Estos valores apuntan a un origen parcialmente biogénico del C, siendo la fuente más probable el grafito existente en los esquistos del basamento. Éste se liberaría durante los procesos

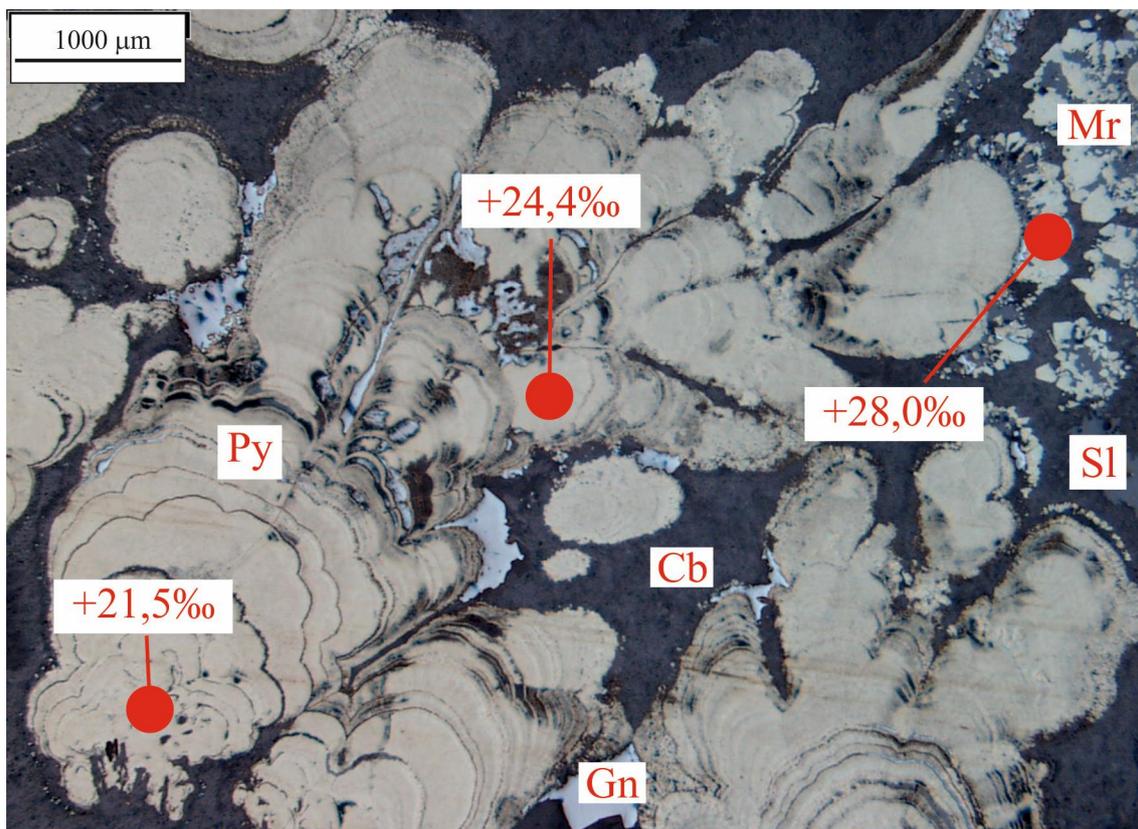


Figura 5-44. Imagen al microscopio óptico de luz reflejada, donde los análisis puntuales mediante láser de pirita coloforme revelan un crecimiento en la signatura isotópica de S (de izquierda a derecha).

Tabla 5-13. Secuencia paragenética propuesta para las mineralizaciones de Mazarrón, definida a partir del estudio mineralógico y textural.

Mineral	Hidrotermalismo			Meteorización
	Etapa temprana o pre-mineralización	Etapa intermedia o mineralización	Etapa tardía o post-mineralización	
Pirita	[Barra gruesa]			
Marcasita			[Barra fina]	
Esfalerita		[Barra gruesa]		
Galena		[Barra gruesa]		
Calcopirita			[Barra fina]	
Pirrotita	[Barra fina]		[Barra fina]	
Arsenopirita		[Barra fina]		
Sulfosales Cu		[Barra fina]	[Barra fina]	
Cuarzo	[Barra gruesa]			
Carbonatos	[Barra gruesa]			
Magnetita			[Barra gruesa]	
Barita	[Barra fina]	[Barra gruesa]	[Barra gruesa]	
Hematites			[Barra fina]	[Barra fina]
Alunita			[Barra fina]	[Barra fina]
Jarosita			[Barra fina]	[Barra fina]
Yeso				[Barra gruesa]
Cerusita				[Barra gruesa]
Anglesita				[Barra gruesa]
Carbonato Cu				[Barra gruesa]

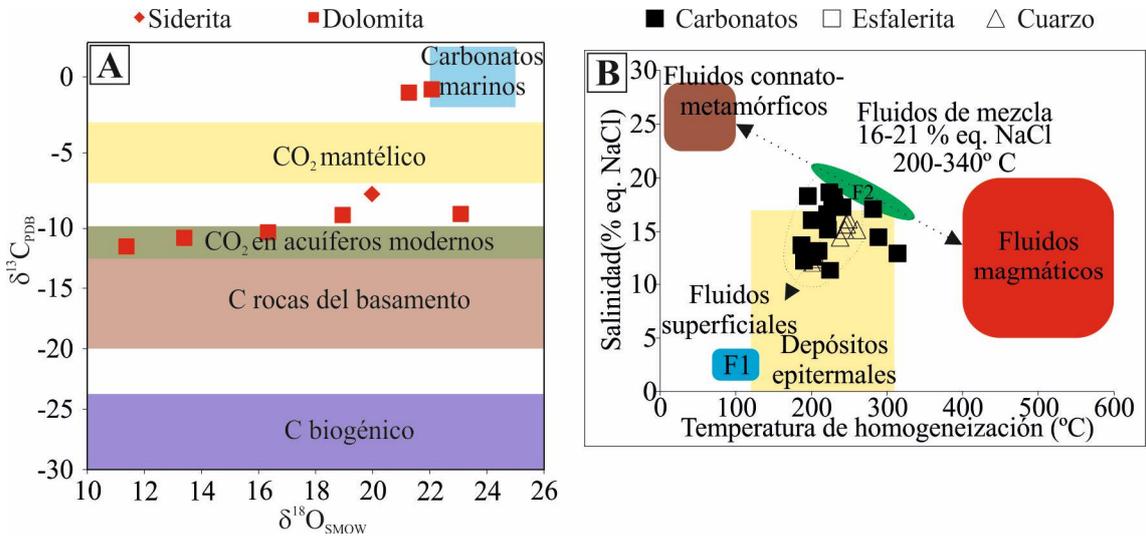


Figura 5-45. Diagramas binarios donde se representan diferentes datos obtenidos en la mineralización de Mazarrón. A. $\delta^{13}C_{PDB}$ vs $\delta^{18}O_{SMOW}$, donde se representan los datos de los carbonatos analizados. Se han representado los rangos correspondientes a un origen biogénico (Vogel, 1993), basamento de la zona (Alt et al., 2012), mantélico (Javoy et al., 1986; Deines et al., 1991; Cartigny et al., 1998), carbonatos marinos (Ohmoto y Rye, 1979) y del CO_2 actual en acuíferos modernos de la zona (Pérez del Villar et al., 1998). B. Salinidad vs Temperatura de homogeneización, representándose los valores obtenidos en el presente trabajo y los diferentes fluidos (en los depósitos epitermales, de Bodnar et al., 2014; el dato de los fluidos magmáticos ha sido modificado de Hedenquist y Lowenstern, 1994).

metamórficos en forma de CH_4 . Dicho CH_4 sirve de catalizador en los procesos de TSR, dando como subproducto un CO_2 que, añadido al fluido mineralizador, formará carbonatos (Esteban-Arispe *et al.*, 2016), y cuya emisión se observaría en sistemas actuales (Pérez del Villar *et al.*, 1998).

La interacción de fluidos de cuenca que han lixiviado sulfatos y/o procedentes/derivados del metamorfismo con los de tipo magmático podría ocurrir de forma directa, por adición de los primeros a los segundos, o indirecta, mediante la transferencia de ciertos elementos (S, K) al fluido hidrotermal ascendente. Un ejemplo del primero sería Mazarrón (Figura 5-45.B), donde para el estudio microtermométrico preliminar se observan salinidades de 12-18% NaCl eq. y temperaturas de formación de 190-260° C. Se interpreta que consiste en la mezcla de dos fluidos, un primero de tipo superficial y un segundo que a su vez sería el producto de la mezcla de fluidos connato-metamórficos con fluidos magmáticos. Un ejemplo de influencia indirecta sería San José (presente estudio), donde no se observa el aporte directo de fluidos connato-metamórficos a los fluidos mineralizadores, pero sí una geoquímica anómala que apoya dicha influencia.

Por todo ello, se sugiere un modelo para los depósitos de la zona (Figura 5-46), con una intrusión ígnea en profundidad, cuyo calor sería el motor del sistema hidrotermal desarrollado. En Rodalquilar, Sierra Almagrera y Águilas, no habría proceso de Sulfato Reducción o sería de escasa entidad, siendo el principal aporte del S por derivación magmática. En los demás casos, el fluido hidrotermal interactuaría con un fluido modificado, que ha lixiviado sulfatos de las unidades evaporíticas del basamento, y cuya existencia se ha determinado por diversos factores isotópicos observados; de este modo, justificando entre otros el aporte de metales como Pb, Zn y Ag, y cuya procedencia se considera cortical (p. ej. mediante isótopos de Pb). Dicha interacción daría lugar al TSR, incorporándose entonces el S a los fluidos hidrotermales. Este proceso requeriría un catalizador; en Mazarrón, se ha determinado que es el CH_4 , liberado en profundidad en los procesos metamórficos que afectan a esquistos ricos en grafito, cuyo subproducto (CO_2) también se añadiría al fluido hidrotermal. No se descarta el mismo catalizador en los demás sistemas, si bien no hay abundancia de carbonatos (San José) o bien no reflejan dicha signatura (Carboneras).

El desarrollo de BSR se daría en zonas con temperatura que permita dicha actividad (p. ej. borde del sistema hidrotermal), proponiéndose en Carboneras y Cartagena, donde los valores obtenidos pueden llegar a ser muy negativos.

Otra diferencia radicaría en que, mientras que en San José y Carboneras el sistema sería de tipo abierto, en Mazarrón (y posiblemente Cartagena) sería de tipo cerrado, permitiendo valores muy altos en la signatura isotópica del S.

5-8.4. Conclusiones

- Los datos isotópicos de S confirman la existencia de dos mineralizaciones diferentes en San José: por un lado, las mineralizaciones diseminadas ligadas a las silicificaciones y la alteración hidrotermal a escala distrito; por otro lado, las mineralizaciones en venas.
- Los valores correspondientes a la mineralización diseminada apuntan al origen de fluidos con signatura magmática (bien por origen directo, bien por lavado de las rocas volcánicas), que posiblemente sufriera un proceso de hidrólisis, explicando a la vez la coexistencia de piritita y barita, y un aumento abrupto de acidez que permitiese la alteración hidrotermal observada en la zona.

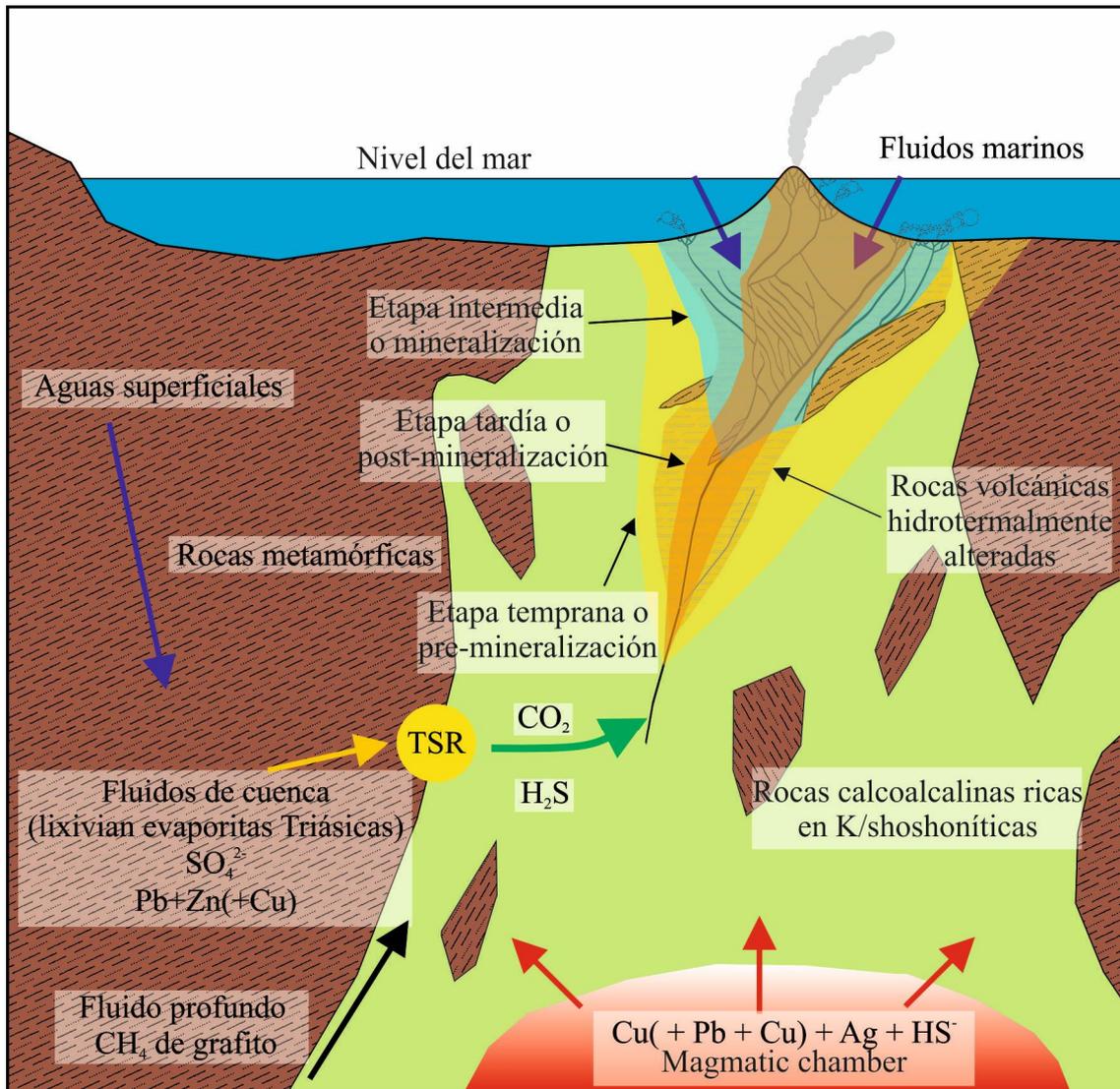


Figura 5-46. Modelo esquemático para el sistema hidrotermal de Mazarrón, extensible como modelo de depósitos para el SE de España (ver texto) (modificado de Esteban-Arispe et al., 2016).

- En las mineralizaciones en venas, se propone la existencia de una mezcla de fluidos: por un lado, un fluido con signatura modificada ascendente; y por el otro, un fluido con signatura marina descendente. Ello explicaría la existencia de un zonado mineral en dichas venas: en zonas profundas (dominando fluidos modificados) la presencia de sulfuros, mientras que en zonas someras domina la barita, cuyo azufre es aportado por sulfatos marinos (en un ambiente oxidante). Esta idea estaría apoyada, además de en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en sulfuros y sulfatos, sino también por los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de estos últimos.
- En los fluidos modificados presentes en profundidad de las mineralizaciones en venas, se propone una mezcla de signatura magmática con fluidos que transportan S, aportado por TSR a partir de sulfatos lixiviados del basamento. Esto permitiría un rango más amplio que el correspondiente para las rocas volcánicas de la zona, alcanzando valores significativamente más altos.
- El estudio isotópico del O en cuarzo y del H de las inclusiones fluidas muestra una diferencia entre dos mineralizaciones: mineralización diseminada y mineralización en venas. En el primero, y tal y como se propuso en el bloque de

alteración hidrotermal, para los fluidos se propone un origen magmático (fluidos no reequilibrados) y/o un fluido connato-metamórfico; no se descarta la existencia de ambos a la vez, existiendo indicios en ambos sentidos. En las mineralizaciones en venas, parece observarse una cierta diferenciación, con un cuarzo de grano fino y temprano (tipo I) con signatura que coincide completamente con la propuesta para un origen magmático. Por el contrario, el cuarzo de grano grueso y tardío (tipo III) muestra una signatura que coincide con la observada en la roca hidrotermalmente alterada y las silicificaciones, por lo que se propone un origen similar al propuesto para la mineralización diseminada.

- Los valores isotópicos de Sr en todas las mineralizaciones (tanto diseminada como en venas) coinciden en el rango de los datos observados en las rocas volcánicas de la zona, por lo que predomina una herencia de la roca volcánica encajante.
- Los datos isotópicos de Pb confirman lo ya observado en las dataciones, y es que las mineralizaciones de San José y Rodalquilar muestran signaturas diferentes entre sí, por lo que se tratan de eventos diferentes. Además, la comparativa con datos bibliográficos pone en evidencia una estrecha relación entre las rocas volcánicas encajantes y las mineralizaciones. En San José, los datos muestran una signatura más afín a las rocas metamórficas del basamento que en Rodalquilar, posiblemente debido a una mayor contaminación cortical del magmatismo de la zona.
- La comparativa de los datos isotópicos de S obtenidos en San José y Mazarrón con la bibliografía de otros depósitos minerales revela que el modelo clásico de S de origen principalmente magmático en los sistemas epitermales no es correcta. Por el contrario, dominan los depósitos donde una parte significativa del S de sistema hidrotermal procede de la reducción de sulfatos, siendo su área fuente los sulfatos presentes en el basamento. Dominarían los procesos de TSR, si bien habría casos donde se desarrollaría BSR, si bien en principio no en San José ni en Mazarrón.

5-8.5. Concluding remarks

- S isotopic data reinforce the development of two different deposits in San José: in one side, disseminated mineralizations, linked to silicifications and district scale hydrothermal alterations; in other side, veins mineralization.
- At disseminated mineralization, S has values with magmatic signature (directly from magmatic fluids, or leaching volcanic rocks). Probably develops hydrolysis, allowing pyrite and barite coexistence and sudden acidification which provoke hydrothermal alteration of the zone.
- In case of veins mineralization, data point out the development of fluid mixing, with upwelling deep fluid with modified signature and downstream marine fluids. This point explains mineral zonation in veins: at deep (with fluids with deep origin) sulfides and in shallow zones barite, formed from marine sulfates (oxidized environment). In favour of this hypothesis are isotopic evidences: $\delta^{34}\text{S}$ in sulfides and sulfates, and $\delta^{18}\text{O}$ in sulfates.
- In case of upwelling deep fluid with modified signature, we propose mixing of magmatic fluids with others that add S, extracted by TSR from sulfates of basement. This point explains isotopic range, wider than observed in volcanic rocks of the zone, reaching higher values.

- O isotopes of quartz and H of fluid inclusions present in this mineral reinforce the differentiation between disseminated and veins mineralizations. In first case, mineralizing fluids are non-reequilibrated magmatic and/or connate-metamorphic. In second case, early quartz (I type) start with magmatic fluids, that change in late quartz (III type), with similar signature to silicifications and hydrothermally altered rocks and therefore with similar origin.
- Sr isotopic data in both mineralizations (disseminations and veins) show similar values to those observed in volcanic rocks, so that have important volcanic rock inheritance.
- Differences in Pb values remark Rodalquilar and San José are formed in different events, as seen previously with dating of both deposits. Besides this, bibliographic data indicate close relation between volcanic host rock and mineralizations in each case. In San José, data are more related with metamorphic basement than Rodalquilar, probably by higher crustal contamination.
- Comparison of S isotopic data of San José and Mazarrón with values in bibliographic data at other mineral deposits point out that in deposits of SE Spain not dominated S magmatic source. Conversely, in most deposits S from sulfate reduction is an important source, concretely from sulfates of basement rocks. TSR is main system, but in some cases also appear BSR (not in San José and Mazarrón).

6.- SULFATOS DE Fe-Al

6-1. ANTECEDENTES

La presencia de los sulfatos de Fe-Al ligado a depósitos epitermales es un aspecto destacable en este tipo de yacimientos a lo largo de todo el mundo (e.g. Rye, 2005). Sus principales características mineralógicas, texturales y geoquímicas han sido ampliamente estudiadas.

6-1.1. Características y naturaleza de los sulfatos de Fe-Al en depósitos epitermales: apuntes bibliográficos

Si bien la jarosita y la alunita son fases muy comunes en los depósitos epitermales, las asociaciones que engloban los sulfatos aquí expuestos se componen de otros sulfatos, así como arseniatos, fosfatos y otras fases, constituyendo los denominados fosfatos y sulfatos de aluminio del supergrupo de la alunita (minerales “APS”, por sus siglas en inglés; Jambor, 1999 y 2000, Dill 2001); la geoquímica de los fluidos hidrotermales mineralizantes (concretamente la concentración de los diferentes elementos) son los que controlan la formación de uno u otro, así como la temperatura, el pH y fO_2 (Stoffregen, 1987).

6-1.1.1. Modo de aparición

La presencia de estas fases se ha observado definiendo dos ambientes diferentes, si bien no son excluyentes entre sí y pueden aparecer asociadas:

1.- Reemplazamiento de la roca de caja: los sulfatos aparecen diseminados en la roca hidrotermalmente alterada. El reemplazamiento puede ser selectivo y parcial, vinculado a fenocristales de minerales determinados, o llegar a ser sistemático y total, reemplazando total o en gran parte la antigua roca volcánica (conservándose aquellas fases más resistentes, como por ejemplo cuarzo y circones) (Sillitoe, 1993; Arribas *et al.*, 1995; Panteleyev, 1996; Hedenquist *et al.*, 2000; Camprubí y Albinson, 2006).

2.- Sistemas de venas: estos minerales aparecen definiendo una red de venas y fracturas (cuya potencia varía desde submilimétrica a métrica). Si bien pueden aparecer de forma aislada, generalmente aparecen agrupados, definiendo una densa red de venas entrecruzadas que dan lugar a una textura tipo *stockwork* (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 1995; Morales Ruano, 1994; Carrillo Rosúa, 2005).

6-1.1.2. Origen: ambientes de formación

La presencia de estas fases en contextos hidrotermales ligados a magmatismo se vincula a diversos procesos mineralizadores (Rye, 2005; Figura 6-1):

1.- Precipitación en sistemas magmáticos: se ha observado la existencia de sulfato reemplazando el grupo fosfato del apatito (Banks, 1982; Drexler, 1982; Noble y Silberman, 1984; Rye *et al.*, 1990; Deen, 1990; Deen *et al.*, 1994), y anhidrita (Luhr *et al.*, 1984; Deen, 1990; Fournelle, 1990; Bernard *et al.*, 1991; McKibben *et al.*, 1996; Rose *et al.*, 2000). Además, el sulfato aparece ligado a sistemas hidrotermales de muy alta temperatura directamente asociados a emplazamientos magmáticos a cierta profundidad, que dan lugar a la formación de depósitos minerales, como en los pórfidos; en estas mineralizaciones se forman y depositan sulfatos, especialmente de tipo anhidrita (Gustafson y Quiroga, 1995; Proffett, 2003; Field *et al.*, 2005; Russin, 2008).

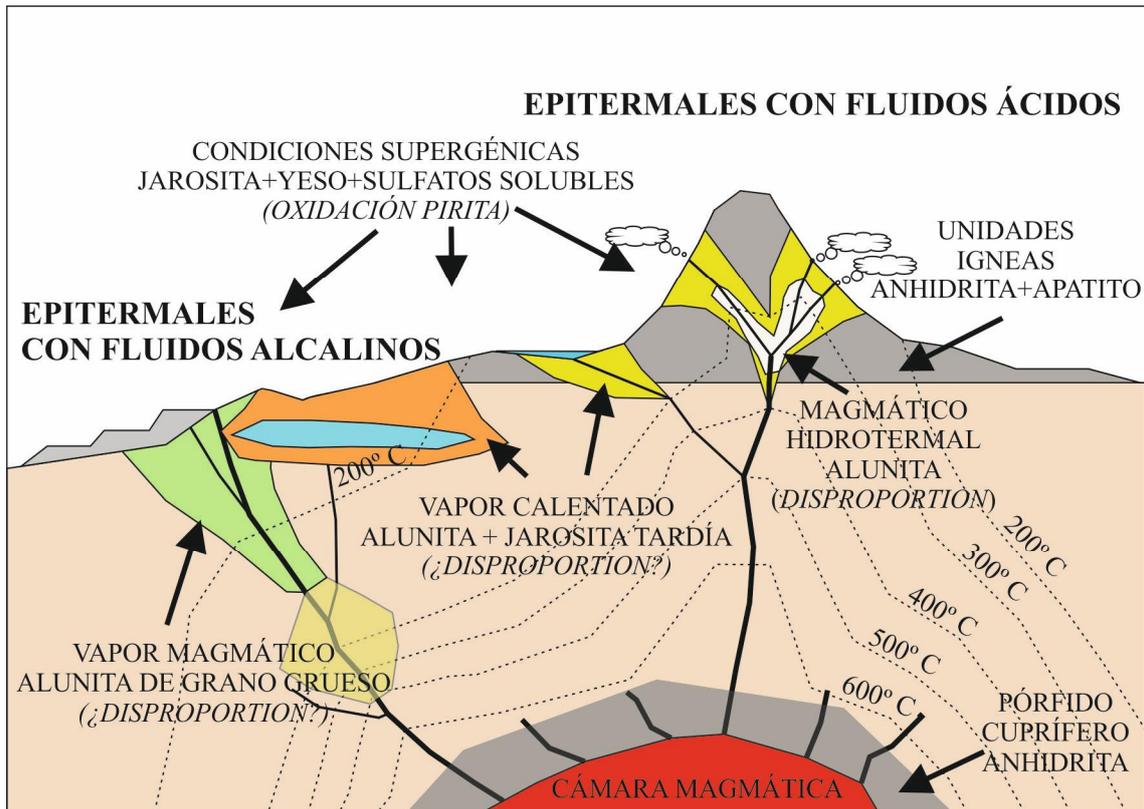


Figura 6-1. Similar esquema de la Figura 4-1, indicándose en esta figura los diferentes mecanismos de formación de sulfatos, ligados a procesos epitermales, tanto de forma indirecta (rocas ígneas, pórfidos cupríferos, ambientes supergénicos) como de forma directa (magmático-hidrotermal, vapor magmático, vapor calentado).

2.- Formación directa a partir de fluidos hidrotermales de derivación magmática: la formación de los sulfatos se desarrolla en condiciones ácidas, a partir de fluidos diferenciados de sistemas magmáticos, que sufren procesos de formación simultánea de HS^- y SO_4^{2-} (*disproportion*). El sistema suele mostrar, si se forma a partir de fluidos hidrotermales ricos en H_2S , la coexistencia de alunita y pirita, con aparición de barita (generalmente algo más tardía) (Ransome, 1909; Steven y Ratté, 1960; Deen *et al.*, 1994); en cambio, si lo dominante es fluido oxidado (SO_2), precipitará alunita de grano grueso (Rye *et al.*, 1992; Fifarek y Rye, 2005; Deyell *et al.*, 2005).

3.- Sistemas calentados por vapor (*steam-heated*) (entorno ácido-sulfatado): alunita y jarosita (la última, generalmente depositada de forma tardía) se forman al alcanzar el nivel freático fluidos ricos en H_2S y oxidarse (Rye *et al.*, 1992; Ebert y Rye, 1997; Rye y Alpers, 1997; Fifarek y Rye, 2005; Deyell *et al.*, 2005).

4.- Sistemas supergénicos: de forma tardía (con posterioridad a la formación del depósito epitermal), las condiciones meteóricas permiten, en zonas someras, la oxidación de los sulfuros de la mineralización (generalmente pirita), permitiendo la formación de jarosita, yeso y otros sulfatos solubles (Rye *et al.*, 1992; Rye y Alpers, 1997; Arribas *et al.*, 1995).

6-1.1.3. Fluidos mineralizantes: reacciones minerales

La forma en que se generan estos sulfatos a partir de un S originalmente magmático, puede ocurrir de dos formas, tal y como hemos observado anteriormente, y que se fundamenta en el propio estado de oxidación del magma (Ohmoto, 1986) y la relación genética de su formación (ver los casos anteriores):

1.- De forma reducida: a partir de H_2S , que sufre un proceso de oxidación, dándose entonces una reacción de $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$.

2.- De forma oxidada: a partir de SO_2 , el cual puede incorporarse directamente a la fase mineral formadora (p. e. $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{CaSO}_4$), o por un proceso de *disproportion*, donde se forman de forma simultánea las fuentes de sulfatos y sulfuros ($4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$) (Holland, 1965).

La oxidación de los fluidos reducidos conlleva el aporte de oxígeno de origen superficial (meteórico/marino; Schoen *et al.*, 1974), mientras que en el segundo la signatura del oxígeno es una mezcla del oxígeno magmático (SO_2) y el del ambiente de formación del sulfato (H_2O).

6-1.2. Estudios previos de sulfatos en el Cinturón Volcánico de Cabo de Gata-Cartagena

Se han realizado diversos estudios que implican sulfatos de la región volcánica del SE de España, no disponiéndose, sin embargo, de datos del distrito minero de San José. A continuación se presenta una síntesis de los trabajos publicados.

6-1.2.1. Rodalquilar

Como se ha apuntado en el capítulo 2-3.1.2, existe una abundante bibliografía sobre este yacimiento (p. e. Martín Vivaldi *et al.*, 1971 y Sanger Von Oepen *et al.*, 1989). En todos ellos, los autores hacen hincapié en la presencia de los sulfatos, ligados a este depósito epitermal.

No obstante, son los trabajos más modernos de Arribas (1992) y Arribas *et al.* (1995) los que mejor caracterizan y modelizan la formación de dichos sulfatos. Según estos trabajos, cabe diferenciar entre dos tipos de sulfatos:

1.- Un primer tipo corresponde a la alunita de estadio I, la cual aparece en la alteración argílica avanzada. En este ambiente, la alunita es la fase principal en el grupo de sulfatos y fases afines, si bien aparece también svanbergita-woodhouseita, crandallita y florencita. La alunita aparece en cristales tabulares de un tamaño que oscila de 10 μm a 3 mm, agrupados en *clusters* de un tamaño superior a 10 mm, reemplazando fragmentos de roca volcánica o fenocristales de feldespatos. El origen hidrotermal de esta alunita estaría vinculado a la datación de esta fase, que aporta una edad media (10,1 Ma), similar a la de la illita de la roca alterada y, por ende, al de la formación de la mineralización epitermal.

2.- La alunita de tipo II corresponde a una alunita presente en venas casi monominerálicas, que pueden llegar a alcanzar un tamaño métrico. En detalle, estas venas suelen ser dominadas por la mencionada alunita, si bien con cantidades variables de jarosita, hematites, caolinita y sílice en diferentes variedades (cuarzo, ópalo). El estudio en detalle de estas venas revela que se tratan de microcristales que nunca superan los 50 μm , con un hábito pseudocúbico. Aparecen generalmente ligadas a zonas de fuerte alteración hidrotermal (especialmente alteración argílica avanzada, a la que se

sobreimpone), en zonas superficiales; en ocasiones, la densidad de dichas venas y/o una mayor actividad de las mismas (facilitado por litologías porosas) lleva asociado el reemplazamiento por parte de la alunita de la roca de caja, generando cuerpos monominerálicos de límites irregulares y tamaño métrico, que han llegado a ser explotados en el pasado para su aplicación en la industria del cuero (curtiduría de pieles). Las dataciones realizadas a este tipo de materiales aportan una edad (3-4 Ma) claramente posterior a los eventos volcánicos e hidrotermales en la zona. Estos datos, junto a los isotópicos de S y O y los geoquímicos generales apuntan a un origen supergénico de estas venas, por alteración de los sulfuros, que dan lugar a fluidos ácidos sulfatados que forman estas familias de venas.

6-1.2.2. Carboneras

Morales Ruano et al. (2004) y Carrillo Rosúa (2005) describen la presencia de yeso y sulfatos de Fe-Al en este depósito epitermal.

El yeso, que es muy abundante, se presenta tanto rellenando las venas de cuarzo con sulfuros como en venas monominerálicas y rellenos en las zonas de alteración que van de argílica hasta silicificaciones.

La jarosita, natrojarosita, natroalunita y alunita aparecen exclusivamente en las zonas más someras con la alteración más intensa (silicificación, alteraciones argílicas y argílicas avanzadas), formando venas o de forma diseminada en la roca volcánica. En cuanto al quimismo de estas fases, destaca la ausencia de alunita (solo se ha descrito natroalunita) y la presencia de enriquecimientos de As, P y Pb.

Los valores de isótopos de S y O de estos sulfatos apuntan a un origen supergénico. No obstante, la abundancia de estos sulfatos (y la práctica ausencia de indicios de oxidación de piritita), y su presencia en forma de venas muy penetrativas de un origen difícilmente no hidrotermal, puede indicar que los sulfatos tuvieron un origen inicialmente primario, aunque después fueron transformados por un proceso meteórico que es el que marca la signatura isotópica.

6-1.2.3. Sierra Almagrera

En este distrito son especialmente abundantes los sulfatos, siendo la localidad tipo de algunas de estas fases (jarosita, zinkosita). Históricamente, la formación de la gran mayoría de estas fases en Sierra Almagrera se ha vinculado a la alteración supergénicas de las mineralizaciones de sulfuros que encajan en este distrito y a la propia roca de caja, permitiendo la formación de fluidos de gran complejidad química, dando lugar a la formación de una vasta variedad mineralógica (Arana y Guillén Mondéjar, 1997). Estos sulfatos aparecen tanto en las proximidades de las zonas superiores de las mineralizaciones metálicas, como en las antiguas escombreras mineras que jalonan la sierra, en forma de costras, eflorescencias y pátinas.

6-1.2.4. Mazarrón

Estas mineralizaciones presentan importantes cantidades de sulfatos, si bien pueden distinguirse 3 diferentes grupos (Arana *et al.*, 1993):

1.- Alunita, jarosita y yeso, que aparecen reemplazando de forma selectiva la antigua mineralogía volcánica de la roca de caja. Este reemplazamiento llega a ser total en algunos casos (alunitización), siendo dicha roca alterada explotada en la antigüedad como fuente de alumbre. Dichos reemplazamientos se han considerado en bibliografía

como primarios, resultado de una etapa de alteración hidrotermal generalizada final (Espinosa *et al.*, 1974).

2.- Las venas con mineralizaciones metálicas se muestran intensamente alteradas en superficie, estando reemplazadas las fases metálicas por sulfatos, óxidos y oxihidróxidos de Mn y Fe (Morales Ruano y Hach-Alí, 1990; Arana *et al.*, 1993).

3.- Las numerosas escombreras y balsas permiten la formación supergénica moderna de una gran cantidad de sulfatos de todo tipo (solubles o no) (Ortiz González, 1991; López-Aguayo *et al.*, 1992; Arana *et al.*, 1993; Estepa Molina *et al.*, 2009).

6-2. MINERALOGÍA Y QUIMISMO MINERAL DE LOS SULFATOS DE Fe-Al

Aunque este estudio está focalizado en el distrito de San José, de cara a una modelización que incluyese aspectos regionales se han realizado observaciones y análisis en otros depósitos (Rodalquilar, Mazarrón) de la región, o se han tomado datos de la bibliografía existente (Carboneras; Carrillo Rosúa, 2005).

6-2.1. Alunita

Es, junto a la jarosita, la fase más extendida en las mineralizaciones del SE de España. No obstante, no se muestra en todas ellas con igual forma y composición.

6-2.1.1. San José

La alunita en el Distrito de San José es abundante, presentándose fundamentalmente de dos modos:

1.- Diseminada en la roca de caja: como ya se ha indicado en el capítulo 4, en zonas de alteración argílica avanzada y silicificación. En la alteración argílica avanzada, aparece ligada a antiguos cristales de feldespatos potásico (Figuras 4-12.F y 4-15.H), desarrollándose en forma de cristales de muy pequeño tamaño (5 μm o inferior); dicho tamaño es similar en la silicificación, donde aparece rellenando fracturas y cavidades (Figura 6-2.A). En ambos aparece ligada a pirofilita y minerales del grupo del caolín (caolinita, dickita).

2.- En sistemas de venas: la alunita se presenta dando lugar a venas de potencia variable (desde submilimétricas hasta de más de un metro). Pueden aparecer de forma aislada (Figura 6-2.B), o en forma de importantes enjambres, dando a la roca un aspecto de *stockwork*. En estas venas se observan dos familias diferentes. En ocasiones, aparecen acompañadas por venas de menor entidad de las mineralizaciones en venas, con mineralización metálica, cortando y a la vez siendo cortadas por dichas venas, lo que apunta a una formación simultánea (Figura 6-2.C). Aparecen cortando tanto silicificación como otros tipos de alteración; en el segundo caso, causa procesos de alunitización (tanto de forma selectiva a escala mineral -feldespatos potásico, matriz- como de forma generalizada de toda la roca) (Figura 6-2.D).

La mayoría de las venas de alunita muestran una textura homogénea, con alunita de grano muy fino (alunita I) a núcleo (Figura 6-2.E), pasando a los bordes a alunita de grano más grueso (alunita II), mezclada con hinsdalita (Figura 6-2.F, detalles en el capítulo 6-2.4), observándose pequeños parches aislados de alunita I en su interior. Los cristales de alunita muestran siempre bandeados concéntricos al SEM, definidos por la

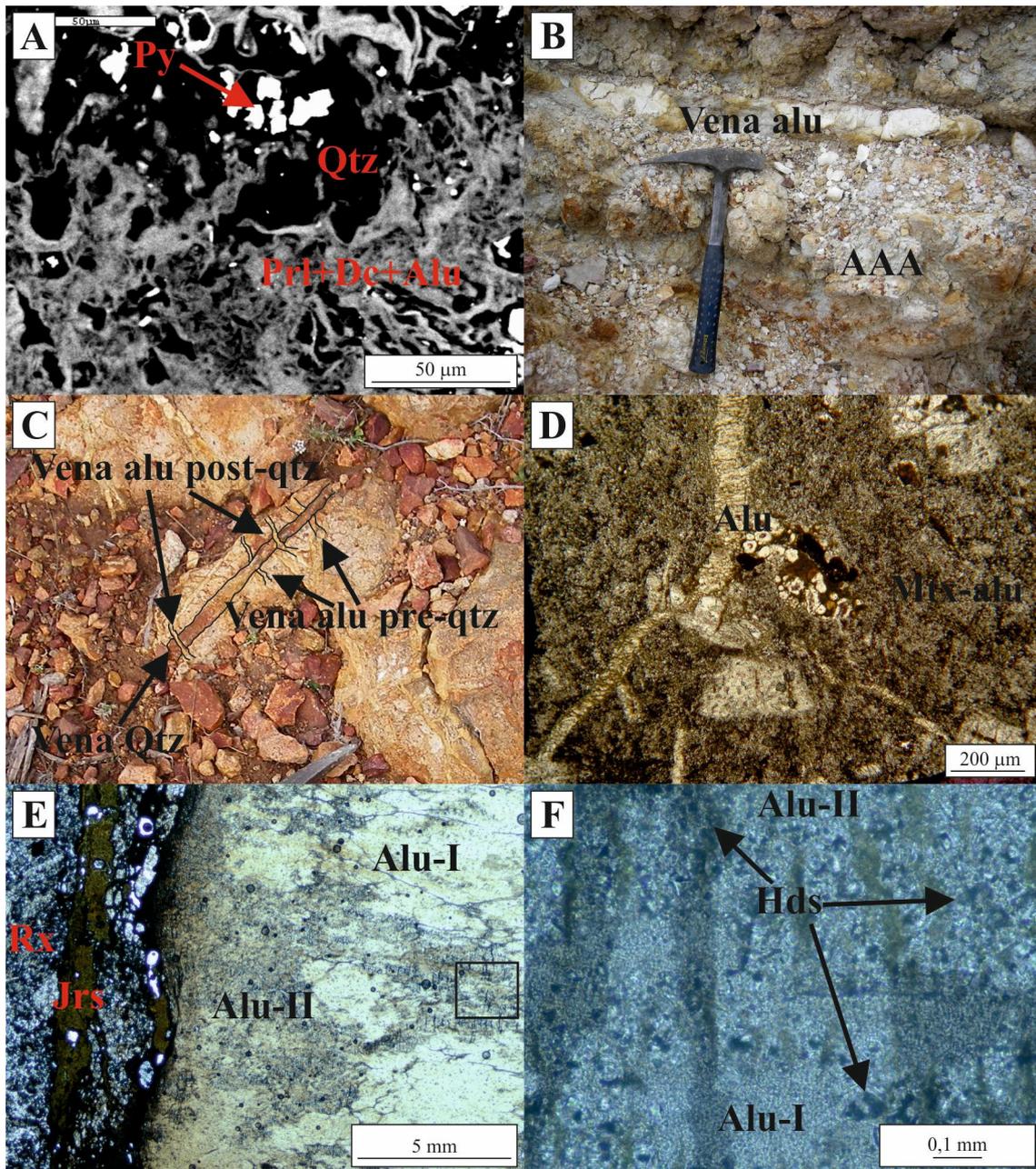


Figura 6-2. Imágenes correspondientes a alunita de San José. A. Roca silicificada, con pirita disseminada, presentando en huecos y fracturas una mezcla de pirofilita, dickita y alunita; las zonas más ricas en alunita muestran una coloración más clara, mientras que allí donde no abunda o está ausente muestra un color más oscuro. B. Vena de alunita, cortando roca con alteración argílica avanzada. C. Red de venas de alunita, que en ocasiones cortan mineralizaciones en venas cercanas, mientras que en otras ocasiones es al revés. D. Microvenas de alunita cortando una roca, cuya matriz adyacente es alunitizada. E. Vena de alunita, donde, en el núcleo, aparece una alunita incolora (Alu-I), que pasa a ser turbia hacia los bordes (Alu-II). F. Detalle de la imagen anterior (ver recuadro), donde se observa la alunita-I, de grano fino, que da paso a una mezcla de alunita-II (de grano más grueso), mezclado con hinsdalita, -cristales de un mayor relieve-. A se ha obtenido mediante SEM; D, E y F se han obtenido mediante microscopía óptica de luz transmitida. Abreviaturas: AAA = alteración argílica avanzada; Alu = alunita; Dc = dickita; Hds = hinsdalita; Jrs = jarosita; Mtx = matriz; Qtz = cuarzo; Prl = pirofilita; Py = pirita; Rx = roca de caja.

presencia de As, P y Pb.

La alunita diseminada, y especialmente la de venas, es parcialmente reemplazada por jarosita (ver capítulo 6-2.2).

6-2.1.2. Rodalquilar

Confirmando lo observado por Arribas (1992) y Arribas et al. (1995), y al igual que en San José, la alunita se presenta de dos formas:

1.- De forma diseminada, en silicificación y alteraciones argílicas: en la última, la alunita aparece en agregados cristalinos milimétricos, asociados a otras fases de alteración (pirofilita, caolinita, illita), reemplazando antiguos cristales de feldespato (Figura 6-3.A), y en menor medida en la matriz. Los cristales, que forman agregados milimétricos, muestran una morfología pseudocúbica. En la silicificación ocupa cavidades de antiguos fenocristales, donde se presenta con hábito tabular (pseudocúbico o pseudohexagonal en sección) y tamaño mayor que en el caso anterior (hasta más de 200 μm) (Figura 6-3.B). Este tipo de alunita corresponde con la alunita de tipo I según Arribas *et al.* (1995).

2.- En venas: al igual que en San José, aparecen venas de alunita ligadas a las zonas de mayor grado de alteración hidrotermal. Estas venas (que pueden alcanzar hasta medio metro de potencia) pueden presentar una gran densidad (Figura 6-3.C), generando la alunitización de la roca cercana. La alunita se presenta en forma de cristales pseudocúbicos de pequeño tamaño, rara vez superando los 10 μm de diámetro (Figura 6-3-D). Esta alunita corresponde con la alunita de tipo II clasificada por Arribas *et al.* (1995), de tipo secundario. El estudio de visu y al microscopio revela diversas morfologías, tales como bandeados, formas nodulares, en rosetones y concéntricos (Figura 6-3.E).

El estudio mediante microscopía electrónica de electrones retrodispersados de los cristales de alunita muestra una zonación de tipo concéntrico, similar a San José, con la existencia de finas bandas alrededor del núcleo del cristal. Dichos bandeados, como se indicará en el capítulo 6-2.1.4, se deben a fluctuaciones en el contenido en As, P y Pb (Figura 6-3.F).

Continuando con las similitudes con San José, se interpreta que en ambos la alunita sufrió un proceso de transformación parcial y variable a jarosita (ver en el capítulo 6-2.8).

6-2.1.3. Mazarrón

Se repite la aparición tanto en reemplazamiento de roca hidrotermalmente alterada como en venas, si bien con ciertas diferencias respecto a las mineralizaciones anteriormente expuestas:

1.- Alunita en roca alterada: la presencia de alunita ocurre, al igual que en San José y Rodalquilar, en alteraciones argílicas, si bien en cantidades pequeñas, subordinada a la jarosita, reemplazando las fases ferromagnesianas presentes en fenocristales (piroxeno, biotita). En las zonas de mayor alteración, cruzadas por venas de alunita, la roca sufre un proceso de alunitización, transformándose casi por completo a esta fase (Figura 6-4.A). En ambos, la alunita se presenta en cristales de pequeño tamaño (nunca superiores a 10 μm , generalmente por debajo de las 5 μm), de hábito tabular.

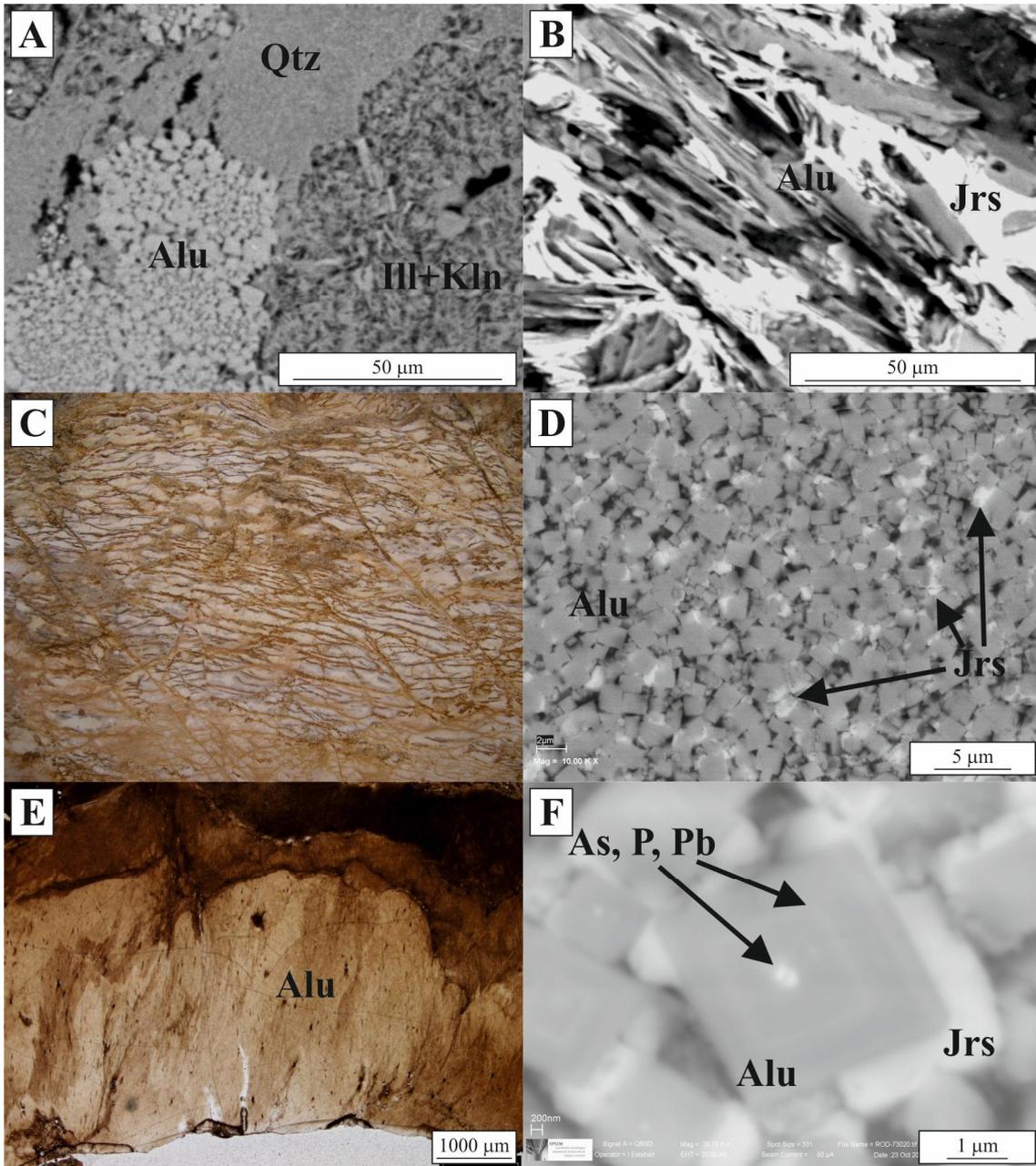


Figura 6-3. Imágenes correspondientes a alunita de Rodalquilar. *A.* Masas de cristales de alunita, con filosilicatos y cuarzo, reemplazando feldespato en rocas volcánicas. *B.* Detalle de una masa de sulfatos en silicificación, donde se pueden apreciar cristales prismáticos de alunita, parcial o totalmente reemplazados por jarosita. *C.* Red de venas de alunita de gran densidad, atravesando roca hidrotermalmente alterada (ancho de foto, 5 metros). *D.* Vena de alunita, compuesta por cristales pseudocúbicos de tamaño homogéneo de este mineral, con rellenos de pequeñas cantidades de jarosita. *E.* Aspecto general de una vena de alunita bandeada. *F.* Cristal de alunita pseudocúbico, que presenta un núcleo y estrechas bandas de diferente coloración, vinculado a variaciones composicionales; la alunita es parcialmente reemplazada por jarosita. *A, B, D y F* se han obtenido mediante SEM (*A y B*, mediante electrones secundarios, y *D y F*, electrones retrodispersados; *E*, mediante microscopía óptica de luz transmitida). Abreviaturas: *Alu* = alunita; *As, P, Pb* = presencia de cantidades significativas de arsénico, fósforo y plomo; *Ill* = illita; *Jrs* = jarosita; *Kln* = caolinita; *Qtz* = cuarzo.

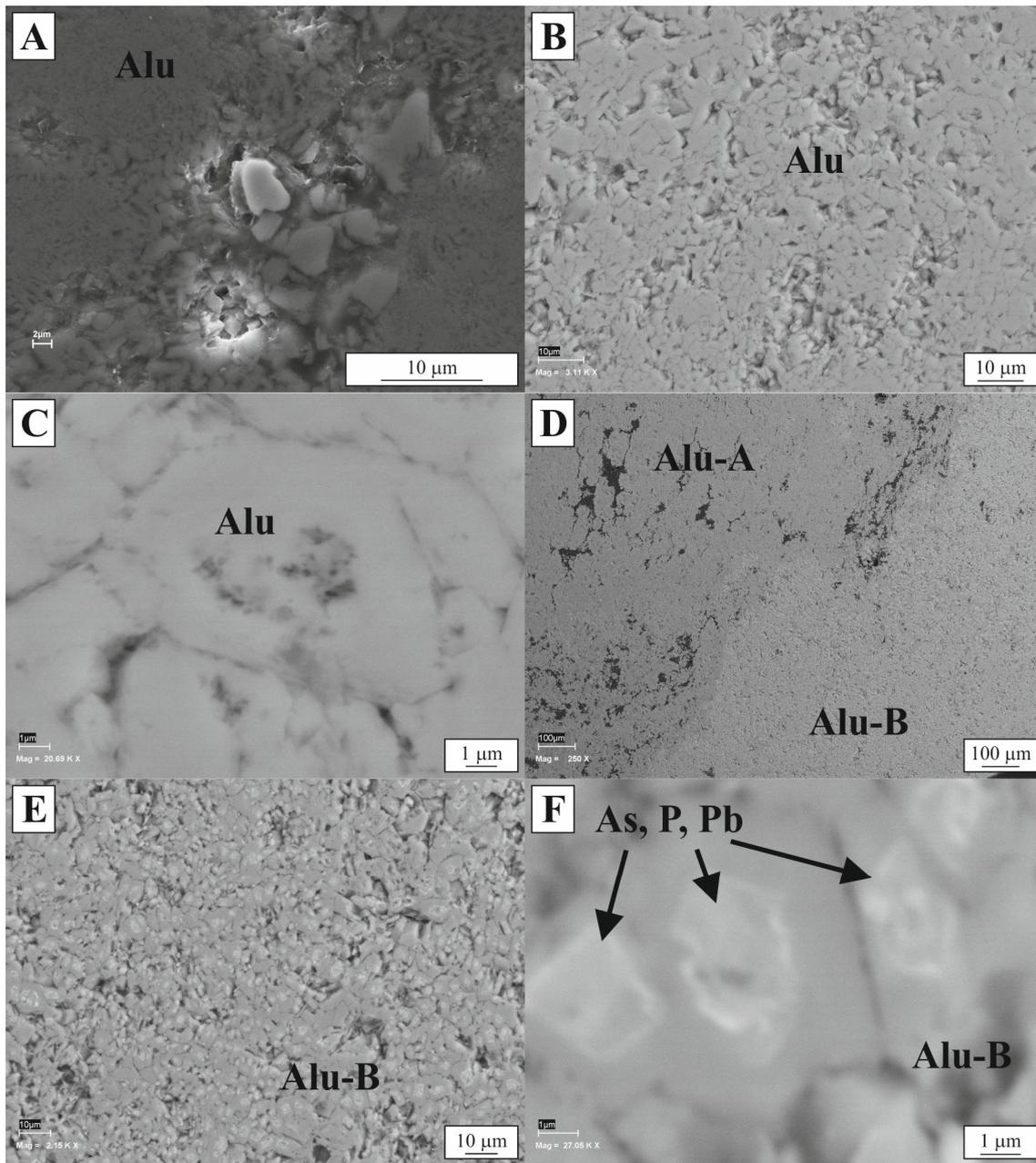


Figura 6-4. Imágenes correspondientes a alunita de Mazarrón. A. Agregado de cristales de alunita de tamaño que no llega a superar los 10 μm , rodeados de una masa de cristales de muy pequeño tamaño. B. Aspecto general de una muestra de vena de alunita. C. Detalle de la imagen anterior, donde se observa un cristal pseudoexagonal de alunita; nótese la existencia de porosidad hacia núcleo del cristal. D. Masa de cristales, diferenciándose una zona sin zonaciones (Alunita-A) de otra donde los cristales muestran zonaciones composicionales (Alunita-B). E. Detalle de la anterior, donde se observa que el zonado es sistemático en todos los cristales de la alunita-B. F. Cristal de alunita, donde se observa que los cristales presentan un núcleo y finas bandas internas de colores más claras correspondientes a enriquecimientos de As, P y Pb. Todas las imágenes han sido tomadas mediante SEM de electrones retrodispersados. Abreviaturas: Alu = alunita; Alu-A = Alunita-A; Alu-B = Alunita-B; As, P, Pb = presencia de cantidades significativas de arsénico, fósforo y plomo.

2.- Alunita en venas: se ha observado su presencia en venas, si bien no son tan abundantes como en los yacimientos anteriores, presentándose en forma de venas aisladas o en pequeños grupos. En dichas venas la alunita se presenta como un agregado homogéneo de cristales (Figura 6-4.B), con morfología prismática corta y/o tabulares (Figura 6-4.C), con un tamaño de cristal que no supera los 5 μm . En las venas, se distingue en imágenes de electrones retrodispersados los agregados de alunita sin zonaciones (alunita tipo A), de los agregados de alunita zonada (alunita tipo B) (Figura 6-4.D; en detalle, Figura 6-4.E). Las zonaciones corresponden a núcleos y finísimas bandas (figura 6-4.F), que al igual que anteriormente, se debe a enriquecimientos en As, P y Pb.

6-2.1.4. *Quimismo de la alunita*

Se ha realizado un estudio de geoquímica mineral de los sulfatos de Fe-Al presentes en San José, Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón. Los datos se han interpretado a partir de una estructura $DG_3(TO_4)_2(OH, H_2O)_6$ para los sulfatos, donde T = está ocupado por S^{6+} , As^{5+} y P^{5+} ; en la posición G = Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} ; y finalmente la posición D, que puede estar ocupado por innumerables elementos: K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} y Sr^{2+} . En adelante, para hablar sobre la posición de los diferentes elementos, se empleará los nombres mencionados (D, G y T).

En la alunita se han realizado un total de 267 análisis mediante EPMA, de los cuales 125 corresponden a San José (34 en alunita diseminada y 91 en alunita en venas), 87 en Rodalquilar, 21 en Carboneras y 34 en Mazarrón (en los tres últimos depósitos, exclusivamente en alunita en venas). Todos estos datos se exponen de forma detallada en el Anexo XXXIX, y de forma resumida en la Tabla 6-1.

En la alunita diseminada de San José, en posiciones T el elemento mayoritario es siempre el S (entre 1,83 y 1,98 a.p.f.u., media de 1,93 a.p.f.u.). De forma minoritaria, se observa la presencia de P (entre 0,02 y 0,17 a.p.f.u., media de 0,06 a.p.f.u.). En las posiciones G, el elemento principal es Al, presente en proporciones medias de 2,63 a.p.f.u. (rango de 1,67-3,16 a.p.f.u.); un elemento menor pero significativo en esta posición es el Fe, que se presenta con valores medios de 0,32 a.p.f.u. (máximos de 1,36 a.p.f.u.). En las posiciones catiónicas D, el elemento mayoritario es el K, con proporciones promedio de 0,67 a.p.f.u. (0,39-0,95 a.p.f.u.); otros elementos minoritarios pero siempre presentes son el Na (entre 0,04 y 0,39 a.p.f.u., media de 0,20 a.p.f.u.) y Ca (entre 0,01 y 0,15 a.p.f.u., media de 0,03 a.p.f.u.).

En el mismo depósito de San José, pero en venas, las posiciones T de este mineral se muestran casi completamente ocupadas por S (entre 1,86 y 1,98 a.p.f.u., media de 1,96 a.p.f.u.), siendo el P menor que en el caso anterior (entre 0,01 y 0,13 a.p.f.u., media de 0,03 a.p.f.u.). En posiciones G, el Al (entre 1,50 y 3,09 a.p.f.u., media de 2,56 a.p.f.u.) y el Fe (entre 0,04 y 1,56 a.p.f.u., media de 0,36 a.p.f.u.) muestran proporciones muy similares a las observadas en la alunita diseminada; por el contrario, en posiciones D, el K muestra proporciones superiores (entre 0,63 y 1,01 a.p.f.u., media de 0,81 a.p.f.u.), desapareciendo casi completamente los demás elementos (el siguiente elemento con media más alta es el Na, con 0,04 a.p.f.u.).

En Rodalquilar, los valores químicos de la alunita en venas son muy similares a los observados en San José, especialmente las posiciones T (S, entre 1,85 y 1,99 a.p.f.u., media de 1,96 a.p.f.u.; P, hasta 0,14 a.p.f.u., siendo la media de 0,04 a.p.f.u.). En G, Al muestra valores algo más altos (entre 1,44 y 3,12 a.p.f.u., media de 2,68 a.p.f.u.) y más bajos de Fe (entre 0,05 y 1,43 a.p.f.u., media de 0,27 a.p.f.u.). En las posiciones D, K se presenta predominante (entre 0,62 y 1,03 a.p.f.u., media de 0,84 a.p.f.u.), con muy escaso Na (entre 0,06 y 0,20 a.p.f.u., media de 0,10 a.p.f.u.).

Tabla 6-1. Análisis de alúmina realizados mediante EPMA, tanto en diseminaciones (Disem) como en venas (Vena).

% wt	Disem. San José (n = 34)			Vena San José (n = 91)			Vena Rodalquilar (n = 87)			Vena Mazarrón (n = 34)						
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.				
SO ₄	38,13	47,43	43,86	2,08	38,19	49,00	45,10	2,27	38,08	43,78	41,60	1,28	33,19	43,38	40,59	2,31
PO ₄	0,34	3,98	1,47	0,98	0,15	3,24	0,72	0,63	0,07	3,19	0,93	0,69	0,53	5,55	1,52	1,31
AsO ₄	0,00	0,21	0,05	0,06	0,10	1,26	0,40	0,28	0,00	0,26	0,03	0,05	0,00	0,11	0,03	0,04
Al ₂ O ₃	18,36	39,28	31,90	5,98	16,66	37,64	31,50	5,59	14,66	36,70	30,38	5,73	21,08	37,46	32,02	2,87
Fe ₂ O ₃	0,00	23,44	5,66	7,33	0,75	28,85	6,71	7,13	0,87	22,84	4,68	6,19	1,83	14,03	3,17	2,52
CuO	0,00	0,13	0,03	0,03	0,00	0,13	0,04	0,04	0,00	0,30	0,06	0,07	0,00	0,12	0,02	0,03
ZnO	0,00	0,19	0,04	0,05	0,00	0,32	0,04	0,05	0,00	0,29	0,05	0,07	0,00	0,40	0,12	0,10
K ₂ O	4,58	10,47	7,49	1,42	7,22	11,06	9,18	0,87	6,79	10,27	8,78	0,75	7,13	10,54	9,51	0,81
Na ₂ O	0,29	2,76	1,41	0,86	0,08	0,56	0,27	0,07	0,37	1,30	0,70	0,17	0,09	0,48	0,22	0,09
CaO	0,09	2,04	0,44	0,42	0,02	1,01	0,14	0,14	0,00	0,80	0,17	0,17	0,00	0,18	0,08	0,04
BaO	0,00	0,92	0,23	0,33	0,09	0,87	0,29	0,13	0,00	0,55	0,11	0,09	0,00	0,23	0,06	0,05
PbO	0,00	2,46	0,30	0,50	0,00	4,86	0,94	1,10	0,00	0,12	0,01	0,02	0,00	6,56	1,19	1,70
Ag ₂ O	0,00	0,04	0,01	0,01	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,10	0,02	0,03	0,00	0,12	0,02	0,03
SrO	0,00	0,57	0,10	0,14	0,02	0,58	0,14	0,07	0,00	0,13	0,04	0,03	0,00	0,08	0,02	0,02
NiO	0,00	0,10	0,02	0,02	0,00	0,10	0,02	0,02	0,00	0,13	0,03	0,04	0,00	0,19	0,04	0,04
MgO	0,00	0,33	0,07	0,09	0,00	0,20	0,01	0,03	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,11	0,03	0,03
MnO	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,06	0,01	0,01	0,00	0,11	0,02	0,03	0,00	0,08	0,02	0,02
SiO ₂	0,03	4,50	1,00	1,22	0,04	13,84	1,28	2,16	0,02	5,01	0,56	0,78	0,00	2,71	0,17	0,47
Total	87,75	99,44	94,10	2,73	89,90	112,38	96,80	2,58	77,57	94,89	88,17	3,19	80,81	93,97	88,82	2,55

a.p.f.u.

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de elemento; % a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad.

Por último, Mazarrón es el que presenta la alunita más estequiométricamente pura. En posiciones T, muestra proporciones de S (entre 1,71 y 1,97 a.p.f.u., media de 1,93 a.p.f.u.) y P (entre 0,02 y 0,29 a.p.f.u., media de 0,07 a.p.f.u.) similares a los observados en otros depósitos. En posiciones G, el Al muestra los valores más altos observados (entre 2,17 y 3,63 a.p.f.u., media de 2,86 a.p.f.u.); por el contrario, el Fe muestra los más bajos (entre 0,10 y 0,92 a.p.f.u., media de 0,18 a.p.f.u.). Algo similar ocurre en D, con valores de K muy altos (entre 0,75 y 1,00 a.p.f.u., media de 0,92 a.p.f.u.) y Na muy escaso (entre 0,01 y 0,08 a.p.f.u., media de 0,03 a.p.f.u.).

6-2.2. Jarosita

Esta fase aparece en todos los depósitos hidrotermales de la zona, si bien de diferente forma y origen.

6-2.2.1. San José

En este distrito, la jarosita aparece de cuatro formas diferentes:

1.- Venas de jarosita de tipo I: corresponden a sistemas de venas, generalmente asociadas a zonas de máxima alteración (alteraciones argílicas y silicificaciones), especialmente a las venas de cuarzo de grano muy fino ligadas a dichas zonas (cuarzo jaseroide; ver capítulo 5-2.1). Su potencia varía de unos pocos milímetros hasta casi un metro, presentando la jarosita una morfología botroidal (Figura 6-5.A). En ciertas zonas, estas venas muestran texturas brechoides, con fragmentos de roca probablemente de zonas más profundas (Figura 6-5.B). Junto con la jarosita botroidal aparecen intercrecidos cristales de caolinita (Figura 6-5.C). No hay rastro alguno de alunita.

2.- Venas de jarosita de tipo II: tal y como se ha mencionado anteriormente, la alunita suele mostrar un proceso de transformación a jarosita. Este proceso comienza en los bordes de las venas de alunita (Figura 6-2.E), o a favor de fracturas que atraviesan a estas mismas, avanzando hacia el interior hasta ser casi completa. A diferencia del tipo anterior, las antiguas venas de alunita transformadas a jarosita muestran cristales de jarosita (de morfología pseudocúbica y de un tamaño inferior a los 10 μm), generalmente con restos de cristales de alunita. El estudio al SEM revela la formación de la jarosita en las zonas externas de los cristales de la alunita, formando finísimas películas cuyo grosor aumenta al incrementarse el grado de transformación, progresando hacia el interior del cristal de alunita.

3.- Jarosita en la mineralización en venas: en las zonas superiores de algunas venas de mineralizaciones de metales base se da la presencia de jarosita de grano muy grueso. Esta jarosita aparece rellenando huecos y fracturas en cuarzo y barita. Los cristales muestran un tamaño mucho mayor que en todos los anteriores casos de jarosita y alunita, alcanzando varios milímetros de longitud, en cristales prismáticos de color pardo (Figura 6-5.D).

6-2.2.2. Rodalquilar

En Rodalquilar, la jarosita aparece en tres tipologías diferentes:

1.- En la roca hidrotermalmente alterada; su presencia, no muy abundante, se limita a las zonas de alteración silícica y argílica. En ambas alteraciones, aparece ligada a la alunita, a la que reemplaza (Figura 6-3.B) adoptando el tamaño de la misma.

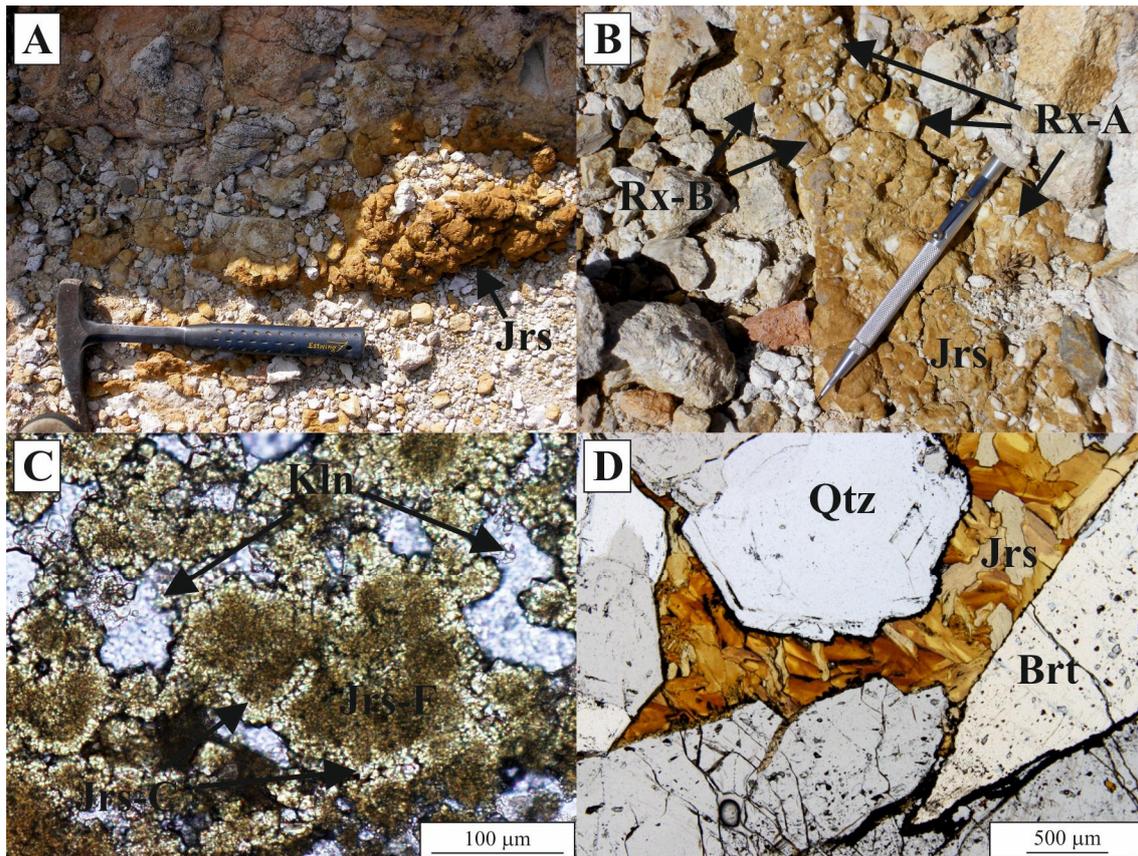


Figura 6-5. Diferentes imágenes correspondientes a la presencia de jarosita en el distrito de San José. A. Fotografía de una vena de jarosita botroidal cortando roca con alteración hidrotermal (alteración argílica avanzada). B. Vena de jarosita cortando roca volcánica alterada, mostrando una textura brechoide, con la presencia de fragmentos de la roca de caja circundante (Rx-A) y de otros tipos de roca de caja (Rx-B). C. Jarosita botroidal en sección, donde se observa en detalle un agregado cristalino, con jarosita de grano fino a núcleo (Jrs-F) y jarosita de grano grueso en los bordes (Jrs-G). D. Jarosita de grano grueso relleno de cavidades en cuarzo y barita. C y D se han tomado con un microscopio óptico de luz transmitida, con nicoles paralelos. Abreviaturas: Brt = barita; Jrs = jarosita; Jrs-F = Jarosita de grano fino; Jrs-G = Jarosita de grano grueso; Kln = caolinita; Qtz = cuarzo; Rx = roca de caja.

2.- En venas de sulfatos: la jarosita aparece en venas, cortando la roca de caja alterada hidrotermalmente. Acompaña a la alunita, en cristales pseudocúbicos a tabulares de pequeño tamaño (siempre inferiores a 10 µm). Al igual que en San José, la jarosita aparece en los bordes de las venas (Figura 6-6.A), o en fracturas accesorias. Su proporción es variable, pasando de limitarse a unos milímetros en los bordes hasta ocupar por completo toda la vena. El estudio en detalle revela que la jarosita aparece, en las zonas centrales de las venas, en pequeñas cantidades, limitando su presencia a zonas intersticiales o rodeando cristales de alunita mediante finas capas (Figura 6-6.B). En muestras donde aumenta la cantidad de jarosita (p. ej. al desplazarse de núcleo a borde de la vena) la cantidad de jarosita intersticial aumenta, y se engrosa su capa, en detrimento de la alunita, cuyo cristal disminuye en tamaño (Figura 6-6.C). Este proceso es progresivo, llevando hasta casi la total desaparición de la alunita.

6-2.2.3. Mazarrón

Se observa la existencia de los mismos tipos de jarosita descritos en Rodalquilar, si bien con ciertas diferencias, que a continuación se describen:

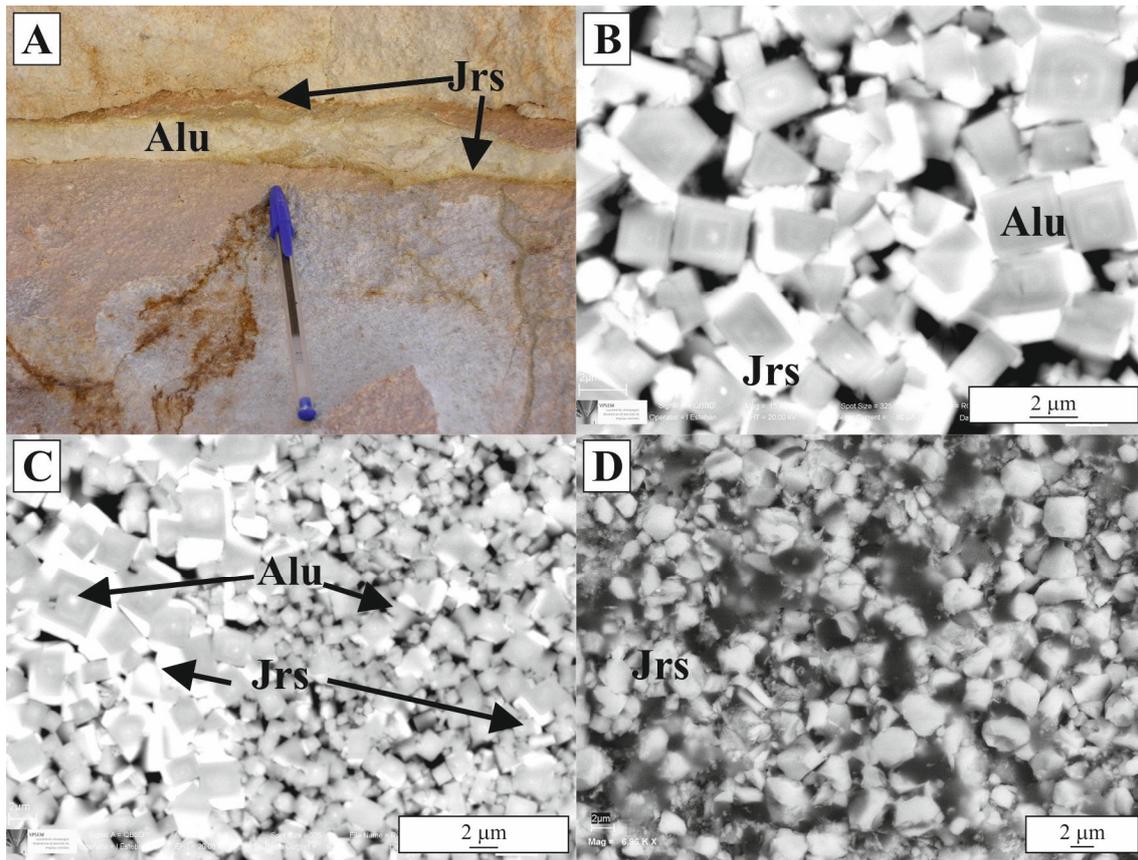


Figura 6-6. Diferentes fotografías relativas a la presencia de jarosita en Rodalquilar y Mazarrón. A. Vena de sulfatos de Rodalquilar, con alunita en el núcleo y jarosita en el borde. B. Detalle de la anterior, donde se observan cristales de alunita, sobre los que crece la jarosita. C. Detalle de una sección de una vena de Rodalquilar; se aprecia que de núcleo (derecha) a borde (izquierda) aumenta la proporción de jarosita. D. Vena de jarosita de Mazarrón, compuesta por cristales de muy pequeño tamaño.

1.- Jarosita en roca hidrotermalmente alterada: a diferencia que en Rodalquilar, se trata de una fase principal. Como se trata en el capítulo 4-3.5.2, aparece reemplazando los minerales ferromagnesianos en la alteración argílica.

2.- Venas de jarosita: en Mazarrón se observa la presencia de familias de varias venas, con una potencia que llega a alcanzar el metro; ocasionalmente, y en forma de pequeñas bolsas o niveles de jarosita. La jarosita en estas venas está conformada por cristales de tamaño muy pequeño (menor a los 10 µm), de morfología generalmente pseudocúbica (Figura 6-6.D).

6-2.1.4. Quimismo de la jarosita

Se han realizado un total de 122 análisis en muestras de jarosita (Tabla 6-2; de forma detallada, ver anexo XL), siendo 116 correspondientes a San José, 5 en Mazarrón y una en Rodalquilar.

En San José, 11 de esos análisis se han realizado en jarosita diseminada en roca hidrotermalmente alterada. Las posiciones T están casi completamente ocupadas por S (entre 1,95 y 1,99 a.p.f.u., media de 1,97 a.p.f.u.), siendo el P muy minoritario (entre 0,01 y 0,04 a.p.f.u., media de 0,02 a.p.f.u.). En posiciones P, domina el Fe (entre 1,70 y 2,33 a.p.f.u., media de 2,05 a.p.f.u.), si bien con cantidades significativas de Al (entre 0,49 y 1,38 a.p.f.u., media de 0,93 a.p.f.u.). En posiciones D, si bien domina el K como corresponde a una alunita *sensu stricto* (entre 0,63 y 0,99 a.p.f.u., media de 0,84

Tabla 6-2. Análisis de jarosita realizados mediante EPMA en diseminaciones (Disem.) y en venas (Vena).

% wt	Disem. San José (n = 11)			Vena Tipo I San José (n = 24)			Vena Tipo II San José (n = 81)			Vena Rodalquilar			Vena Mazarrón (n = 5)				
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	
SO ₄	35,00	41,83	39,06	1,76	30,77	40,87	37,69	2,00	28,65	42,40	36,10	2,64	36,56	35,51	38,46	36,98	1,14
PO ₄	0,12	0,83	0,40	0,26	0,25	0,80	0,47	0,15	0,00	2,48	0,20	0,34	0,01	0,35	0,98	0,70	0,26
AsO ₄	0,09	0,25	0,17	0,06	0,15	0,72	0,40	0,14	0,16	2,19	0,74	0,36	0,12	0,06	0,19	0,12	0,06
Al ₂ O ₃	5,26	14,41	9,74	3,67	0,85	5,01	2,67	1,05	0,45	15,58	2,35	2,86	0,79	1,13	13,83	4,28	5,38
Fe ₂ O ₃	28,04	39,16	33,77	4,15	33,72	49,90	44,86	3,17	25,33	53,63	42,59	4,81	43,81	22,36	42,62	37,34	8,50
CuO	0,00	0,16	0,03	0,05	0,00	0,12	0,02	0,03	0,00	0,20	0,05	0,05	0,00	0,00	0,12	0,04	0,06
ZnO	0,00	0,20	0,06	0,07	0,00	0,09	0,01	0,02	0,00	0,17	0,02	0,04	0,26	0,00	0,22	0,04	0,10
K ₂ O	6,06	9,64	8,10	1,07	2,53	9,49	6,26	2,46	2,21	10,45	7,37	2,14	8,23	6,03	7,62	6,94	0,71
Na ₂ O	1,01	2,88	1,84	0,69	0,15	0,73	0,43	0,14	0,00	2,82	0,57	0,76	0,62	0,53	1,33	0,96	0,33
CaO	0,03	0,14	0,07	0,04	0,00	0,09	0,03	0,02	0,00	0,72	0,12	0,11	0,02	0,00	0,08	0,04	0,03
BaO	0,09	0,78	0,48	0,27	0,00	0,08	0,02	0,02	0,00	1,39	0,15	0,18	0,02	0,02	0,10	0,07	0,04
PbO	0,00	0,24	0,04	0,07	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	4,52	0,11	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag ₂ O	0,00	0,03	0,01	0,02	0,00	0,05	0,01	0,02	0,00	0,06	0,01	0,02	0,06	0,00	0,06	0,03	0,02
SrO	0,00	0,09	0,03	0,03	0,00	0,06	0,01	0,02	0,00	0,43	0,05	0,06	0,00	0,00	0,08	0,02	0,04
NiO	0,00	0,07	0,02	0,03	0,00	0,06	0,01	0,02	0,00	0,10	0,01	0,02	0,12	0,00	0,05	0,02	0,03
MgO	0,00	0,07	0,02	0,03	0,00	0,13	0,02	0,03	0,00	0,12	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01
MnO	0,00	0,06	0,01	0,02	0,00	0,08	0,01	0,02	0,00	0,10	0,01	0,02	0,02	0,00	0,06	0,02	0,02
SiO ₂	0,00	1,69	0,53	0,60	0,02	5,00	1,04	1,51	0,03	7,00	0,59	1,17	1,10	0,00	0,94	0,20	0,41
Total	86,39	97,31	94,34	2,95	79,79	101,59	93,97	3,83	73,52	104,77	91,07	6,65	91,74	82,87	90,44	87,80	3,06

a.p.f.u.

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard; % wt = porcentaje en peso de elemento; % a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad.

a.p.f.u.), se observan cantidades significativas de Na (entre 0,16 y 0,45 a.p.f.u., media de 0,29 a.p.f.u.).

Si bien los 24 análisis realizados en la jarosita en venas botroidal (tipo I) muestran en posiciones T características similares a las observadas en el caso anterior (para el S, entre 1,94 y 1,98 a.p.f.u., media de 1,96 a.p.f.u.; para P, entre 0,01 y 0,04 a.p.f.u., media de 0,02 a.p.f.u.), las posiciones P y D muestran una ocupación diferente: en el primero, la proporción del Fe es sensiblemente mayor (entre 2,59 y 2,98 a.p.f.u., media de 2,81 a.p.f.u.), a costa de disminuir el Al (entre 0,08 y 0,52 a.p.f.u., media de 0,27 a.p.f.u.); en el segundo, predomina el K (entre 0,25 y 1,06 a.p.f.u., media de 0,67 a.p.f.u.), disminuyendo la proporción de Na (entre 0,02 y 0,12 a.p.f.u., media de 0,07 a.p.f.u.).

La jarosita en venas tipo II (n = 81) muestra que tanto posiciones T (para el S, entre 1,83 y 1,99 a.p.f.u., media de 1,96 a.p.f.u.; para P, entre 0,00 y 0,13 a.p.f.u., media de 0,01 a.p.f.u.) como P (para el Fe, entre 1,52 y 3,33 a.p.f.u., media de 2,79 a.p.f.u.; para Al, entre 0,04 y 1,49 a.p.f.u., media de 0,23 a.p.f.u.) son similares a las de tipo I. No obstante, muestra importantes diferencias en las posiciones D, donde K y Na se muestran muy variables (para el K, entre 0,22 y 1,16 a.p.f.u., media de 0,83 a.p.f.u.; para Na, entre 0,00 y 0,47 a.p.f.u., media de 0,09 a.p.f.u.). Sin embargo, esta variabilidad no es igual en todas las venas: mientras que en unas venas (SJ-52) el Na se muestra sistemáticamente empobrecido, en otras (SJ-56) alcanza proporciones altas, llegando incluso a ser natrojarosita (ver capítulo 6-2.4).

En Rodalquilar, sólo se ha obtenido un análisis con valores correspondientes a jarosita, ya que los demás análisis obtenidos tenían una composición alunítica. La posición T es ocupada exclusivamente por S (1,99 a.p.f.u.), mientras que en posiciones P y D dominan Fe (2,87 a.p.f.u.) y K (0,92 a.p.f.u.), respectivamente.

En Mazarrón, el S (entre 1,94 y 1,98 a.p.f.u., media de 1,96 a.p.f.u.) domina en posiciones T, con bajas cantidades de P (entre 0,02 y 0,05 a.p.f.u., media de 0,04 a.p.f.u.). En las posiciones P, el Fe (entre 1,45 y 2,71 a.p.f.u., media de 2,37 a.p.f.u.) predomina, si bien existen importantes cantidades de Al (entre 0,11 y 1,41 a.p.f.u., media de 0,43 a.p.f.u.). Finalmente, en las posiciones D se da una cierta presencia de Na (entre 0,09 y 0,21 a.p.f.u., media de 0,16 a.p.f.u.) a costa del K (entre 0,65 y 0,83 a.p.f.u., media de 0,75 a.p.f.u.).

6-2.3. Natroalunita

El predominio del Na en posiciones D sólo se ha observado en el depósito de Carboneras. De hecho, en este distrito no aparece alunita, siendo todo natroalunita (Carrillo Rosúa, 2005).

De cara a una comparativa, se han realizado un total de 21 análisis, cuyo resumen aparece en la Tabla 6-3 y, de forma más detallada, en el Anexo XLI. En estos análisis, en posiciones T predomina el S (entre 1,94 y 1,98 a.p.f.u., media de 1,97 a.p.f.u.), con valores simbólicos de P (menores a 0,05 a.p.f.u.). En posiciones P, el Al aparece en valores entre 2,04 y 2,52 a.p.f.u. (media de 2,23 a.p.f.u.), si bien siempre acompañada por cantidades significativas y uniformes de Fe (entre 0,43 y 0,94 a.p.f.u., media de 0,73 a.p.f.u.). En posiciones D, si bien el Na es el elemento mayoritario (entre 0,51 y 0,64 a.p.f.u., media de 0,57 a.p.f.u.), como corresponde a la natroalunita, las proporciones de K son muy similares (entre 0,35 y 0,51 a.p.f.u., media de 0,44 a.p.f.u.).

6-2.4. Natrojarosita

Como hemos mencionado anteriormente, algunos análisis en venas de tipo II de jarosita de San José han resultado en realidad natrojarosita. No se ha observado ninguna distribución clara que permita diferenciar zonas de jarosita de otras de composición natrojarosita, por lo que la descripción realizada en la jarosita es extensible a este apartado. Se han obtenido un total de 20 análisis con esta composición (Tabla 6-3, en detalle, Anexo XLII). Las posiciones T están casi completamente ocupadas por S (entre 1,94 y 1,98 a.p.f.u., media de 1,97 a.p.f.u.). Por el contrario, en posiciones P y D, si bien dominan Fe (entre 2,67 y 2,99 a.p.f.u., media de 2,86 a.p.f.u.) y Na (entre 0,24 y 0,67 a.p.f.u., media de 0,47 a.p.f.u.), existen cantidades significativas de Al (entre 0,25 y 0,58 a.p.f.u., media de 0,32 a.p.f.u.) y K (entre 0,15 y 0,46 a.p.f.u., media de 0,32 a.p.f.u.).

En Carboneras, los análisis obtenidos en sulfato de Fe han sido todos natrojarosita. Las posiciones T están completamente ocupadas por S (1,99 a.p.f.u.), mientras que en posiciones P y D predominan Fe (entre 2,82 y 3,04 a.p.f.u., media de 2,90 a.p.f.u.) y Na (entre 0,34 y 0,78 a.p.f.u., media de 0,61 a.p.f.u.), respectivamente, con cantidades menores de Al (0,02 a.p.f.u. de media) y K (0,15 a.p.f.u. de media).

Tabla 6-3. Análisis de natroalunita y natrojarosita realizados mediante EPMA en venas.

% wt	Na-alu Vena Carboneras (n = 21)				Na-jrs Vena San José (n = 20)				Na-jrs Vena Carboneras (n = 11)			
	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.	Min	Max	Media	D. S.
SO ₄	26,93	36,76	33,97	2,50	35,33	41,35	37,91	1,53	36,85	39,74	38,44	0,81
PO ₄	0,24	0,90	0,44	0,15	0,20	0,78	0,37	0,16	0,04	0,14	0,08	0,04
AsO ₄	0,00	0,33	0,15	0,08	0,01	0,37	0,24	0,08	0,08	0,18	0,15	0,03
Al ₂ O ₃	18,27	21,66	20,39	0,93	2,41	5,51	3,23	0,73	0,08	0,51	0,23	0,15
Fe ₂ O ₃	5,57	14,19	10,69	3,12	41,72	50,26	45,65	2,23	45,05	48,36	46,52	0,91
CuO	0,00	0,21	0,07	0,07	0,00	0,11	0,02	0,03	0,00	0,06	0,03	0,03
ZnO	0,00	0,33	0,07	0,09	0,00	0,11	0,03	0,03	0,00	0,20	0,07	0,07
K ₂ O	2,52	4,51	3,76	0,64	1,54	4,26	3,02	0,80	0,65	1,87	1,42	0,40
Na ₂ O	2,82	3,36	3,14	0,14	1,62	3,90	2,90	0,60	2,21	4,90	3,77	0,74
CaO	0,02	0,18	0,09	0,04	0,08	0,28	0,16	0,05	0,01	0,18	0,05	0,05
BaO	0,00	0,18	0,07	0,05	0,00	0,12	0,03	0,03	0,09	0,24	0,13	0,04
PbO	0,00	0,14	0,01	0,03	0,00	0,05	0,00	0,01	0,03	0,42	0,20	0,13
Ag ₂ O	0,00	0,07	0,02	0,02	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,05	0,01	0,02
SrO	0,00	0,03	0,01	0,01	0,00	0,07	0,03	0,03	0,00	0,05	0,01	0,02
NiO	0,00	0,11	0,03	0,04	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,09	0,03	0,03
MgO	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,15	0,03	0,04	0,03	0,26	0,10	0,06
MnO	0,00	0,07	0,01	0,02	0,00	0,06	0,02	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01
SiO ₂	0,79	7,40	2,78	1,66	0,00	5,36	1,20	1,54	0,05	1,25	0,39	0,34
Total	63,51	81,17	75,69	6,79	91,03	99,61	94,85	2,58	90,00	93,79	91,63	1,13
a.p.f.u.												
S	1,94	1,98	1,97	0,01	1,96	1,98	1,97	0,01	1,99	1,99	1,99	0,00
P	0,02	0,05	0,03	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
As	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
Al	2,04	2,52	2,23	0,12	0,25	0,58	0,32	0,08	0,01	0,05	0,02	0,01
Fe	0,43	0,94	0,73	0,18	2,67	2,99	2,86	0,07	2,82	3,04	2,90	0,08
Cu	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
K	0,35	0,51	0,44	0,05	0,15	0,46	0,32	0,09	0,07	0,20	0,15	0,04
Na	0,51	0,64	0,57	0,03	0,24	0,67	0,47	0,10	0,34	0,78	0,61	0,12
Ca	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
Ba	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Pb	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ag	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

n = número de análisis; Min = mínimo; Max = máximo; Media = media; D. S. = desviación standard;
% wt = porcentaje en peso de elemento; % a.p.f.u. = átomos por fórmula unidad.

6-2.5. Yeso

El sulfato de calcio es una fase muy común en todos estos depósitos. Se presenta ligado a zonas de máxima alteración hidrotermal (alteraciones silícica y argílica avanzada), en las cercanías de zonas ricas en venas de alunita y jarosita (San José, Mazarrón). Se presenta en forma de nódulos o placas de cristales centimétricos (Figura 6-7.A), en ocasiones incluida en venas de alunita y jarosita (Mazarrón; Figura 6-7.B).

6-2.6. Hinsdalita ($\text{PbAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)

Esta fase sólo se presenta en el distrito de San José, de dos formas diferentes:

1.- Reemplazando antiguos cristales de apatito en zonas de alteración propilítica (ver capítulos 4-3.1.1 y 4-3.2 e imágenes asociadas).

2.- En venas de sulfatos más abundantes (alunita, jarosita). En venas de alunita, la hinsdalita aparece intercrecida con alunita estequiométricamente pura (ver capítulo 6-2.1.1 y Figura 6-2.F asociada). En las venas de jarosita, también aparece a núcleo de los

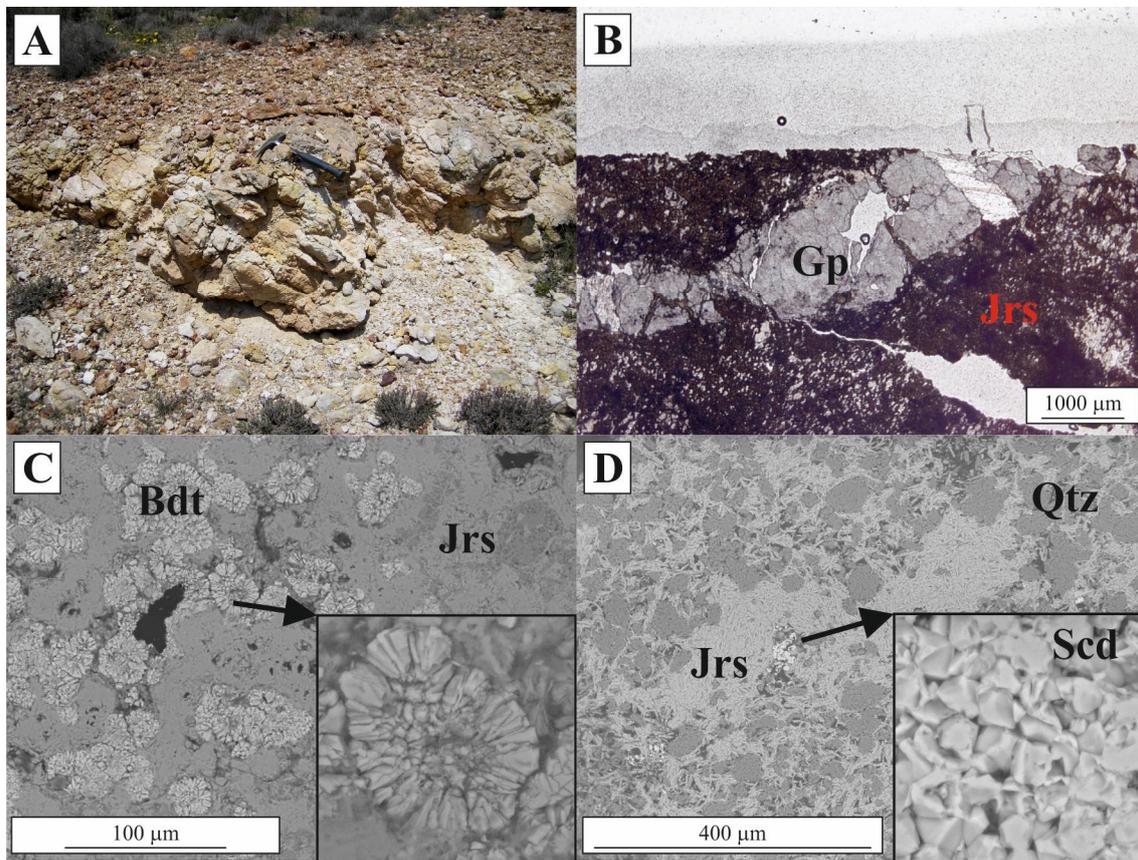


Figura 6-7. Diferentes imágenes relativas a la presencia de yeso, beudantita y escorodita en las mineralizaciones descritas. A. Afloramiento de alteración argílica avanzada en San José, donde aparecen incluidos agregados cristalinos de yeso. B. Vena de jarosita de Mazarrón, donde aparece incluida una vena tardía de yeso. C. Presencia de beudantita incluida en venas de jarosita de Mazarrón; el recuadro marca una zona ampliada, donde se aprecia la disposición radial de cristales tabulares. D. Vena de jarosita con abundantes fragmentos de cuarzo, donde aparecen también incluida escorodita; en la zona ampliada se aprecia una morfología octaédrica de los cristales de escorodita. La figura B se ha obtenido mediante microscopía óptica de luz transmitida con nicóles paralelos; C y D, por su parte, se han obtenido mediante SEM. Abreviaturas: Bdt = beudantita; Gp = yeso; Jrs = jarosita; Qtz = cuarzo; Scd = escorodita. De (c) a (h), las imágenes corresponden a microscopio electrónico.

crisales de jarosita, junto con alunita, interpretándose ambas como relictos.

Si bien se ha podido identificar mediante SEM y EPMA, no se han podido obtener análisis aceptables debido al tamaño extremadamente fino de sus cristales y/o aparecer asociada a otras fases que generan una importante contaminación.

6-2.7. Beudantita ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)

Este mineral aparece en Mazarrón, incluido en venas de jarosita o de oxihidróxidos (hematites, goethita), como agregados globulares y esferulíticos de cristales generalmente tabulares de menos de 10 μm de longitud (Figura 6-7.C).

6-2.8. Escorodita ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

La escorodita aparece presente únicamente en el depósito de Rodalquilar en venas de jarosita, en forma de nódulos y agregados de cristales de pequeño tamaño (menores a 10 μm) (Figura 6-7.D).

6-2.9. Otras fases no pertenecientes al grupo de los sulfatos

Se ha observado una serie de fases relacionadas con los minerales del grupo de los sulfatos, que se interpretan como coetáneos, posteriores o heredadas. Se describen a continuación.

6-2.9.1. Hematites

Además de su presencia en la zona de alteración supergénicas de las mineralizaciones metálicas, esta fase aparece ligada a la presencia de sulfatos, sistemáticamente en todos los depósitos estudiados en la presente memoria. En todas ellas aparece en las zonas topográficamente superiores (p. e. en las venas de sulfatos), adquiriendo entonces dichas venas y/o la roca de caja características tonalidades rojizas y ocreas (Figura 6-8.A). El estudio petrográfico revela que la hematites aparece reemplazando a la jarosita, desarrollándose dicha transformación primero en fracturas o zonas de contacto y en las zonas entre cristales, progresando de forma gradual hacia el interior de las venas y de los cristales de jarosita (Figura 6-8.B).

La hematites muestra texturas muy variadas, si bien predominan las de tipo globular (Figura 6-8.C); en ocasiones se conservan fantasmas de los antiguos cristales de jarosita, identificables por el pequeño tamaño (<10 μm) y el hábito cúbico de los cristales (Figura 6-8.D).

6-2.9.2. Cuarzo

El cuarzo aparece sistemáticamente en todas las venas de sulfatos observadas en los yacimientos estudiados en la presente memoria. Se interpretan como cristales heredados, bien sea de la roca de caja circundante o bien de mineralizaciones cercanas (Figura 6-8.E), o formado in situ, reemplazando otros minerales, generalmente de estructura hojosa o tabular (posiblemente carbonatos, pero no se ha podido confirmar; Figura 6-8.F).

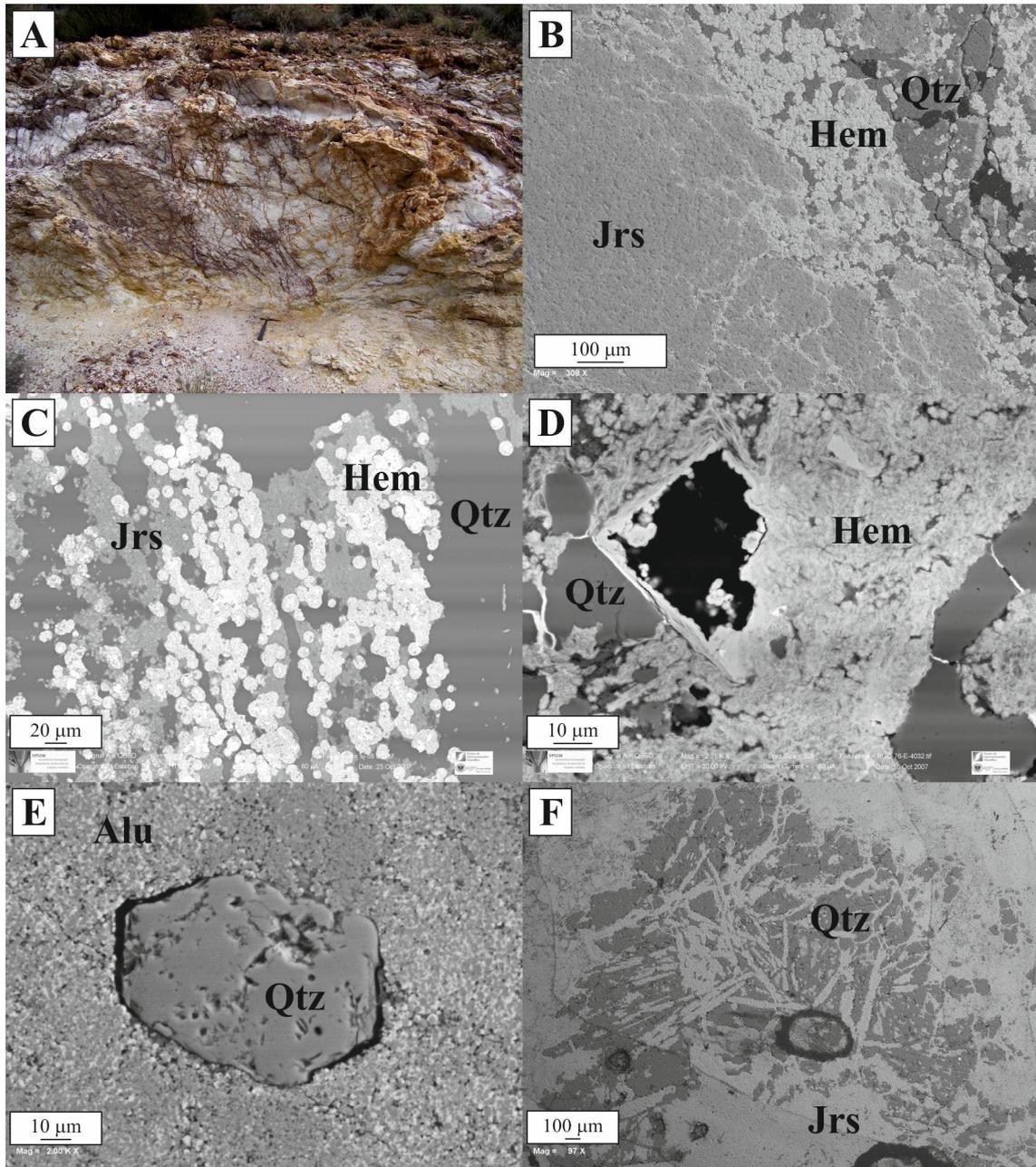


Figura 6-8. Hematites y cuarzo en venas de sulfatos de Fe-Al. A. Afloramiento de San José, donde las venas de jarosita (tonos naranjas y ocre) pasan a hematites en zonas superficiales (tonos rojizos). B. Detalle de una vena de jarosita de Mazarrón, donde se observa un incipiente reemplazamiento por hematites en el contacto con la roca de caja, adentrándose en la jarosita en forma de una red de finas venas. C. Reemplazamiento de jarosita por hematites globular en San José. D. Antiguo cristal cúbico de jarosita, totalmente reemplazado por hematites, en Rodalquilar. La zona externa de los antiguos cristales está completamente reemplazada, mientras que a núcleo la disolución final de la jarosita conlleva al desarrollo de cavidades. E. Cristal de cuarzo idiomorfo heredado presente en una vena de alunite de Rodalquilar. F. Cuarzo neoformado en vena de alunite de Mazarrón, donde se muestra intercrecido con jarosita, mostrando morfologías tabulares (reemplazamiento a partir de otras fases, tales como barita o carbonatos). Las imágenes de B a F se han tomado mediante SEM. Abreviaturas: Alu = alunite; Hem = hematites; Jrs = jarosita; Qtz = cuarzo.

6-2.9.3. *Filosilicatos*

Del mismo modo que el cuarzo, es frecuente su presencia en las venas de sulfatos de todos los distritos estudiados. Se proponen dos orígenes: como xenolitos heredados de la roca de caja (Figura 6-5.C), o formados junto a los sulfatos, observándose entonces en haces de cristales que aparecen intercalados con las masas de sulfatos o rellenando de forma tardía cavidades en las mismas. Las fases identificadas son illita y minerales del grupo del caolín (generalmente caolinita), en cristales que rara vez superan los 20 μm (Figura 6-9.A).

6-2.9.4. *Óxidos de Ti*

En las venas de sulfatos de San José es frecuente encontrar cristales de ilmenita y rutilo/leucoxeno, heredados de la roca volcánica (el primero de la roca sin alterar y el segundo, de la alterada), en ocasiones con claros indicios de transporte (Figura 6-9.B).

6-2.9.5. *Casiterita*

En venas de jarosita y alunita de Rodalquilar se ha observado la presencia de pequeños granos subredondeados (inferior a 20 μm) de casiterita (Figura 6-9.C).

6-2.9.6. *Circón*

Tanto en las rocas completamente alunizadas como en las venas de sulfatos de Mazarrón son abundantes los cristales de circón, con morfologías prismáticas cortas (Figura 6-9.D), de un tamaño en torno a 10 μm . Se observa en SEM de electrones retrodispersados un zonado muy nítido (Figura 6-9.E), similar a la de los circones presentes en la roca de caja volcánica.

6-2.9.7. *Minerales de las tierras raras*

En Mazarrón, es frecuente encontrar cristales de diferentes minerales de las tierras raras (allanita, cerita, florencita, monacita). Estos cristales, de tamaño menor a las 10 μm , muestran fracturación y golfos de corrosión (Figura 6-9.F).

6-2.10. **Discusión**

A partir de estos datos, se han analizado algunos aspectos de la mineralización: por un lado, la formación y desarrollo de los sistemas que formaron los sulfatos de Fe-Al, definiendo una secuencia paragenética específica; por otro, la naturaleza y origen del quimismo mineral observado en este tipo de minerales.

6-2.10.1. *Secuencia paragenética*

En casi todos los depósitos, domina un tamaño de grano muy fino, tanto para los sulfatos diseminados como los existentes en venas, salvo contadas excepciones de grano mucho más grueso (jarosita en mineralización en venas de San José y alunita de tipo I de Rodalquilar). Los sulfatos de Fe-Al de grano muy grueso se han vinculado generalmente con condiciones de formación hipogénica, concretamente con magmático hidrotermal (Sillitoe, 1993; Camprubí y Albinson, 2006). Por el contrario, el hábito pseudocúbico en cristales de un tamaño muy fino ($\leq 20 \mu\text{m}$) se ha vinculado generalmente con condiciones supergénicas o calentada por vapor. En los sulfatos diseminados en zonas de fuerte alteración hidrotermal, se observa que estos sulfatos

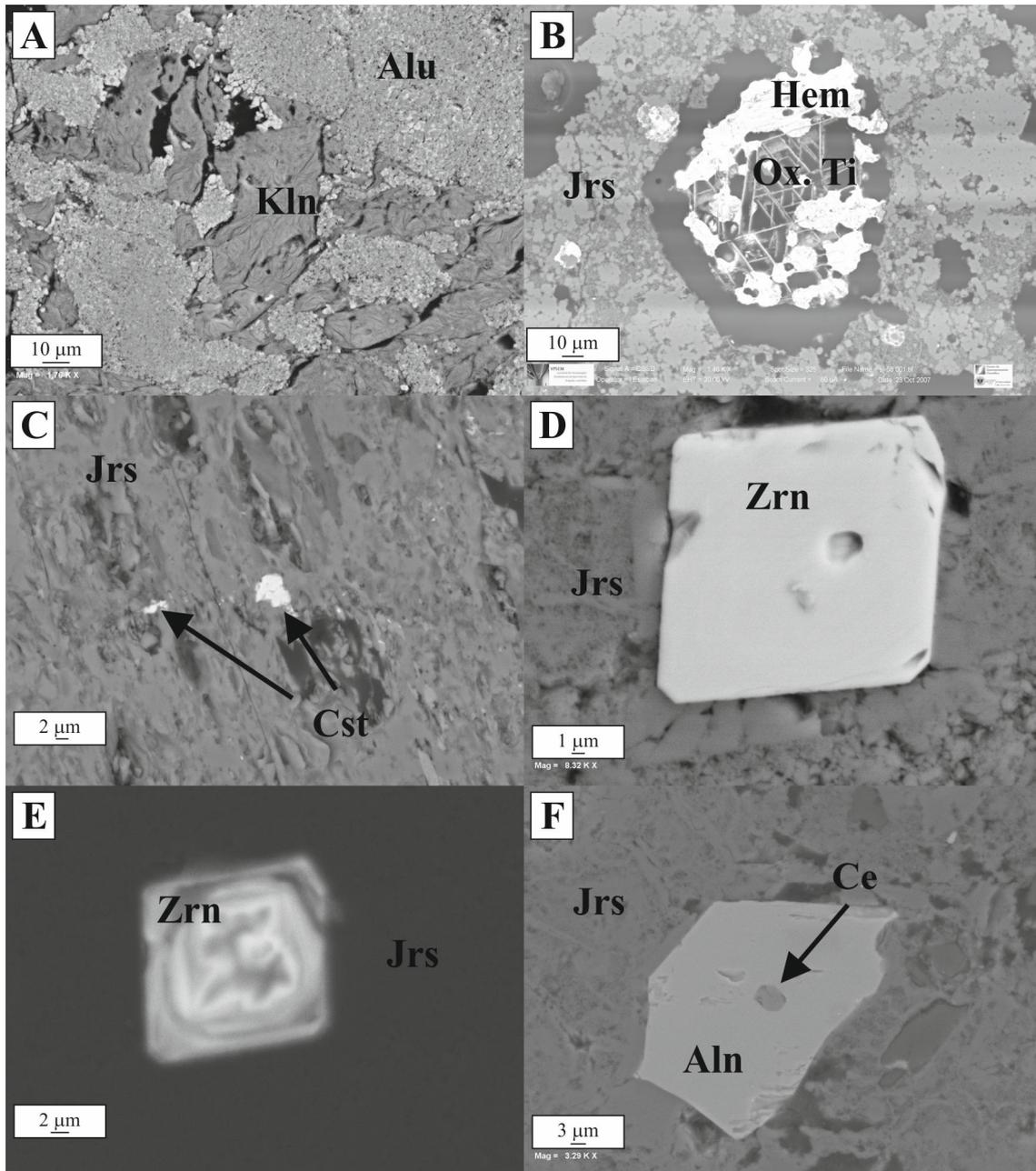


Figura 6-9. Diferentes minerales presentes junto a los sulfatos en las mineralizaciones estudiadas. A. Cristales de caolinita en vena de alunita de Rodalquilar; en detalle se observa la existencia de inclusiones de sulfatos en los cristales de caolinita. B. Oxido de Ti heredado, presente en una vena de jarosita de San José, asociada a hematites. C. Cristales de casiterita en venas de jarosita de Rodalquilar, mostrando morfologías redondeadas. D. Cristal de circón en vena de jarosita de Mazarrón. E. Mismo cristal que el anterior, si bien en catodoluminiscencia, donde se observan fenómenos de reabsorción y recrecimiento. F Cristal de minerales de REE en vena de jarosita de Mazarrón, donde se observa la existencia cerita y allanita, así como claras evidencias de procesos de reabsorción de los cristales (golfos de corrosión). Abreviaturas: Aln = allanita; Alu = alunita; Ce = cerita; Cst = casiterita; Hem = hematites; Jrs = jarosita; Kln = caolinita; Ox. Ti = óxidos de Ti (¿leucoxeno?); Zrn = circón. Todas las imágenes se han tomado mediante SEM.

aparecen mezclados con caolinita/dickita y pirofilita, reemplazando de forma selectiva antiguos cristales de feldespato potásico y rellenando cavidades, apareciendo junto a sulfuros (pirita). Dichas características se vincularían con una formación magmático hidrotermal (Sillitoe, 1993). La imposibilidad de realizar análisis de dichos sulfatos no permite dilucidar de forma detallada su origen, si bien las asociaciones minerales y la presencia selectiva apunta a un claro origen hidrotermal, considerando como explicación para la granulometría observada un brusco enfriamiento de los fluidos mineralizadores (p. ej. por mezcla con otros fluidos).

En las venas y las rocas alunitizadas, se han clasificado generalmente como de origen supergénico, por oxidación superficial de los sulfuros existentes en la zona; este origen ya se ha propuesto en Rodalquilar (Arribas *et al.*, 1995), avalado por datos adicionales de geocronología y geoquímica isotópica. Sin embargo, este punto no queda tan claro en el presente trabajo: la observación de abundantes venas de este estilo (en ocasiones de potencia métrica) que llegan a generar procesos de alunitización en la roca cercana y la falta de clara relación con las mineralizaciones (si bien Sillitoe, 1993 y Hedenquist *et al.*, 2000 no ven necesaria una relación estrecha), que funcionarían hipotéticamente como áreas fuentes, no parece indicar condiciones supergénicas. En San José, en el que se centra la presente memoria, se han observado venas de sulfatos de Fe-Al que cortan y son cortados por venas de cuarzo correspondientes a las mineralizaciones en venas, por lo que indicarían que serían coetáneas. Además, algunas de esas venas de sulfatos (p. ej. venas de jarosita tipo I) muestran texturas brechoides, con fragmentos de roca de caja que no coincide con la inmediatamente cercana, lo que indica cierto transporte y, en general, cierta presión que no se esperaría en fluidos supergénicos, siendo por todo ello más plausibles fluidos hipogénicos. No obstante, la clasificación en base al estudio textural queda pendiente del estudio isotópico detallado en el capítulo 6-3.

En todos los yacimientos epitermales estudiados se ha observado una secuencia de (natro)alunita→(natro)jarosita→hematites. Dicha evolución coincidiría con la apuntada para el yacimiento cercano de Carboneras por Carrillo Rosúa (2005), presentándose aquí una caracterización más detallada y amplia. Así, el estudio del yacimiento de San José muestra que la alunita inicial presenta cantidades variables pero significativas de As, P y Pb; dicha alunita sufre un proceso de desestabilización y reequilibrio, formándose como producto posterior una alunita mucho más estequiométrica y, con los elementos mencionados, hinsdalita (Figura 6-10.A). La presencia de esta última en la jarosita desarrollada por transformación de la alunita no deja claro si su presencia es hereditaria y/o neoformada (Figura 6-10.B). Algo similar ocurre en otros yacimientos como Rodalquilar y Mazarrón, donde aparecen otras fases tales como escorodita y beudantita.

Tanto en roca diseminada como en sistemas de venas, en todos los yacimientos el primer mineral en formarse es la alunita. Sólo en pocas ocasiones (como la jarosita tipo I de San José) el origen de la jarosita no está claro (no hay evidencias de que reemplace alunita previa), por lo que cabe la posibilidad de que sea primaria.

Una cantidad significativa de otras fases minerales (circón, óxidos de Ti, cuarzo) son heredadas de la roca volcánica, y muestran claras evidencias de transporte y corrosión. Otras, como filosilicatos y el propio cuarzo, se han formado junto a los sulfatos. Se debe de indicar que este cuarzo, en ocasiones, presenta morfologías tabulares o lanceoladas, y que podría evidenciar una temprana formación de carbonatos, posteriormente reemplaza por cuarzo. Dicha formación temprana de carbonatos podría ser una prueba más del origen hipogénico de estas venas, al tratarse en concreto de una etapa de colapso del proceso hidrotermal, permitiendo que fluidos calentados por vapor

podieran formar carbonatos y sulfatos (los primeros sólo se formarían inicialmente, pasando a dominar los segundos, que eliminarían todo carbonato previo) (Cooke y Simmons, 2000).

Si esta interpretación es correcta, la gran mayoría de la jarosita observada se habría formado después de la alunita, por reemplazamiento sistemático de la misma. El mencionado paso de alunita a jarosita se desarrolla principalmente en zonas topográficamente altas, por lo que se propone un origen descendente (supergénico). La presencia de otras especies, como escorodita y beudantita se ha empleado como indicador de condiciones supergénicas (Hedenquist *et al.*, 2000).

Con posterioridad al proceso de la “jarositización”, se da lugar a un proceso de oxidación (concretamente de “hematitización”), pero siempre afectando a la jarosita (Figura 6-10.C). Tanto en la jarositización como en la hematitización, la transformación

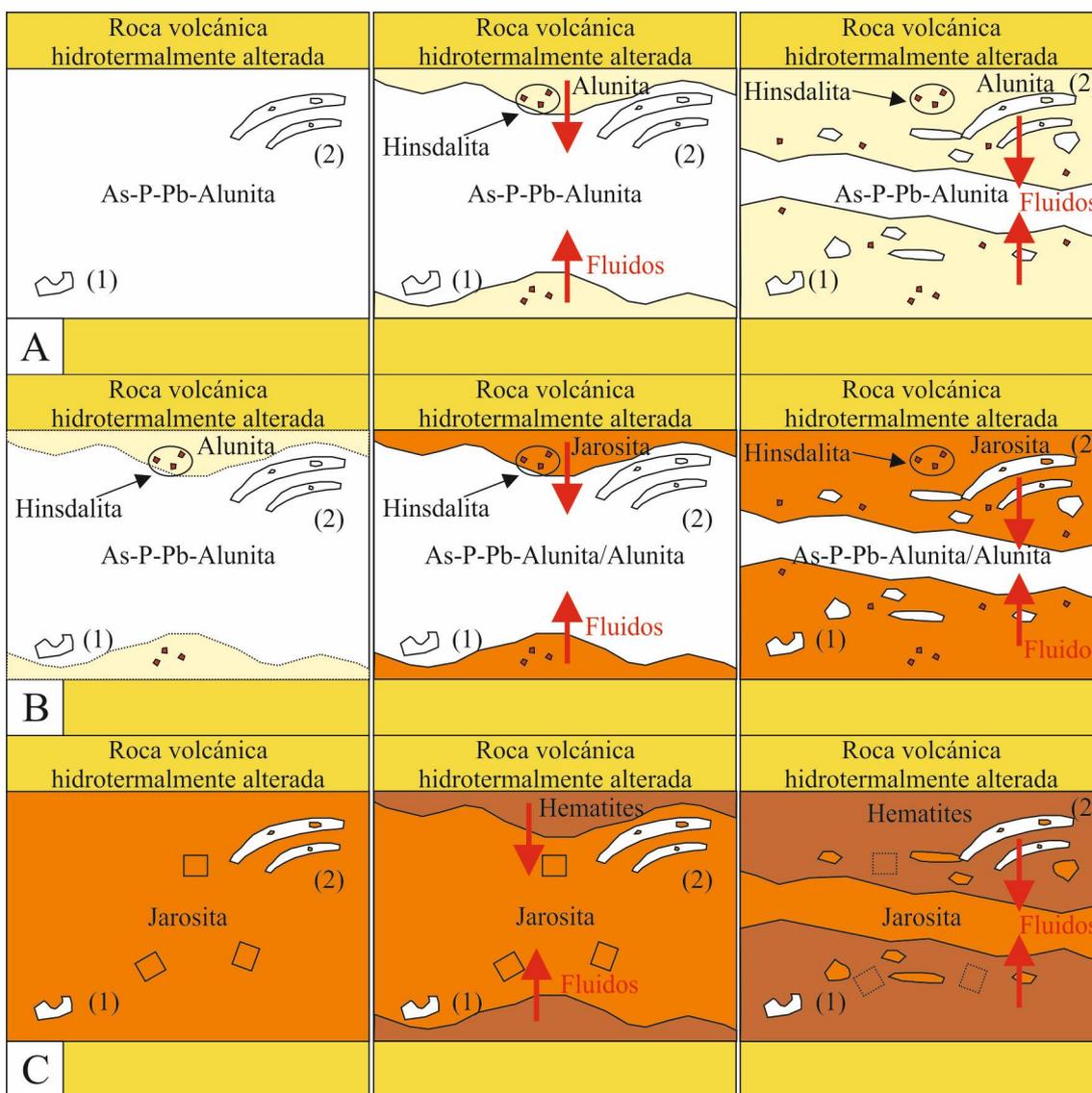


Figura 6-10. Síntesis de la evolución de las transformaciones minerales observadas en las venas de sulfatos. A. Destabilización de la alunita con As, P y Pb y formación de alunita estequiométrica e hinsdalita. B. Jarositización de las venas de alunita. C. Transformación de jarosita en hematites. Además de los sulfatos, se representan aquellas fases que no son sulfatos presentes en dichas venas, bien sea heredadas (1) (cuarzo, filosilicatos, óxidos de Ti, casiterita, circón, minerales de las tierras raras), bien coetáneas a los sulfatos (cuarzo, filosilicatos).

se interpreta como un proceso, que comienza a partir de los bordes de vena y fracturas, y a escala microscópica, en los bordes de cristales y zonas intersticiales, avanzando progresivamente hacia el interior, tanto de las venas, como de los cristales de los minerales previos. El límite entre las fases previas y las neoformadas son siempre netos, hecho a tener en cuenta en el estudio geoquímico, ya que se interpreta como un proceso de disolución-precipitación, y no una sustitución iónica progresiva.

Las transformaciones minerales observadas requieren siempre una circulación de fluidos, como vehículo de las reacciones observadas.

6-2.10.2. Química mineral: origen

Los análisis realizados a los sulfatos de Fe-Al de San José, y su comparación con Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón muestran que se trata de alunita y jarosita *sensu stricto*, según Scott (1987) y Jambor (2000), en base a la composición de las posiciones T (Figura 6-11). Estos análisis jamás sobrepasan el 20% en P+As, y sólo en casos aislados de Mazarrón sobrepasan el 10%; los mayores enriquecimientos corresponden a P, no sobrepasando nunca el 5% el As. Se ha observado que existe una correlación entre el P y el Ca en todos los depósitos estudiados (Figura 6-12.A). Este hecho se relacionaría con los bandeados observados al SEM, y que implicarían sustituciones iónicas (ya que dichos zonados muestran bordes transicionales, y no netos como se esperaría en microinclusiones de otras fases). Dichas sustituciones muestran tendencias correspondientes a crandallita en San José y Rodalquilar (P:Ca = 2:1), mientras que en Carboneras y Mazarrón se asemejan al apatito (P:Ca = 1:2).

Por depósito, se observa en San José que la alunita diseminada muestra los valores más altos en P, y los más bajos en As; la alunita en venas presenta también cantidades significativas. Por el contrario, el P disminuye y el As aumenta en la jarosita diseminada y de vena de tipo I, desapareciendo prácticamente el P en la jarosita en venas de tipo II y natrojarosita, las cuales presentan los valores en As más altos. Este hecho se vincularía con las transformaciones observadas antes: la alunita inicial presentaría ciertas cantidades de P, que al transformarse en nueva alunita y/o jarosita, se refinaría, desapareciendo de dichas fases nuevas y formando sus propias fases (p. ej. hinsdalita). El As, bien sea por aporte del fluido supergénico, bien por concentración del existente en los sulfatos iniciales, tiende a concentrarse. Este hecho no se observa en ninguno de los otros depósitos con los datos obtenidos; por el contrario, los datos bibliográficos de Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005) muestran una cierta correlación positiva entre ambos elementos, interpretado como sustitución acoplada en el puesto de S.

En posiciones P, los dos grandes elementos presentes (Al en alunita-natroalunita, Fe en jarosita-natrojarosita) muestran en todos los depósitos de forma inicial una aparente serie química continua, que apuntaría a sustituciones acopladas (Figura 6-12.B). Sin embargo, al cruzar los datos de las muestras estudiadas con el estudio textural, se observa que los valores con mayor contenido de Fe en alunita y Al en jarosita corresponden a muestras donde aparece jarosita intersticial con cierta abundancia, mientras que en el segundo caso aparece alunita residual a núcleo de cristales de alunita. Pese a que se ha buscado siempre realizar los análisis en zonas homogéneas, el tamaño de grano extraordinariamente fino de los cristales y la gran porosidad de las muestras, se estima que en proporciones de Al:Fe en alunita y de Fe:Al en jarosita inferiores a 2:1 se deberían a análisis de mezcla de varias fases minerales. No obstante, en ambas fases sí se observan sustituciones acopladas, que incluso llegan a superar los 0,5 a.p.f.u., de Fe en alunita y de Al en jarosita. Al comparar los datos obtenidos con los bibliográficos, observamos que, en Rodalquilar, la alunita muestra

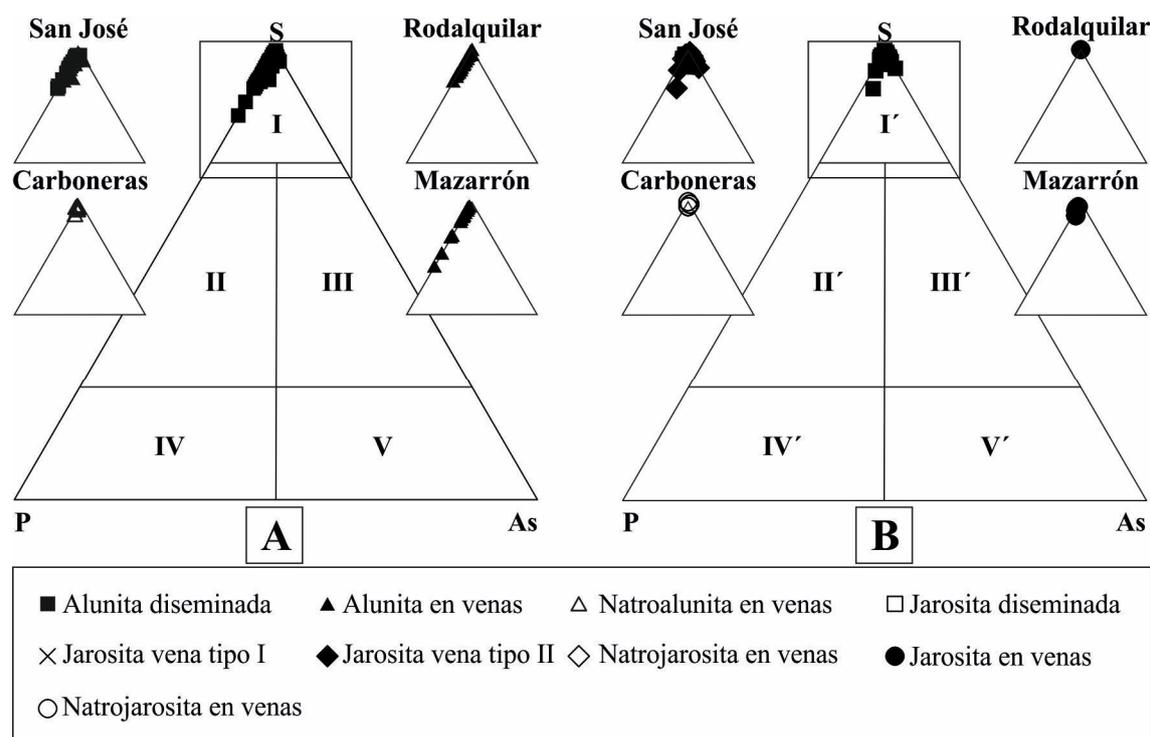


Figura 6-11. Diagramas ternarios en función de las proporciones de S, P y As presentes en los sulfatos analizados. A. $Al > Fe$. B. $Fe > Al$. En detalle, se observa la representación de los datos para cada depósito (en leyenda, la jarosita de tipo I y II corresponden exclusivamente a San José). Las subzonas correspondientes para las diferentes fases minerales se han establecido según Scott (1987) y Jambor (2000). I = Alunita-natroalunita-schlossmacherita-amonioalunita-walthierita-huangita-osarizawaita; I' = jarosita-natrojarosita-hidroniojarosita-amoniojarosita-argentojarosita-dorallcharita-plumbojarosita; II = woodhouseita-svanbergita-hinsdalita; II' = corkita; III = kemmlitzita-hidalgoita; III' = beudantita; IV = gorceixita-crandallita-goyacita-waylandita-plumbogummita-grupo de la florencita; IV' = benauita-zairita-kintoreita; V = arsenogorceixita-arsenocrandallita-arsenogoyacita-philipsbornita-grupo de la arsenoflorencita; V' = dussertita-segnitita.

contenidos en Fe similares a los obtenidos por Arribas (1992), concretamente a los valores más pobres en dicho elemento; en Carboneras, los de alunita muestran menor contenido en Fe que los bibliográficos (Carrillo Rosúa, 2005), mientras que los datos de jarosita no muestran presencia de Al, de acuerdo con la citada referencia.

En posiciones D, en el cómputo general, se observa que domina el componente potásico sobre el sódico, si bien hay importantes diferencias entre depósitos (Figura 6-12.C). En San José observamos la existencia de dos grupos de datos: por un lado, un pequeño grupo de datos, con representación de alunita y jarosita diseminadas y jarosita en venas de tipo II, que presentan cantidades significativas de Na (hasta el punto de observarse la presencia de natrojarosita); por el otro, el resto de valores (alunita y jarosita, tanto diseminada como en venas de tipo II, junto con la jarosita en vena de tipo I) muestran proporciones muy bajas de Na, correspondiendo a un extremo potásico. Estas relaciones químicas tienen una relación espacial, ya que las muestras de sulfatos ricos en Na encajan exclusivamente en la Serie Piroclástica Inferior, mientras que los demás encajan en unidades posteriores. Se barajan dos posibilidades: la diferencia geoquímica entre ambos sistemas se fundamentaría en la diferencia del encajante, o bien a que se trataran de dos eventos diferentes de formación de sulfatos de Fe-Al. No obstante, el estudio geoquímico no revela diferencias significativas entre las diferentes unidades encajantes, lo cual restaría credibilidad a la primera teoría. En Rodalquilar, el sodio nunca supone una proporción superior al 20% de la posición D. En Carboneras, el

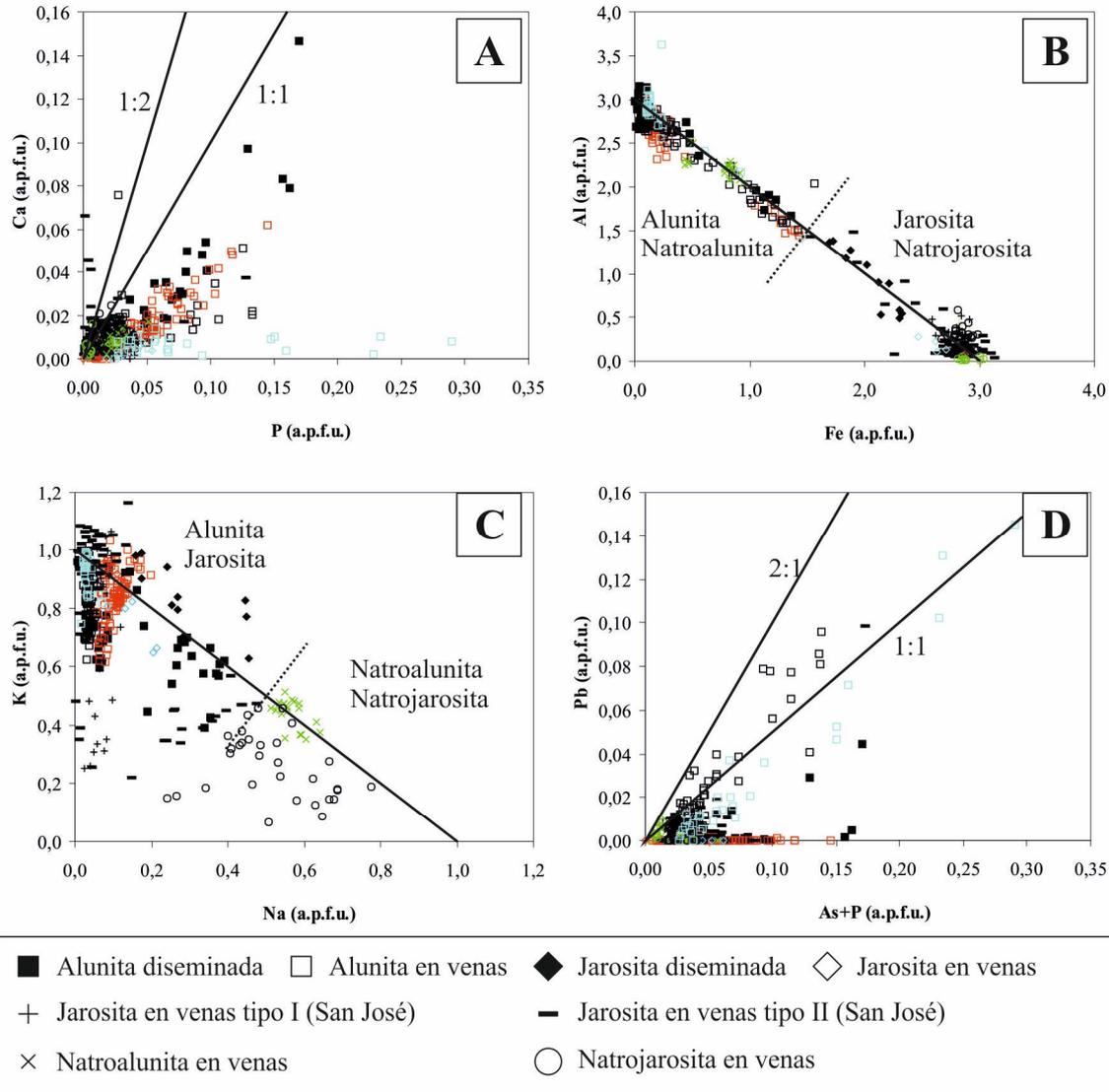


Figura 6-12. Diagramas binarios donde se representan diversas relaciones de elementos presentes en sulfatos de Fe-Al de los depósitos de San José (negro), Rodalquilar (rojo), Carboneras (verde) y Mazarrón (azul). A. P vs Ca. B. Fe vs Al. C. Na vs K. D. (As+P) vs Pb. Las relaciones están en átomos por fórmula unidad (a.p.f.u.).

componente sódico es el que predomina, si bien siempre con cantidades variables pero significativas de K; no obstante, y a diferencia de Carrillo Rosúa (2005), no se han obtenido análisis donde pase a predominar el K. Por último, en Mazarrón predomina el K, si bien se observa que el Na es apenas inexistente en la alunita, y aumenta su proporción en la jarosita.

El comportamiento variable en las proporciones de K y Na responderían a variaciones composicionales y/o en las condiciones de formación. Mientras que en San José se distinguen dos diferentes etapas de formación, en Rodalquilar la composición es homogénea y, en Carboneras, Carrillo Rosúa (2005) distingue una evolución, formándose los sulfatos más ricos en K de forma inicial, y haciéndolo los enriquecidos en Na con posterioridad. Esta pauta de evolución (aumento del Na) se observa igualmente en Mazarrón. Es remarcable que en las posiciones D, a la que le corresponde un grado de ocupación de 1 a.p.f.u., generalmente se da un cierto desajuste, mostrando

al cierre un grado de desocupación que alcanza hasta los 0,20 a.p.f.u. de forma general, puntualmente con mayores cantidades, especialmente en análisis de jarositas de venas de San José y Carboneras. En un principio, los análisis realizados en estos sulfatos daban un fuerte déficit para la estequiometría de estas fases. Por ello, todos los análisis de San José (con excepción de la jarosita en venas de tipo I) se rehicieron mediante una metodología diferente (capítulo 3-5.4). Sin embargo, el déficit continúa en los nuevos análisis, por lo que se barajan dos posibilidades, tal y como se apuntó en el capítulo de metodología:

1.- Error analítico: pese a la corrección en los parámetros de análisis, el pequeño tamaño de los cristales posibilita que la zona de análisis incluya zonas intersticiales, donde la existencia de agua permitiría dichos cierres defectuosos. Este hecho sería especialmente importante cuando haya fuertes desajustes en los cierres, y que corresponden a análisis que en muchas ocasiones se han realizado en zonas de otros análisis sin dicha falta.

2.- Para los desajustes de 0,05-0,20 a.p.f.u., cabría la posibilidad de que se debiera por una significativa presencia de H_3O^+ (Ripmeester *et al.*, 1986), ya propuesto para Carboneras por Carrillo Rosúa (2005). Que los análisis con la metodología “refinada” se han realizado en muestras patrón de alunita estequiométricamente pura y no existen dichos defectos respaldaría dicha teoría.

Es reseñable la casi total ausencia de Zn y Cu (máximos de 0,02 a.p.f.u.), e incluso Pb, que si bien alcanza mayores proporciones (hasta 0,15 a.p.f.u.), muestra medias que nunca sobrepasan los 0,02 a.p.f.u. Este hecho resulta especialmente contradictorio para un origen supergénico en algunos depósitos (San José, Mazarrón), ya que son yacimientos especialmente ricos en dichos metales, por lo que se esperaría un mayor aporte si se originase por alteración de los sulfuros. En paralelo, dicho Pb, mientras que en los análisis realizados en Rodalquilar y Carboneras no se observa siquiera su presencia, en San José y en Mazarrón muestra una correlación positiva con As y P (Figura 6-12.D). Este hecho se vincularía con la existencia de sustituciones acopladas en las finas bandas de anomalías de estos elementos detectados en alunita en ambos depósitos. En estas zonas, la entrada de P y As reemplazando S generaría un déficit de carga, compensado por la entrada de Pb en sustitución de K y/o Na. Este hecho, tenido en cuenta por diversos autores (Scott, 1987; Jambor, 1999; Bayliss *et al.*, 2010) para la clasificación del supergrupo de la alunita dado el carácter progresivo que tienen estas sustituciones, ya fue propuesto por Carrillo Rosúa (2005) en Carboneras, cuyos datos si muestran dicha tendencia.

6-2.11. Conclusiones

El estudio de campo y petrográfico, junto con la analítica mineral, permite sintetizar las siguientes ideas:

- Los sulfatos aparecen tanto en forma diseminada en rocas con un alto grado de alteración hidrotermal (alteraciones argílicas y silicificaciones), como en venas casi puras de estas fases, en ocasiones de forma muy penetrativa.
- Por su naturaleza y relaciones texturales, el nexo entre la formación de sulfatos de forma diseminada en roca volcánica hidrotermalmente alterada y dicha alteración es evidente; en las venas, las características estructurales y texturales apuntan más a un origen hidrotermal que a uno supergénico, como históricamente se ha mantenido para las mineralizaciones de la zona en base al

grano fino de dichos sulfatos (exceptuando en las silicificaciones de Rodalquilar y en zonas superiores de mineralizaciones en venas de San José) y su geoquímica isotópica.

- Se ha observado una secuencia general en los depósitos estudiados de (natro)alunita→(natro)jarosita→hematites. La alunita se muestra siempre como una fase temprana; no obstante, existen casos en los que la jarosita muestra características similares (jarosita en venas de tipo I de San José).
- Dichas transformaciones minerales hipotéticamente se podrían dar por una circulación tardía de fluidos, comenzando dichas reacciones en los bordes de venas y, a escala cristal, en los bordes de los cristales, avanzando progresivamente hacia el interior. El límite entre fase temprana y fase tardía es siempre neto, nunca de forma progresiva, lo que implicaría fenómenos de disolución-precipitación, y no difusión iónica. Estos fenómenos no sólo afectarían a las mencionadas transformaciones minerales, sino también permitirían la recristalización en las mismas fases.
- Los sulfatos muestran anomalías en otros elementos (Pb, As, P), los cuales son removilizados en los procesos de recristalización y en las transformaciones minerales, dando lugar a nuevas fases. En San José la alunita con dichas anomalías se transforma en una alunita estequiométricamente más pura e hinsdalita. Tanto en este depósito como en otros de los estudiados (Rodalquilar, Mazarrón) la transformación de alunita a jarosita permitiría la formación de diversas fases (escorodita, beudantita y la propia hinsdalita).
- A escala del quimismo mineral, dichas anomalías corresponderían a finas bandas en los cristales donde se ha dado una sustitución acoplada, en transición a composicionales tales como la crandallita y el apatito.
- Si bien el conjunto de datos muestra en principio una solución sólida entre alunita y jarosita, el estudio petrográfico combinado permite observar que los términos intermedios corresponden probablemente a análisis de mezclas de fase en realidad; no obstante, si se observa una importante sustitución acoplada, que llegan hasta una relación 2:1.
- Composicionalmente, en los análisis de alunita y jarosita correspondientes a Rodalquilar y Mazarrón (y en la mayoría de los de San José) predomina el componente potásico (alunita y jarosita *sensu stricto*). Por el contrario, en algunos ejemplos de sulfato de Fe de San José, y de forma sistemática en Carboneras, predomina el componente sódico, por lo que se tratan en realidad de natroalunita y natrojarosita. El contenido en Na y su evolución difiere de un depósito a otro: en San José, los sulfatos ricos en Na se vinculan a un primer evento de formación, desapareciendo posteriormente; en Carboneras y Mazarrón, la proporción en Na aumenta progresivamente. Por el contrario, Rodalquilar muestra sistemáticamente una baja proporción en dicho elemento.
- La falta de una completa ocupación de las posiciones D se vincularía a la existencia de vacancias o compuestos no analizables (H_3O^+); no obstante, no se descarta una posible vinculación a problemas analíticos, especialmente con tasas de ocupación de las posiciones D muy bajas.

6-2.12. Concluding remarks

- Fe-Al bearing sulfates appear disseminated in rocks with high level hydrothermal alteration (argillic and silicic alterations) or in veins formed mainly by these minerals, occasionally very penetrative.

- Based in mineralogical and textural evidences is clear the hydrothermal origin of disseminated sulfates. In veins, similar evidences allow reclassified as hydrothermal, and not supergenic, as historically has been done for isotopic geochemistry and fine-grained pseudocubic crystal habit in these cases, with the exceptions in silicic alteration of Rodalquilar and at upper zones of vein mineralizations of San José.
- We observe (natro)alunite→(natro)jarosite→hematite sequence in all studied deposits of present work. Alunite is first formed phase always, but in some occasions is possible jarosite also formed as primary mineral (jarosite in veins type I in San José).
- For proposed mineral transformations, hypothetically fluids circulated belatedly, starting transformations in vein limits and, at crystal scale, in edge zone, progressively advancing in both. The limit between previous and new minerals is clear and not diffuse. For this, most probable transformation mechanism is dissolution-precipitation, and not ionic diffusion. Dissolution and later precipitation also allow the recrystallization of sulfates.
- Fe-Al bearing sulfates have anomalies in Pb, As and P. These elements are remobilized in mentioned recrystallizations and mineral transformations, forming new minerals. In San José, the recrystallization of alunite with anomalies of these elements results in stoichiometrically more pure alunite and hinsdalite. In these mineral deposits, and in others studied in SE Spain (Rodalquilar, Mazarrón), alunite to jarosite transformation allow different minerals (scorodite, beudantite and forementioned hinsdalite).
- At mineral chemistry, Pb, As and P anomalies correspond to fine striping in crystals. In these zones, coupled substitution develops, in transition to crandallite and apatite.
- While dataset shows a solid solution between alunite and jarosite, petrographic study remarks the mixing of both minerals. However, an important coupled substitution is observed in case of Fe and Al, reaching to 2:1 ratio in Al:Fe on alunite and the same ratio for Fe:Al in jarosite.
- Compositionally, and at D positions, all alunite and jarosite analysis from Rodalquilar and Mazarrón, and most of the San José, potassium is predominant (alunite and jarosite *sensu stricto*). In contrast, in some cases of jarosite in veins of San José (type II) and in Carboneras, sodium is most important element (really they are natroalunite and natrojarosite). Na content and its evolution change from one deposit to other: in San José, enrichment is related with first event, and disappear later. In contrast, in Carboneras and Mazarrón Na increase along time. Rodalquilar presents a systematic deployment.
- The lack of full occupancy of the D positions would be linked to the existence of vacancies and/or not analyzable compounds (H_3O^+). However, the analytical problems are not excluded as a source of this feature, especially with very low occupancy rates.

6-3. GEOQUÍMICA ELEMENTAL E ISOTÓPICA DE LOS SULFATOS DE Fe-Al

6-3.1. Geoquímica elemental

Se ha realizado 4 análisis mediante ICP-MS de muestras de sulfatos de Fe-Al; dos de ellos corresponden al distrito minero de San José, concretamente uno es de las venas de alunita (si bien con un avanzado proceso de jarosización; SJ-52) y otro de la jarosita en vena botroidal (tipo I, SJ-60); las otras dos muestras corresponden a Mazarrón, siendo una muestra roca completamente alunitizada (MZR-11) y la otra de una vena de jarosita (MZR-12). Los valores obtenidos (Tabla 6-4) muestran que, en los elementos menores, existen importantes diferencias: en San José, la alunita en proceso de transformarse en jarosita tiene cantidades significativas de elementos de metales base (Cu, Pb, Zn) siendo mucho menor o no existiendo en la jarosita de tipo I. En Mazarrón, se observa también un enriquecimiento en Zn y Pb, pero de forma desigual, siendo en la roca alunitizada las proporciones de Zn muy altas, mientras que aparece 8 veces en menor cantidad en la jarosita en vena; por el contrario, la jarosita aparece especialmente enriquecida en Pb, mientras que apenas aparece en la alunitización.

Otro elemento en proporciones significativas es el V, concretamente en la muestra de alunita-jarosita en vena de San José y en la de roca alunitizada de Mazarrón.

En los REE (Tabla 6-4 y Figura 6-13), la alunita-jarosita en vena de San José muestra valores en LREE superiores a la roca volcánica original, mientras que se muestra empobrecido respecto a ésta en HREE. En el mismo yacimiento, la jarosita en venas tipo I presenta un comportamiento distinto, con un empobrecimiento sistemático, si bien algo menor en los LREE. Mazarrón presenta un hecho similar, mostrando la roca alunitizada un comportamiento semejante al primer caso de San José, mientras que la jarosita en vena se comporta de forma parecida a la jarosita en vena tipo I. No obstante, hay una importante diferencia entre ambos depósitos: en Mazarrón se da una anomalía relativa positiva en Eu (además de en Tm en la alunita en vena); siendo dicho enriquecimiento absoluto y acompañado de otros elementos cercanos al Eu (Nd, Sm, Gd, Tb) en la roca alunitizada.

En los principales elementos traza, Ba y Sr se muestran enriquecidos en la muestra de alunita-jarosita en vena de San José; otras anomalías positivas son las observadas en Mazarrón, de U (roca alunitizada) y Sr (vena de alunita). Salvo por las excepciones mencionadas, Rb, Ba y Th muestran proporciones similares a roca inalterada, dándose en los demás elementos un empobrecimiento.

6-3.2. Geoquímica de isótopos estables

Al igual que en la roca hidrotermalmente alterada y las mineralizaciones metálicas de San José, se ha realizado un estudio de isótopos estables de las mineralizaciones, incluyendo S, O y H en jarosita y alunita de 4 yacimientos diferentes (San José, Rodalquilar, Carboneras y Mazarrón). En detalle, se han analizado un total de 31 muestras correspondientes a estos yacimientos (Tabla 6-5), siendo 10 del Distrito de San José, 2 muestras de Rodalquilar, 12 de Carboneras y 7 de Mazarrón. La gran mayoría pertenecen a sulfatos en venas, ya que ha resultado imposible separar sulfato a partir de las muestras con diseminaciones en roca alterada. Existen 3 muestras que no corresponden a dichas venas: SJ-102, procedente de una escombrera; SJ-484-C-Y, jarosita presente en las mineralizaciones en venas; y MZR-11, correspondiente a la ya citada alunitización de Mazarrón.

Tabla 6-4. Tabla de análisis de ICP-MS realizados en muestras de sulfatos de Fe-Al de San José y Mazarrón. Tanto los elementos menores como los traza aparecen en partes por millón de elemento (ppm). N. d. = no determinado.

Muestra	SJ-52	SJ-60	MZR-11	MZR-12
Yacimiento	San José	San José	Mazarrón	Mazarrón
Mineral	Alunita-Jarosita	Jarosita	Alunita	Jarosita
Tipología	Vena	Vena (tipo I)	Roca alunitizada	Vena
Li	3	1	9	3
Be	1	0	41	1
Sc	61	16	71	64
V	345	86	554	18
Cr	30	42	96	67
Co	9	3	4	4
Ni	0	0	4	4
Cu	279	50	10	1
Zn	132	17	763	96
Ga	23	37	4	18
Hf	0	0	0	0
Mo	31	3	0	4
Sn	1	1	3	1
Tl	7	30	3	67
Pb	7248	339	43	4096
As	n. d.	n. d.	20	225
La	80	7	9	5
Ce	59	7	10	1
Pr	41	6	13	0
Nd	29	4	18	0
Sm	19	2	31	0
Eu	16	1	45	0
Gd	12	1	17	0
Tb	8	1	9	0
Dy	3	0	4	0
Ho	2	0	3	0
Er	1	0	2	0
Tm	1	0	2	0
Yb	0	0	1	0
Lu	0	0	1	0
Cs	3	7	4	4
Rb	24	77	13	80
Ba	940	156	172	151
Th	416	111	117	112
U	186	41	3527	26
Ta	8	4	6	3
Nb	2	1	4	1
Sr	109	9	7	91
Zr	1	1	1	0
Y	2	0	5	0

6-3.2.1. Isótopos de S

Se han realizado un total de 27 análisis válidos de la signatura isotópica del S en los sulfatos de Fe-Al. Los datos obtenidos muestran un rango de valores de 1,4 a 14,0‰ $\delta^{34}\text{S}$ (Figura 6-14.A). Por yacimientos, y en San José, los análisis realizados presentan 2 grupos de datos bien diferenciados: por un lado, un grupo mayoritario, con valores que oscilan 1,4-7,0‰ $\delta^{34}\text{S}$; el segundo, definido por 3 valores de 11,7-12,8‰ $\delta^{34}\text{S}$. En Rodalquilar sólo se han realizado dos análisis, con valores de 8,4 y 9,6‰ $\delta^{34}\text{S}$. Carboneras, por su parte, muestra una signatura muy homogénea, con valores que oscilan entre 5,1 y 9,1‰ $\delta^{34}\text{S}$. En los dos últimos yacimientos mencionados, los valores son tanto de jarosita como de alunita. En Mazarrón, por el contrario, vuelven a existir dos grupos de valores, siendo el mayoritario el correspondiente a valores relativamente

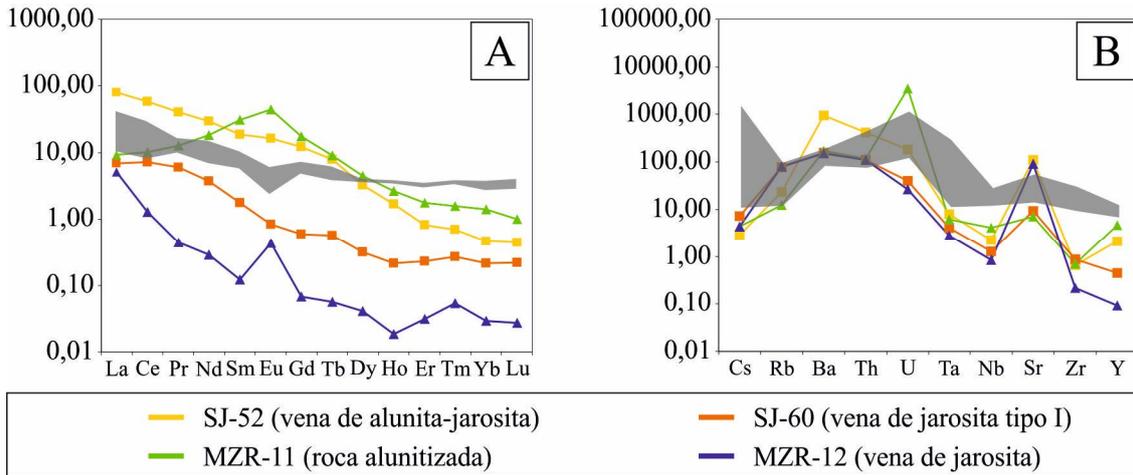


Figura 6-13. Diagramas de variación multielemento (spider-diagrams) de REE (A) y de elementos traza (B), todos ellos normalizados al condrito de Sun y McDonough (1989). La zona sombreada sobreimpuesta corresponde a los datos de roca de caja (Fernández Soler, 1996).

Tabla 6-5. Tabla donde se representan los valores de los análisis realizados de los diferentes isótopos estables (S, O y H), clasificados en función de la procedencia de las muestras y su mineralogía.

Muestra	Mineral	Mineralización	$\%_{\text{oo}}^{34}\text{S}$	$\%_{\text{oo}}^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$	$\%_{\text{oo}}^{18}\text{O}_{\text{OH}}$	$\%_{\text{oo}}\text{D}$	$\Delta\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4\text{-OH}}$
SJ-07	Alunita	Venas	7,0	5,8	6,1	-28,2	-0,3
SJ-51	Alunita	Venas	4,7	6,6	7,2	-20,3	-0,6
SJ-52	Alunita-Jarosita	Venas	3,7	7,1	7,9	-31,0	-0,8
SJ-56	Jarosita	Venas	6,4	4,9	9,5	-94,1	-4,6
SJ-60	Jarosita	Venas	4,4	6,9	2,5	-83,0	4,4
SJ-102	Alunita-Jarosita	Escombrera	11,7	9,8	6,0	-67,4	3,8
SJ-110	Alunita	Venas	11,7				
SJ-145	Jarosita	Venas	5,1	4,7	8,4	-52,4	-3,7
SJ-209	Alunita	Venas	12,8			-28,0	
SJ-484-C-Y	Jarosita	Mineralización venas	2,3	2,4	-0,1	-108,0	2,5
ROD-06	Alunita	Venas	8,4	7,6	14,0	-29,7	-6,4
ROD-42	Jarosita	Venas	9,6	11,0	18,2	-89,9	-7,2
ISA-37-2	Alunita-Jarosita	Venas	5,1	8,4	12,8	-41,0	-4,4
ISA-38	Alunita-Jarosita	Venas	5,4	11,5	9,1	-69,1	2,4
PAL-B-13	Jarosita	Venas	9,1	6,1		-93,3	
PAL-C-02	Jarosita	Venas	8,0	6,2		-94,1	
IP-5-3-B	Jarosita	Venas	5,5	7,8	5,6	-102,4	2,2
IP-12	Alunita	Venas	7,3	12,0			
IP-12-1	Alunita	Venas				-52,3	
IP-12-2	Alunita	Venas				-55,5	
IP-13	Alunita	Venas	6,2	6,8			
IP-13-1	Alunita	Venas				-22,3	
IP-13-B	Jarosita	Venas	7,7			-58,8	
IP-13-N	Alunita	Venas				-50,4	
MZR-11	Alunita	Roca alunitizada	1,4	6,7	11,8	-16,4	-5,1
MZR-08-A-1	Jarosita	Venas	12,7	3,2	0,7		2,5
MZR-08-A-2	Jarosita	Venas	14,0	3,2	0,7		2,5
MZR-08-B-1	Jarosita	Venas	2,4				
MZR-08-B-2	Jarosita	Venas	2,8				
MZR-12-A	Jarosita	Venas	3,6	13,2	3,5	-110,0	9,7
MZR-12-C	Jarosita	Venas	4,9	12,5	10,5		2,0

bajos (1,4-4,9‰ $\delta^{34}\text{S}$), tanto de alunita como de jarosita, y otro de valores sensiblemente más altos (12,7-14,0‰ $\delta^{34}\text{S}$), correspondiendo únicamente jarosita.

6-3.2.2. Isótopos de O

Para este tipo de isótopo se han realizado un total de 40 análisis, siendo 22 correspondientes al grupo SO_4 , y los 18 restantes en los grupos OH de los mismos casos anteriores.

En los análisis de oxígeno en el grupo sulfato, los valores obtenidos oscilan entre los 2,4 y los 13,2‰ $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 6-14.B). Por depósitos, en el Distrito de San José, el rango es de 2,4-9,8‰ $\delta^{18}\text{O}$. En Rodalquilar, los datos existentes presentan valores de 7,6 (alunita) y 11,0‰ $\delta^{18}\text{O}$ (jarosita). Para Carboneras, varía entre 6,1 y 12,0‰ $\delta^{18}\text{O}$. Por último, la alunita de Mazarrón presenta un valor de 6,7‰ $\delta^{18}\text{O}$, mientras que la jarosita muestra dos grupos de valores: por un lado, un grupo con proporciones relativamente bajas (3,2‰ $\delta^{18}\text{O}$); el segundo, con valores sensiblemente más altos (12,5 y 13,2‰ $\delta^{18}\text{O}$).

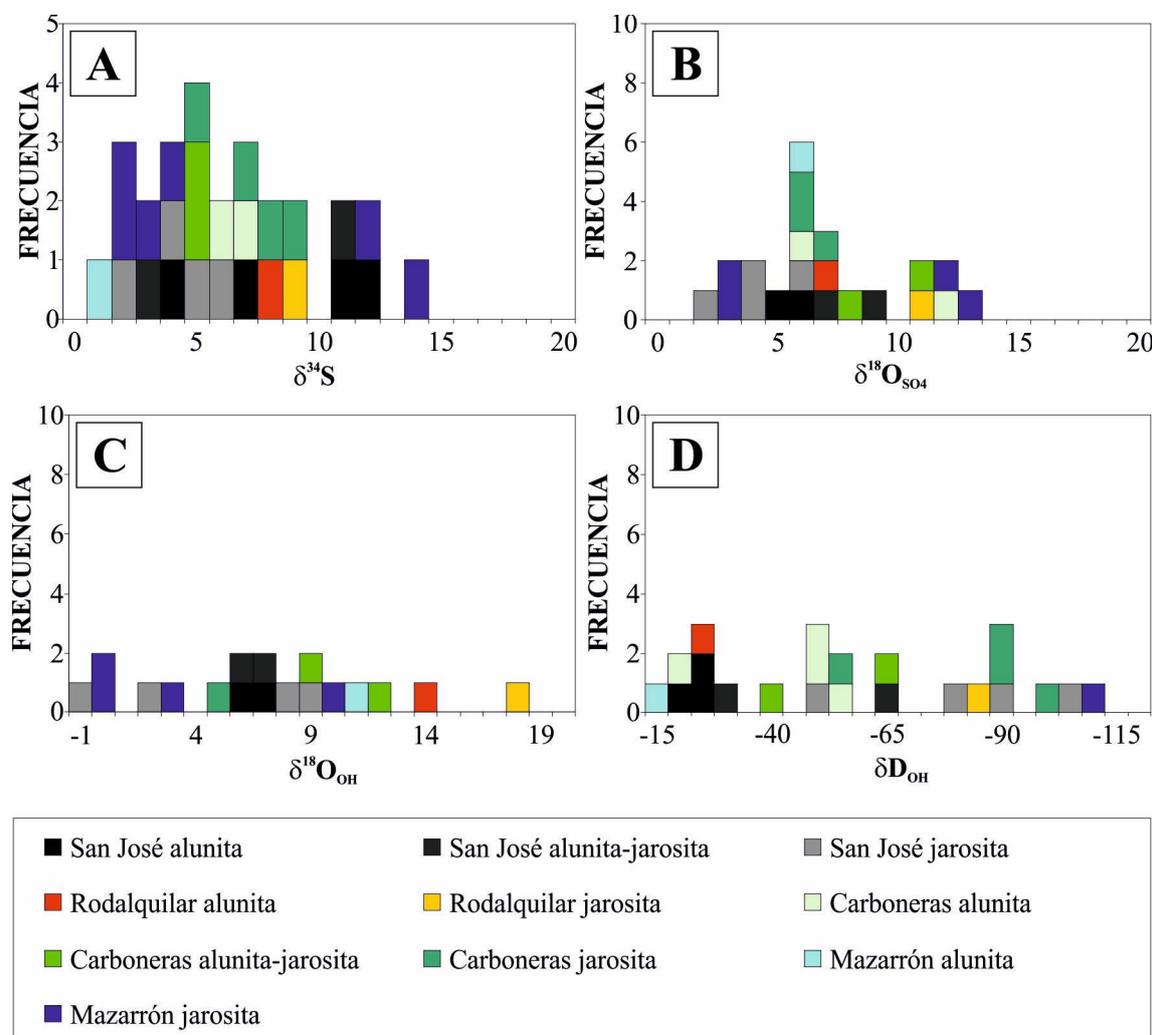


Figura 6-14. Histograma de frecuencias de los datos de $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ y δD obtenidos en sulfatos de Fe-Al en el presente trabajo (en ‰). Se han diferenciado en función de la mineralogía y el depósito. A. Histograma de $\delta^{34}\text{S}$. B. Histograma de $\delta^{18}\text{O}$ en el grupo SO_4 . C. Histograma de $\delta^{18}\text{O}$ en el grupo OH. D. Histograma de δD en el grupo OH.

En el oxígeno del grupo hidróxido, y para San José, el rango de valores oscila entre -0,1 y 9,5‰ $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 6-14.C), si bien es el aportado por la jarosita, ya que en la alunita es mucho más limitado (valores de 6,1 y 7,2‰ $\delta^{18}\text{O}$). En Rodalquilar, la alunita tiene un valor de 14,0‰ $\delta^{18}\text{O}$, mientras que en la jarosita es de 18,2‰ $\delta^{18}\text{O}$. En Carboneras, el rango es de entre 5,6 y 12,8‰ $\delta^{18}\text{O}$, siendo los valores más altos aquellos en los que aparece alunita. Finalmente, en Mazarrón, la alunita muestra proporciones de 11,8‰ $\delta^{18}\text{O}$; si bien existe algún valor en jarosita similar (10,5‰ $\delta^{18}\text{O}$), la mayoría desarrolla proporciones más bajas (0,7 y 3,5‰ $\delta^{18}\text{O}$).

6-3.2.3. Isótopos de H

Se han realizado un total de 23 análisis válidos de δD en los sulfatos de Fe-Al de los depósitos estudiados. En San José, los datos obtenidos oscilan entre -20,3 y -108,0‰ δD ; los datos con alunita tienen los valores más cercanos a 0, con rango de -20,3 a -28,2‰ δD , algo más altos al aparecer mezclada con jarosita (-31,0 y -67,4‰ δD), la cual al aparecer en forma pura presenta firmas mucho más negativas (de -52,4 a 108,0‰ δD). En Rodalquilar, el dato de alunita es menos negativo (-29,7‰ δD) que la jarosita (-89,9‰ δD). En Carboneras, con un rango general que oscila entre -22,3 y -102,4‰ δD , repitiéndose los valores menos negativos en la alunita (de -22,3 a -55,5‰ δD), y los que más en la jarosita (de -58,8 a -102,4‰ δD). Los dos análisis realizados en Mazarrón (uno en alunita y otro en jarosita) repiten la pauta observada en los otros yacimientos, con valores en alunita (-16,4‰ δD) mucho menos negativos que en la jarosita (-110,0‰ δD).

6-3.3. Geoquímica de isótopos radiogénicos: dataciones mediante Ar/Ar

Se han podido obtener 3 dataciones de los sulfatos de Fe-Al de la región de Cabo de Gata mediante el método de Ar/Ar, correspondiendo 2 al Distrito de San José y una a Carboneras (I-6). En San José, una muestra corresponde a jarosita de grano grueso presente en venas con sulfuros de metales base (SJ-484-C), mientras que la segunda procede de una vena de alunita de grano fino (SJ-52).

En la muestra de alunita de grano fino en vena de San José, la edad obtenida es de 790.000 ± 50.000 años, mientras que en la jarosita tabular de grano muy grueso muestran una edad de $3,45 \pm 0,04$ Ma. Ya en Carboneras, el análisis de jarosita en Carboneras aporta una edad de $1,2 \pm 0,3$ Ma.

6-3.4. Discusión

6-3.4.1. Geoquímica elemental: relación del quimismo mineral con los procesos mineralizadores involucrados

A escala de elementos menores, si bien sólo se cuentan con dos análisis por cada yacimiento, el comportamiento de los elementos de metales base y, dentro de este grupo, el Pb, muestra una estrecha relación con la clasificación previa de dichas muestras: tanto la alunitización de Mazarrón como la vena de jarosita de tipo I de San José, interpretados previamente como de origen hipogénico, presentan proporciones claramente menores respecto a muestras con claras evidencias de transformaciones secundarias, bien a alunita más estequiométrica y jarosita de forma parcial (San José) o bien completamente a jarosita (Mazarrón). Por lo tanto, la presencia de Pb se vincularía a fluidos supergénicos, por alteración de las importantes mineralizaciones de metales base de la zona, y que participarían en las transformaciones secundarias y tardías de los

sulfatos. La alteración de los sulfuros generaría fluidos muy ácidos, que permitirían el transporte del Pb fácilmente, observado en sistemas supergénicos activos actualmente (Courtin Nomade *et al.*, 2016), cuya afinidad con compuestos de Fe ha sido demostrada en condiciones similares en estructuras mineras, depositándose con ellos (Courtin Nomade *et al.*, 2009; Miler y Gosar, 2012; Sejkora *et al.*, 2012). Este hecho permitiría la formación de las ya mencionadas hinsdalita y beudantita.

Mención especial merecen los altos valores en V, cuyos valores en las mineralizaciones metálicas o en las rocas hidrotermalmente alteradas son normalmente significativamente más bajos, con excepción con la alteración argílica avanzada con presencia de sulfatos de Fe-Al, donde se aprecian valores similares. Dicha anomalía en V parece encontrarse ligado a la formación de dichos sulfatos. Este hecho se vincularía a la posible entrada del vanadio en la posición P en dichos sulfatos, tal y como se ha observado en la formación sintética de fases como la jarosita (Dutrizac y Chen, 2003; Murphy *et al.*, 2009).

A escala de REE, se observa que, en las muestras que contiene una significativa fraccionación de los LREE, con un empobrecimiento en HREE. Esta estructura de una cierta fraccionación de LREE frente a HREE se repite en la jarosita, si bien con un empobrecimiento generalizado de todas las REE. El enriquecimiento en LREE y empobrecimiento de HREE en sulfatos se ha observado en el yacimiento de Tambo (Deyell *et al.*, 2005), donde los sulfatos en depósitos de vapor calentado muestran una tendencia similar, que se vincula a un “atrape” de las REE en zonas de estos sulfatos que contienen sustitución acoplada de S-P y K-Pb (Schwab *et al.*, 1990; Lewis *et al.*, 1998). Esta teoría se ha propuesto en Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005). No obstante, para los enriquecimientos en LREE no se descartaría un origen a partir de fluidos supercríticos diferenciados a partir de un magma, donde se ha observado experimentalmente un enriquecimiento en estos elementos en la fase vapor (Flynn and Burnham, 1978; Reed, 1995). Este origen, propuesto por Deyell *et al.* (2005) para alunita de origen hidrotermal-magmático, podría extenderse al presente caso, especialmente por los datos isotópicos obtenidos (capítulo 6-3.4.2).

Especial mención para la anomalía positiva de Eu en Mazarrón, que se vincularía a un lavado de unidades con dicha anomalía por parte de los fluidos que dieron lugar a los sulfatos. Este hecho sería extensible al Ba y Sr, que muestran enriquecimiento sistemático, y que se fijan preferentemente en dichos sulfatos. Por último, y en la roca alunitizada de Mazarrón, se observa una significativa anomalía en U, proponiéndose entonces la concentración de fases volcánicas previas que contienen dicho U (p. ej. allanita, ya observada anteriormente), y que se han conservado como relictos en el proceso de alunitización.

6-3.4.2. Geoquímica isotópica: origen y naturaleza de los fluidos

Como ya se ha mencionado al inicio de este capítulo, existe un consenso general (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 1995; Rye, 2005) respecto a la existencia de dos fuentes principales en la formación de sulfatos de Fe-Al: por un lado, un origen magmático-hidrotermal; por otro, un origen supergénico, por oxidación de sulfuros. La primera forma para diferenciarlos (directa y obvia) es mediante datación, mostrando los de origen supergénico una edad mucho menor al determinado para el sistema epidermal, con cuya edad coincidirían los sulfatos. Las dataciones obtenidas en el presente trabajo son varios millones de años posteriores a la formación de los depósitos epidermales (edad calculada de 12 millones de años para el Distrito de San José, ver presente trabajo; edad de 10 millones de años para Carboneras, ver Carrillo Rosúa, 2005).

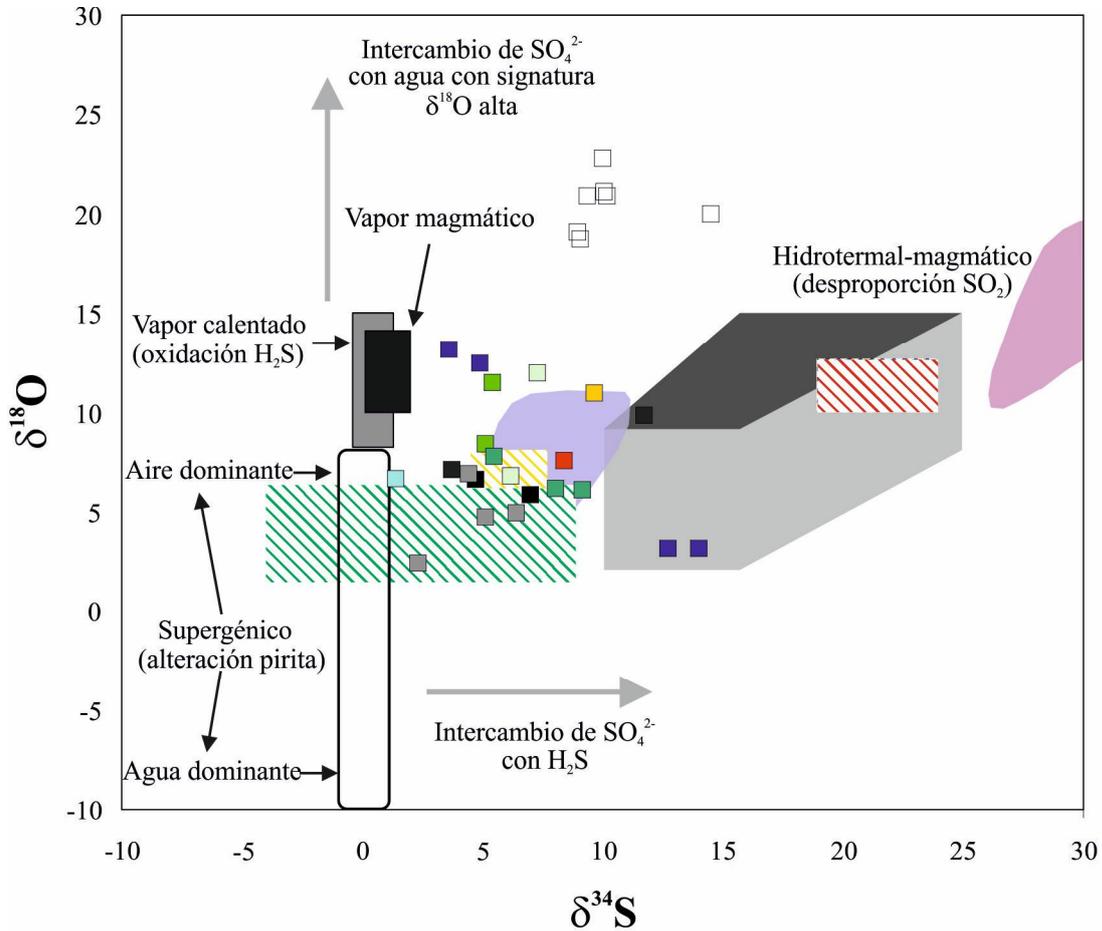
De manera indirecta, la forma de diferenciar más rápidamente el origen de los sulfatos es a partir del tamaño de grano y su morfología, como se ha explicado en el capítulo 6-2.10.1. Sin embargo, este hecho se contradice con los cristales gruesos de jarosita en San José (SJ-484-C), cuya datación presenta una edad muy reciente, que apuntaría más a un origen supergénico.

A escala de isótopos, en el S se observa que en los análisis realizados en muestras de depósitos estudiados del SE de España, la signatura coincide por completo con la signatura observada en la mineralización de sulfuros en cada depósito (Figura 5-43). Sólo en Rodalquilar, y en datos bibliográficos (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 1995), se ha observado la presencia de sulfatos de Fe-Al (alunita de grano grueso) con signatura más alta, que se adscribe a un proceso de fraccionamiento isotópico, el cual tiene un importante control de pH, temperatura y tiempo (Ohmoto y Lasaga, 1982). Para los sulfatos con signatura isotópica de S similar al de los sulfuros presentes en las mismas mineralizaciones (de morfología pseudocúbica y de pequeño tamaño), la bibliografía propone dos posibles orígenes: calentado por vapor y supergénico (Camprubí y Albinson, 2006). Ambos orígenes se han mencionado anteriormente en este capítulo.

A partir de los datos isotópicos de O y S de los sulfatos, y empleando los campos definidos para diferentes orígenes (ver Figura 6-15; Rye, 2005), se observa que, en el SO₄, los valores de los depósitos del SE de España muestran la existencia de al menos dos grupo: el más numeroso, presenta una mezcla de una fuente con desproporción de SO₂ magmático con una fuente superficial, cuyo S procede de la oxidación de H₂S y/o pirita (Rye *et al.*, 1990; Seal II *et al.*, 2000, Rye, 2005); el segundo grupo mostraría una mezcla entre una fuente con desproporción de SO₂ magmático con otra correspondiente a una fase vapor, bien sea vapor calentado (con oxidación de H₂S), bien sea por un vapor de origen magmático (Rye *et al.*, 1992; Rye and Alpers, 1997; Rye, 2005). Un hecho similar lo observamos en sistemas hidrotermales vinculados a estratovolcanes, tales como Monte Rainier, Monte Adams, Monte Shasta (todos ellos en las Cascadas, USA) y Citlaltépetl (México (Rye, 2005, Zimbelman *et al.*, 2005).

Es reseñable que la signatura de algunos datos de San José y Mazarrón (mezcla de alunita y jarosita en el primero, y jarositas puras en el segundo) apuntan a la predominancia de fluidos de origen magmático, siendo menores o inexistentes la influencia por vapor u origen supergénico. Por el contrario, la muestra de alunitización de Mazarrón y la jarosita de grano grueso presente en las mineralizaciones en venas de San José tienen una influencia principalmente supergénica. En Mazarrón, la alunitización se presenta ligada a venas que sí muestran una clara signatura de mezcla. Una posible justificación para ello sería que los procesos hidrotermales que han dado lugar a los sulfatos en venas han provocado la sustitución sistemática en la roca circundante, si bien de forma distal, siendo fluidos supergénicos. Este origen, vinculado a la oxidación tardía de los sulfuros, sería el origen para la jarosita de grano grueso de San José

Si tenemos en cuenta los valores isotópicos de O y S (Figura 6-16), se observa una clara distribución de los datos en función de la mineralogía: la alunita muestra valores de δD menos negativos que la jarosita, siendo intermedios en muestras de mezcla de ambos minerales. En el grupo SO₄, la alunita tiene valores cercanos a fluidos de origen magmático, mientras que en la jarosita son más acordes con un ambiente supergénico. Los valores de δD más negativos de la jarosita se vincularían a una mezcla con fluidos meteóricos que han sufrido una fuerte interacción con la roca en profundidad, con ratios agua-roca bajos (Bethke *et al.*, 2005). Por el contrario, los grupos OH muestran condiciones de formación supergénica.



■ San José alunita	■ San José alunita-jarosita	■ San José jarosita
■ Rodalquilar alunita	■ Rodalquilar jarosita	■ Carboneras alunita
■ Carboneras alunita-jarosita	■ Carboneras jarosita	■ Mazarrón alunita
■ Mazarrón jarosita	□ San José barita	
■ Alunita 1+barita Rodalquilar (Arribas <i>et al.</i> , 1995)	■ Alunita 2+jarosita Rodalquilar (Arribas <i>et al.</i> , 1995)	■ Barita Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005)
■ Barita Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005)	■ Sulfatos Fe-Al Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005)	■ Yeso Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005)

Figura 6-15. Representación de los datos $\delta^{34}\text{S}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ en sulfatos de los depósitos epitermales del SE de España estudiados en el presente trabajo, donde se representan junto a los campos correspondientes a sulfatos hidrotermal-magmáticos, vapor magmático (magmatic steam), vapor calentado (steam heated) y supergénicos (Rye *et al.*, 1992; Rye y Alpers, 1997; Rye, 2005). Se han añadido también los datos de barita de San José (presente trabajo), así como los campos correspondientes a datos bibliográficos de Rodalquilar (Arribas, 1992; Arribas *et al.*, 1995) y Carboneras (Carrillo Rosúa, 2005).

El estudio de los pares de oxígenos en los diferentes, se observa una amplia variabilidad en la ratio $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4\text{-OH})}$ oscilando en todos los yacimientos, desde valores negativos (hasta -7‰) a valores moderadamente positivos (10‰), sin una clara relación. Este hecho tendría justificación a la hora de estudiar el origen de los fluidos a partir del estudio de los pares de oxígeno de los sulfatos de Fe-Al (Figura 6-17). Según las ecuaciones de Rye y Stoffreggen (1995), se observa que los grupos SO_4 y OH se encuentran en desequilibrio, con la excepción de una muestra de jarosita en vena de Mazarrón, la cual presenta una temperatura de equilibrio (temperatura de formación) de

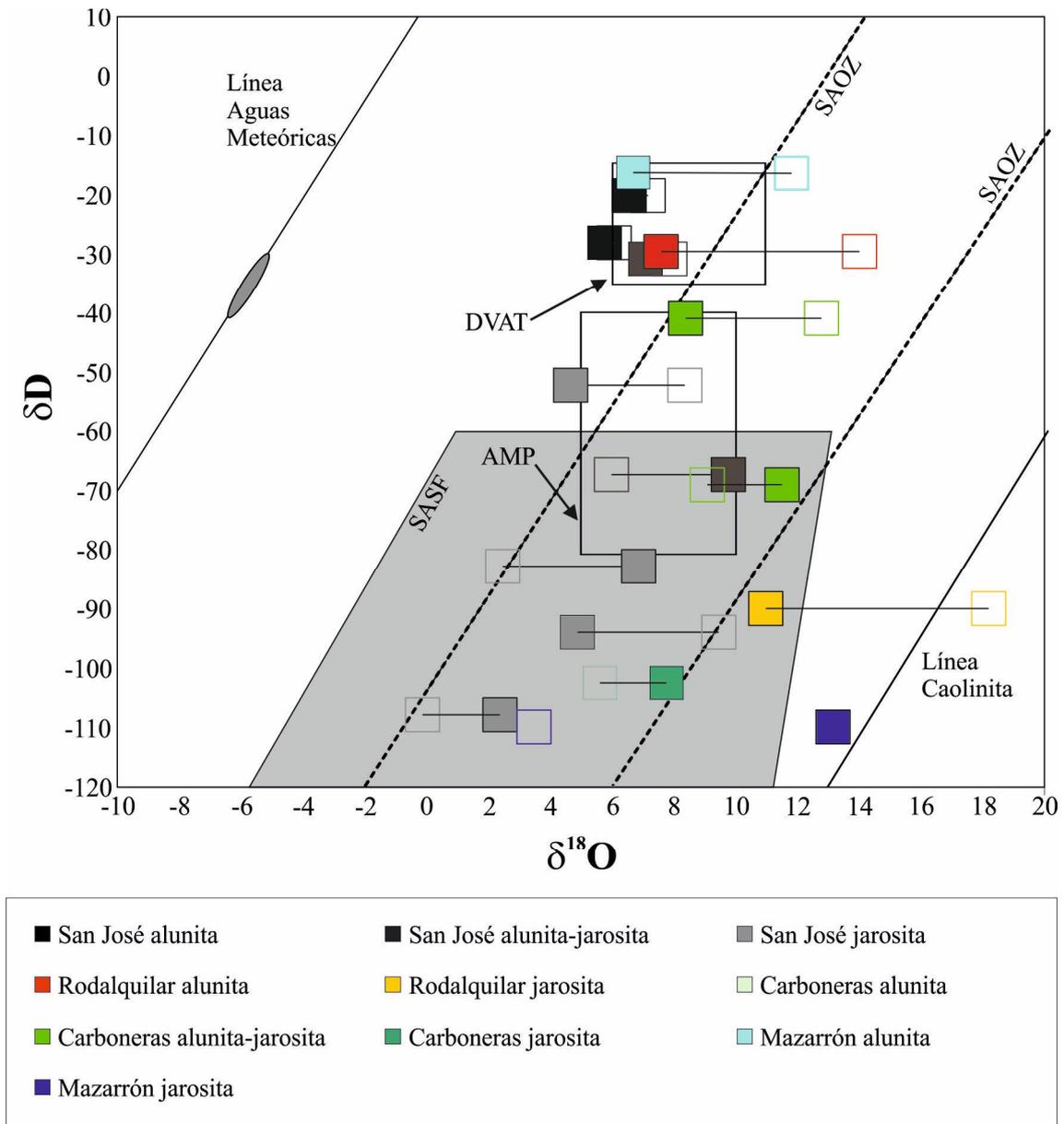


Figura 6-16. $\delta^{18}\text{O}$ vs δD , donde se representan los datos de mineralizaciones del SE del presente trabajo. Para cada muestra se representan tanto el oxígeno del grupo sulfato (con relleno) como el del grupo hidróxido (sin relleno). Con línea continua se representa la línea de agua meteórica (en área gris, aguas meteóricas actuales) y la línea de la caolinita (Savin y Epstein, 1970). Otros campos representados son, en área sombreada, el campo del SO_4 de alunita supergénica (SASF), y entre líneas discontinuas, el campo del OH de alunita supergénica (Rye et al., 1992). Se añaden además los campos de descarga volcánica de alta temperatura (DVAT) y de aguas magmáticas primarias (AMP) (Taylor, 1979; Giggenbach, 1997).

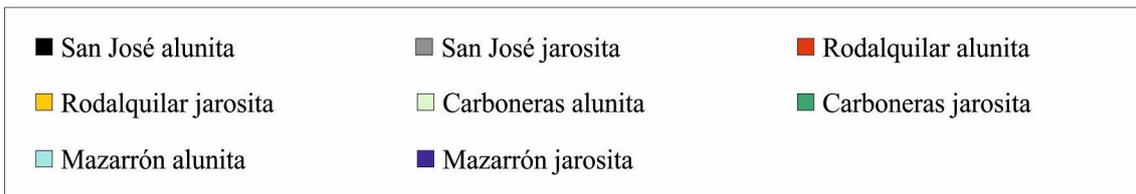
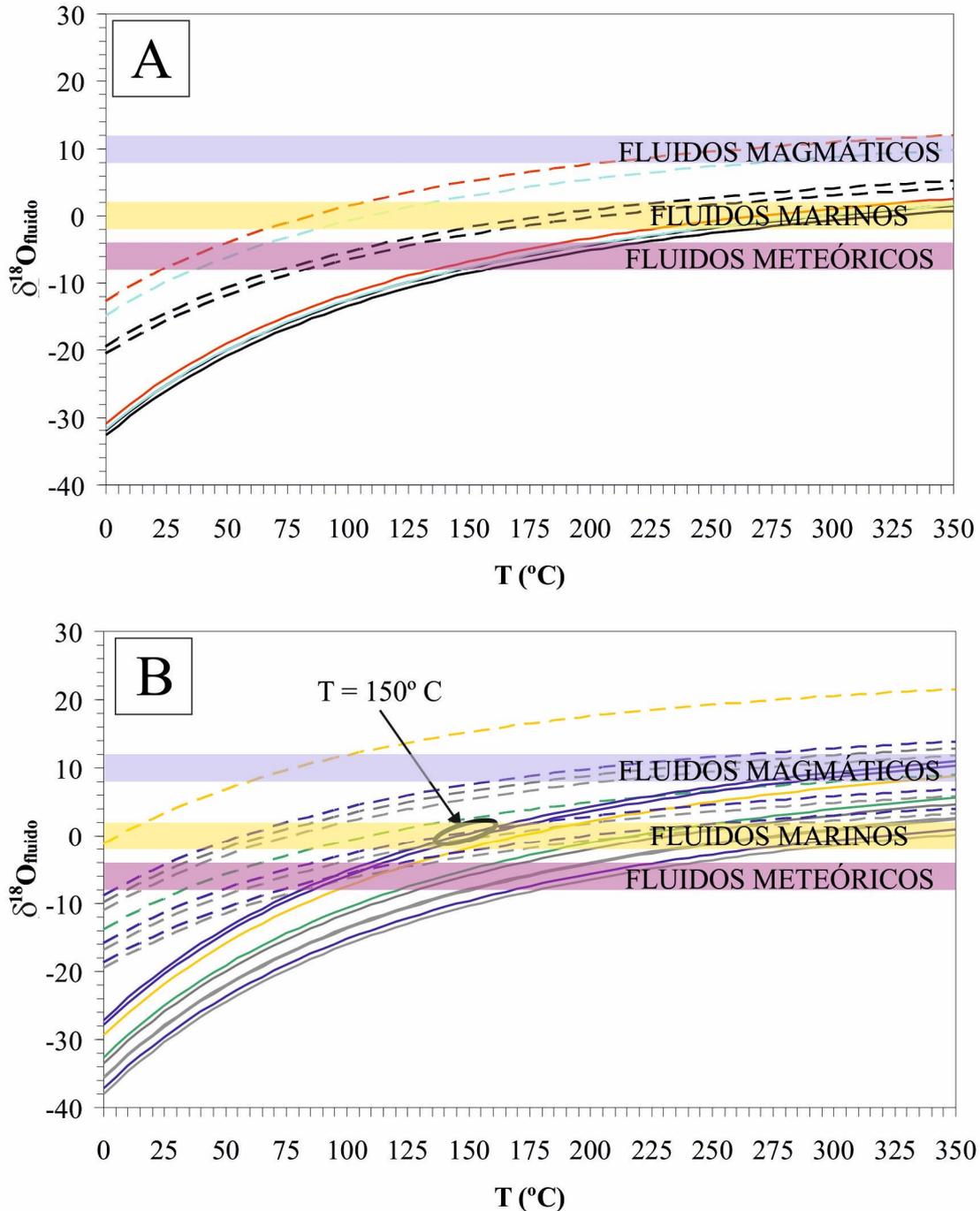


Figura 5-25. Diagrama de evolución del $\delta^{18}O$ del fluido en función de la temperatura, calculado a partir de los valores isotópicos obtenidos mediante las ecuaciones de Stoffreggen et al. (1994), tanto para el oxígeno en el grupo sulfato (línea continua) como en el grupo hidróxido (línea discontinua). A. Alunite. B. Jarosita. Se incluyen los valores correspondientes al agua meteórica, tanto para el Mioceno (Delgado, 1993) como para la actualidad, la del agua marina y la correspondiente a los fluidos magmáticos (Taylor, 1974).

150° C. Además de ello, indica una composición de fluido (0,4‰ $\delta^{18}\text{O}$) similar al correspondiente a un ambiente marino, o de mezcla entre condiciones meteóricas y magmáticas; esta última posibilidad reforzaría lo ya observado en la Figura 6-15 por la misma muestra (mezcla fluido hidrotermal-magmático con derivado de vapores). No obstante, y pese a encontrarse en desequilibrio, al tener en cuenta las firmas de los diferentes ambientes posibles, observamos que, para un origen meteórico de los fluidos del grupo sulfato, requieren una temperatura mínima de 135° C en la alunita y 80° C en jarosita, superior incluso si se plantea un aporte adicional de origen marino y/o hidrotermal-magmático. En cambio, los grupos OH requerirían temperaturas inferiores a los 100° C (en la mayoría, igual o inferior a 50° C). La excepción corresponde a la jarosita de Rodalquilar, que no muestra origen meteórico para el grupo OH, posiblemente marino y/o magmático. Este hecho se justificaría por la observación de restos de cristales de alunita de posible origen hipogénico (cristales tabulares de tamaño milimétrico) a núcleo de los cristales de jarosita, como restos de un proceso incompleto de reemplazamiento de la alunita por jarosita.

Por todo ello, se propone para la mayoría del sulfato de los depósitos epitermales del SE de España un origen hipogénico, donde fluidos hidrotermales/magmáticos ascenderían, interactuando en superficie con fluidos meteóricos. El S, bien en fluido (H_2S) o como sulfuro, sufriría una completa oxidación, haciendo posible que la firma isotópica del S sea similar a la de los sulfuros (Rye, 2005; Camprubí y Albinson, 2006). En menor medida, también habría funcionamiento de un sistema con vapor magmático/calentado. Los procesos de recristalización/reemplazamiento observados de forma sistemática en los sulfatos de forma tardía, permitiría que se reciclase el grupo SO_4 (conservando su firma isotópica original), mientras que los demás elementos sufrirían cambios en función del fluido mineralizador presente. Este proceso se desarrollaría en condiciones supergénicas, como lo refleja la geoquímica mineral (aporte de metales base por oxidación de sulfuros), isótopos estables (grupo OH formado en condiciones supergénicas, a temperatura ambiente) y radiogénicos (edades mucho más jóvenes que los sistemas hidrotermales, incluso relativamente modernas). Procesos de reequilibrio isotópico tardío se han observado en casos de depósitos de alta sulfuración (Rye, 2005).

6-3.5. Conclusiones

A modo de resumen, los datos isotópicos obtenidos aportan los siguientes resultados:

- Las edades de los sulfatos de Fe-Al presentan valores muy posteriores a la formación hidrotermal de los depósitos minerales. Este hecho, junto con la existencia de datos isotópicos de azufre coincidentes con los de sulfuro de cada zona, así como el hábito pseudocúbico y tamaño de grano fino, hacen que se clasifique su origen como supergénico, por alteración meteórica tardía de los sulfuros presentes en la mineralización.
- No obstante, existen una serie de características texturales y estructurales que no coinciden con este hecho: la presencia de sulfatos de Fe-Al de grano grueso y morfología tabular con edad moderna, la existencia de alunitizaciones parcial o totalmente de la roca volcánica (interpretado como correspondiente a procesos hidrotermales) de grano fino y morfología pseudocúbica pero edad también moderna, la no observación de una clara relación con las mineralizaciones metálicas, y el grosor y abundancia de dichas venas. Estos hechos, junto con los estudios geoquímicos elementales (REE) e isotópicos de oxígeno y azufre

apuntan a un origen hipogénico, a temperaturas entorno a 150° C y por mezcla de fluidos magmático-hidrotermales y fluidos meteóricos, con una completa oxidación de sulfuros y/o H₂S que, junto a las bajas temperaturas, evitaría la fraccionación isotópica; en menor medida, también estarían involucrados vapor magmático y/o vapor calentado.

- El desequilibrio entre los grupos hidróxido y sulfato, y los indicios de condiciones supergénicas para el origen de los primeros, apuntan a procesos de recristalización, los cuales se han observado frecuentemente en las transformaciones alunita P-Pb-As→alunita+hinsdalita→jarosita. Estas transformaciones reutilizarían el grupo sulfato, mientras que el de hidróxido sería el existente en dicho ambiente; del mismo modo, permitirían un reseteo en el sistema de Ar. Estos procesos de reequilibrio se han observado en el H de otros sistemas epitermales, especialmente de alta sulfuración (Rye, 2005). Del mismo modo, estas condiciones supergénicas permitirían la entrada de elementos procedentes de la oxidación de las mineralizaciones de sulfuros (Pb).

6-3.6. Concluding remarks

- Dating of Fe-Al bearing sulfates shows much later ages than studied epithermal deposits. This point, with S isotopic value similar to sulfides of the zone, pseudocubic habit and fine-grained crystals, allow previously defined supergenic origin, formed by weathering of mineral deposits.
- However, several textural and structural features of these sulfates observed in present work not match this classification: the presence of coarse-grained Fe-Al sulfates with modern age, the absence of clear relationship between these sulfates and ore deposits, breccifications and thickness and abundance of sulfate veins. These points, with elemental (REE) and O and S isotopic geochemistry point out hypogenic origin, at 150° C temperature, with mixing of magmatic-hydrothermal and meteoric fluids. These mixing develops with complete oxidation of S source, avoiding isotopic fractionation. In less amount, also magmatic steam and/or steam heated develops in hypogenic system.
- The imbalance between hydroxyl and sulfate groups and the evidences of supergenic origin of first case, point out the existence of recrystallization, previously observed in mentioned transformations: P-Pb-As bearing alunita→alunita+hinsdalite→jarosite. These transformations require a dissolution-precipitation process, re-using SO₄ group, taking new OH and cations, that defined geochemical features of precipitation moment (OH from supergenic conditions at < 50° C; new age, by reset of Ar isotopes). Reequilibrium processes are defined previously in bibliography, concretely for H in high sulfidation deposits (Rye, 2005). Supergenic environment also allow the addition of metals from oxidation of sulfides (Pb).

7.- MODELO GENÉTICO DE SAN JOSÉ

7-1. MODELO GENÉTICO DE SAN JOSÉ

Los distintos datos obtenidos, centrados en San José, han permitido obtener una visión global del origen y evolución de este distrito minero, sintetizándose a continuación en un modelo de formación que cuenta con las siguientes etapas:

7-1.1. Vulcanismo inicial

Hace al menos 14 millones de años (tal vez más antiguo aún, ya que no se han podido datar las unidades situadas en profundidad), se instala en el extremo sur de Cabo de Gata un complejo volcánico, consistente en un sistema de calderas y domos, como signo de alternancia de procesos efusivos tranquilos con otros explosivos de carácter violento (Figura 7-1); se tratan de materiales de composición andesítica y dacítica (definidos en el capítulo 2-2.1.1). El vulcanismo tendría tanto representación superficial (unidades domales y piroclásticas) como en profundidad, en forma de cámaras magmáticas o diques. Todo este sistema se encontraría cercano al nivel del mar, bien marino somero o subaéreo.

7-1.2. Implantación del sistema hidrotermal. Etapa alcalina: potasificación (adularitización)

Vinculada a la importante actividad volcánica en la zona, en un momento

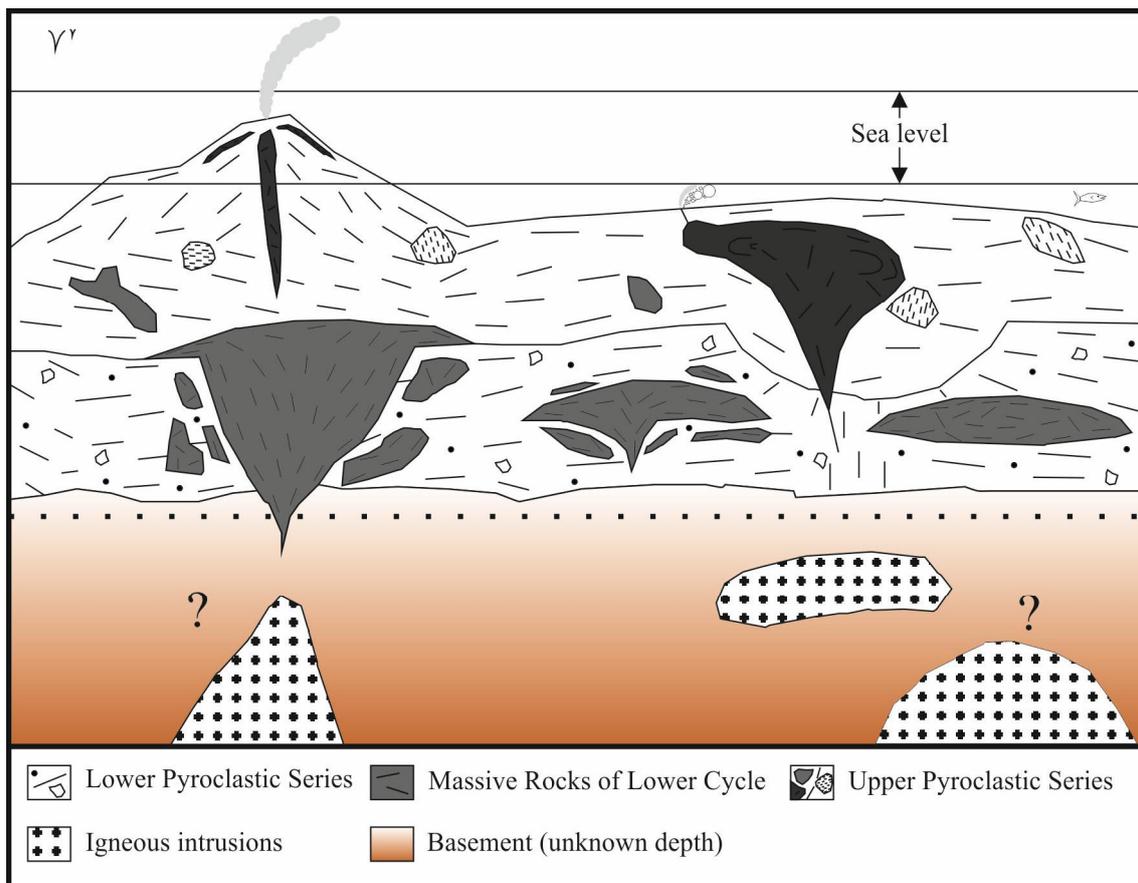


Figura 7-1. Corte esquemático en profundidad del distrito de San José, con las características correspondientes a la etapa de vulcanismo mineralizador (pre-mineralización).

Figure 7-1. Schematic cross-section of San José District, with features of volcanic step (pre-mineralization step).

determinado se da en dicha época el emplazamiento de un cuerpo magmático en profundidad, actualmente desconocido (Figura 7-2). Dicho emplazamiento dio origen al desarrollo de un sistema hidrotermal en la región, que se inicia con un fluido hidrotermal cuyo ascenso e interacción con la roca de caja provocó la transformación de plagioclasa en feldespato potásico; si bien extendido por toda la región, no es completo, conservándose parte de la plagioclasa inalterada. El origen del K se vincularía a una asimilación/contaminación cortical, con un origen para los fluidos hidrotermales en el metasomatismo debido al adelgazamiento cortical. Este proceso inicial concuerda con la obtención de la edad más antigua de la alteración en los feldespatos potásicos, de $13,4 \pm 0,7$ Ma.

7-1.3. Desarrollo del sistema hidrotermal. Etapa ácida 1: depósito epitermal de alta sulfuración

Al continuar el desarrollo del sistema hidrotermal en la zona de San José, bien por evolución de la intrusión volcánica descrita anterior, bien por la aparición de otra(s) nuevas, se instaura un sistema epitermal de alta sulfuración (Figura 7-3). Se da una mezcla de un fluido magmático (o derivado de lavar rocas de este tipo) con otro de origen connato-metamórfico. En el primer caso, su aporte daría como consecuencia una signatura en azufre eminentemente magmática ($1-4\% \delta^{34}\text{S}$), así como los isótopos de Sr

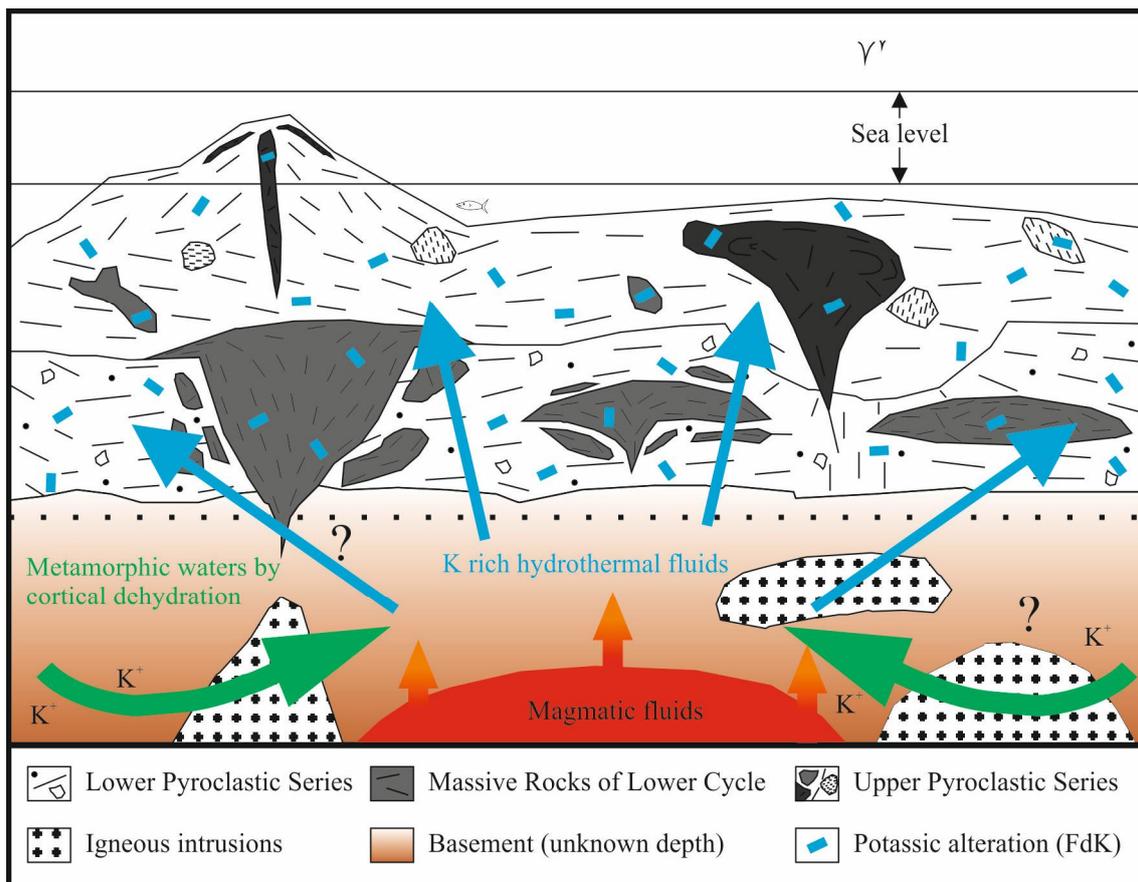


Figura 7-2. Corte esquemático en profundidad del distrito de San José, con las características correspondientes a la etapa de intrusión volcánica y posterior alteración potásica y formación de feldespato potásico.

Figure 7-2. Schematic cross-section of San José District, with features of volcanic intrusion and related potassic alteration step, with formation of potassium feldspar.

(0,7106-0,7129 de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$); por su parte, la existencia del segundo se deduciría observando los datos isotópicos de O e H (los valores de 1-(-7) ‰ $\delta^{18}\text{O}$ y (-60)-(-90)‰ δD , respectivamente, no podrían explicarse por una mezcla entre fluidos magmáticos, meteóricos y/o marinos), y el aporte continuado de K al sistema, que se conserva en esta etapa. La mezcla daría lugar a un fluido hidrotermal ácido que, al ascender, interactuaría con la roca de caja circundante, provocando la alteración hidrotermal. El aporte continuo del fluido hidrotermal, y su neutralización gradual con la roca de caja, da como resultado la formación de las diferentes zonas de alteración (en orden decreciente, silicificación, argílica avanzada, argílica y propilítica) (capítulo 4-3). Los procesos de reacción y alteración son controlados siempre por la mineralogía previa, funcionando como sistemas semi-cerrados a escala cristal.

El ascenso de los fluidos se da preferentemente a través de fracturas y materiales porosos, provocando dicha heterogeneidad litológica y estructural una difuminación de la clásica estructura concéntrica de alteración de este tipo de depósitos.

La formación de pirita y barita, coexistente en las zonas de alteración máxima (silicificación, alteración argílica avanzada), apunta al posible desarrollo de procesos de hidrólisis, los cuales tendrían como consecuencia no sólo la formación de estas fases,

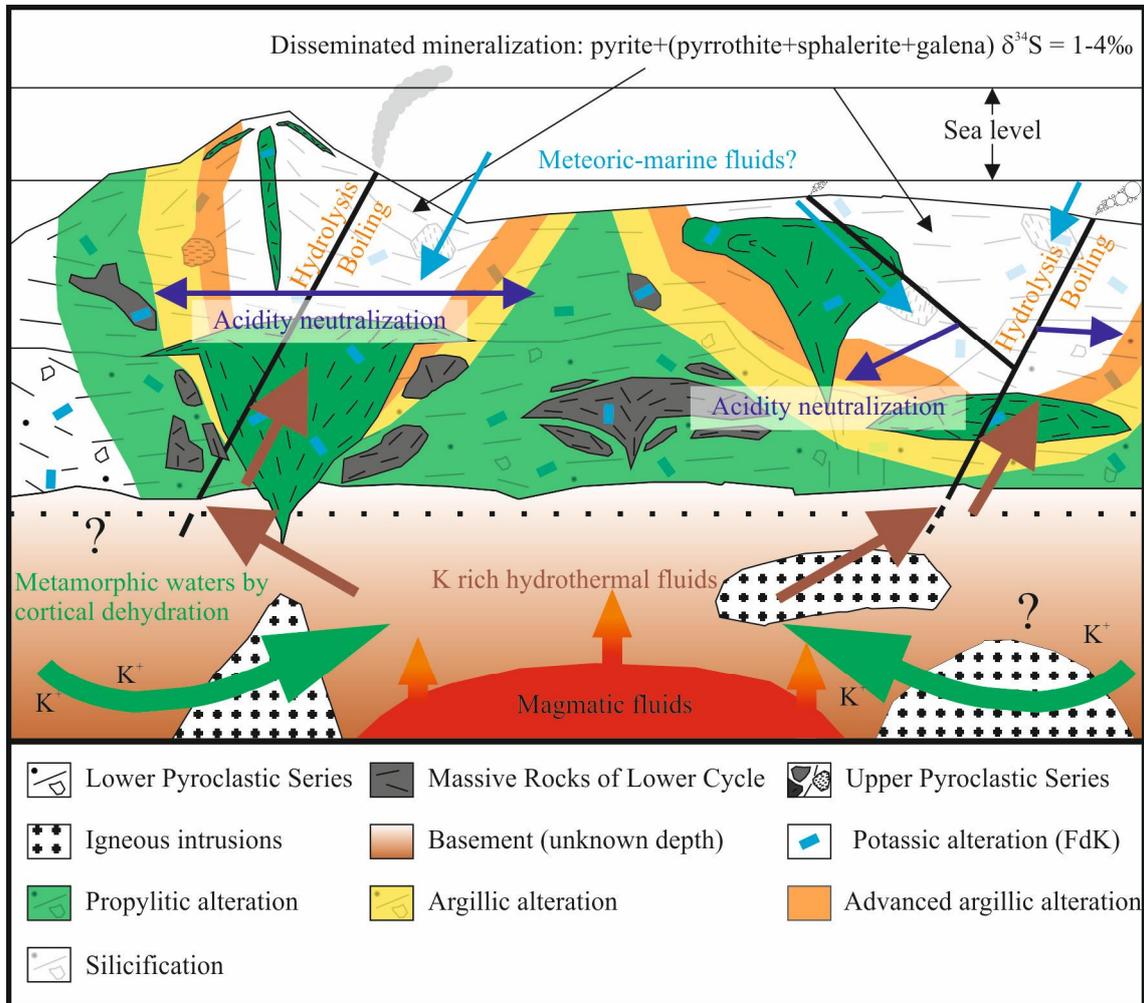


Figura 7-3. Corte esquemático en profundidad del distrito de San José, con las características correspondientes a la etapa de formación del depósito epitermal de alta sulfuración.

Figure 7-3. Schematic cross-section of San José District, with features of formation of high sulfidation epithermal deposit.

sino también un aumento significativo de la acidez, siendo la posible causa de la misma (parcial o totalmente). La mineralización se desarrolla en las mencionadas zonas de máxima alteración, siendo la principal fase metálica la pirita, con cantidades menores de pirrotita, esfalerita, galena y óxido de Ti; como ganga aparecen cuarzo, barita, alunita y filosilicatos.

Si bien no se ha podido determinar convenientemente la temperatura y la salinidad del sistema que dio lugar a la formación de este tipo de depósito, la existencia de cuarzo de grano muy fino, tanto en las silicificaciones como en las venas asociadas a las mismas, como la existencia de fantasmas de cristales (atribuidos a carbonatos), apuntan indirectamente a la existencia de procesos de ebullición. Su evolución se daría hace 11,7-12,6 Ma.

7-1.4. Episodios finales del sistema epitermal de alta sulfuración (waning stage): implantación de sulfatos de Fe-Al en venas

Después de un periodo de evolución del sistema epitermal de alta sulfuración, el enfriamiento del cuerpo ígneo en profundidad trae consigo la progresiva disminución en la actividad hidrotermal. Cerca de la superficie, dicha atenuación permite que fluidos superficiales (meteórico-marinos) comiencen a dominar en la zona más somera del sistema. En esta zona, y ante estas nuevas condiciones, pasa a dominar un ambiente oxidante. Los fluidos superficiales, con SO₂ (bien por oxidación de sulfuros, bien por oxidación de fluidos que contienen H₂S) interaccionan con fluidos hidrotermal/magmáticos (en zonas donde domine el vapor, vapores magmáticos; en los casos donde el vapor interactúe con acuíferos u otras fuentes de agua, vapor calentado), dando lugar a la formación de sulfatos de Fe-Al, que precipitan en fracturas, dando lugar a sistemas de venas (Figura 7-4).

El sulfato principal que precipita es alunita, formándose la jarosita en cantidades muchos menores; estos sulfatos fijan como trazas otros elementos presentes en los fluidos hidrotermales, como Na, P, As y Pb. Con el tiempo, estos sulfatos con impurezas sufren procesos de recristalización, formándose entonces sulfatos estequiométricamente más puros junto con otras fases, tales como hinsdalita.

La formación de los sulfatos se desarrolló a temperatura entorno a 150° C; en cuanto a su escala temporal, si bien se iniciaría en las etapas finales del evento de alta sulfuración, continuaría con posterioridad, incluyendo durante la formación del depósito epitermal de baja sulfuración. Este hecho justificaría la observación de al menos dos eventos en base a la geoquímica vinculada al Na, así como las relaciones texturales de estas venas con las mineralizaciones en venas de baja sulfuración (que los cortan y a su vez son cortados) y la geoquímica isotópica (rango de 2-11‰ δ³⁴S).

7-1.5. Final del proceso hidrotermal. Etapa ácida 2: mineralizaciones epitermales de baja sulfuración

Con posterioridad al evento epitermal de alta sulfuración, se instaura en la zona un segundo sistema epitermal, en este caso de baja sulfuración (Figura 7-5). Este segundo sistema se debería probablemente a la existencia de otra(s) intrusion(es) en profundidad, las cuales dan lugar al desarrollo de un segundo evento hidrotermal. La falta de conexión entre los sistemas de alta y baja sulfuración se fundamenta en la falta de relación estructural, mineralógica y composicional.

Este sistema hidrotermal de baja sulfuración da lugar a la formación de venas, que aparecen cortando indistintamente las diferentes zonas de alteración instauradas por

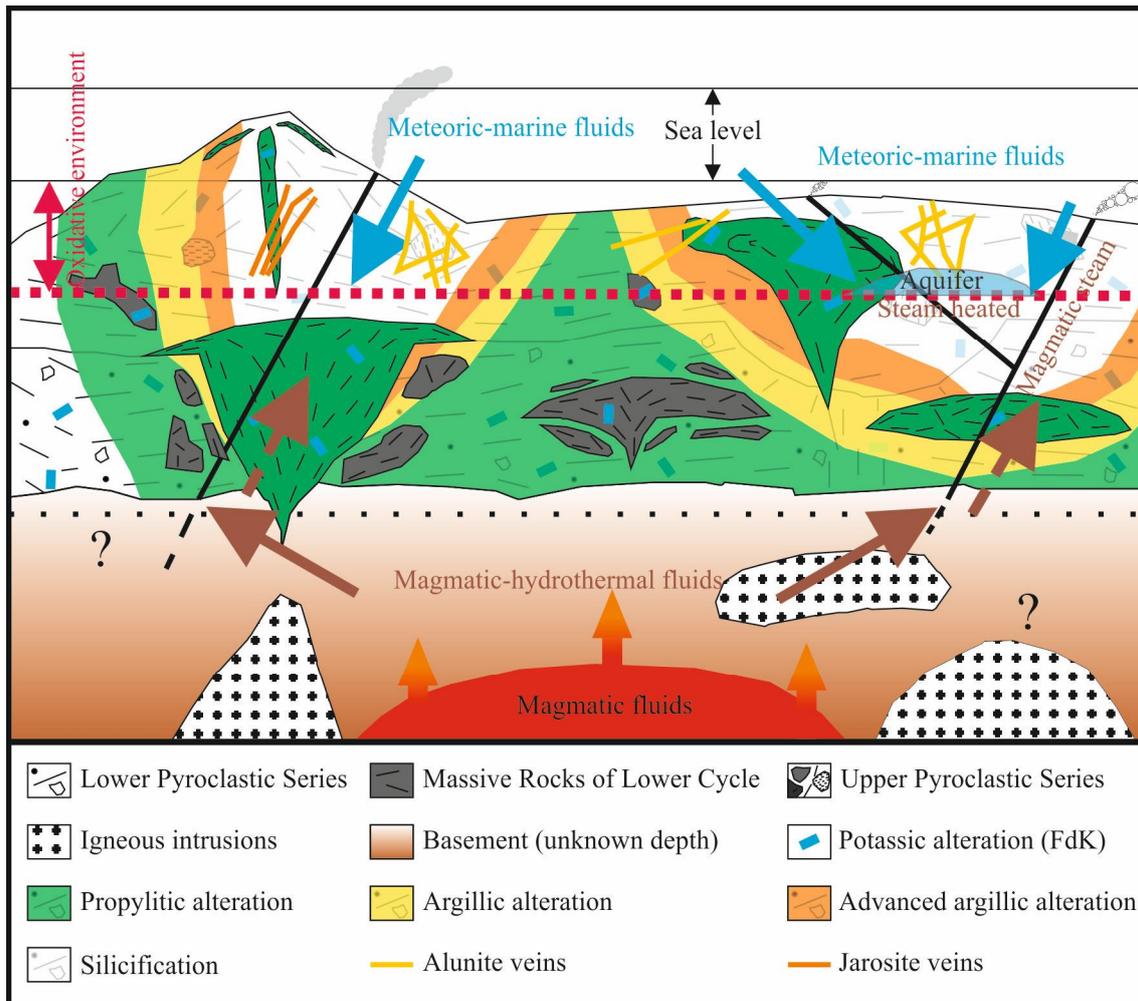


Figura 7-4. Corte esquemático en profundidad del distrito de San José, con las características correspondientes a la etapa tardía de la alta sulfuración, con la formación hidrotermal de venas de sulfatos de Fe-Al (alunita-jarosita).

Figure 7-4. Schematic cross-section of San José District, with features of late high sulfidation step, with the formation of Fe-Al bearing sulfate veins (alunite-jarosite).

el evento mineralizador previo. A diferencia de aquel, este sistema hidrotermal no genera apenas alteración hidrotermal en la roca de caja, siendo su exponente máximo cloritizaciones en las zonas inmediatamente circundantes a las venas.

Composicionalmente, el sistema epitermal de baja sulfuración está formado por venas donde predominan esfalerita, galena y calcopirita, con cantidades menores de pirita, sulfosales y hematites. La ganga principal es cuarzo y barita, con cantidades menores de carbonatos y fluorita.

El sistema funcionaría con el ascenso de fluidos hidrotermales profundos modificados, que se encontrarían con fluidos marinos (sin descartar un aporte meteórico) descendentes. En el primer caso, fluidos magmáticos (bien por lavado de rocas ígneas), y interactuarían con fluidos connato-metamórficos que transportarían sulfatos lixiviados de las evaporitas presentes en el basamento. Dicha interacción permitiría el desarrollo de TSR en los sulfatos, aportando al fluido ascendente una fuente adicional de S que justificaría la signatura no magmática del S, así como la signatura isotópica de Sr e Pb.

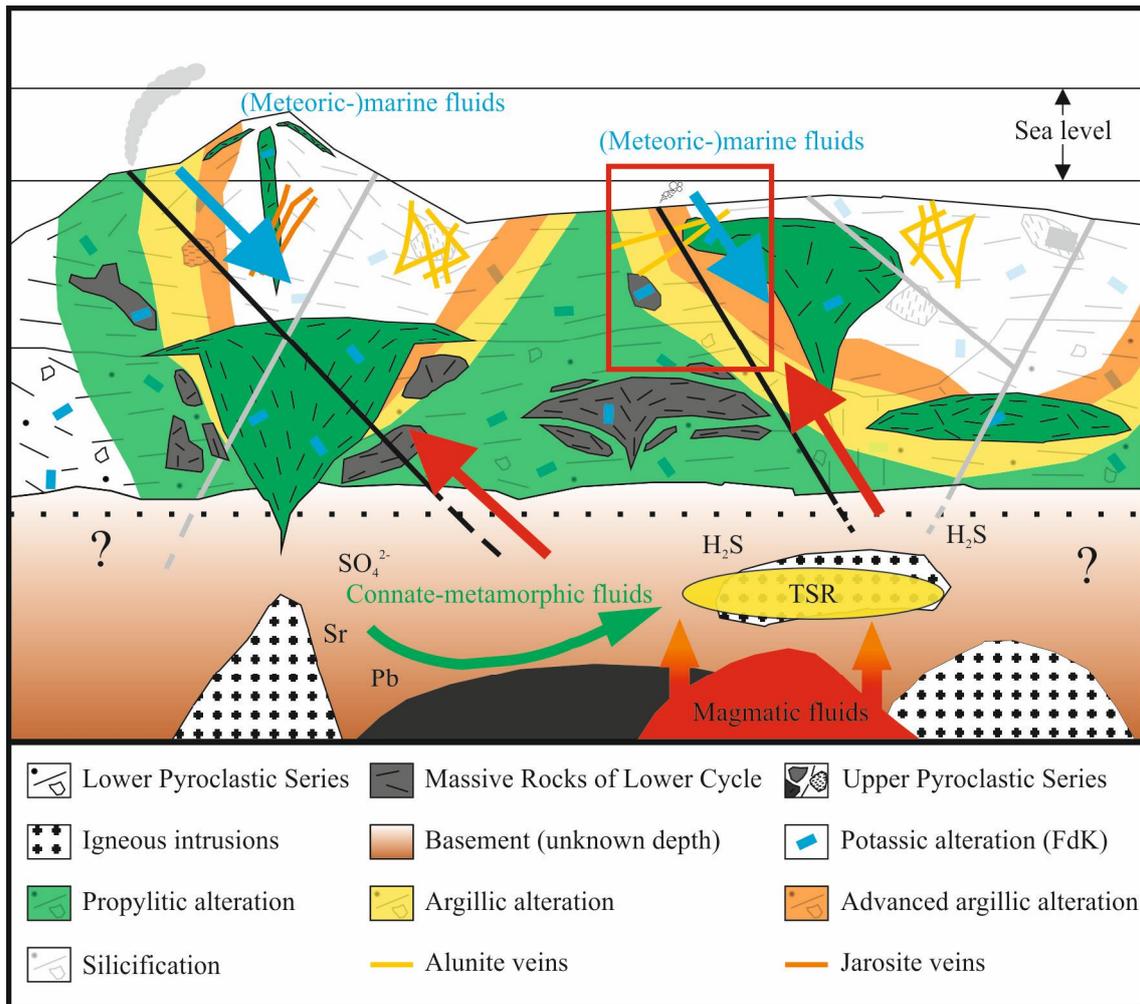


Figura 7-5. Corte esquemático en profundidad del distrito de San José, con las características correspondientes a la etapa de baja sulfuración. El recuadro en rojo muestra la zona ampliada en la Figura 7-6.

Figure 7-5. Schematic cross-section of San José District, with features of low sulfidation step. The red square shows the enlarged area in Figure 7-6.

El proceso de ascenso de los fluidos modificados y el descenso de fluidos marinos provocaría una diferenciación en la disposición de la mineralogía de las venas: de forma inicial, se daría la formación de fluorita (Figura 7-6.A), tras lo cual se daría una primera precipitación de cuarzo, en grano muy fino y/o coliforme. Su formación se relacionaría a un enfriamiento brusco; en profundidad, dicho enfriamiento se vincularía a procesos de ebullición, mientras que en superficie se debería a su interacción con fluidos marinos superficiales (Figura 7-6.B). Dicha interacción forma en la zona superior barita (Figura 7-6.C); la signatura isotópica apuntaría en dicha dirección (15,8-22,8‰ $\delta^{34}\text{S}$ y 0-10‰ $\delta^{18}\text{O}$). En los pulsos sucesivos, en profundidad se daría la formación de sulfuros junto con cuarzo (Figura 7-6.D); los pulsos posteriores brechificarían y removilizarían los anteriores (Figura 7-6.E); estos sulfuros mostrarían una signatura del citado fluido hidrotermal profundo (4-11‰ $\delta^{34}\text{S}$). En superficie, las condiciones oxidantes darían lugar a la precipitación de óxidos de Mn, Pb y Zn, si bien no se descarta la posibilidad de una formación tardía (supergénica) de estas fases. En un momento dado del sistema, al fluido hidrotermal profundo ascendente se le suma un fluido connato-metamórfico, en modo y características similares al sistema epitermal de

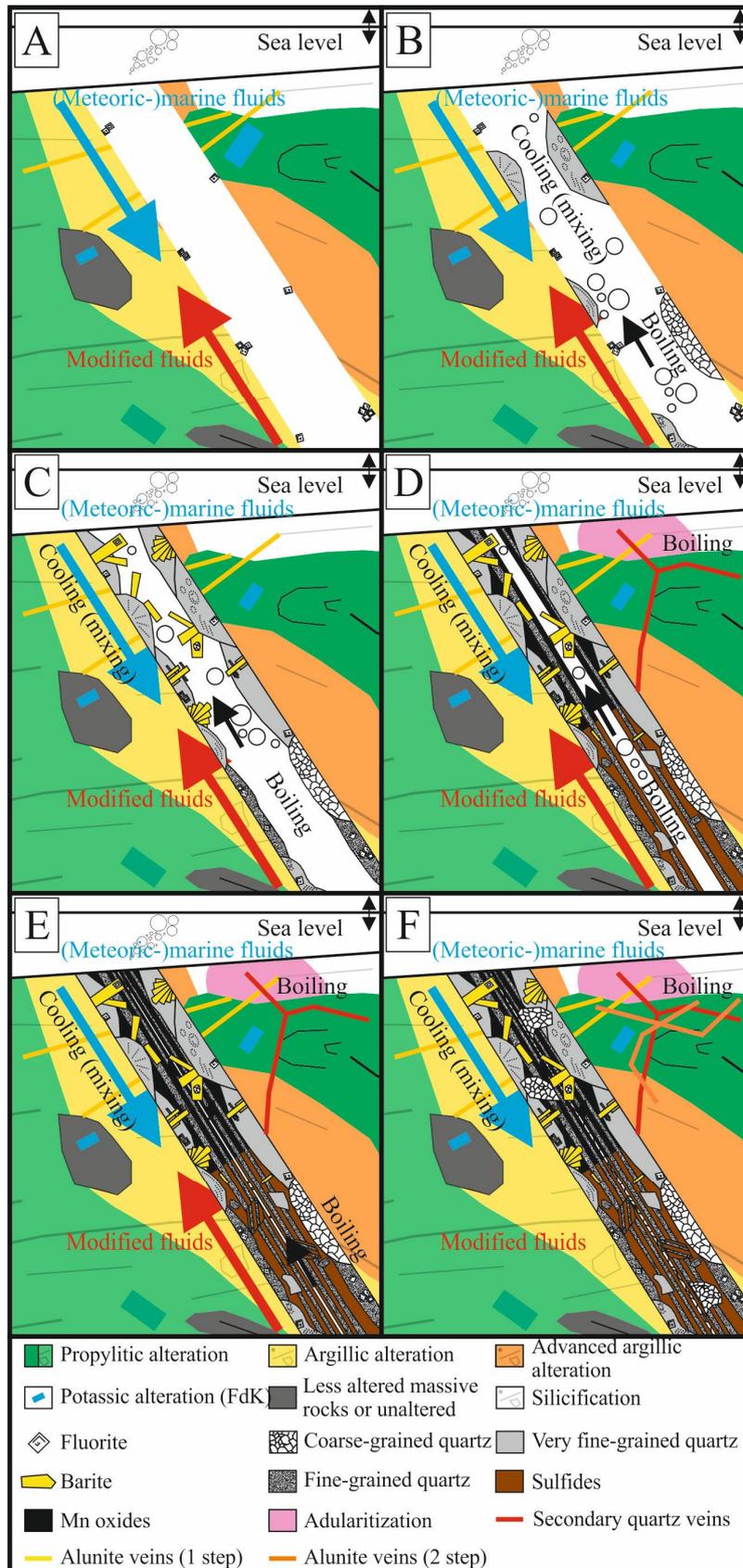


Figura 7-6. Detalle del desarrollo de una mineralización en venas (baja sulfuración), con las diferentes etapas citadas en el texto.

Figure 7-6. Detailed evolution of veins mineralization (low sulfidation), with different steps mentioned in the text.

alta sulfuración. Estos fluidos corresponderían a los observados mediante inclusiones fluidas, siendo el fluido hidrotermal profundo el que presenta una menor salinidad y temperatura (4-6% NaCl eq. y 150-260° C) que el fluido connato-metamórfico (8-12% NaCl eq. Y 200-260° C).

La existencia de ebullición estaría constatada por la presencia de adularia, cuarzo colorme y fantasmas de cristales de carbonato lanceolado, así como por la existencia de enjambres de inclusiones fluidas. Sin embargo, dicho proceso no se ha confirmado con la presencia de inclusiones de salinidades y grados de relleno muy diferentes, si bien esto podría justificarse con el desarrollo del sistema a poca profundidad (que permitiría fácilmente el escape del gas en el proceso de ebullición).

El final de este evento mineralizador estaría marcado por el paso a un fluido hidrotermal de temperatura similar (150-250° C; Figura 6-6.F), si bien con una salinidad que apuntaría a un origen meteórico-marino (0-3% NaCl eq.).

7-1.6. Condiciones supergénicas

Una vez finalizado el proceso hidrotermal, y situándose la zona por encima del nivel del mar, se instalan condiciones supergénicas en el área. Además de una cierta erosión de la superficie, se diferencian dos procesos fundamentales (Figura 7-7):

1.- Por un lado, los sulfuros de las zonas superiores (zona supergénica) se alteran, formándose en su lugar hemimorfita, cerusita, malaquita, atacamita, arseniatos y sulfatos de Fe, Al y Ca y oxi-hidróxidos de Fe. Hacia zonas más profundas, aparecen sulfuros secundarios reemplazando a los sulfuros primarios, siendo esencialmente acantita y calcocita-covellita (zona cementación).

2.- Las aguas meteóricas provocan la desestabilización de los sulfatos de Fe-Al, tanto de forma diseminada como en venas. Además de ser las posibles causantes de la recristalización con la diferenciación de los elementos menores, dan lugar a la transformación primero a jarosita, y en las zonas más someras, su transformación a hematites. El reemplazamiento es de borde a núcleo de vena, y de borde a núcleo de cristal, y sin descomponer el grupo sulfato, que mantiene las características hidrotermales, mientras que el grupo OH indicará las condiciones supergénicas y el Ar, el momento de dicha transformación.

7-2. GENETIC MODEL OF SAN JOSÉ

Obtained data in present work, focused in San José mining district, has yielded an overview of origin and evolution, synthesized in a deposit model with next steps:

7-2.1. Initial volcanism

14 million years ago, a volcanic complex develops in southern extreme of Cabo de Gata. It is possible that volcanism started more time ago, because is not possible dating oldest volcanic units, that they found in depth. This volcanic system consists in calderas and domes which point out the alternating of quiet effusive processes with other explosives violent (Figure 7-1). These rocks have andesitic and dacitic composition. This volcanism has both surface (domal and pyroclastic units) and depth (magmatic chambers and dykes) representation. All system was at sea level, shallow marine or subaerial.

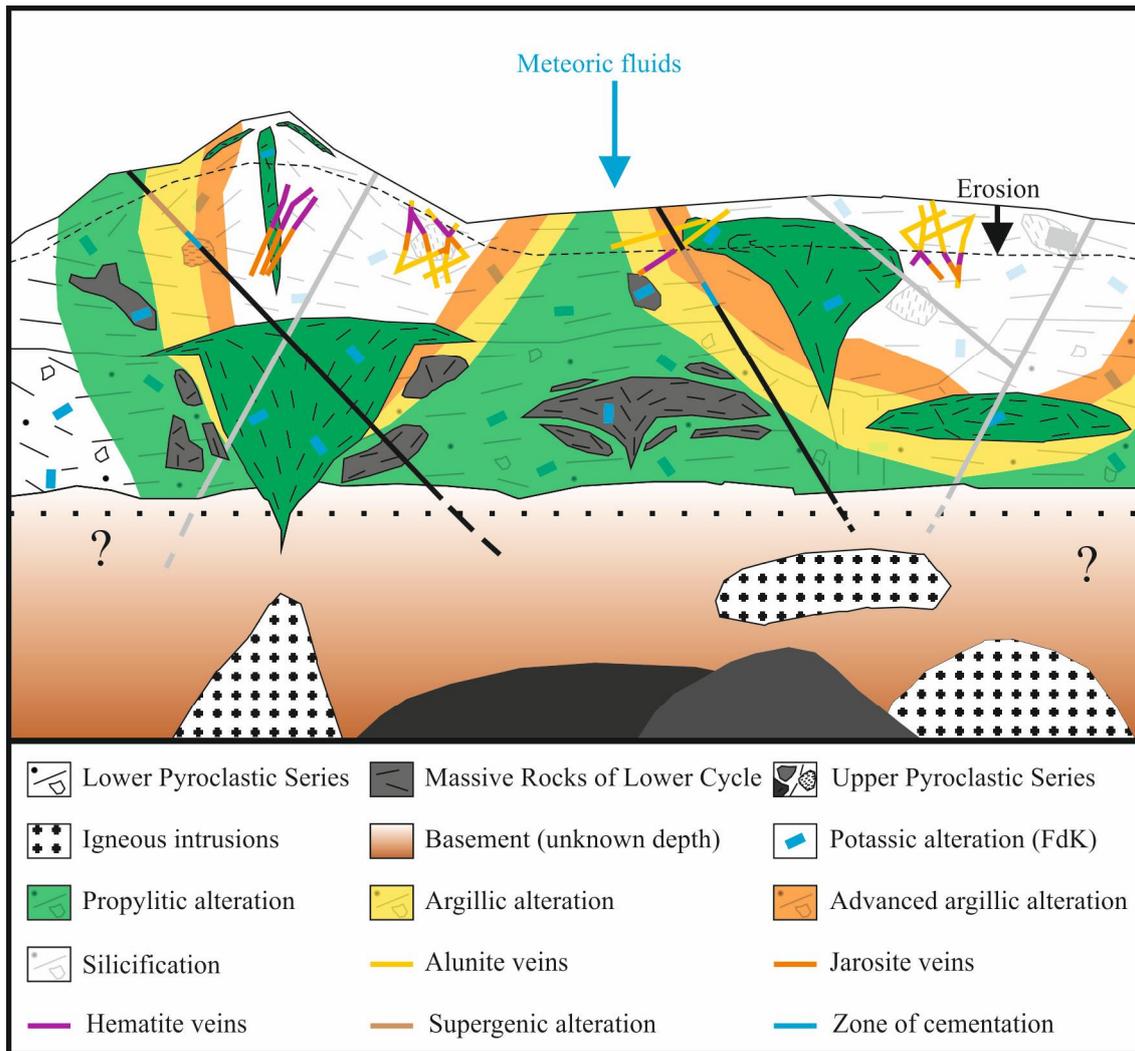


Figura 6-7. Corte esquemático en profundidad del distrito de San José, con las características correspondientes a la etapa de alteración supergénica.
Figure 7-7. Schematic cross-section of San José District, with features of step with supergenic alteration.

7-2.2. Start of hydrothermal system. Alkaline step: potasification (adularitization)

In one moment of mentioned volcanic activity of the zone, a magmatic emplacement occur at depth, currently unknown (Figure 7-2). This emplacement generate a hydrothermal system in the zone. This process starts with rising hydrothermal fluid, that interacts with volcanic rock, transforming plagioclase into potassium feldspar. This transformation is extensive, but no intensive, preserving a part of the plagioclase unaltered. The origin of K is linked with crustal assimilation/contamination; concretely, in hydrothermal fluids from metasomatism of crustal thinning. This process is dated with potassium feldspar, with age of $13,4 \pm 0,7$ Ma.

7-2.3. Development of hydrothermal system. First acid step: high sulfidation deposit

In San José, well for development of previously described intrusion, either by the appearance of news, established high sulfidation epithermal deposit (Figure 7-3). In

this case a mixing occurs between connate-metamorphic and magmatic fluids (in last case is possible only by leaching of rocks of this type). The evidence of magmatic origin can be seen in S (1-4‰ $\delta^{34}\text{S}$), and Sr isotopes (0,7106-0,7129 de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_i$); in case of connate-metamorphic fluids, by O (1-(-7) ‰ $\delta^{18}\text{O}$) and H ((-60)-(-90)‰ δD) isotopes, and continued contribution of K to the system. This mixing results in acid hydrothermal fluid that hydrothermally altered rocks when it rises and interacts with it. The continuous addition of hydrothermal fluid and gradual neutralization with host rock allow the formation of different alteration zones (in decreasing order, silicic, advanced argillic, argillic and propylitic alterations. In all cases, the alteration is controlled by previous mineralogy, working in semi-closed system at crystal scale.

The rise of the fluids especially occurs through fractures and porous material. The lithologic and structural heterogeneity diffuses classical concentric structure of epithermal deposits.

The formation of pyrite and barite, coexistent in most intense alteration zones (silicic and advanced argillic alteration), indicate a possible hydrolisis, which could also cause increased acidity (giving partially or totally). Mineralization develops in mentioned most intense alteration zones, with pyrite as main phase, and minor pyrrhotite, sphalerite, galena and Ti oxide, with quartz, barite, alunite and phyllosilicates as gangue.

It has been impossible established the temperature and salinity of this mineralization system. However, the existence of very fine-grained quartz in silicification and related veins, and bladed crystals ghosts (read as previous carbonates) indicate indirectly boiling processes. The evolution of this step occurs between 11,7-12,6 Ma.

7-2.4. Last events of high sulfidation epithermal system (waning stage): Fe-Al bearing sulfate veins formation

The cooling of igneous intrusion causes the decreasing of hydrothermal activity. Near surface, this stopping allow the predominance of surface fluids (meteoric-marine). The main feature of new conditions is the prevalence of oxidizing environment. These surface fluids, with SO_2 (from oxidation of sulfides or fluids that contain H_2S) interacts with rising hydrothermal/magmatic fluid (including magmatic steam and steam heated), forming Fe-Al bearing sulfates in fractures (veins; Figure 7-4).

Main sulfate phase is alunite, with minor jarosite. In all cases, these sulfates fixed other elements of hydrothermal fluids, like Na, P, As and Pb. Over time, these sulfates recrystallized, forming stoichiometrically more pure sulfates, and impurities create other minerals, like hinsdalite.

The formation of these sulfates develops near 150° C, starting at the end of high sulfidation deposit and continue at low sulfidation step. This point is supported by the existence of at least two events (based in Na geochemistry), the relationship with low sulfidation veins (cut and in turn are cut) and isotopic geochemistry (2-11‰ $\delta^{34}\text{S}$ range).

7-2.5. The end of hydrothermal process. Second acid step: low sulfidation epithermal mineralizations

After high sulfidation epithermal event, a second epithermal event develops, in this case low sulfidation (Figure 7-5). This second system generate by another intrusion(s), causing this new hydrothermal event. The lack between high and low

sulfidation deposit is based in the inexistence of structural, mineralogical and compositional relationship.

Low sulfidation hydrothermal system develops as veins, which crosscutted previous different alteration zones. This event barely create hydrothermal alteration in host rock, limited to chloritizations in zones near veins.

These veins contain sphalerite, galena and chalcopyrite, with minor pyrite, fahlore and hematite. Main gangue is formed by quartz and barite, with less amounts of carbonates and fluorite.

The system creates with rising modified deep hydrothermal fluids, that mix with marine downflows (not discard meteoric source). At first case, magmatic fluids (directly from magmas, or leaching igneous rocks) interact with connate-metamorphic fluids, which previously leached evaporites of basement. This interaction allows the TSR of sulfates, working as additional S source for upwelling fluid, justifying the non-magmatic S source, and Sr and Pb isotopic signature.

The modified fluids upwelling and marine downflow trigger the mineralogical differentiation along veins: initially, fluorite is formed (Figure 7-6.A), and then first quartz precipitation, in very fine-grained or colloform mode. This quartz formation is linked with suddenly cooling: at deep, by boiling; in shallow areas, by mixing with surface fluids (Figure 7-6.B). This interaction caused barite formation in upper zones (Figure 7-6.C), as isotopic signature supports (15,8-22,8‰ $\delta^{34}\text{S}$ and 0-10‰ $\delta^{18}\text{O}$). In next pulses, in deep zones deposited sulfides with quartz (Figure 7-6.D). Later pulses brecciated and remobilized previous cases (Figure 7-6.E). In all cases, these sulfides has isotopic signature of modified fluid (4-11‰ $\delta^{34}\text{S}$). In surface zones, oxidizing conditions precipitate Mn, Pb and Zn oxides. Nevertheless, not discard a possible supergenic origin for these minerals. In advance moment of this step, a connate-metamorphic fluid add to rising fluid, similarly to high sulfidation epithermal system. These fluids are differentiated by fluid inclusion study, lower salinity and temperature range (4-6% NaCl eq. and 150-260° C) in deep rising hydrothermal fluids than connate-metamorphic component (8-12% NaCl eq. and 200-260° C).

The existence of boiling is verified by presence of adularia, colloform quartz, bladed ghost crystals and explosive textures in fluid inclusions. However, the existence of boiling not certified with the coexistence of fluid inclusions with different salinity and filling degree, but for this case can justify because if boiling develops in shallow zones, gas scape easily.

The end of this system is marked by the existence of hydrothermal fluid with similar temperature to previous case (150-250° C; Figure 6-6.F), but with salinity that point to meteoric-marine origin (0-3% NaCl eq.).

7-2.6. Supergenic conditions

When hydrothermal events ends in the zone, in zones above sea level replaced by supergenic case. In addition to some erosion of the surface, we show two main processes (Figure 7-7):

1.- In one hand, sulfides of upper zones of veins altered, forming hemimorphite, cerussite, malachite, atacamite, Fe-Al-Ca arseniates and sulfates, and Fe oxi-hydroxides. In deeper areas, secondary sulfides (mainly acanthite and chalcocite-covellite) replaced primary sulfides (cementation zones).

2.- In other hand, Fe-Al bearing sulfates, both disseminated and in veins, destabilize by meteoric waters. Besides provoke the recrystallization and differentiation

of minor elements, cause the transformation to jarosite firstly, and in shallowest zones, to hematite. The replacement move from rim to core of vein, and from edge of crystals to core. This transformations develops without sulfate group decomposition, preserving hydrothermal features, while the OH group indicate supergenic conditions, and Ar the time of such transformation.

8.- BIBLIOGRAFÍA

- Agüera Martínez, S., Iniesta Sanmartin, A. y Martínez Alcalde, M. (1993). Coto minero de San Cristóbal y Los Perules (Mazarrón). Patrimonio histórico arqueológico e industrial. *Serie Memorias de Arqueología de la Región de Murcia*, p. 523-551.
- Albinson, T. y Rubio, M. A. (2001). Mineralogic and thermal structure of the Zuloaga vein, San Martin de Bolaños District, Jalisco, Mexico. *Society of Economic Geologists, Special Publication 8*, p. 115-132.
- Aldaya, F. (1969). Los mantos alpujárrides al Sur de Sierra Nevada. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 527 pp.
- Aldaya, F. (1970). La sucesión de etapas tectónicas en el dominio alpujárride. *Cuadernos Geológicos de la Universidad de Granada*, 1, p. 35-37.
- Aldaya, F., García Dueñas, V. y Navarro Vila, F. (1979). Los Mantos Alpujárrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides. *Acta Geológica Hispánica. Homenatge a Lluís Solé i Sabarís*, 14, p. 154-166.
- Alpers, C. N., Nordstrom D. K., and White, L. D., (1988). Solid solution properties and deuterium fractionation factors for hydronium-bearing jarosites from acid mine waters. *EOS, Transactions*, v. 69, p. 1480-1481.
- Alt, J. C., Garrido, C. J., Shanks III, W. C., Turchyn, A., Padrón-Navarta, J. A., Sánchez-Vizcaíno, V. L., Gómez Pugnaire, M. T. y Marchesi, C. (2012). Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: a stable isotope study of Cerro del Almirez, Sapin. *Earth and Planetary Science Letters*, 327-328, p. 50-60.
- Alvear, M., Reich, M., Palacios, C., Cameron, E. M., Leybourne, M. I. y Deditius, A. (2009). Iodargyrite (AgI) inclusions in supergene chalcocite from Mantos de la Luna: involvement of iodine-rich waters? En: XII Congreso Geológico Chileno Santiago, 22-26 Noviembre, 2009. S11_035, 3 pp.
- Åmcoff, O. (1976). The solubility of silver and antimony in galena. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 6, p. 247-267.
- Andreazini Sabaté, A., Melgarejo, J. C., Tauler, E., Torró, L., Manteca, J. I. y Arnold, M. (2015). Ore Deposits in La Unión-Portmán District: Mineralogical and Geochemical Characterization. En: *Mineral resources in a sustainable world. 13th SGA Biennial Meeting* (A.S. André-Meyer et al. eds.). SGA, Nancy, p. 355-358.
- Andrieux, J., Fontboté, J. M. y Mattauer, M. (1971). Sur un modèle explicatif de l'Arc de Gibraltar. *Earth and Planetary Science Letters*, 12, p. 191-198.
- Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W. y Nichols, M. C. (Eds) (1990). Handbook of Mineralogy, Volume 1: Elements, sulfides, sulfosalts. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- Arana, R. (2007). El patrimonio geológico de la región de Murcia. Discurso del Académico de Número Ilmo. Sr. D. Rafael Arana Castillo leído en la sesión solemne de apertura de curso el día 26 de enero de 2007. Academia de las Ciencias de la Región de Murcia, 69 pp.
- Arana, R. y Guillén Mondéjar, F. (1992). Mineralogía de sulfatos de Sierra Almagrera (Almería). Recursos naturales y medio ambiente en el sureste peninsular, p. 283-290.
- Arana, R. y Guillén Mondéjar, F. (1997). Mineralogía de sulfatos en Sierra Almagrera (Almería). En: Instituto de Estudios Almerienses, Recursos Naturales y medio ambiente en el sureste peninsular, p. 283-290.
- Arana, R., Pérez-Sirvent, C. y Ortiz González, R. (1993). Explotaciones mineras e impacto ambiental en el sector de Mazarrón (Murcia). *Problemática Geoambiental y Desarrollo; V Reunión Nacional de Geología Ambiental y Ordenación del Territorio*, p. 811-834.
- Arribas, A. Jr. (1993). Mapa Geológico del Distrito Minero de Rodalquilar, Almería. Instituto Geominero de España.

- Arribas, A. Jr. (1995). Characteristics of high-sulfidation epithermal deposits, and their relation to magmatic fluid. *Magma, fluids and ore deposits* (Thompson, J. F. H., ed.). Mineralogical Association of Canada, Short Course Series 23, p. 419-454.
- Arribas, A. Jr., Cunningham, C. G., Rytuba, J. J., Rye, R. O., Kelly, W. C., Podwysoki, M. H., McKee, E. H. y Tosdal, R. M. (1995). Geology, geochronology, fluid inclusions, and isotope geochemistry of the Rodalquilar gold alunite deposit, Spain. *Economic Geology*, 90, p. 795-822.
- Arribas, A. Jr., Hernández, F., Fernández, F. A., Gröbner, J. y Leal, G. (2005). Rodalquilar: el oro de Cabo de Gata. *Bocamina*, 15, 88 pp.
- Arribas, A., Moro, M. C., Ovejero, G. y Santiago, L. (1984). El Sn asociado al subvolcanismo neógeno de La Crisoleja, Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas). *I Congreso Español de Geología*, tomo II, p. 403-414.
- Arribas, A. Jr. y Tosdal, R. (1994). Isotopic composition of Pb in ore-deposits of the Betic Cordillera, Spain. Origin and relationship to other European deposits. *Economic Geology*, 89, p. 1074-1093.
- Arribas Moreno, A. (1998). El yacimiento epitermal de oro de Rodalquilar. *Boletín Geológico y Minero*. El oro en España. (Puche, O. Ed.) Vol. 109, 5 y 6, p. 15-28.
- Arribas R., A. (1992). Las mineralizaciones de metales preciosos de la Zona Central del Cabo de Gata (Almería) en el contexto metalogénico del SE. de España. Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 443 pp.
- Arribas Rosado, A. y Arribas Moreno, A. (1995). Carácter metalogénico y geoquímica isotópica del azufre y el plomo de los yacimientos de minerales metálicos del sureste de España. *Boletín Geológico y Minero*, 106-1, p. 23-62.
- Arrufat Milán, L., Alias Linares, M. S., Guillén Mondéjar, F. y Rosillo Martínez, J. F. (2015). Presencia de Minerales de Uranio en Almería (Cordillera Bética). *Macla*, 20, p. 23-24.
- Ashley, R. P. (1982). Occurrence model for enargite-gold deposits. *U. S. Geological Survey Open-File Report*, 82-795, p. 144-147.
- Azañón, J. M. y Goffé, B. (1991). New occurrence of carpholite-kyanite-cookeite assemblages in the Alpujarrides Nappes, Betic Cordilleras, SE Spain. *Terra abstracts*, 3, p. 68.
- Azañón, J. M. y Goffé, B. (1997). Ferro- and magnesio-carpholite assemblages as record of high-P, low-T metamorphism in the Central Alpujarrides, Betic Cordillera (SE Spain). *European Journal of Mineralogy*, 9, p. 1035-1051.
- Bakker, H. E., De Jong, K. y Helmers, H. C. (1989). The geodynamic evolution of the internal zone of the Betic Cordilleras, (southeast Spain). A model based on structural analysis and geothermobarometry. *Journal of Metamorphic Geology*, 7, p. 359-381.
- Balanyá, J. C. y García-Dueñas, V. (1986). Grandes fallas de contracción y de extensión implicadas en el contacto entre los dominios de Alborán y Sudibérico en el Arco de Gibraltar. *Geogaceta*, 1, p. 19-21.
- Balanyá, J. C. y García-Dueñas, V. (1987). Les directions structurales dans le Domaine d'Alborán de part et d'autre du Déroit de Gibraltar. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 304, II, 15, p. 929-933.
- Balanyá, J. C. y García Dueñas, V. (1991). Estructuración de los mantos Alpujarrides al W de Málaga (Béticas, Andalucía). *Geogaceta*, 9, p. 30-33.
- Balanyá, J. C., García Dueñas, V. y Azañón, J. M. (1997). Alternating contractional and extensional events in the Alpujarrides nappes of the Alborán Domain (Betics, Gibraltar arc). *Tectonics*, 16, p. 226-238.
- Balanyá, J. C. y García Dueñas, V. (1988). El cabalgamiento cortical de Gibraltar y la tectónica de Béticas y Rif. *Simposio sobre cinturones orogénicos, II Congreso Geológico de España*, p. 35-44.

- Banks, N. G. (1982). Sulfur and copper in magmas and rocks. En: Titley, S. R. (editores), *Advances in the Geology of the Porphyry Copper Deposits in Southwestern North America*. University of Arizona Press, Tucson, Arizona, p. 227-258.
- Barton, P. B. y Bethke, P. M. (1987). Chalcopyrite disease in sphalerite; pathology and epidemiology. *American Mineralogist*, 72, p. 451-467.
- Baumgartner, L. P. y Olsen, S. N. (1995). A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Economic Geology*, 90, p. 1261-1270.
- Bayliss, P. (1975). Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Canadian Mineralogist*, 13, p. 178-180.
- Bayliss, P., Kolitsch, U., Nickel, E. H. y Pring, A. (2010). Alunite supergroup : recommended nomenclature. *Mineralogical Magazine*, 74(5), p. 919-927.
- Beccaluva, L., Bianchini, G., Bonadiman, C., Siena, F. y Vaccaro, C. (2004). Coexisting anorogenic and subduction-related metasomatism in mantle xenoliths from the Betic Cordillera (southern Spain). *Lithos*, 75, p. 67-87.
- Bellon, H. (1976). Séries magmatiques néogènes et quaternaires du pourtour de la Méditerranée occidentale, comparées dans leur cadre géochronométrique – implications géodynamiques. Tesis Univ. Paris sur. 367 pp.
- Bellon, H., Bordet, P. y Montenat, C. (1983). Chronologie du magmatisme Néogène des Cordillères Bétiques (Espagne méridionale). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 25, p. 205-217.
- Bellon, H. y Brousse, R. (1977). Le magmatisme périméditerranéen occidental. Essai de synthèse. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 19, p. 469-480.
- Benito, R., López Ruiz, J., Cebriá, J. M., Hertogen, J., Doblas, M., Oyarzun, R. y Demaiffe, D. (1999). Sr and O isotope constraints on source and crustal contamination in the high-K calc-alkaline and shoshonitic neogene volcanic rocks of SE Spain. *Lithos*, 46, p. 773-802.
- Benning, L. G. y Seward, T. M. (1996). Hydrosulfide complexing of Au(I) in hydrothermal solutions from 150-400° C and 500-1500 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, p. 1849-1871-
- Berger, B. R. y Henley, R. W. (1989). Advances in understanding of epithermal gold-silver deposits, with special reference to the western United States. *Economic Geology Monograph*, 6, p. 405-423.
- Bernard, A., Demaiffe, D., Mattielli, N. y Punongbayan, R. S. (1991). Anhydrite-bearing pumices from Mount Pinatubo: further evidence for the existence of sulphur-rich silicic magmas. *Nature*, 354, p. 139-140.
- Bethke, C. M. (1992). The Question of uniqueness in geochemical modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 4315-4320.
- Bethke, C. M. (1994). The geochemist's workbench™, version 2.0, a users guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gtplot, Hydrogeology Program, University of Illinois.
- Bethke, P. M. (1984). Controls on base and precious metal mineralization in deeper epithermal environments. *U. S. Geological Survey Open-File Report*, 84-890, 40 pp.
- Bethke, P. M., Rye, R. O., Stoffregen, R. E. y Vikre, P. G. (2005). Evolution of the magmatic-hydrothermal acid-sulfate system at Summitville, Colorado: integration of geological, stable-isotope, and fluid-inclusion evidence. *Chemical Geology*, 215, p. 281-315.
- Biju-Duval, B., Dercourt, J. y Le Pichon, X. (1977). From de Tethys ocean to the Mediterranean seas: a plate tectonic model of the evolution of the western alpine system. In: Binju-Duval, B. y Montadert, L. (eds) *History of the Mediterranean basin*, p. 143-164.

- Blanco, M. J. y Spakman, W. (1993). The P-wave velocity structure of the mantle below the Iberian Peninsula: Evidence for a subducted lithosphere below southern Spain. *Tectonophysics*, 248, p. 261-274.
- Blumenthal, M. M. (1927). Versuch einer tektonischen gliederung der Betsichen Cordilleren von Central und Südwest (Andalousien). *Eclog. Geol.*, 20, p. 487-532.
- Bodnar, R. J. (1992). The system H₂O-NaCl. PACROFI IV, Program and Abstracts, p. 108-111.
- Bodnar, R. J., Lecumberri-Sánchez, P., Moncada, D. y Steele-MacInnis, M. (2014). Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. In: Holand, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Second edition Treatise on Geochemistry 13. Elsevier, Oxford, pp. 119–142.
- Boivin, P. A. (1982). Interaction entre magma basaltique et manteau supérieur. Exemple du Devés (Massif Central français) et du volcanisme quaternaire de la region de Carthagène, Espagne. Tesis doctoral, Univ. Clermont Ferrand, 334pp.
- Bonham, H. F. Jr. (1986). Models for volcanic-hosted epithermal precious metal deposits. 5th *Symposium of International Volcanological Congress (Hamilton, New Zealand)*, Proceedings, p. 13-17.
- Bordet, P. (1985). Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est). Doc. et Trav. IGAL, Paris, 870 pp.
- Bornhorst, T. J., Nurmi, P. A., Rasilainen, K. Y Kontas, E. (1995). Trace element characteristics of selected epithermal gold deposits of North America. *Geological Survey of Finland Special Paper*, 20, p. 47-52.
- Bourgeois, J. (1978). La transversale de Ronda (Cordillères bétiques). Données géologiques pour un modèle d'évolution de l'arc de Gibraltar. Tesis Univ. Besancon, 453 pp.
- Bousquet, J. C. (1979). Quaternary strike-slip faults in southeastern Spain. *Tectonophysics*, 52, p. 277-286.
- Boyle, D. R. (2003). Preglacial weathering of massive sulfide deposits in the Bathurst mining camp—Economic geology, geochemistry, and exploration applications, in Goodfellow, W.D., McCutcheon, S.R., and Peter, J.M., eds., Massive sulfide deposits of the Bathurst mining camp, New Brunswick, and northern Maine: *Economic Geology Monograph* 11, p. 689–721.
- Braga, J. C. (diversos autores) (2003). Geología del entorno árido almeriense. Guía didáctica de campo. Junta de Andalucía, 163 pp.
- Brouwer, H. A. (1926a). Zur Geologie der Sierra Nevada. *Geologische Rundschau*, 17, p. 118-137.
- Brouwer, H. A. (1926b). Zur tektonik der betischen Kordilleren. *Geologische Rundschau*, 17, p. 331-336.
- Browne, P. R. L. (1978). Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 6, p. 229-250.
- Browne, P. R. L. y Ellis, A. J. (1970). The Ohaaki-Broadlands hydrothermal area, New Zealand: mineralogy and related geochemistry. *American Journal of Science* 269, p. 97-131.
- Buchanan, L. J. (1981). Precious metal deposits associated with volcanic environments in the Southwest. *Arizona Geological Society Digest* 14, p. 237-262.
- Bulnayevev, K. B. (1993). Geochemical aspects of epithermal fluorite formation. *International Geology Review*, 35 (1), p. 74-88.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hetherington, E. A., Koepnick, R. B. y Otto, J. B. (1982). Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10, p. 516-519.
- Caballero, E., Reyes, E., Linares, J. y Huertas, F. (1985). Hydrothermal solutions related to bentonite genesis, Cabo de Gata Region, Almería, SE Spain. *Mineralogica et Petrographica Acta*, 29, p. 187-196.

- Calvert, A., Sandvol, E., Seber, D., Barazangi, M., Roecker, S., Mourabit, T., Vidal, F., Alguacil, G. y Jabour, N. (2000). Geodynamic evolution of the lithosphere and upper mantle beneath the Alboran region of the western Mediterranean: Constraints from travel time tomography. *Journal of Geophysical Research*, 105, p. 10871-10898.
- Camprubí, A., Cardellach, E., Canals, A. y Lucchini, R. (2001). The La Guitarra Ag-Au low sulfidation epithermal deposit, Temascaltepec district, Mexico: fluid inclusion and stable isotope data. *Society of Economic Geologists, Special Publication* 8, p. 159-185.
- Camprubí, A., González-Partida, E., Levresse, G., Tritlla, J. y Carrillo-Chávez, A. (2003). Depósitos epitermales de alta y baja sulfuración: una tabla comparativa. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Tomo LVI, 1, p. 10-18.
- Camprubí, A. y Albinson, T. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Volumen Conmemorativo del Centenario. Revisión de algunas Tipologías de Depósitos Minerales en México*. Tomo LVIII, 4, p. 27-81.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., Proenza, J. A., Rubio-Ramos, M. A., Forrest, M. J., Torres-Vera, M. A. y Rodríguez-Díaz, A. A. (2005). Mn-Ba-Hg mineralization at shallow submarine hydrothermal vents in Bahía Concepción, Baja California Sur, Mexico. *Chemical Geology*, 234, p. 96-112.
- Capedri, S., Venturelli, G., Salvioli Mariani, E., Crawford, A. J. y Barbieri, M. (1989). Upper mantle xenoliths in an alkali basal from Tallante, South-eastern Spain. *European Journal of Mineralogy*, 1, p. 685-699.
- Capuano, R. M. (1992). The temperature dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from geopressured system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 2547-2554.
- Carothers, W. W., Adami, L. H. y Rosenbauer, R. J. (1988). Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, p. 2445-2450.
- Carrillo Rosúa, F. J. (2005). El depósito epitermal de oro-cobre de Palai-Islica (Carboneras, Almería). Mineralogía, geoquímica y metalogénia. Tesis doctoral. Univ. de Granada. 421 pp.
- Carrillo Rosúa, F. J., Esteban Arispe, I., Morales Ruano, S., Boyce, A. J. y Velasco, F. (2016). Depósitos epitermales encajados en rocas volcánicas del SE de España: ¿Siempre derivados de azufre de origen magmático? IX Congreso Geológico de España (Huelva).
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S., Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (2003a). High and intermediate sulphidation environment in the same hydrothermal deposit: the example of Au-Cu Palai-Islica deposit, Carboneras (Almería). En: *Mineral exploration and sustainable development* (Eliopoulos, D.G. et al., eds.). Millpress, Rotterdam, p. 445-448.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S., Boyce, A. J., Fenoll Hach-Alí, P. y Fallick, A. E. (2001a). Caracterización mediante geoquímica de isótopos estables del depósito epitermal de Palai-Islica (Carboneras, Almería). Datos preliminares. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24-A, p. 149-150.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S., Boyce, A. J., Fenoll Hach-Alí, P. y Fallick, A. E. (2002a). El depósito de Au-Cu de Palai-Islica, Carboneras (Almería): Ejemplo de la coexistencia de dos tipos de mineralización (de alta y baja sulfuración) en un ambiente epitermal. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 25-A, p. 21-22.
- Carrillo-Rosúa, J., Morales-Ruano, S., Esteban-Arispe, I. y Fenoll Hach-Alí, P. (2009). Significance of phyllosilicate: mineralogy and mineral chemistry in an epithermal environment. Insights from the Palai-Islica Au-Cu deposit (Almería, SE Spain). *Clays and Clay Minerals*. Vol. 57, 1, p. 1-24.

- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S. y Fenoll Hach-Alí, P. (2001b). Mineralogy and mineral chemistry of precious metals of the Cu-Au mineralisation at the Palai-Islica deposit, Almería, SE Spain. En: *Mineral deposits at the beginning of the 21st Century*, (Piestrzyński, A. et al., eds.). Balkema, p. 715-718.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S. y Fenoll Hach-Alí, P. (2001c). Tipología de la piritita en el depósito epitermal de Palai-Islica (Carboneras, Almería). Implicaciones en la génesis del oro. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24-A, p. 151-152.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S. y Fenoll Hach-Alí, P. (2002b). The three generations of gold in the Palai-Islica epithermal deposit, Southeastern Spain. *Canadian Mineralogist*, 40, p. 1465-1481.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S. y Fenoll Hach-Alí, P. (2003b). Iron sulphides at the epithermal gold-copper deposit of Palai-Islica (Almería, SE of Spain). *Mineralogical Magazine*, 67, p. 1059-1080.
- Carrillo Rosúa F. J., Morales Ruano S. y Fenoll Hach-Alí, P. (2008). Textural and chemical features of sphalerite from the Palai-Islica deposit (SE Spain): implications for ore genesis and color. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, 185-1, p. 63-78.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S., Fenoll Hach-Alí, P., Boyce A. J., y Fallick, A. E. (2003c). Génesis de la barita de Las Herrerías y Sierra Almagrera. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26-A, p. 159-160.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S., Fenoll Hach-Alí, P., de la Fuente Chacón, F. y Contreras López, E. (1999). Mineralogía y texturas del depósito aurífero de Palai (Carboneras, Almería). Datos preliminares. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 22-A, p. 25-26.
- Carrillo Rosúa, F. J., Morales Ruano, S., Fenoll Hach-Alí, P., Morata, D., Belmar, M., Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (2005). Mineralogical and chemical features of gangue phases in relation to hydrothermal mineralization and their host rocks. En "*Mineral Deposit Research: Meeting The Global Challenge*". p. 1056-1060.
- Carrillo Rosúa, F. J. y Morales Ruano, S. (2003). Mineralogía y quimismo de los filosilicatos del depósito de Au-Cu de Palai-Islica (Carboneras, Almería). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 26-A, p. 35-36.
- Cartigny, P., Harris, J. W. y Javoy, M. (1998). Eclogitic diamond formation at Jwaneng. No room for a recycled component. *Science*, 280, 1421-1424.
- Castroviejo, R. (1992). Ore geology of the Santa Bárbara Pb-Ag and Au district (SE Spain). *Mineral Deposits Studies Group, Annual General Meeting*. Aberdeen, Department of Geology, abstracts volume, p. 7.
- Castroviejo, R. (1994). Precious metals geology and exploration in Spain: progress and questions. *Chronique de la Recherche Minière*, 516, p. 3-24.
- Castroviejo, R., Nodal, T., Powysocki, M. H. e Insua, M. (1991). Mineralizaciones subvolcánicas (Au-Ag-Sn-Sulfuros polimetálicos) y hallazgo de afloramientos de pórfidos tonalíticos neógenos en la sierra de Lomo de Bas (Murcia). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 14, p. 183-200.
- Cathles, L. M. (1991). The importance of vein selvaging in controlling the intensity and carácter of subsurface alteration in hydrothermal systems. *Economic Geology* 86, p. 466-471.
- Cathelineau, M. (1988). Cation site occupancy in chlorites and illites a function of temperature. *Clay Minerals*, 23, p. 471-485.
- Cathelineau, M. y Nieva, D. (1985). A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres (Mexico) geothermal system. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 91, p. 235-244.

- Cavarretta, G. y Lombardi, G. (1990). Origin of sulfur in the Quaternary perpotassic melts of Italy: Evidence from hauyne sulfur isotope data. *Chemical Geology*, 82, p. 15-20.
- Cesare, B., Rubatto, D., Gómez-Pugnaire, M. T. (2009). Do extrusion ages reflect magma generation processes at depth? An example from the Neogene Volcanic Province of SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157, p. 267-279.
- Cheilletz, A., Levresse, G., Gasquet, D., Azizi Samir, M. R., Zyadi, R. y Archibald, D. (2002). The giant Imiter silver deposit: Neoproterozoic epithermal mineralisation in the Anti-Atlas, Morocco. *Mineralium Deposita*, 37, p. 772-781.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H. y Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, p. 43-52.
- Cole, D. R. y Ripley, E. M. (1998). Oxygen isotope fractionation between chlorite and water from 170 to 350°C: A preliminary assessment based on partial exchange and fluid/rock experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, p. 449-557.
- Coleman, M. L. y Moore, M. P. (1978). Direct reduction of sulfate to sulphur dioxide for isotopic analysis. *Analytical Chemistry*, 50, p. 1594-1595.
- Colom, G. (1952). Aquitanian-Burdigalian deposits of the North-Betic Strait, Spain. *Journal of Paleontology*, 26, p. 867-885.
- Comas, M. C., Platt, J. P., Soto, J. I. y Watts, A. B. (1999). The origin and history of the Alboran Basin: insights from ODP leg 161 results. En: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 161, p. 555-580.
- Conticelli, S., Guarnieri, L., Farinelli, A., Avanzinelli, R., Mattei, M., Bianchini, G., Boari, E., Tommasini, S., Tiepolo, M., Prelevic, D. y Venturelli, G. (2009). Trace elements and Sr-Nd-Pb isotopes of K-rich, shoshonitic, and calcalkaline magmatism of the Western Mediterranean Region: genesis of ultrapotassic to calc-alkaline magmatic associations in a post-collisional geodynamic setting. *Lithos*, 107, p. 68-92.
- Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Pring, A., Skinner, W., Danyushevsky, L., Shimizu, M., Saini-Eidukat, B. y Melcher, F. (2009). Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, p. 4761-4791.
- Cook, N. J., Spry, P. G. y Vokes, F. M. (1998). Mineralogy and textural relationships among sulphosalts and related minerals in the Bleikvassli Zn-Pb-(Cu) deposit, Nordland, Norway. *Mineralium Deposita*, 34, p. 35-56.
- Cooke, D. R., McPhail, D. C. y Bloom, M. S. (1996). Epithermal gold mineralization, Acupan, Baguio District, Philippines: geology, mineralization, alteration and the thermochemical environment of ore deposition. *Economic Geology*, 91, p. 243-272.
- Cooke, D. R., Bull, S. W., Large, R. R. y McGoldrick, P. J. (2000). The Importance of Oxidized Brines for the Formation of Australian Proterozoic Stratiform Sediment-Hosted Pb-Zn (Sedex) Deposits. *Economic Geology*, 95, p. 1-18.
- Cooke, D. R. y Simmons, S. F. (2000). Characteristics and genesis of epithermal gold deposits. *Reviews in Economic Geology*, 13, p. 221-244.
- Courtin-Nomade, A., Waltzing, T., Evrard, C., Soubrand, M., Lenain, J. F., Ducloux, E., Ghorbel, S., Grosbois, C. y Bril, H. (2016). Arsenic and lead mobility: From tailing materials to the aqueous compartment. *Applied Geochemistry*, 64, p. 10-21.
- Courtin-Nomade, A., Grosbois, C., Marcus, M. A., Fakra, S. C., Berny, J. M. y Foster, A. L. (2009). The weathering of a sulfide orebody: speciation and fate of some potential contaminants. *Canadian Mineralogist*, 47, p. 493-508.
- Craig, J. R. y Vaughan, D. J. (1990). Compositional and textural variation of the major iron and base-metal sulphide minerals. In: *Sulphide Deposits-Their Origin and Processing* (P. M. J. Gray *et al.*, editors). The Institute of Mining and Metallurgy, London, p. 1-16.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric water. *Science*, 133, p. 1702-1703.

- Cunneen, R. y Sillitoe, R. H. (1989). Paleozoic hot spring sinter in the Drummond Basin, Queensland, Australia. *Economic Geology*, 84, p. 135-142.
- Cunningham, C. G., Arribas, A. Jr., Rytuba, J. J. y Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in the Cabo de Gata volcanic field, SE Spain; part I: the Los Frailes caldera. *Mineralium Deposita*, v. 25, p. 21-28.
- De Baar, H. J. W. (1983). The marine geochemistry of the rare earth elements. Tesis doctoral. Instituto Tecnológico de Massachusetts e Instituto Oceanográfico Woods Hole. 278 pp.
- De Hoog, J. C. M., Taylor, B. E. y Van Bergen, M. J. (2013). Hydrogen-isotope systematics in degassing basaltic magma and application to Indonesian arc basalts. *Chemical Geology*, v. 266, p. 256-266.
- De Jong, K. (2003). Very fast exhumation of high-pressure metamorphic rocks with excess ^{40}Ar and inherited ^{87}Sr , Betic Cordilleras, southern Spain. *Lithos*, 70, p. 91-110.
- De Jong, K. y Bakker, H. E. (1991). The Mulhacen and Alpujarride Complex in the Sierra de los Filabres, SE Spain: Litho-stratigraphy. *Geologie en Mijnbouw*, 70, p. 93-103.
- De Larouzière, F. D. (1985). Etude tectono-sédimentaire et magmatique des bassins néogènes d'Hinojar et de Mazarron (Cordillères bétiques internes, Espagne). Tesis Univ. Paris VI, 316 pp.
- De Larouzière, F. D., Bolze, J., Bordet, P., Hernández, J., Montenat, C. y Ott D'estevou, P. (1988). The Betic segment of the lithospheric Trans-Alboran shear zone during the Late Miocene. *Tectonophysics*, 152, p. 41-52.
- De Ronde, C. E. J., Stoffers, P., Garbe-Schönberg, D., Christenson, B. W., Jones, B., Manconi, R., Browne, P. R. L., Hissmann, K., Botz, R., Davy, B. W., Schmitt, M. y Battershill, C. N. (2002). Discovery of active hydrothermal venting in Lake Taupo, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 115, p. 257-275.
- Deen, J. A. (1990). Hydrothermal ore deposition related to high-level igneous activity: a stable-isotopic study of the Julcani mining district, Peru. Ph. D. thesis, University of Colorado, Boulder.
- Deen, J. A., Rye, R. O., Munoz, J. L. y Drexler, J. W. (1994). The magmatic hydrothermal system at Julcani, Peru: evidence from fluid inclusions and hydrogen and oxygen isotopes. *Economic Geology* 89, p. 1924-1938.
- Deines, P., Harris, J. W. y Gurney, J. J. (1991). The carbon isotopic composition and nitrogen content of lithospheric and asthenospheric diamonds from the Jagersfontein and Koffiefontein kimberlite, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2615-2625.
- Delgado, A. (1993). Estudio isotópico de los procesos diagenéticos e hidrotermales relacionados con la génesis de bentonitas (Cabo de Gata, Almería). Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- Demoustier, A. y Castroviejo, R. (1997). Fluid inclusion characterization of the Carneros epithermal ores (Cabo De Gata, Almeria, SE Spain) : preliminary results. *XIV European Current Research On Fluid Inclusions (ECROFI)*. Biennial symposium (Nancy, France), 14, p. 82-83.
- Demoustier, A., Castroviejo, R. y Charlet, J. M. (1998). Clasificación textural de cuarzo epitermal (Au-Ag) de relleno filoniano del área volcánica de Cabo de Gata, Almería. *Boletín Geológico y Minero*, 109, p. 449-468.
- Dercourt, J., Zonenshain, L. P., Ricou, L. E., Kazmin, V. G., Le Pichon, X., Knipper, A. L., Grandjacquet, C., Shotshikov, I. M., Geysant, J., Lepvrier, C., Perchersky, D. H., Boulin, J., Sibuet, J. C., Savostin, L. A., Srokhin, O., Westphal, M., Bazhenov, M. L., Lauer, J. P. y Bijou-Duval, B. (1986). Geological evolution of the Tethys belt from the Atlantic to the Pamirs since the Lias. *Tectonophysics*, 123, p. 241-315.

- Deyell, C., Rye, R. O., Landis, G. P. y Bissig, T. (2005). Alunite and the role of magmatic fluids in the Tambo high-sulfidation deposit, El Indio-Pascua belt, Chile. *Chemical Geology*, 215, p. 185-218.
- Di Battistini, G., Toscani, L., Iaccarino, S. y Villa, I. M. (1987). K/Ar ages and the geological setting of calc-alkaline volcanics rocks from Sierra de Gata, SE Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 8, p. 337-383.
- Dill, H. G. (2001). The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth-Science Reviews*, 53, p. 35-93.
- Dill, H. G., Luna, L. I., Nolte, N. y Hansen, B. T. (2016). Chemical, isotopic and mineralogical characteristics of volcanogenic epithermal fluorite deposits on the Permo-Mesozoic foreland of the Andean volcanic arc in Patagonia (Argentina). *Chemie der Erde – Geochemistry*, 76 (2), p. 275-297.
- Doblas, M. y Oyarzun, R. (1989). Mantle core complexes and Neogene extensional detachment tectonics in the western Betic Cordilleras, Spain: an alternative model for the emplacement of the Ronda peridotite. *Earth and Planetary Science Letters*, 93, p. 76-84.
- Doblas, M. y Oyarzun, R. (1991). Neogene extensional collapse in the western Mediterranean (Betic-Rift orogenic belt): implications for the genesis of the Gibraltar Arc and magmatic activity. *Geology*, 17, p. 430-433.
- Dobrev, S., Vassileva, M., y Kolkovski, B. (2004). Hetaerolite from Madjarovo Au-base-metal deposit, Eastern Rhodopes. In Annual Scientific Conference of the Bulgarian Geological Society, p. 16-17.
- Docherty, C. y Banda, E. (1995). Evidence for the eastward migration of the Alboran Sea based on regional subsidence analysis: A case for basin formation by delamination of the subcrustal lithosphere? *Tectonics*, 14, p. 804-818.
- Dong, G. y Morrison, G. W. (1995). Adularia in epithermal veins, Queensland: morphology, structural state and origin. *Mineralium Deposita*, 30, p. 11-19.
- Dong, G., Morrison, G. y Jaireth, S. (1995). Quartz textures in epithermal veins, Queensland: classification, origin and implication. *Economic Geology* 90, p. 1841-1856.
- Drexler, J. W. (1982). Mineralogy and geochemistry of Miocene volcanic rocks genetically associated with the Julcani Ag-Cu-Bi-Pb-Au-W district, Peru: physicochemical conditions of a productive magma body. Ph.D. thesis, Michigan Technological University, Houghton.
- Duggen, S., Hoernle, K., Bogaard, P. V. D. y Garbe-Schönberg, D. (2005). Post-collisional transition from subduction- to intraplate-type magmatism in the westernmost Mediterranean: Evidence for continental-edge delamination of subcontinental lithosphere. *Journal of Petrology*, v. 46, p. 1155–1201.
- Duggen, S., Hoernle, K., Van den Bogaard, P. y Harris, C. (2004). Magmatic evolution of the Alboran región: The role of subduction in forming the western Mediterranean and causing the Messinian Salinity Crisis. *Earth and Planetary Science Letters*, 218, p. 91-108.
- Durand Delga, M. (1963). Essai sur la structure des domaines émergés autour de la Méditerranée occidentales (Resumé). *Geologische Rundschau*, 53, p. 534-535.
- Durand Delga, M. (1980). La Méditerranée occidentale: étape de sa genèse et problèmes structuraux liés à celle-ci. *Livre Jubilaire de la Soc. géol. De France, 1830-1980. Mémoire hors série de la Société Géologique de France*, 10, p. 203-224.
- Durand Delga, M. y Foucault, A. (1968). La Dorsale bétique, nouvel élément paléogéographique et structural des Cordillères bétiques au bord Sud de la Sierra Arana (ptov. De Grenade, Espagne). *Bulletin de la Société Géologique de France*, (7), 9, p. 723-728.

- Durand-Delga, M. y Kornprobst, J. (1963). Esquisse géologique de la région de Ceuta (Maroc). *Bulletin de la Société Géologique de France*, (7), V, p. 1049-1057.
- Dutrizac, J. E. y Chen, T. T. (2003). Synthesis and properties of V³⁺ analogues of jarosite-group minerals. *Canadian Mineralogist*, 41(2), p. 479-488.
- Ebert, S. W. y Rye, R. O. (1997). Origin of the Crofoot-Lewis hot spring gold-silver deposit, Sulphur, Nevada and significance of paleoclimate in secondary precious-metal enrichment related to steam-heated acid-sulfate alteration. *Economic Geology*, 92, p. 578-600.
- Egeler, C. G. (1964). On the tectonics of the Eastern Betic Cordilleras (SE Spain). *Geologische Rundschau*, 53, p. 260-269.
- Egeler, C. G. y Simon, O. J. (1969). Orogenic evolution of the Betic zone (Betic Cordilleras, Spain), with emphasis on the nappe structures. *Geologie en Mijnbouw*, 48, p. 296-305.
- Einaudi, M. T., Hedenquist, J. W. e Inan, E. E. (2003). Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: transitions from porphyry to epithermal environments. *Society of Economic Geologists, Special Publication*, 10, p. 285-313.
- Elias, M., Donaldson, M. J. y Giorgetta, N. (1981). Geology, mineralogy and chemistry of lateritic nickel-cobalt deposits near Kalgoorlie, Western Australia. *Economic Geology*, 76, p. 1775-1783.
- Espinosa Godoy, J., Martín-Vivaldi, J. M. y Pérez Rojas, A. (1974). Mapa geológico de España E.1:50.000, hojas 977 (Cartagena) y 978 (Llano del Beal). *Inst. Geol. Min. España*. Madrid.
- Esteban Arispe, I., Velasco, F., Boyce, A. J., Morales Ruano, S., Yusta, I. y Carrillo Rosúa, J. (2016). Unconventional non-magmatic sulfur source for the Mazarrón Zn-Pb-Cu-Ag-Fe epithermal deposit (SE Spain). *Ore Geology Reviews*, 72, p. 1102-1115.
- Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., Morales-Ruano, S. y Bagur-González, M. G. (2009). Study of sediments and polluted waste piles in Mazarrón (SE Spain). *Goldschmidt Conference Abstracts*, A339.
- Fallick, A. E. , McConville, P., Boyce, A. J., Burgess, R. y Kelly, S. P. (1992). Laser microprobe stable measurements on geological materials: some experimental considerations (with special reference to $\delta^{34}\text{S}$). *Chemical Geology*, 101, p. 53-61.
- Fallot, P. (1948). Les cordillères Bétiques. *Estudios Geológicos*, 4, p. 83-172.
- Fallot, P., Foure-Moret, A., Fontboté, J. M. y Solé-Sabaris, L. (1961). Estudios sobre las series de Sierra Nevada y de la llamada Mischungszone. *Boletín del Instituto Geológico y Minero de España*, 81, p. 345-557.
- Fedorov, Yc. S. (1903). Host rocks of the Kedabek (Armenia). *Zapiski Akademii Nauk*, series 8, v. 15.
- Fernández Soler, J. M. (1996). El vulcanismo calco-alcalino en el Parque Natural de Cabo de Gata-Níjar (Almería). Estudio volcanológico y petrológico. Tesis doctoral. Universidad de Granada. Sociedad Almeriense de Historia Natural, 295 pp.
- Fernández Soler, J. M. y Comas, M. C. (2001). Aportaciones al estudio petrológico de las rocas volcánicas de la cuenca de Alborán. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 24, p. 127-128.
- Fernández Soler, J. M. y Muñoz, M. (1988). Algunos modelos de facies en el vulcanismo de Cabo de Gata: importancia de las emisiones “multivalent” en una zona calco-alcalina. *II Congreso Geol. España, simposio sobre vulcanismo*, Granada, p. 397-404.
- Fialips, C. I., Petit, S., Decarreau, A. y Beaufort, D. (1998). Effects of temperature and pH on the kaolinite crystallinity. *Mineralogical Magazine*, 62A, p. 452-454.
- Field, C. W., Zhang, L., Dilles, J. H., Rye, R. O. y Reed, M. H. (2005). Sulfur and oxygen isotopic record in sulfate and sulfide minerals of early, deep, pre-Main Stage porphyry

- Cu-Mo and late, shallow Main Stage base-metal mineral deposits, Butte district, Montana. *Chemical Geology*, 215, p. 61-93.
- Fifarek, R. H. y Rye, R. O. (2005). Stable-isotope geochemistry of the Pierina high-sulfidation Au-Ag deposit, Peru: influence of hydrodynamics on SO_4^{2-} - H_2S sulfur-isotope exchange in magmatic-steam and steam-heated environments. *Chemical Geology*, 215, p. 253-279.
- Fleet, M. E., McLean, P. J. y Barbier, J. (1989). Oscillatory-zoned As-bearing pyrite from strata-bound and stratiform gold deposits: An indicator of ore fluid evolution. In *The Geology of Gold Deposits: The perspective in 1988* (Keays, R. R., Ramsay, W. R. H., and Groves, D. I. eds). *Economic Geology Monograph*, 6, p. 356-362.
- Flynn, F. R. y Burnham, C. W. (1978). An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride-containing vapor phase and silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 685-701.
- Fontboté, J. M. (1970). Sobre la historia pre-orogénica de las Cordilleras Béticas. *Cuadernos de Geología de la Universidad de Granada*, 1, p. 71-78.
- Fontes J. Ch. y Gonfiantini, R. (1967). Fraccionnement isotopique de l'hydrogene dans l'eau de cristallisation du gypse. *Academie des Sciences Comptes Rendus*, 65, p. 4-6.
- Foord, E. E. y Shawe, D. R. (1989). The Pb-Bi-Ag-Cu-(Hg) chemistry of galena and some associated sulfosalts: a review and new data from Colorado, California and Pennsylvania. *Canadian Mineralogist*, 27, p. 363-382.
- Fournelle, J. (1990). Anhydrite in Nevado del Ruiz November pumice: relevance to the sulfur problem. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 42, p. 189-201.
- Friedman, I. y O'Neil, J. R. (1979). Data of geochemistry. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *US Geological Survey Professional Paper*, 440-KK, p. 12.
- Friedrich, G., Schachner, D. y Nielsen, H. (1964). Schwefelisotopen-Untersuchungen an Sulfiden aus den Erzvorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, p. 683-698.
- Galindo Zaldívar, J., Jabaloy, A., González-Lodeiro, F. y Aldaya, F. (1997). Crustal structure of the central sector of the Betic Cordillera (SE Spain). *Tectonics* 16, p. 18-37.
- Gammons, C. H. y Williams-Jones, A. E. (1995). The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300° C. New data on the solubility of Au(I) chloride complexes in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, p. 3453-3468.
- García Dueñas, V. y Balanyá, J. C. (1986). Estructura y naturaleza del arco de Gibraltar. *Maleo Boletim Informativo de la Sociedade Geológica de Portugal*, 2, p. 23.
- García Dueñas, V., Balanyá, J. C. y Martínez-Martínez, J. M. (1992). Miocene extensional detachments in the outcropping basements of the northern Alboran Basin (Betics). *Geomarine Letters*, 12, p. 88-95.
- García Dueñas, V., Martínez-Martínez, J. M., Orozco, M. y Martín-Ramos, D. (1987). El sentido de desplazamiento de los mantos Nevado-Filábrides. *Geogaceta*, 3, p. 1-13.
- García Dueñas, V., Martínez-Martínez, J. M., Orozco, M. y Soto, J. I. (1988). Plis-nappes, cisaillements syn- à post-métamorphiques et cisaillements ductiles-fragiles en distension dans les Nevado-Filábrides (Cordillères bétiques, Espagne) *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, Série II*, 307, p. 1389-1395.
- García Dueñas, V. y Comas, M. C. (1983). Paleogeografía Mesozoica de las Zonas Externas Béticas como borde de la placa Ibérica entre el Atlántico y La Mesogea. *X Congreso Nacional de Sedimentología*. Menorca, abstract, 3 pp.
- García Hernández, M., López Garrido, A. C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C. y Vera, J. A. (1980). Mesozoic paleogeographic evolution of the External Zones of the Betic Cordillera. *Geologie en Mijnbouw*, 59, p. 155-168.

- García Tortosa, F. J., Sanz de Galdeano, C. y López-Garrido, A. C. (2002). Estratigrafía y Estructura de la Unidad de los Tres Pacos: controversia entre Alpujárride y Almágride en la Sierra de Almagro (Almería, España). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 15, p. 1-2.
- Garrido, C. (1995). Estudio geoquímico de las capas máficas del Macizo ultramáfico de Ronda. Tesis doctoral, Univ. Granada.
- Gervilla, F. y Remaïdi, M. (1993). Field trip to the Ronda ultramafic massif: an example of asthenosphere-lithosphere interaction? *Ophioliti*, 18, p. 21-35.
- Giggenbach, W. F. (1992). The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting. *Proceedings of 7th International Symposium on Water-Rock Interaction (WRI-7)*, Rotterdam, Holland. A. A. Balkema, p. 873-878.
- Giggenbach, W. F. (1997). The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems. En Barnes, H. L. (ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 3^a edición, Nueva York, E. U. A. John Wiley and Sons, p. 737-796.
- Giles, D. I. y Nelson, C. E. (1982). Epithermal lode gold deposits of the circum-Pacific. 3rd *Circum Pacific Energy and Mineral Resources Conference (Honolulu)*, Transactions, p. 273-278.
- Gilg, H. A. y Sheppard, S. M. F. (1996). Hydrogen isotope fractionation between kaolinite and water revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, p. 529-563.
- Gill, J. B. (1981). Orogenic andesites and plate tectonics. *Springer*, 385 pp.
- Gleeson, S. A., Roberts, S., Fallick, A. E. y Boyce, A. J. (2008). Micro-Fourier Transform Infrared (FT-IR) and δD value investigation of hydrothermal vein quartz: Interpretation of fluid inclusion δD values in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, p. 4595-4606.
- Goffé, B., Michard, A., García Dueñas, V., González Lodeiro, F., Moiné, P., Campos, J., Galindo Zaldivar, J., Jabaloy, A., Martínez Martínez, J. M. y Simancas, J. F. (1989). First evidence of high-pressure, low temperature metamorphism in the Alpujárride nappes, Betic Cordilleras (SE Spain). *European Journal of Mineralogy*, 1, p. 139-142.
- Gómez Pugnaire, M. T. , Chacón, M. T. , Mitrofanov, F. y Timofeev, V. (1982). First report on pre-Cambrian rocks in the graphite-bearing series of the Nevado-Filabride Complex (Betic Cordilleras, Spain). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie Monatshefte*, 3, p. 176-180.
- Gómez Pugnaire, M. T. y Fernández Soler, J. M. (1987). High pressure metamorphism in metabasites from the Betic Cordilleras (SE Spain) and its evolution during the Alpine orogeny. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 95, p. 231-244.
- Gómez Pugnaire, M. T., Franz, G. y Muñoz, M. (1989). Progressive metamorphic evolution of eclogites containing kyanite veins in the Betic Cordilleras (SE Spain). *Rendiconti Società Italiana de Mineralogia e Petrología*, 43, p. 671-685.
- Graeser, S. y Friedrich, G. (1970). Zur Frage der Alterstellung und Genese der Blei-Zink-Vorkommen der Sierra de Cartagena in Spanien. *Mineralium Deposita*, 5, p. 365-374.
- Graham, C. M., Viglino, J. A. y Harmon, R. S. (1987). Experimental study of hydrogen isotope exchange between aluminous chlorite and water and hydrogen diffusion in chlorite. *American Mineralogist*, 72, p. 566-579.
- Grant, J. A. (1986). The isocon diagram: a simple solution to Gresens' equations for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81, p. 1976-1982.
- Greffíé, C., Bailly, L. y Milési, J-P. (2002). Restricted access Supergene Alteration of Primary Ore Assemblages from Low-Sulfidation Au-Ag Epithermal Deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareño, Perú. *Economic Geology*, 97 (3), p. 561-571.
- Gresens, R. L. (1967). Composition-volume relations of metasomatism. *Chemical Geology*, 2, p. 47-65.

- Grice, J. D., Gartrell, B., Gault, R. A. y Van Velthuisen, J. (1994). Ernie nickelite, $\text{NiMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from the Siberia complex, Western Australia: Comments on the crystallography of the chalcophanite group. *Canadian Mineralogist*, 32, p. 333-337.
- Guha, J., Dubé, B., Pilote, P., Chown, E. H., Archambault, G. y Bouchard, G. (1988). Gold mineralization patterns in relation to the lithologic and tectonic evolution of the Chibougamau mining district, Quebec, Canada. *Mineralium Deposita*, 23, p. 293-298.
- Gustafson, L. B. y Quiroga, J. (1995). Patterns of mineralization and alteration below the Porphyry copper orebody at El Salvador, Chile. *Economic Geology*, 90, p. 2-16.
- Hall, A. J., Boyce, A. J., Fallick, A. E. y Hamilton, P. J. (1991). Isotopic evidence of the depositional environment of Late Proterozoic stratiform barite mineralisation, Aberfeldy, Scotland. *Chemical Geology (Isotope Geosciences. Section)*, 87, p. 99-114.
- Hallberg, A. (1994). The Enåsen gold deposit, central Sweden: a paleoproterozoic high-sulfidation epithermal mineralization. *Mineralium Deposita*, 29, p. 150-162.
- Hayashi, K. y Ohmoto, H. (1991). Solubility of gold in NaCl and H_2S bearing aqueous solutions at 250-350° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, p. 2111-2126.
- Hayba, D. O., Bethke, P. M., Heald, P. y Foley, N. K. (1985). Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits. *Reviews in Economic Geology*, 2, p. 129-167.
- Heald, P., Foley, N. K. y Hayba, D. O. (1987). Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types. *Economic Geology*, 82, p. 1-26.
- Hedenquist, J. W. (1986). Geothermal systems in the Taupo volcanic zone: their characteristics and relation to volcanism and mineralisation. In Smith, I. E. M. (ed.), Late Cenozoic volcanism in New Zealand. *Royal Society of New Zealand Bulletin*, 23, p. 134-168.
- Hedenquist, J. W. (1987). Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal systems in the Circum-Pacific Basin. *4th Circum Pacific Energy and Mineral Resources Conference (Singapore)*, Transactions, p. 513-524.
- Hedenquist, J. W. (1991). Boiling and dilution in the shallow portion of the Waiotapu geothermal system, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, p. 2573-2765.
- Hedenquist, J. W. (1996). Hydrothermal systems in volcanic arcs. Origin and exploration for epithermal gold deposits. Département de Minéralogie, Université de Genève. 139 pp.
- Hedenquist, J. W., Arribas, A. Jr. y Reynolds, T. J. (1998). Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: Far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Economic Geology*, 93, p. 373-404.
- Hedenquist, J. W., Arribas, A. Jr. y Urien-Gonzalez, E. (2000). Exploration for epithermal gold deposits: *Reviews in Economic Geology*, 13, p. 245-277.
- Hedenquist, J. W. y Gulson, B. L. (1992). Intrusive and basement rock sources of lead in hydrothermal systems of the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, p. 2821-2829.
- Hedenquist, J. W. y Henley, R. W. (1985a). The importance of CO_2 on freezing point measurements of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Economic Geology*, 80, p. 1379-1406.
- Hedenquist, J. W. y Henley, R. W. (1985b). Hydrothermal eruptions in the Waiotapu geothermal system, New Zealand: their origin, associated breccias, and relation to precious metal mineralization. *Economic Geology* 80, p. 1640-1668.
- Hedenquist, J. W., Izawa, E., Arribas, A. Jr., and White, N. C. (1996). Epithermal gold deposits: Styles, characteristics, and exploration. *Resource Geology Special Publication Number 1*, Society of Resource Geology, p. 16.

- Hedenquist, J. W. y Lowenstern, J. B. (1994). The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits: *Nature*, 370, p. 519-527.
- Henley, R. W. (1985). The geothermal framework of epithermal deposits. *Reviews in Economic Geology* 2, p. 1-24.
- Henley, R. W. y Ellis, A. J. (1983). Geothermal systems, ancient, and modern. *Earth Science Reviews*, 19, p. 1-50.
- Henley, R. W., Truesdell, A. H., Barton, P. B. Jr. Y Whitney, J. A. (1984). Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Economic Geology* 1, 267 p.
- Herdianita, N. R., Rodgers, K. A., Browne, P. R. L. (2000). Routine instrumental procedures to characterise the mineralogy of modern and ancient silica sinters. *Geothermics*, 29, p. 65-81.
- Hernández, J., de Larouzière, F. D., Bolze, J. y Bordet, P. (1987). Le magmatisme néogène bético-rifain et couloir de décrochement trans-Alboran. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 3, p. 257-256.
- Hernández Ortiz, F. (2002). Minas de alumbre de Rodalquilar, en el obispado de Almería: siglo XVI. *Revista Tierra y Tecnología*. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos, Madrid, nº 24, p. 37-45.
- Hey, M. H. (1954). A new review of the chlorites. *Mineralogical Magazine* 30, p. 277-292.
- Holland, H. D. (1965). Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II Mineral assemblages and the composition of ore-forming fluids. *Economic Geology*, 60, p. 1101-1166.
- Huckerby, J. A., Moore, J. McM. y Davis, G. R. (1983). Tectonic control of mineralization at Mahd adh Dhahab gold mine, western Saudi Arabia. *Institution of Mining and Metallurgy Transactions*, 92, p. B171-B182.
- Izawa, E., y Yamashita, M. (1995). Truscottite from the Hishikari mine, Kagoshima prefecture. *Resource Geology* 45 (252), p. 251.
- Jacobi, P. (1999). The discovery of epithermal Au-Cu-Mo Proterozoic deposits in the Tapajós province, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 29, p. 277-279.
- Jambor, J. L. (1999). Nomenclature of the alunite supergroup. *Canadian Mineralogist*, 37, p. 132-1341.
- Jambor, J. L. (2000). Nomenclature of the alunite supergroup: reply. *The Canadian Mineralogist*, 38, p. 1298-1303.
- Jambor, J. L. y Grew., E. S. (1994). New mineral names. Jianshuiite. *American Mineralogist*, 79, p. 185-189.
- Javoy, M., Pineau, F. y Delorme, H. (1986). Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical Geology*, 57, 41-62.
- John, D. A., Garside, L. J. y Wallace, A. R. (1999). Magmatic and tectonic setting of Late Cenozoic epithermal gold-silver deposits in northern Nevada, with an emphasis on the Pah Rah and Virginia Ranges and the northern Nevada rift. *Geological Society of Nevada, Special Publication no. 29*, p. 65-158.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. y Helgeson, H. C. (1992). SUPCRT92 software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 500 bars and 0 to 1000° C. *Computers and Geosciences*, 18, p. 889-947.
- Jowett, E. C. (1991). Fitting iron and magnesium into the hydrothermal chlorite geothermometer. *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting (Toronto, May 27-29, 1991). Program with Abstracts*, 16, p. A62.
- Julivert, M., Fontboté, J. M., Ribeiro, A. y Conde, L. E. N. (1977). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, (1:1.000.000). *IGME*, Madrid.

- Kampschuur, W. y Rondeel, H. E. (1975). The origin of the Betic Orogen, South Spain. *Tectonophysics*, 27, p. 39-56.
- Käger, P. C. A. (1980). Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca-carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn Deposits in the Sierra de Cartagena, Province of Murcia, SE Spain. *GUA Papers of Geology*, Series 1, N° 12, 203 p.
- Keller, J. V. A., Hall, S. H., Dart, C. J. y McClay, K. R. (1995). The geometry and evolution of a transpressional strike-slip system: the Carboneras fault, SE Spain. *Journal of the Geological Society*, London, 152, p. 339-351.
- Kelley, S. P. y Fallick, A. E. (1990). High precision spatially resolved analysis of $\delta^{34}\text{S}$ in sulphides using a laser extraction technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, p. 883-888.
- Kerrick, R. (1988). Detachment zones of Cordilleran metamorphic core complexes: thermal fluid and metasomatic regimes. *Geologische Rundschau*, 77, p. 157-182.
- Kojima, S. (1990). A coprecipitation experiment on intimate association of sphalerite and chalcopyrite and its bearing on the genesis of Kuroko ores. *Mining Geology*, 40, p. 147-158.
- Kojima, S. y Sugaki, A. (1985). Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500° C and 300° C under hydrothermal conditions. *Economic Geology*, 80, p. 158-171.
- Koski, R. A. (2012). Supergene ore and gangue characteristics in volcanogenic massive sulfide occurrence model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5070-C, 12, 6 p.
- Kranidiotis, P. y MacLean, W. H. (1987). Systematics of chlorite alteration at the Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82, p. 1898-1911.
- Kucha, H. y Mayer, W. (2007). Geochemistry. [In:] Piestrzyński A (Ed) Monografia KGHM Polska Miedź SA., p. 197-207.
- Lafuste, M. J. y Pavillon, M. J. (1976). Mise en évidence d'Eifélien daté au sein des terrains métamorphiques des zones internes des Cor. Bétiques. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris, Serie D*, 283, p. 1015-1018.
- Large, R., Thomas, H., Craw, D., Henne, A. y Henderson, S. (2012). Diagenetic pyrite as a source for metals in orogenic gold deposits, Otago Schist, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 55, p. 137-149.
- Leake, B. E. (1978). Nomenclature of amphiboles. *American Mineralogist*, 63, p. 1023-1052.
- Leal, G. y Sierra, J. (1970). Mapa geológico nacional a escala 1:50.000 (1ª serie): Hojas números 1046 (Carboneras), 1059 (El Cabo de Gata) y 1060 (El Pozo de los Frailes). *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Legros, J. P. (2012). Major Soil Groups of the World. Science Publishers and Taylor & Francis Group, 464 p.
- Leonard, B. F., Mead, C. W. y Conklin, N. (1968). Silver-rich Disseminated Sulfides From a Tungsten-bearing Quartz Lode Big Creek Distric Central Ohio. Shorter *Contributions to General Geology*, Geological Survey Professional Paper 594-C, 24 p.
- Lewis, A. J., Komminou, A., Yardley, B. W. D. y Palmer, M. R. (1998). Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, p. 657-663.
- Lindgren, W. (1922). A suggestion for the terminology of certain mineral deposits. *Economic Geology*, 17, p. 202-294.
- Lindgren, W. (1933). Mineral deposits. 4th edition. New York, McGraw-Hill, 930 pp.
- Lloyd, R. M. (1968). Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system. *Journal of Geophysical Research*, 73, p. 6099-6110.
- Lodder, W. (1966). Gold-alunite deposits and zonal wall-rock alteration near Rodalquilar, SE Spain. Tesis Univ. Amsterdam, 93 pp.

- Lonergan, L. y White, N. (1997). Origin of the Betic-Rif mountain belt. *Tectonics*, 16, p. 504-522.
- López-Aguayo, F., Pérez Sirvent, C., Ortiz González, R. y Arana, R. (1992). Composición química de las aguas de lixiviación minera en el Cabezo de San Cristóbal (Mazarrón, Murcia). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 5 (3-4), p. 73-79.
- López Ruiz, J., Cebriá, J. M. y Doblas, M. (2002). Cenozoic volcanism I: the Iberian peninsula. En: *The Geology of Spain* (W. Gibbons y T. Moreno, Eds.), Geological Society (London), p. 417-438.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980). La región volcánica del sureste de España. *Estudios Geológicos*, 36, p. 5-63.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1984). El volcanismo Neógeno-Cuaternario del Borde Mediterráneo Español. En: (CSIC y CAYCIT) *El Borde Mediterráneo Español*. Granada, p. 115-122.
- López Ruiz, J. y Wasserman, M. D. (1991). Relación entre la hidratación/desvitrificación y el O¹⁸ en las rocas volcánicas neógenas del SE de España. *Estudios Geológicos*, 47, p. 3-11.
- Lueth, V. W., Rye, R. O. y Peters, L. (2005). "Sour Gas" Hydrothermal jarosite: Ancient to modern acid sulfate mineralization in the southern Rio Grande Rift. *Chemical Geology*, v. 215, p. 339-360.
- Luhr, J. F., Carmichael, I. S. E. y Varenkamp, J. C. (1984). The 1982 eruptions of El Chichón volcano, Chiapas, Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 23, p. 69-108.
- Lundeen, M. T. (1978). Emplacement of the Ronda peridotite, Sierra Bermeja, Spain. *Geological Society of America Bulletin.*, 89, p. 172-180.
- Lydon, J. W. (1988). Volcanogenic massive sulfide deposits. Part 2: Genetic models. *Geoscience Canada Reprint Series 3*, p. 155-181.
- Machel, H. G., Krouse, H. R. y Sassen, R. (1995). Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10, p. 373-389.
- Mahdy, N. M., Shalaby, M. H., Helmy, H. M., Osman, A. F., El Sawey, E. S. H. y Abu Zeid, E. K. Trace and REE element geochemistry of fluorite and its relation to uranium mineralizations, Gabal Gattar Area, Northern Eastern Desert, Egypt. *Arabian Journal of Geosciences*, 7, p. 2573-2589.
- Mancano, D. P. y Campbell, A. R. (1995). Microthermometry of enargite hosted fluid inclusions from the Lepanto, Philippines, high-sulfidation Cu-Au deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, p. 3909-3916.
- Manteca, J. I. y Ovejero, G. (1992). Los yacimientos de Zn, Pb, Ag-Fe del distrito minero de La Unión-Cartagena, Bética oriental. *Recursos minerales de España (García Guinea, J. and Martínez-Frías, J. eds.)*. Colección Textos Universitarios, CSIC, p. 1085-1102.
- Mapa geológico a escala 1:50.000: hoja 976 ("Mazarrón"). Plan MAGNA, Instituto Geominero de España.
- Mapa geológico a escala 1:50.000: hoja 1031 ("Sorbas"). Plan MAGNA, Instituto Geominero de España.
- Mapa geológico a escala 1:50.000: hoja 1046 ("Carboneras"). Plan MAGNA, Instituto Geominero de España.
- Mapa geológico a escala 1:50.000: hoja 1059 ("Cabo de Gata"). Plan MAGNA, Instituto Geominero de España.
- Mapa geológico a escala 1:50.000: hoja 1060 ("Pozo de los Frailes"). Plan MAGNA, Instituto Geominero de España.

- Martín Algarra, A. (1987). Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética. Tesis doctoral. Universidad de Granada. 1171 pp.
- Martin Escorza, C. y Lopez Ruiz, J. (1988). Un modelo geodinámico para el volcanismo neógeno del Sureste Ibérico. *Estudios Geológicos*, 44, p. 243-251.
- Martín-Ramos, D. (2006). Xpowder. Programa para análisis cualitativo y cuantitativo por difracción de rayos X. *Macla* 4/5, p. 35-44.
- Martín Vivaldi, J. L., Sierra, J. y Leal, G. (1971). Some aspects of the mineralization and wall-rock alteration in the Rodalquilar deposit, SE Spain. *Society of Mining Geologists of Japan. Special issue 2.*, p. 145-132.
- Martínez Frías, J., García Guinéa, J., López Ruiz, J., López García, J. A. y Benito, R. (1989). Las mineralizaciones epitermales de Sierra Almagrera y de la cuenca de Herrerías, Cordilleras Béticas. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 12, p. 261-271.
- Martínez Martínez, J. M., Soto, J. I. y Balanyá, J. C. (2002). Orthogonal folding of extensional detachments: structure and origin of the Sierra Nevada elongated dome (Betics, SE Spain). *Tectonics*, 21 (3).
- Matsuhisa, Y., Goldsmith, H. J. R. y Clayton, R. N. (1979). Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, p. 1131-1140.
- McKibben, M. A. y Williams, A. E. (1989). Metal speciation and solubility in saline hydrothermal fluids: an empirical approach based on geothermal brine data. *Economic Geology* 84, p. 1996-2007.
- McKibben, M. A., Eldridge, S. C. y Reyes, A. G. (1996). Sulfur isotopic systematics of the June 1991 Mount Pinatubo eruptions: a SHRIMP ion microprobe study. En: Newhall, C. G. y Punongbayan, R. S. (Editores), *Fire and Mud-Eruptions and Lahars of Mount Pinatubo*, Philippines. PHIVOLCS y University of Washington Press, p. 825-843.
- Meyer, C. y Hemley, J. J. (1967). Wall rock alteration. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Barnes, H. L. (ed.) (New York), p. 166-235.
- Miler, M. y Gosar, M. (2012). Characteristics and potential environmental influences of mine waste in the area of the closed Mežica Pb-Zn mine (Slovenia). *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 152-160.
- Mizuta, T. (1988). Interdiffusion rate of zinc and iron in natural sphalerite. *Economic Geology* 83, p. 1205-1220.
- Molin, D. (1980). Le volcanisme miocène du Sud-Est de l'Espagne (Provinces de Murcia et d'Almeria). Tesis doctoral, Univ. Paris VI, 289 pp.
- Monecke, T., Dulski, P. y Kempe, U. (2007). Origin of convex tetrads in rare earth element patterns of hydrothermally altered siliceous igneous rocks from the Zinnwald Sn-W deposit, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, p. 335-353.
- Monier, G., Mergoïl-Daniel, J. y Landernardiere, H. (1985). Générations successives de moscovites et feldspaths potassiques dans les leucogranites du massif de Millevaches (Massif Central Français). *Bulletin de Minéralogie*, 107, p. 55-68.
- Montenat, C., Ott d'Estevou, P. y Masse, P. (1987). Tectonic-sedimentary characters of the Betic Neogene basins evolving in a crustal transcurrent shear zone (S.E. Spain). *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, 11, p. 1-22.
- Moore, D. M. y Reynolds, R. C. Jr. (1997). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, 378 pp.
- Moore, J. W. (1991). Inorganic contaminants of surface water – research and monitoring priorities. Springer verlag, New York, 334 pp.

- Morales, J., I. Serrano, A. Jabaloy, J. Galindo-Zaldívar, D. Zhao, F. Torcal, F. Vidal y González-Lodeiro, F. (1999). Active continental subduction beneath the Betic Cordillera and the Alborán Sea. *Geology*, 27, 8, p. 735-738.
- Morales Ruano, S. (1994). Mineralogía, geoquímica y metalogenia de los yacimientos hidrotermales del SE de España (Águilas-Sierra Almagrera). Tesis doctoral. Ed. Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada. 346 pp.
- Morales Ruano, S., Carrillo Rosúa, F. J., Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (2004). Jarosita y minerales afines en el depósito epitermal de Palai-Islica (Carboneras, Almería). Geoquímica e implicaciones genéticas. *Geotemas*, 6, p. 225-228.
- Morales Ruano, S., Carrillo Rosúa, F. J., Fenoll-Hach-Alí., P., de la Fuente Chacón, F. y Contreras López, E. (1999). The Au-Cu epithermal deposit at Palai-Islica deposit (Almería, Southeastern Spain) Preliminary data. En *Mineral deposits: processes to processing* (Stanley, C.J. et al., eds.). Balkema, p. 59-62.
- Morales Ruano, S., Carrillo Rosúa, F. J., Fenoll Hach-Alí., P., de la Fuente Chacón, F. y Contreras López, E. (2000). Epithermal Cu-Au mineralisation in the Palai-Islica deposit, Almería, Southeastern Spain: fluid inclusion evidence of mixing of fluids as guide to gold mineralisation. *Canadian Mineralogist*, 38, 553-566.
- Morales Ruano, S. y Fenoll Hach-Alí, P. (1990). Mineralizaciones asociadas a rocas volcánicas del distrito de Mazarrón (Murcia). Geoquímica y metalogenia. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 13-1, 58.
- Mori, Y., Nishiyama, T. y Yanagi, T. (2003). Mass transfer paths in alteration zones around carbonate veins in the Nishisonogi Metamorphic Rocks, southwest Japan. *American Mineralogist*, 88, p. 611-623.
- Munksgaard, N. C. (1984). High $\delta^{18}\text{O}$ and possible pre-eruptional Rb-Sr isochrons in cordierite bearing neogene volcanics from southeastern Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 87, p. 351-358.
- Murphy, P. J., Smith, A. M. L., Hudson-Edwards, K. A., Dubbin, W. E. y Wright, K. (2009). Raman and IR spectroscopic studies of alunite-supergroup compounds containing Al, Cr^{3+} , Fe^{3+} and V^{3+} at the B site. *Canadian Mineralogist*, 47 (3), p. 663-681.
- Nakovnik, N. I. (1933). New data about the so-called secondary quartzites. *Problemy sovetskoy geologii*, N4, p. 29-42.
- Nakovnik, N. I. (1934). Kountad and its secondary quartzites. *Problemy sovetskoy geologii*, N4, p. 29-42.
- Nakovnik, N. I. (1968). Secondary quartzites of the USSR and associated mineral deposits. 2nd ed. Moscow, Nedra, 335 pp. (en ruso).
- Nicholson, K (1992). Contrasting mineralogical-geochemical signatures of manganese oxides: guides to metallogenesis. *Economic Geology*, 87, p. 1253-1264.
- Nijhuis, H. J. (1964). Plurifacial alpine metamorphism in the south-eastern Sierra de los Filabres (SE Spain). Tesis doctoral, Universidad de Amsterdam, 151 pp.
- Nobel, F. A., Andriessen, P. A. M., Hebeda, E. H., Priem, H. N. A. y Rondeel, H. E. (1981). Isotopic dating of the post-Alpine Neogene volcanism in the Betic Cordilleras, southern Spain. *Geologie en Mijnbouw*, 60, p. 209-214.
- Noble, D. C. y Silberman, M. L. (1984). Evolución volcánica e hidrotermal y cronológica de K-Ar del distrito minero de Julcani, Perú. Sociedad Geológica de Perú, Volumen Jubilar, 60^o Aniversario, volumen 5, p. 1-35.
- Noku, S. K., Akasaka, M. y Matsueda, H. (2010). The Crater Mountain Deposit, Papua New Guinea: Porphyry-related Au-Te System. *Resource Geology*, 61-1, p. 63-75.
- O'Neil, J. R. y Epstein, S. (1966). Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite carbon dioxide. *Science*, 152, p. 198-201.

- Oen, I. S., Fernández, J. C. y Manteca, J. I. (1975). The lead-zinc and associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain. *Economic Geology*, 70, p. 1259-1278.
- Ohmoto, H. (1986). Stable isotope geochemistry of ore deposits. En: Valley, J. W., Taylor Jr., H. P. y O'Neil, J. R. (Editores), *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy*, 16, p. 491-559.
- Ohmoto, H. y Goldhaber, M. B. (1997). Sulfur and Carbon Isotopes. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposit*. (Barnes, H. L. ed.). John Wiley & Sons, New York, 3th ed., p. 517-611.
- Ohmoto, H. y Lasaga, A. C. (1982). Kinetics of reaction between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, p. 1727-1746.
- Ohmoto, H. y Rye, R. O. (1979). Isotopes of sulfur and carbon. En: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposit*. (Barnes, H. L. ed.). John Wiley & Sons, New York, 2nd ed., p. 509-567.
- Olivarez, A. M. y Owen, R. M. (1991). The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans. *Chemical Geology*, 92, p. 317-328.
- Olivier, P. H. (1984). Evolution de la limite entre zones Internes et Zones Externes dans l'Arc de Gibraltar (Maroc, Espagne). Tesis doctoral, Univ. Paul Sabatier. Toulouse, 229 pp.
- Ortiz González, R. (1991). Quimismo de los productos de alteración supergénica en el distrito minero de Mazarrón (Murcia). Tesis de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia, 466 pp.
- Ovejero, G., Jacquin, J. P. y Servajean, G. (1976). Les mineralisations et leur contexte géologique dans la Sierra de Cartagena (Sud-Est de l'Espagne). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 18, p. 613-633.
- Páez Carrión, A. y Sánchez Soria, P. (1965). Vulcanología del Cabo de Gata, entre San José y Vela Blanca. *Estudios Geológicos*, 21, p. 223-246.
- Panteleyev, A. (1996). Epithermal Au-Ag: Low Sulphidation. En *Selected British Columbia Mineral Deposit Profiles*, volume 2 – Metallic Deposits, Lefebure, D. V. y Höy, T. editores. Ministerio de Empleo e Inversión de la Columbia Británica. Open file 1996-13, páginas 41-44.
- Patrick, R. A. D. y Dorling, M. (1991). The substitution of indium and copper in natural sphalerite: A study using electron microscopy. En *Source, transport and deposition of metals* (Pagel y Leroy eds.). p. 223-226.
- Pavillon, M. J. (1969). Les minéralisations plombo-zincifères de Carthagène (Cordillères bétiques, Espagne). Un exemple d'héritages sucesifs en métallogénie. *Mineralium Deposita*, 4, p. 368-385.
- Pavillon, M. J. (1972). Paléogéographies, volcanismes, structures, minéralisations plombo-zincifères et héritages dans l'Est des Cordillères bétiques (zones internes). Thèse Univ. Paris, 623 pp.
- Peccerillo, A. y Martinotti, G. (2006). The Western Mediterranean lamproitic magmatism: origin and geodynamic significance. *Terra Nova*, 18, p. 109-117.
- Pearson, D. G., Davies, G. R., Nixon, P. H., Greenwood, P. B. y Matthey, D. P. (1991). Oxygen isotope evidence for the origin of pyroxenites in the Beni Bousera peridotite massif, North Morocco: derivation from subducted oceanic lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 102, p. 289-301.
- Penczak, R. S. y Mason, R. (1997). Metamorphosed Archean epithermal Au-As-Sb-Zn-(Hg) vein mineralization at the Campbell mine, Northwestern Ontario. *Economic Geology*, 92, p. 66-719.
- Pérez del Villar, L., Pelayo, M., Prado, A. J., Recreo, F., Vilanova, E., Grandia, F., Duro, L., Doménech, C., Martel, M., Delgado, A., Auqué, L. F., Gimeno, M. J. y Acero, P.

- (1998). Almacenamiento Geológico de CO₂: Análogos naturales del almacenamiento y escape. Fundamentos, ejemplos y aplicaciones para la predicción de riesgos y la evaluación del comportamiento a largo plazo. 9 Congreso Nacional del Medio Ambiente. Cumbre del Desarrollo Sostenible. 35 pp.
- Petrie, B. S., Craw, D. y Ryan, C. G. (2005). Geological controls on refractory ore in an orogenic gold deposit, Macraes mine, New Zealand. *Mineralium Deposita*, 40, p. 45-58.
- Pickthorn, W. J. y O'Neil, J. R. (1985). ¹⁸O relations in alunite mineral: potential single-mineral thermometer (abs.). *Geological Society of America Abstracts with Programs*, v. 17, no. 7, p. 686.
- Pieczonka, J. (2011). Factors controlling distribution of ore minerals within copper deposit, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. 195 pp.
- Piestrzyński, A. (2007). Ore minerals. [In:] Piestrzyński, A. (Ed) Monografía KGHM Polska Miedź SA., p 167-197.
- Pineda Velasco, A. (1984). Las mineralizaciones metálicas y su contexto geológico en el área volcánica Neógena del Cabo de Gata (Almería, SE de España). *Boletín Geológico Minero*, 95, p. 569-592.
- Platt, J. P., Soto, J. I., Whitehouse, M. J., Hurford, A. J. y Kelley, S. P. (1998). Thermal evolution, rate of exhumation, and tectonic significance of metamorphic rocks from the floor of the Alboran extensional basin, western Mediterranean. *Tectonics*, 17, p. 671-689.
- Platt, J. P. y Vissers, R. L. M. (1989). Extensional collapse of thickened continental lithosphere: A working hypothesis for the Alboran Sea and Gibraltar Arc. *Geology*, 17, p. 540-543.
- Potter, R. M. y Rossman, G. R. (1979). A magnesium analogue of chalcophanite in manganese-rich concretions from BajaCalifornia. *American Mineralogist*, 64, p. 1227-1229.
- Potter, R. W., Clayne, M. A. y Brown, D. L. (1978). Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Economic Geology*, 73, p. 284-285.
- Proffett, J. M. (2003). Geology of the Bajo de la Alumbrera Porphyry Copper-Gold Deposit, Argentina. *Economic Geology*, 98, p. 1535-1574.
- Puga, E. (1977). Sur l'existence dans le complexe de la Sierra Nevada (Cordillère Bétique, Espagne du Sud) d'eclogites et sur leur origine probable à partir d'une crôte océanique mésozoïque. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris*, 285, p. 1379-1382.
- Puga, E., Díaz de Federico, A. y Nieto, J. M. (2002). Tectono-stratigraphic subdivision and petrological characterisation of the deepest complexes of the Betic Zone: a review. *Geodinamica Acta*, 15, p. 23-43.
- Radtke, A. S., Taylor, C. M. y Hewett, D. F. (1967). Aurorite, argentinean todorokite, and hydrous silver-bearing lead manganese oxide. *Economic Geology*, 62, p. 186-206.
- Ramallo Asensio, S. y Arana Castillo, R. (1985). La minería romana en Mazarrón (Murcia). Aspectos arqueológicos y geológicos. *Anales de Prehistoria y Arqueología*, I, Murcia, p. 49-67.
- Ransome, E. L. (1909). The geology and ore deposits of Goldfield, Nevada. *U. S. Geological Survey*, Professional Paper 66, 258 p.
- Reed, M. H. y Spycher, N. (1985). Boiling, cooling and oxidation in epithermal systems: a numerical model approach. *Reviews in Economic Geology*, 2, p. 249-272.
- Reed, M. J. (1995). Distribution of rare earth elements between aqueous fluids and granitic melt, PhD thesis, Univ. Maryland at College Park.
- Reich, M., Palacios, C., Alvear, M., Cameron, E. M., Leybourne, M. I. y Deditius, A. (2009). Iodine-rich waters involved in supergene enrichment of the Mantos de la Luna argentiferous copper deposit, Atacama Desert, Chile. *Mineralium Deposita*, 44, p. 719-722.

- Reisberg, L. C., Allegre, C. J. y Luck, J. M. (1991). The Re-Os systematics of the Ronda Ultramafic Complex of southern Spain. *Earth and Planetary Science Letters*, 105, p. 196-213.
- Reisberg, L. y Zindler, A. (1986). Extreme isotopic variations in the upper mantle: evidence from Ronda. *Earth and Planetary Science Letters*, 81, p. 29-45.
- Reisberg, L., Zindler, A. y Jagoutz, E. (1989). Further Sr and Nd isotopic results from peridotites of the Ronda Ultramafic Complex. *Earth and Planetary Science Letters*, 96, p. 161-180.
- Reyes, A. G. (1990). Petrology of Philippine geothermal systems and the application of alteration mineralogy to their assessment. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 43, p. 279-309.
- Reyes, A. G. (1991). Mineralogy, distribution and origin of acid alteration in Philippine geothermal systems. *Geological Survey of Japan Reports*, 277, p. 59-65.
- Rice, C. M. y Trewin, N. H. (1988). A Lower Devonian gold-bearing hot spring system, Rhynie, Scotland. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Section B: Applied Earth Science)*, 97, p. B141-B144.
- Ripmeester, J. A., Ratcliffe, C. I., Dutrizac, J. E. y Jambor, J. L. (1986). Hydronium ion in the alunite-jarosite group. *Canadian Mineralogist*, 24, p. 435-447.
- Ripley, E. M., Li, C. y Clague, D. A. (2007). The role of crustal sulfur in mafic magmas: perspectives from studies of sulfur isotope compositions. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2007*, abstract #V41C-07.
- Robert, F. y Poulsen, K. H. (1996). World-class Archean, hydrothermal gold deposits: a Canadian perspective. *Geological Society of Australia Abstracts*, 41, p. 368.
- Robinson, B. W. y Kusakabe, M. (1975). Quantitative preparation of SO₂ for ³⁴S/³²S analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Analytical Chemistry*, 47, p. 1179-1181.
- Rodríguez, P. e Hidalgo, R. (1997). Valoración de los recursos minerales en el núcleo minero de Mazarrón. A. Navarro Flores and L. García-Rosell Martínez, Editores, Recursos Naturales y Medio Ambiente en el Sureste Peninsular, Instituto de Estudios Almerienses, Almería p. 253-267.
- Rodríguez-Díaz, A. A., Blanco-Florido, D., Canet, C., Gervilla-Linares, F., González-Partida, E., Prol-Ledesma, R. M., Morales-Ruano, S. y García-Vallès, M. (2013). Metalogenia del depósito de manganeso Santa Rosa, Baja California Sur, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62, p. 141-159.
- Roedder, E. (1984). Fluid inclusion. *Reviews in Mineralogy* (Ribbe, P. H. ed.), 12, 644 pp.
- Roedder, E. y Bodnar, R. J. (1997). Fluid inclusion studies of hydrothermal ore deposits. Chapter 13 in *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (H. L. Barnes, ed.). Nueva York, J. Wiley, p. 657-697.
- Roeber, W. P. de y Nijhuis, H. J. (1964). Plurifacial alpine metamorphism in the Eastern Betic Cordilleras (SE Spain), with special references to the genesis of glaucophane. *Geologische Rundschau*. 53, p. 324-336.
- Rose, W. I., Bluth, G. J. S. y Ernst, G. G. J. (2000). Integrating retrievals of volcanic cloud characteristics from satellite remote sensors; a summary. En: Francis, P. Neuberg, J., Sparks, R. y Stephen, J. (Editores), *The Causes and Consequences of Eruptions of Andesite Volcanoes*. Papers of a Discussion Meeting, Philos. Trans. R. Soc. Ser. B, v. 358, p. 1585-1606.
- Royden, L. H. (1993). Evolution of retreating subduction boundaries formed during continental collision. *Tectonics*, 12, p. 629-638.

- Ruiz Cruz, M. D. y Rodríguez Jiménez, P. (2002). Correlation between crystallochemical parameters of phyllosilicates and mineral facies in very low-grade metasediments of the Betic Cordilleras, Spain: a síntesis. *Clay Minerals*, 37, p. 169-185.
- Rusakov, M. P. (1926). Secondary quartzites and porphyry copper of the Kirgizskaya Step. *Vestnik Geolcoma*, N3, p. 27-28.
- Russin, D. (2008). Hypogene alteration and mineralization in the Dos Pobres Porphyry Cu (Au-Mo) deposit, Safford District, Arizona: a gold- and magnetite-rich variant of Arizona Porphyry copper systems. Ph.D. Thesis, University of Arizona, 121 pp.
- Rye, R. O. (1993). The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment: the stable isotope perspective. *Economic Geology*, 88, p. 733-753.
- Rye, R. O. (2005). A review of the stable-isotope geochemistry of sulfate minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems. *Chemical Geology*, 215, p. 5-36.
- Rye, R. O. y Alpers, C.N. (1997). The stable isotope geochemistry of jarosite. U. S. Geological Survey Open-File, p. 88-97.
- Rye, R. O., Bethke, P. M. y Wasserman, M. D. (1992). The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Economic Geology*, 87, p. 225-262.
- Rye, R. O. y Stoffregen, R. E. (1995). Jarosite-water oxygen and hypogen isotope fractionations: preliminary experimental data. *Economic Geology*, 90, p. 2336- 2342.
- Rye, R. O., Stoffregen R. E. y Bethke, P. M. (1990). Stable isotope systematics and magmatic hydrothermal processes in the Summitville, Colorado, gold deposit. United States Geological Survey Open-File, p. 90-626.
- Rytuba, J. J., Arribas, A. Jr., Cunningham, C. G., McKee, E. H., Podwysoki, M. H., Smith, J. G., Kelly, W. C. y Arribas, A. (1990). Mineralized and unmineralized calderas in Spain; Part II, evolution of the Rodalquilar caldera complex and associates gold-alunite deposits. *Mineralium Deposita*, 25, p. S29-S35.
- Sagredo, J. (1972). Enclaves peridotíticos encontrados en los afloramientos basálticos al noroeste de Cartagena (provincia de Murcia). *Estudios Geológicos*, 28, p. 119-135.
- Sagredo, J. (1973). Estudio de las inclusiones de rocas ultramáficas con anfíbol que aparecen en los basaltos al noroeste de Cartagena (provincia de Murcia). *Estudios Geológicos*, 29, p. 53-62.
- Salamon, W. (1979). Occurrence of the Ag and Mo in the Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline. *Prace Mineralogiczne*, PAN 62, p. 1-52.
- Samson, I., Anderson, A. y Marshall. D. (2003). Fluid inclusions. Analysis and interpretation. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 32, 374 pp.
- Sánchez Cela, V. (1968a). Estudio petrológico de las sucesiones volcánicas del Sector Central de la formación del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos*, 24, p. 1-38.
- Sánchez Cela, V. (1968b). Estudio petrológico de las tobas dacíticas-riolíticas de Las Negras (Almería). *Boletín Geológico y Minero de la Sociedad Española de Mineralogía*, 79, p. 87-98.
- Sánchez España, J. (2000). Mineralogía y geoquímica de yacimientos de sulfuros masivos en el área nor-oriental de la Faja Pirítica Ibérica (San Telmo-San Miguel-Peña del Hierro), Norte de Huelva, España. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea; 307 pp.
- Sänger von Oepen, P., Friedrich, G. y Kisters, A. (1990). Comparison between the fluid characteristics of the Rodalquilar and two neighbouring epithermal gold deposits in Spain. *Mineralium Deposita*, 25, p. S36-S41.
- Sänger von Oepen, P., Friedrich, G. y Vogt, J. H. (1989). Fluid evolution, wallrock alteration and ore mineralization associated with the Rodalquilar epithermal gold-deposit in south-east Spain. *Mineralium Deposita*, 24, p. 235-243.

- Sanz de Galdeano, C., López Casado, C., Delgado, J. y Peinado, M. A. (1995). Shallow seismicity and active faults in the Betic Cordillera. A preliminary approach to seismic sources associated with specific faults. *Tectonophysics*, 248, p. 293-302.
- Sanz de Galdeano, C. y Vera, J. A. (1991). Una propuesta de clasificación de las cuencas neógenas béticas. *Acta Geológica Hispánica*, vol. 26, p. 205-227.
- Sanz de Galdeano, C. y Vera, J. A. (1992). Stratigraphic record and palaeogeographical context of the Neogene basins in the Betic Cordillera, Spain. *Basin Research*, 4, p. 21-36.
- Savage, K. S., Tingle, T. N., O'Day, P. A., Waychunas, G. A. y Bird, D. K. (2000). Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry*, 15 (8), p. 1219-1244.
- Savin, S. M. y Epstein, S. (1970). The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, p. 43-64.
- Savin, S. M. y Lee, M. (1988). Isotopic studies on phyllosilicates. En: Hydrous Phyllosilicates (Bailey S. W. ed.). *Review in Mineralogy*, 19, p. 189-223.
- Schoen, R., White, D. E. y Hemley, J. J. (1974). Argillization by descending acid at Steamboat Springs, Nevada. *Clays and Clay Minerals*, 22, p. 1-22.
- Schorr, S. y Wagner, G. (2005). Structure and phase relations of the $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}S_2$ solid solution series. *Journal of Alloys and Compounds*, 396, p. 202-207.
- Schuler, L. P. (2008). Properties and characterisation of sputtered ZnO. Tesis doctoral. Ed. Dpto. Ingeniería Electrónica y Computacional, Universidad de Canterbury. 149 pp.
- Schwab, R. G., Herold, H., Götz, C. y Pinto de Oliveira, N. (1990). Compounds of the crandallite type: synthesis and properties of pure rare earth elements phosphates. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, p. 241-254.
- Scotney, P., Burgess, R. y Rutter, E. H. (2000). $^{40}Ar/^{39}Ar$ age of the Cabo de Gata volcanic series and displacements on the Carboneras fault zone, SE Spain. *Journal of Geological Society*, London, 157, p. 1003-1008.
- Scott, D. S. (1968). Stoichiometry and phase changes in zinc sulfide. Tesis doctoral. Universidad del estado de Pensilvania. 310 pp.
- Scott, K. M. (1987). Solid solution in, and classification of, gossan-derived members of the alunite-jarosite family, northwest Queensland, Australia. *American Mineralogist*, 72, p. 178-187.
- Seal II, R. R., Alpers, C. N. y Rye, R.O. (2000). Stable isotope systematics in sulfate minerals. In: Alpers, C. N., Jambor, J. L., Nordstrom, D. K. (Eds.), Sulfate Minerals—Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, pp. 541– 602.
- Seber, D., Barazangi, A. y Demnati, A. (1996). Geophysical evidence for lithospheric delamination beneath the Alboran Sea and Rif-Betic mountains. *Nature*, 379, p. 785-796.
- Sejkora, J., Škovíra, J., Čejka, J. y Plášil, J. (2012). Cu-rich members of the beudantite-segnite series from the Krupka ore district, the Krušné hory Mountains, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 54, p. 355-371.
- Sengör, A. M. C. (1993). Some current problems on the tectonic evolution of the Mediterranean during the Cenozoic. En: *Recent Evolution and Seismicity of the Mediterranean Region* (Boschi E. et al., eds). Kluwer Academy, Norwell, Mass, p. 1-51.
- Serrano, F. (1988). Sobre la edad del comienzo de la actividad magmática en Sierra de Gata (Almería, España). *Mediterránea*, 7, p. 17-23.
- Seward, T. M. (1973). Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, p. 379-399.

- Seward, T. M. (1989). The hydrothermal chemistry of gold and its implications for ore formation: boiling and conductive cooling as examples. *Economic Geology Monograph*, 6, p. 398-404.
- Seward, T. M. (1991). The hydrothermal geochemistry of gold. En *Gold Metallogeny and exploration* (Forster, R. P., ed.). Londres, Blackie and Son, p. 37-62.
- Sharp, Z. D. (1990). A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios in silicates and oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, p. 1353-1357.
- Shenberger, D. M. y Barnes, H. L. (1989). Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, p. 269-278.
- Shepherd, T., Rankin, A. H. y Alderton, D. H. M. (1985). A practical guide to fluid inclusion studies. Blackie, Glasgow and London, 239 pp.
- Sheppard, S. M. F. y Gilg, H. A. (1996). Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals*, 31, p. 1-24.
- Sierra, J. y Leal, G. (1968). El distrito aurífero de Rodalquilar, Cabo de Gata. Geología, metalogenia, geoquímica e investigación minera. Madrid, España. *Empresa nacional ADARO S.A.*, Informe interno, 220 pp.
- Sillitoe, R. H. (1977). Metallic mineralization affiliated to subaerial volcanism. *Review in volcanic processes in ore genesis. Institution of Mining and Metallurgy-Geological Society of London*, p. 99-116.
- Sillitoe, R. H. (1993). Epithermal models: genetic types, geometrical controls and shallow features. Kirkhan, R. V., Sinclair, W. D., Thorpe, R. I., Duke, J. M. (eds.). *Mineral Deposit Modeling: Geological Association of Canada Special Paper*, 40 p. 403-417.
- Sillitoe, R. H. (1995). Exploration of porphyry copper lithocaps. *Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series No. 9/95*, p. 527-532.
- Sillitoe, R. H. (1999). Styles of high sulphidation gold, silver, and copper mineralization in the porphyry and epithermal environments. *PacRim'99, Bali, Indonesia, 10-13 october, Proceedings*, p. 29-44.
- Sillitoe, R. H. y Bonham, H. F. (1984). Volcanic landforms and ore deposits. *Economic Geology*, 79, p. 1286-1298.
- Sillitoe, R. H. y Hedenquist, J. W. (2003). Linkages between Volcanotectonic Settings, Ore-Fluid Compositions, and Epithermal Precious Metal Deposits. *Society of Economic Geologists, Special Publication Series*, 10, p. 314-343.
- Simmons, S. F. (1995). Magmatic contributions to low-sulfidation epithermal deposits, en Thompson, J. F. H. (ed.), *Magmas, fluids and ore deposits: Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 23, p. 455-477.
- Simmons, S. F. y Christenson, B. W. (1994). Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science* 294, p. 361-400.
- Simon, G., Huang, H., Penner-Hahn, J. E., Kesler, S. E. y Kao, L. H. (1999). Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 84, p. 1071-1079.
- Soria, J. M. (1998). La Cuenca de Antepaís Norbética en la Cordillera Bética Central (sector del Mencil): evolución tectosedimentaria e historia de la subsidencia. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 11, p. 23-31.
- Soto, J. I. (1991). Estructura y evolución metamórfica del Complejo Nevado-Filábride en la terminación oriental de la Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas). Tesis Doctoral. Universidad de Granada (inédito).
- Stacey, J. S. y Kramers, J. D. (1975). Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, p. 207-221.

- Steele, G. B. (1996). Metallogensis and hydrothermal alteration at Cerro Rico, Bolivia: Unpublished Ph.D. thesis, Scotland, University of Aberdeen, 435 pp.
- Sterner, S. M., Hall, D. L. y Bodnar, R. J. (1988). Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapour-saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, p. 2659-2668.
- Steven, T. A. y Ratté, J. C. (1960). Geology of ore deposits of the Summitville district, San Juan Mountains, Colorado: *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 343, p. 70 p.
- Stoffregen, R. E. (1987). Genesis of acid-sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado: *Economic Geology*, 82, p. 1575-1591.
- Stoffregen, R. E., Rye, R. O. y Wasserman, M. D. (1994). Experimental studies of alunite: ¹⁸O-¹⁶O and D-H fractionation factors between alunite and water at 250–450° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, p. 903-916.
- Stormer, J. C. (1983). The effects of recalculation on estimates of temperature and oxygen fugacity from analyses of multi-component iron-titanium oxides. *American Mineralogist* 68, p. 586-594.
- Sun, S. S. y McDonough, W. F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition of the earth and mantle evolution. In: A. D. Saunders and M. J. Norry (Editors), *Magmatism in Ocean Basins. Geological Society Special Publications*, 41, p. 313-345.
- Tandon, K., Lorenzo, J. M. y de La Linde Rubio, J. (1998). Timing of rifting in the Alboran Sea basin- correlation of borehole (ODP Leg 161 Andalucía A-1) to seismic reflection data: Implications for basin formation. *Marine Geology*, 155, p. 275-294.
- Taylor, H. P. Jr. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology*, 69, p. 843-883.
- Taylor, H. P., Jr. (1979). Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In Barnes, H. L.(ed.), *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York, Wiley Intersci., p. 236-277.
- Torres Roldán, R. L. (1979). The tectonic subdivision of the Betic zone (Southern Spain): its significance and one possible geotectonic scenario for the Westernmost Alpine Belt. *American Journal of Science*, 279, p. 19-51.
- Torres Roldán, R. L., Poli, G. y Peccerillo, A. (1986). An early Miocene arc-tholeiitic magmatic dike-event from the Alboran Sea. Evidence for pre-collisional subduction and back-arc crustal extension in the westernmost Mediterranean. *Geologische Rundschau*, 75, p. 219-234.
- Toscani, L., Venturelli, G., Barbieri, M., Capedri, S., Fernández Soler, J.M. y Odonne, M. (1990). Geochemistry and petrogenesis of two pyroxene andesites from Sierra de Gata (Almería). *Mineralogy and Petrology*, 41, p. 199-213.
- Toth, J. R. (1980). Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin*, 91, p. 44-54.
- Tubía, J. M. (1985). Sucesiones metamórficas asociadas a rocas ultramáficas en los Alpujárrides occidentales. Tesis Universitaria País Vasco, 263 pp.
- Tubía, J. M. y Gil Ibarra, J. I. (1991). Eclogites of the Ojén nappe: a record of the subduction in the Alpujárride complex (Betic Cordilleras, southern Spain). *Journal of Geological Society of London*, 148, p. 801-804.
- Turner, S. P., Platt, J. P., George, R. M. M., Kelley, S. P., Pearson, D. G. y Nowell, G. M. (1999). Magmatism associated with orogenic collapse of the Betic-Alboran domain, SE Spain. *Journal of Petrology*, 40, p. 1011-1036.
- Utrilla, R., Pierre, C., Orti, F. y Pueyo, J.J. (1992). Oxygen and sulfur isotope compositions as indicators of the origin of Mesozoic and Cenozoic evaporites from Spain. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 102, p. 229-244.

- Van Baalen, M. R. (1993). Titanium mobility in metamorphic systems: a review. *Chemical Geology*, 110, p. 233-249.
- Van Bemmelen, R. W. (1927). Bijdrage tot de geologie der Betische Ketens in de province Granada. Tesis E.T.S., Delft, 176 pp.
- Vassileva, M., Dobrev, S. y Kolkovski, B. (2004). Chalcophanite and coronadite from Au-polymetallic Madjarovo deposit, Eastern Rhodopes. Annual Of University Of Mining And Geology St. Ivan Rilski, Part I, Geology And Geophysics, 47, p. 57-62.
- Velasco, F. (2004). Introducción al estudio de las inclusiones fluidas. Curso latinoamericano de metalogenia UNESCO-SEG 2004 CRICYT, Mendoza, Argentina (17-28 de agosto de 2004).
- Vennemann, T. W. y O'Neil, J. R. (1996). Hydrogen isotopic exchange reactions between hydrous minerals and molecular hydrogen: I. A new approach for the determination of hydrogen isotope fractionation at moderate temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, p. 2437-2451.
- Venturelli, G. Capedri, S., Di Battistini, G., Crawford, A., Kogarko, L. N. y Celestini, S. (1984). The ultrapotassic rocks from southeastern Spain. *Lithos*, 17, p. 37-54.
- Vera, J. A. (Ed.) (2004). Geología de España. *SGE-IGME*. 890 pp. Madrid.
- Vielzeuf, D. (1983). The spinel and quartz associations in high grade xenoliths from Tallante (SE Spain) and their potential use in geothermometry and barometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 82, p. 301-311.
- Vissers, R. L. M. (1981). A structural study of the central Sierra de los Filabres (Betic Zona, SE Spain) with emphasis on deformational processes and their relation to the alpine metamorphism. Tesis Doctoral. Universidad de Amsterdam. GUA papers Geol. 15, p. 154 pp.
- Vogel, J. C. (1993). Variability of Carbon Isotope Fractionation During Photosynthesis. Stable Isotopes and Plant Carbon–Water Relations. p. 29–46.
- Wagner, T., Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (2002). Laser combustion analysis of $\delta^{34}\text{S}$ of sulfosalt minerals: determination of the fractionation systematics and some crystalchemical considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, p. 2855-2863.
- Wagner, T. y Cook, N. J. (1998). Sphalerite remobilization during multistage hydrothermal mineralization events-examples from siderite-Pb-Zn-Cu-Sb veins, Rheinisches Schiefergebirge, Germany. *Mineralogy and Petrology*, 63, p. 223-241.
- Wake, B. A. y Taylor, G. R. (1988). Major's Creek, N. S. W., Australia: a Devonian epithermal gold deposit. *Mineralium Deposita*, 23, p. 239-246.
- Wasserman, M. D., Rye, R. O., Bethke, P. M. y Arribas Jr., A. (1992). Methods for separation and total stable isotope analysis of alunite. *U.S. Geological Survey Open-File Report* 92-9.
- Westerhof, A. B. (1975). Genesis of Magnetite ore near Marbella, southern Spain: formation by oxidation of silicates in polimetamorphic gedrite-bearing and other rocks. Tesis Univ. Amsterdam, GUA pap. Geol., 6, 216 pp.
- White, D. E. (1982). Vein and dissemination gold-silver deposits of the Great Basin through space and time. In Tooker, E. W. (ed.), Geologic characteristics of sediment- and volcanic-hosted disseminated gold deposits. Search for an occurrence model. *U. S. Geological Survey Bulletin*, 1646, p. 5-14.
- White, N. C., Wood, D. G. y Lee, M. C. (1989). Epithermal sinters of Paleozoic age in North Queensland, Australia. *Geology*, 17, p. 718-722.
- White, N. C. y Hedenquist, J. W. (1990). Epithermal environments and styles of mineralization: variations and their causes, and guidelines for exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 36, p. 445-474.

- White, N. C. y Hedenquist, J. W. (1995). Epithermal gold deposits: Styles, characteristics and exploration. *Society of Economic Geologists Newsletter*, 23, p. 1-13.
- Whitney, J. A. (1984). Fugacities of sulphurous gases in pyrrhotite-bearing silicic magmas. *American Mineralogist*, 69, p. 69-78.
- Wildi, W. (1983). La Chaîne tello-rifaine (Algérie, Maroc, Tunisie): Structure, stratigraphie et évolution du Trias au Miocène. *Rev. Gèogr. Phys. Gèol. Dyn.*, 24, p. 201-297.
- Wilkin, R. T. y Barnes, H. L. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, p. 323-339.
- Wolf, K. H. (1976). Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits. Elsevier Scientific Pub. Co. 353 pp.
- Wood, D. G., Porter, R. G. y White, N. C. (1990). Geological features of some Paleozoic epithermal gold occurrences in northeastern Queensland, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 36, p. 413-443.
- Xie, X., Byerly, G. R., Ferrell, R. E. Jr. (1997). Ilb trioctahedral chlorite from the Barberton greenstone belt: crystal structure and rock composition constraints with implications to geothermometry. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126, p. 275-291.
- Xuexin, S. (1984). Minor elements and ore genesis of the Fankou lead-zinc deposit, China. *Mineralium Deposita*, 19, p. 95-104.
- Ye, L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., Yuping, L., Qian, Z., Tiegeng, L., Wei, G., Yulong, Y. y Danyushevskiy, L. (2011). Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39, p. 188-217.
- Yeh, H. (1980). D/H ratios and late-stage dehydration of shales during burial. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, p. 341-352.
- Yusta, I., Velasco, F. y Herrero, J. M. (1994). The determination of major oxide and ten trace element concentrations of fifty-eight geochemical reference samples by X-ray spectrometry. (WD-FRX). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 17, p. 39-51.
- Zane, A. y Weiss, Z. (1998). A procedure for classification of rock-forming chlorites based on microprobe data. *Rendiconti. Science Fisiche e Naturali Accademia Lincei*, 9, p. 51-56.
- Zappettini, E. O., Dalponte, M., Segal, S. y Cozzi, G. (2012). Mineralogía y aspectos genéticos del depósito volcánogénico submarino de manganeso “La Casualidad”, Cerro Atravesada, Neuquén. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 69 (4), p. 544-555.
- Zaw, K. y Large, R. R. (1996). Petrology and geochemistry of sphalerite from the Cambrian VHMS deposits in the Rosebery-Hercules district, western Tasmania: implication for gold mineralisation and Devonian metamorphic processes. *Mineralogy and Petrology*, 57, p. 97-118.
- Zeck, H. P. (1970). An erupted migmatite from Cerro del Hoyazo, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 26, p. 225-246.
- Zeck, H. P. (1996). Betic-Rif orogeny: subduction of Mesozoic Tethys lithosphere under eastward drifting Iberia, slab detachment shortly before 22 Ma, and subsequent uplift and extensional tectonics. *Tectonophysics*, 254, p. 1-16.
- Zeck, H. P. (1997). Mantle peridotites outlining the Gibraltar Arc—centrifugal extensional allochthons derived from the earlier Alpine, westward subducted nappe pile. *Tectonophysics*, 281, p. 195-207.
- Zeck, H. P. (2004). Rapid exhumation in the Alpine belt of the Betic-Rif (W. Mediterranean): Tectonic Extrusion. *Pure and Applied Geophysics* 161, p. 477-487.
- Zeck, H. P., Kristensen, A. B. y Williams, I. S. (1998). Post-collisional volcanism in a sinking slab setting—crustal anatexis origin of pyroxene-andesite. Calcar Volcanic Group. Neogene Alboran volcanic province, southeastern Spain. *Lithos*, 45, p. 499-522.

- Zeck, H. P., Maluski, H. y Kristensen, A. B. (2000). Revised geochronology of the Neogene calcalkaline volcanic suite in Sierra de Gata, Alborán volcanic province, SE Spain. *Journal of the Geological Society, London*, 157, p. 75-81.
- Ziegler, P. A. (1994). Cenozoic rift system of western and central Europe: an overview. *Geologie en Mijnbouw*, 73, p. 99-127.
- Zimbelman, D. R., Rye, R. O. y Breit, G. (2005). Origin of secondary sulfate minerals in active andesitic stratovolcanoes. *Chemical Geology*, 215, p. 37-60.

