



Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

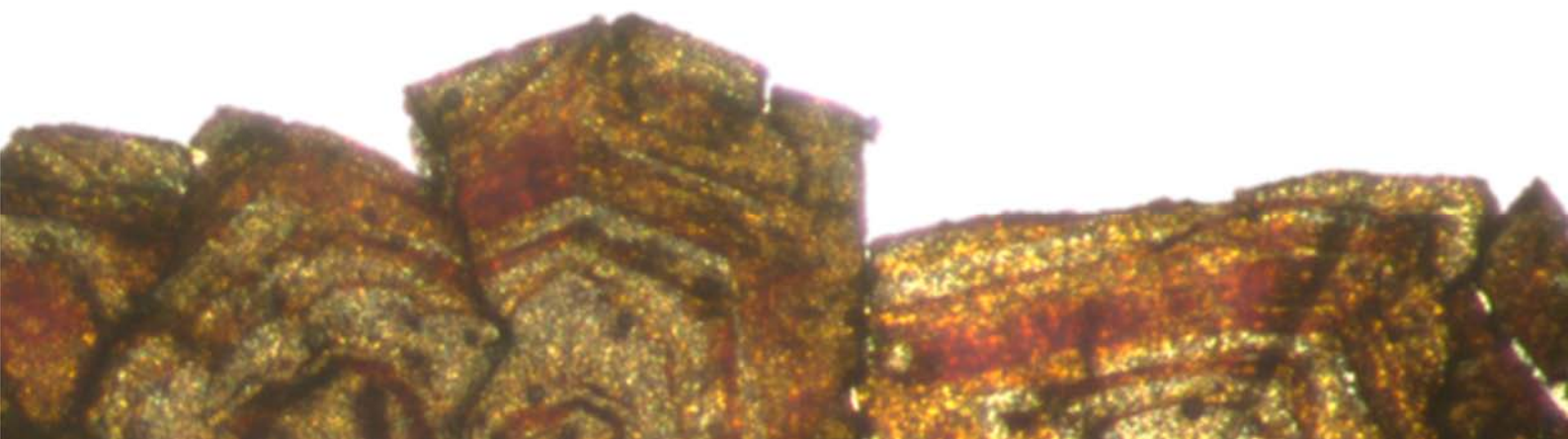
DEPARTAMENT DE GEOLOGIA
UNITAT DE CRISTAL·LOGRAFIA I MINERALOGIA

Caracterización y origen de los depósitos de Zn-(Fe-Pb) en la zona de Riópar (Prebético, SE de España)

TESIS DOCTORAL

DÍDAC NAVARRO CIURANA

SETIEMBRE DE 2016





UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

DEPARTAMENT DE GEOLOGIA

UNITAT DE CRISTAL·LOGRAFIA I MINERALOGIA

Caracterización y origen de los depósitos de Zn-(Fe-Pb) en la zona de Riópar (Prebético, SE de España)

Memoria presentada por:

DÍDAC NAVARRO CIURANA

Para optar al grado de Doctor en Geología.

Esta memoria ha sido realizada dentro del Programa de Doctorado en Geología de la *Universitat Autònoma de Barcelona*

Tesis doctoral supervisada por: **DRA. MERCÈ CORBELLA I CORDOMÍ**

Dídac Navarro Ciurana

Dra. M. Mercè Corbella i Cordoní

Cerdanyola del Vallès, Setiembre de 2016

M. Mercè Corbella i Cordoní, Doctora de Cristal·lografia i Mineralogia del Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).

CERTIFICO:

Que els estudis recollits en la present memòria sota el títol “**Caracterización y origen de los depósitos de Zn-(Fe-Pb) en la zona de Riópar (Prebético, SE de España)**” han estat realitzats sota la meua direcció per en Dídac Navarro Ciurana, llicenciat en Geologia, per optar al grau de Doctor en Geologia.

I perquè així consti, signo la present certificació.

Dra. M. Mercè Corbella i Cordoní

Dídac Navarro-Ciurana

Cerdanyola del Vallès, Setembre de 2016

Esta tesis se ha desarrollado en el marco del programa de doctorado en Geología de la *Universitat Autònoma de Barcelona* (MEE2011-0492).

Los trabajos de investigación se enmarcan dentro del proyecto nacional “*Understanding hydrochemical and structural controls for the formation and evolution of dolomitic reservoirs by reactive transport modeling: the case of the río Mundo area (Sierra de Segura, Albacete, Spain). Implications for ore and petroleum accumulation*” (CGL2011-26488, Ministerio Español de Economía y Competitividad). Además, esta tesis ha sido apoyada por el *Grup de recerca de Mineralogia i Geoquímica de Fluids* (2014-SGR 01456).

Parte de los trabajos experimentales de esta tesis han sido realizados en colaboración con los Centros de Asistencia a la Investigación (CAI), Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), Madrid (España).

Agradecer a la Consejería de Agricultura (Castilla La Mancha) por la concesión de permisos para la realización de las campañas de campo en las inmediaciones del Parque Natural del Calar del Mundo y de la Sima.

A la meva família,

“La geología tiene una tristeza apabullante que nunca podrá sacarse de encima. Esta tristeza proviene de la idea de que el tiempo trabaja en su contra”

Salvador Dalí (1904-1989)

Índice

Agradecimientos / Agraïments	XIII
Resumen	XV
Summary	XVI
Resum	XVII
Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Motivación y justificación de la tesis	3
1.2. Objetivos	10
1.3. Metodología	12
1.4. Estructura de la tesis	16
1.5. Referencias	19
Capítulo 2: Encuadre geológico	25
2.1. Contexto geológico regional	27
2.1.1. <i>La Cordillera Bética</i>	27
2.1.2. <i>Evolución tectónica y paleogeográfica del Prebético</i>	33
2.2. Contexto geológico de la zona de Riópar	38
2.2.1. <i>Litoestratigrafía</i>	38
2.2.2. <i>Tectónica</i>	51
2.3. Referencias	57
Capítulo 3: Petrografía i geoquímica de las dolomías hidrotermales controladas por fallas en el área de Riópar (Zona Prebética, SE de España)	61
Referencia del artículo	63
Resumen del artículo y contribución del doctorando	63
Artículo: Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain)	65
Abstract	65
1. Introduction	65
2. Geological setting	66
2.1. Tectonic evolution	68
2.2. Lithostratigraphy	68
3. Methods and sampling	68
4. Field observations	69
5. Petrography	69
5.1. Dolomite types	69

5.1.1. <i>Matrix-replacive planar-s (ReD-I) and planar-e (ReD-II) dolomites</i>	69
5.1.2. <i>Planar-e sucrosic dolomite cements (SuD)</i>	69
5.1.3. <i>Non-planar saddle dolomite cements (SaD)</i>	70
5.1.4. <i>Ore-replacive planar-e porphyrotopic dolomite (PoD)</i>	71
5.1.5. <i>Planar-s cloudy dolomite cement (CeD)</i>	71
5.2. Late calcite types	71
5.3. Zn-(Fe-Pb) minerals	72
6. Analytical results	73
6.1. Dolomite element composition	73
6.2. Carbon and oxygen isotopes	74
6.3. Strontium isotopes	75
7. Fluid inclusion microthermometry	75
7.1. Petrography	75
7.2. Microthermometric results	76
8. Discussion	79
8.1. Paragenetic sequence	79
8.2. Controls of dolomitization and mineralization	79
8.3. Evidence of hydrothermal dolomitization	79
8.4. Origin of the fluids	80
8.5. Evolution of the fluids and precipitation model	81
9. Conclusions	81
Acknowledgments	81
References	82

Capítulo 4: Composiciones isotópicas de S y Pb y génesis del depósito de Zn-(Fe-Pb) en carbonatos del área de Riópar (Zona Prebética, SE de España)

Referencia del artículo	87
Resumen del artículo y contribución del doctorando	87
Artículo: Sulfur and lead isotope composition of the Riópar Zn-(Fe-Pb) carbonate-hosted deposit (Prebetic Zone, SE Spain)	89
Abstract	89
1. Introduction	90
2. Geological setting	92
3. Sampling and analytical methods	94
4. Ore deposits	97
5. Mineralogy, textures and paragenesis	98
6. Geochemical data	104
6.1. Sulfide mineral chemistry	104
6.2. Sulfur and lead isotopes	109
7. Discussion	113
7.1. Source of sulfur	114

7.2. Source of metals	115
7.3. Timing	117
7.4. Ore controls	118
7.4. Mechanism(s) of sulfide ore deposition and metallogenic model	119
6. Conclusions	122
Acknowledgments	123
References	124

Capítulo 5: Caracterización mineralógica y geoquímica de los depósitos no sulfurados de Zn-(Fe-Pb) de Riópar (Zona Prebética, SE de España) 129

Referencia del artículo	131
Resumen del artículo y contribución del doctorando	131
Artículo: Mineralogical and geochemical characterization of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits (Prebetic Zone, SE Spain)	133
Abstract	133
1. Introduction	133
2. Regional geological setting and Betic Zn-Pb ores	135
2.1. <i>The Prebetic Zone</i>	135
2.2. <i>The Betic Zn-Pb ore deposits</i>	135
2.2.1. <i>Sulfide Zn-Pb ore deposits</i>	135
2.2.2. <i>Non-sulfide Zn-Pb ore deposits</i>	135
3. The Riópar MVT mineralization	136
4. Analytical methods	137
5. Non-sulfide occurrences, mineralogy and textures	138
5.1. Smithsonite and hydrozincite	138
5.2. Cerussite	139
5.3. Goethite and hematite	140
5.4. Gypsum and calcite	141
6. Geochemical data	141
6.1. Mineral chemistry of relevant non-sulfide minerals	141
6.2. Stable isotope systematics	143
6.2.1. <i>Carbon and oxygen isotopes</i>	143
6.2.2. <i>Sulfur isotopes</i>	144
7. Discussion	144
7.1. Non-sulfide paragenetic sequence	144
7.2. Origin of fluids involved in the non-sulfide ore formation	146
7.2.1. <i>Smithsonite and calcite precipitation temperature</i>	146
7.2.2. <i>Source of carbon</i>	147
7.3. Evolution of fluids and non-sulfide precipitation model	147
7.3.1. <i>“Red calamine” and “gossan” ore formation</i>	147
7.3.2. <i>“Gray calamine” ore formation</i>	148
7.3.3. <i>Calcite and gypsum formation</i>	148

8. Conclusions	148
Acknowledgments	149
References	149
Capítulo 6: Otros aspectos sobre las dolomitizaciones y mineralizaciones de Riópar	151
6.1. Texturas de la dolomita y temperatura de formación	153
6.2. Múltiples eventos de dolomitización en la zona de Riópar	155
6.3. Simulaciones numéricas de flujo de fluido y transferencia de calor para la génesis de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb)	162
6.4. Referencias	169
Capítulo 7: Conclusiones	173
7.1. Guía para la exploración de yacimientos de Zn en la zona del Prebético	179
7.2. Algunas propuestas de investigación futura	180
7.3. Referencias	183
Anexos	187
Anexo 1: Origen de las dolomías en la zona de Riópar (SE de España): implicaciones sobre la geología de la Zona Prebética. <i>Resumen extenso presentado en el IX Congreso Geológico de España, Huelva, España (presentación póster).</i>	189
Anexo 2: Relación entre las texturas de la dolomita y la temperatura de formación – conocimientos sobre el área de Riópar (Cuenca Bética, SE de España). <i>Resumen extenso presentado en el 77th European Association of Geoscientists and Engineers Conference Exhib., Madrid, España (presentación oral).</i>	195
Anexo 3: REE e isótopos de Sm-Nd como indicios de interacción fluido-roca a alta temperatura en la dolomitización de Riópar (SE de España). <i>Resumen extenso presentado en el 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15, Évora, Portugal (presentación oral).</i>	203
Anexo 4: Evidencias geoquímicas y simulaciones de transporte de calor para la involucración de fluidos calientes en la formación del depósito de MVT en la zona de Riópar (Cuenca Prebética, SE de España). <i>Resumen extenso S3-P18, presentado en la Society for Geology Applied to Mineral Deposits 13th Biennial Meeting, Nancy, Francia (presentación póster).</i>	209

Agradecimientos / Agraïments

Durante el tiempo empleado en la elaboración de esta tesis son muchos los comentarios, ideas, sugerencias y detalles que han sido aportados por mucha gente. El trabajo que recoge este volumen no ha sido una excepción. Una vez finalizado este trabajo quisiera agradecer de forma resumida a todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido a que esta tesis pueda ver la luz.

En primera instancia vull donar el meu sincer agraïment a la meva directora de tesi doctoral, la Dra. M. Mercè Corbella i Cordoní, per donar-me la oportunitat de realitzar aquest treball científic. Tots sabem que no es gens fàcil realitzar una tesi, però encara menys si afegim el “handicap” que durant aquests quasi quatre anys no he pogut gaudir de cap beca doctoral. Tot i això, sempre m’has donat suport i has posat al meu abast tots els mitjans necessaris per a tirar endavant la investigació. A més, agrair-te de tot cor la confiança que has tingut en mi en tot moment i la oportunitat que m’has donat de fer-me meva la tesi. Però sobre tot, vull agrair-te tot el que m’has cuidat durant aquests anys. Realment treballant amb tu m’he sentit tant a gust com a casa.

En segon lloc, vull senyalar a un grup de persones que han estat també imprescindibles en la realització d’aquesta tesi. Als Catedràtics Esteve Cardellach i David Gómez i al Dr. Albert Griera del Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), així com la Dra. Elena Vindel del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Els hi haig d’agrair el seu suport en les campanyes de camp, el seu ajut davant dels problemes geològics y geoquímics, la seva implicació en aquesta tesi, la revisió de treballs presentats en congressos i revistes, però sobre tot, la seva empenta i motivació perquè la tesi tirés endavant.

També vull agrair al Dr. Juan Diego Martín del Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona (UB) per el seu suport en els estudis de catodoluminescència.

Me gustaría agradecer al espeleólogo Federico Ballesta y a Ciencia y Aventura S.L. por guiarnos en las campañas de campo y ayudarnos a acceder a las profundidades de las minas de Riópar.

Otras personas que también quiero agradecer son la Dra. Carmen Galindo del Departamento de Petrología y Geoquímica de la Facultad de Ciencias Geológicas de la UCM y al Dr. José Manuel Fuenlabrada de los Centros de Asistencia la Investigación (CAI), Geocronología y Geoquímica Isotópica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), por colaborar en el estudio isotópico de Sm/Nd en dolomías.

Moltes gràcies a tots els companys del Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona, en especial atenció als integrants del “coffee break”, Esteve, David, Grigri, Teixell, María Luisa, Paco, Geneta, Reche i Lluís, per totes les estones passades i les que queden per passar.

També vull donar les gràcies a tots els components del Grup de Recerca de Mineralogia i Geoquímica de Fluids (MAG) de la Universitat de Barcelona. En especial atenció al Catedràtic Albert Soler i Gil, per haver-me donat la oportunitat de tenir feina com a investigador dins del grup i per donar-me suport i facilitats per compaginar la vida laboral amb la vida doctoral. Mil gràcies a tots.

En aquests agraïments no poden faltar els “Precarios”: Isaac Corral, Mireia Domènech, Lucia Struth, Marc Viaplana, Marta Roigé, Salvador Boya, Eudald Mujal, Victor Fondevilla... per compartir tots i cadascun dels dies dels últimes tres anys i mig de la meua vida, per que sempre hi ha hagut algú de vosaltres per fe un descans i xerrar una estona. També he d'agrair als amics i companys de promoció de carrera, Axel García Craviotto per acollir-me durant les meves estades a Madrid i per tots els moments que hem compartit i els que ens queden per compartir, així com a la Elena Esplandiu Cazan per aguantar-me tots aquets anys. Gràcies als dos de tot cor.

I en última instància, vull agrair a les persones que més estimo: a la meua família. Gràcies a tots vosaltres, als que estan i als que se'n van anar, per tots els valors que m'heu inculcat, per donar-me suport, per l'interès que heu mostrat en tot moment de l'estat de la tesi, per la paciència que heu tingut durant tots aquests anys i sobretot per creure en mi. No puc estar més orgullós de tenir una família com la que tinc: lluitadora, unida i forta. Gràcies per fer que jo sigui qui sóc.

Resumen

La presente Tesis tiene como objetivo el estudio de los depósitos de Zn de la zona de Riópar y sus rocas encajantes, que se localizan justo en el límite entre las zonas del Prebético Interno y el Externo (Cuenca Bética Mesozoica, SE de España). Esto permitirá discernir el tipo y evolución de los fluidos mineralizantes, así como los principales controles para su circulación, a partir de datos geológicos, petrográficos y geoquímicos.

La zona de Riópar se caracteriza por presentar múltiples cuerpos dolomíticos albergados en carbonatos de diferentes edades. Las composiciones isotópicas de C-O de los cuerpos dolomíticos en el Jurásico Inferior y Medio, así como en el Cretácico Superior ($\delta^{13}\text{C}$: +2,5 a +3,8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +26,9 a +29,8‰), son similares a las composiciones de las calizas marinas del Jurásico-Cretácico ($\delta^{13}\text{C}$: +0,5 a +3,2‰; $\delta^{18}\text{O}$: +27,6 a +30,9‰), sugiriendo una dolomitización por agua marina a bajas temperaturas. En cambio, los estudios isotópicos de C-O y microtermométricos desarrollados en inclusiones fluidas de las dolomías alojadas en Jurásico Superior-Cretácico Inferior ($\delta^{13}\text{C}$: -2,3 a +0,8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +25,1 a +27,6‰; T_h : 150-250°C) ponen de manifiesto que estas dolomías fueron formadas por procesos hidrotermales. Los depósitos de Zn-(Fe-Pb) de Riópar se encuentran exclusivamente en las dolomías de origen hidrotermal, entre las fallas de San Jorge y Socovos. Estos yacimientos se caracterizan por presentar dos tipologías de mineralizaciones: i) hipogénicas de sulfuros de Zn-(Fe-Pb) de tipo Mississippi Valley (MVT) constituidas por marcasita, esfalerita y galena; y ii) supergénicas de tipo calamina formadas principalmente por smithsonita, hidrocincita y cerusita, así como oxi-hidróxidos de Fe (hematita y goethita).

Las dolomías hidrotermales y los sulfuros se formaron por una mezcla entre un fluido de baja salinidad, probablemente derivado del mar Cretácico (Fluido A: $\leq 5\%$ en peso eq. de NaCl), el cual circuló a través de los estratos Mesozoicos, y una salmuera hidrotermal de cuenca (Fluido B: $\geq 25\%$ en peso eq. de NaCl) con metales y sulfato, que circuló por el basamento Paleozoico. Las relaciones isotópicas de Pb en cristales de galena ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18,736-18,762; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15,629-15,660; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38,496-38,595) apuntan a una única fuente de metal, posiblemente derivada de rocas Paleozoicas. Por otra parte, las composiciones isotópicas de S de los sulfuros de metales base (marcasita: -7,5 a -5,8‰ $\delta^{34}\text{S}$; esfalerita: -2,2 a +3,5‰ $\delta^{34}\text{S}$; galena: -2,8 a -2,4‰ $\delta^{34}\text{S}$), sugieren que el azufre derivó de sulfato Triásico (marino y/o de disolución de evaporitas Triásicas). La reducción del sulfato (SO_4^{2-}) a ácido sulfhídrico (H_2S) se explica mediante reacciones termoquímicas con compuestos orgánicos (ej., hidrocarburos, metano) en la zona de precipitación mineral. Las observaciones de campo y los resultados de las simulaciones de transporte de calor y flujo de fluido sugieren que los fluidos hidrotermales circularon canalizados predominantemente a través de la falla de San Jorge, mientras que la falla de Socovos actuaría como barrera impidiendo el escape del fluido hidrotermal hacia el Prebético Externo.

Las composiciones isotópicas en C-O de la smithsonita ($\delta^{18}\text{O}$: 27,8 a 29,6 ‰; $\delta^{13}\text{C}$: -6,3 a +0,4‰), que constituye la fase principal de los yacimientos de calamina, ponen de manifiesto que: i) el fluido oxidante era de origen meteórico e interactuó con los sulfuros a temperaturas de 12 a 19°C, sugiriendo un proceso de meteorización supergénica bajo condiciones de clima templado; y ii) la fuente de carbono resultó de la mezcla entre dos componentes de CO_2 , una derivada de la disolución de las rocas carbonatadas de caja (fuente enriquecida en ^{13}C) y otra de la descomposición vegetal (fuente empobrecida en ^{13}C).

Finalmente, la combinación entre los estudios de petrográficos, isotópicos de C y O y microtermométricos sería la herramienta de exploración más útil para identificar las dolomías favorables a albergar mineralizaciones de Zn en la zona del Prebético. Una de las áreas susceptibles a explorar es el bloque inferior de la falla del Alto-Guadalquivir.

Abstract

The aim of the present PhD Thesis is the study of the Zn ore deposits and their carbonate host rocks in the Riópar area, which is located in the limit between the Internal and External Prebetic Zones (Mesozoic Betic Basin, SE Spain). This study will constrain the type and evolution of mineralizing fluids and the main controls for fluid flow, from geological, petrographical and geochemical data.

The Riópar zone is home to extensive outcrops of dolostone bodies, which are hosted within different age carbonates. The C-O isotopic compositions of the dolomitic bodies in Lower and Middle Jurassic, as well as in Upper Cretaceous ($\delta^{13}\text{C}$: +2.5 a +3.8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +26.9 a +29.8‰), are within the range of Jurassic to Cretaceous marine limestones ($\delta^{13}\text{C}$: +0.5 a +3.2‰; $\delta^{18}\text{O}$: +27.6 a +30.9‰); this supports a seawater dolomitization model at low temperature. Nevertheless, the C-O isotopic and fluid inclusion microthermometric studies from dolostones hosted within Upper Jurassic and Lower Cretaceous carbonates ($\delta^{13}\text{C}$: -2.3 a +0.8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +25.1 a +27.6‰; T_h : 150-250°C) suggest that these dolostones are formed by hydrothermal processes. The Riópar Zn-(Fe-Pb) deposits are enclosed within the hydrothermal dolostones, between San Jorge and Socovos faults. These deposits are characterized by two mineralization types: i) hypogenic Zn-(Fe-Pb) sulfides of Mississippi Valley type (MVT) constituted by marcasite, sphalerite and galena; and ii) supergenic non-sulfide deposits (calamine), formed by predominant smithsonite, hydrozincite and cerussite, as well as Fe-oxi-hydroxides (hematite and goethite).

The hydrothermal dolostones and sulfides were formed by a mixing between a low salinity fluid, probably derived from Cretaceous seawater (Fluid A: ≤ 5 wt.% NaCl eq.), which flowed through Mesozoic strata, and a basinal brine (Fluid B: ≥ 25 wt.% NaCl eq.) with metals and sulfate, which flowed within the Paleozoic basement. The Pb isotopic ratios in galena crystals ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.736-18.762; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.629-15.660; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38.496-38.595) suggest a unique metal source, probably from within Paleozoic rocks. On the other hand, the S isotopic compositions from base metal sulfides (marcasite: -7.5 to -5.8‰ $\delta^{34}\text{S}$; sphalerite: -2.2 to +3.5‰ $\delta^{34}\text{S}$; galena: -2.8 to -2.4‰ $\delta^{34}\text{S}$), points to a sulfur source derived from Triassic sulfate (seawater and/or from dissolution of Triassic evaporites). The sulfate (SO_4^{2-}) reduction to hydrogen sulfide (H_2S) is explained by thermochemical reactions with organic compounds (e.g., hydrocarbons, methane) in the ore formation region. Field observations and results of heat transport and fluid flow simulations suggest that hydrothermal fluids must have flowed upwards predominantly along San Jorge fault, whereas the Socovos fault must have acted as a thermal barrier blocking the scape of fluid to the External Prebetic area.

The C-O isotopic composition of smithsonite ($\delta^{18}\text{O}$: +27.8 to +29.6‰; $\delta^{13}\text{C}$: -6.3 to +0.4‰), which constitute the principal mineral phase of the calamine deposits, puts constraints on: i) the oxidizing fluid type, which was of meteoric origin and interacted with sulfides at temperatures of 12 to 19°C, suggesting a supergene weathering process for the calamine-ore formation under a temperate climate; and ii) the carbon source, that resulted from mixing between two CO_2 components, one derived from the dissolution of the host-dolomite (^{13}C -enriched source) and another from vegetation decomposition (^{13}C -depleted component).

Therefore, the combination of petrographical, C-O isotopes and microthermometric studies can be used as an exploration tool to identify favorable dolostones to host Zn mineralizations in the Prebetic Zone. One of the susceptible areas to target is the footwall block of Alto-Guadalquivir fault.

Resum

La present Tesi té com objectiu l'estudi dels dipòsits de Zn a la zona de Riópar i les seves roques encaixants, que es localitzen just en el límit entre les zones del Prebètic Intern i l'Extern (Conca Bètica Mesozoica, SE d'Espanya). Això permetrà discernir el tipus i evolució dels fluids mineralitzants, així com els principals controls per la seva circulació, a partir de dades geològiques, petrogràfiques i geoquímiques.

La zona de Riópar es caracteritza per presentar múltiples cossos dolomítics allotjats en carbonats de diferents edats. Les composicions isotòpiques de C-O dels cossos dolomítics en el Juràssic Inferior i Mitjà, així com en el Cretaci Superior ($\delta^{13}\text{C}$: +2,5 a +3,8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +26,9 a +29,8‰), són similars a les composicions de les calcàries marines del Juràssic-Cretàcic ($\delta^{13}\text{C}$: +0.5 a +3.2‰; $\delta^{18}\text{O}$: +27.6 a +30.9‰), fet que suggereix una dolomitització per aigua marina a baixes temperatures. En contraposició, els estudis isotòpics de C-O i microtermomètrics desenvolupats en inclusions fluides de les dolomies allotjades en el Juràssic Superior-Cretàcic Inferior ($\delta^{13}\text{C}$: -2,3 a +0,8‰; $\delta^{18}\text{O}$: +25,1 a +27,6‰; T_h : 150-250°C) posen de manifest que aquestes dolomies varen ser formades per processos hidrotermals. Els dipòsits de Zn-(Fe-Pb) de Riópar es troben exclusivament en les dolomies d'origen hidrotermal, entre les falles de San Jorge i Socovos. Aquests jaciments es caracteritzen per presentar dos tipologies de mineralitzacions: i) hipogèniques de sulfurs de Zn-(Fe-Pb) de tipus Mississippí Valley (MVT), constituïdes per marcassita, esfalerita i galena; i ii) supergèniques de tipus calamina formades per smithsonita, hidrozincita i cerussita, així com oxi-hidròxids de Fe (hematites i goethita).

Les dolomies hidrotermals i els sulfurs es varen formar per una mescla entre un fluid de baixa salinitat, probablement derivat del mar Cretàcic (Fluid A: $\leq 5\%$ en pes eq. de NaCl), el qual va circular a través dels estrats Mesozoics, i una salmorra hidrotermal de conca (Fluid B: $\geq 25\%$ en pes eq. de NaCl) amb metalls i sulfat, que va circular per el basament Paleozoic. Les relacions isotòpiques de Pb en cristalls de galena ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18,736-18,762; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15,629-15,660; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38,496-38,595) apunten a una única font de metall, segurament derivada de roques Paleozoiques. Per altre banda, les composicions isotòpiques de sofre dels sulfurs de metalls base (marcassita: -7,5 a -5,8‰ $\delta^{34}\text{S}$; esfalerita: -2,2 a +3,5‰ $\delta^{34}\text{S}$; galena: -2,8 a -2,4‰ $\delta^{34}\text{S}$), suggereixen que el sofre va derivar de sulfat Triàsic (marí y/o de dissolució d'evaporites). La reducció del sulfat (SO_4^{2-}) a àcid sulfhídric (H_2S) s'explica mitjançant reaccions termoquímiques amb compostos orgànic (ex., hidrocarburs, metà) en la zona de precipitació mineral. Les observacions de camp i els resultats de les simulacions de transport de calor i flux de fluid suggereixen que els fluids hidrotermals varen circular canalitzats predominantment a través de la falla de San Jorge, mentre que la falla de Socovos devia actuar com a barrera impeding la fuga del fluid hidrotermal cap el Prebètic Extern.

Les composicions isotòpiques en C-O de la smithsonita ($\delta^{18}\text{O}$: 27,8 a 29,6 ‰; $\delta^{13}\text{C}$: -6,3 a +0,4‰), que constitueix la fase principal dels jaciments de calamina, posen de manifest que: i) el fluid oxidant era d'origen meteòric i va interactuar amb els sulfurs a temperatures de 12 a 19°C, suggerint un procés de meteorització supergènica sota condicions de clima temperat; i ii) la font de carboni va resultar de la mescla entre dos components de CO_2 , un derivat de la dissolució de les roques carbonatades de caixa (font enriquida en ^{13}C) i l'altre de la descomposició vegetal (font empobrida en ^{13}C).

Finalment, la combinació entre els estudis petrogràfics, isotòpics de C i O i microtermomètrics seria la eina d'exploració més útil per identificar les dolomies que són favorables a allotjar mineralitzacions de Zn a la zona del Prebètic. Una de las àrees susceptibles a explorar es el bloc inferior de la falla de l'Alto-Guadalquivir.

CAPÍTULO

1

Introducción



Imagen de la cubierta del capítulo: fotografía de una de las entradas de las minas de Riópar tomada a finales del s. XIX. Imagen obtenida de la publicación: Una industria secular española – La compañía metalúrgica de San Juan de Alcaraz, publicado el 15 de Marzo de 1908 en la revista La Construcción Moderna (Madrid, España).

1.1. Motivación y justificación de la tesis

En el actual municipio de Riópar (Provincia de Albacete, SE de España) se encuentran las antiguas explotaciones mineras de Zn que dieron origen a un importante complejo metalúrgico e industrial a finales del siglo XVIII (De la Escosura, 1845; Pellicio, 1845; De Botella y Hornos, 1868), cuya actividad se prolongó hasta finales del siglo XX (Claramunt-González y Zúñiga-Rodríguez, 2011). Este complejo metalúrgico, conocido como las “Reales Fábricas de Alcaraz”, dedicado a la obtención y manufacturación de latón, constituyó el primero de España y el segundo más importante de Europa con esta finalidad. El interés económico del Zn de las minas de Riópar se ha visto reflejado tanto en las explotaciones realizadas desde finales del siglo XVIII hasta mediados del XIX, como en las diferentes campañas explorativas realizadas a finales del siglo XX, tales como las exploraciones mineras desarrolladas en 1972 por la empresa española *Exploración Minera Internacional, S.A.* (Urbano-Vicente, 1972). A pesar de los estudios petrográficos preliminares sobre las mineralizaciones de Riópar desarrollados en las últimas décadas (Grandia et al., 2001; Corbella et al., 2012), no existen hasta el momento estudios científicos de detalle sobre la génesis de estos depósitos de Zn.

Grandia et al. (2001) sugiere que parte de los depósitos corresponden a mineralizaciones epigenéticas de sulfuros de Zn-(Fe-Pb) de tipo Mississippi Valley (MVT), puesto que se hallan acompañadas de ganga carbonatada y precipitadas en horizontes carbonatados. Geológicamente, las mineralizaciones de Riópar se sitúan justo en el límite entre el Prebético Interno y el Externo, en la parte norte de la cuenca Mesozoica Bética (SE de España) (Figs. 1.1 y 1.2). Además, se encuentran limitadas por la falla de Socovos, hacia el N, y por la falla de San Jorge, hacia el S (OME, 2000) (Fig. 1.3). Según el mapa geológico de OME (2000) la roca encajante de los depósitos de Zn tiene edades comprendidas entre el Albiense y el Turoniense (Fig. 1.3), aunque los mapas geológicos generales (IGME 1:200000) y de detalle (IGME 1:50000) realizados entre los años 1998 y 2001 (Fernández-Gianotti et al., 2001) sugieren que las rocas hospedantes son del Jurásico Medio. Por lo tanto, no existe consenso sobre la edad de las rocas carbonatadas localizadas entre las fallas de Socovos y San Jorge.

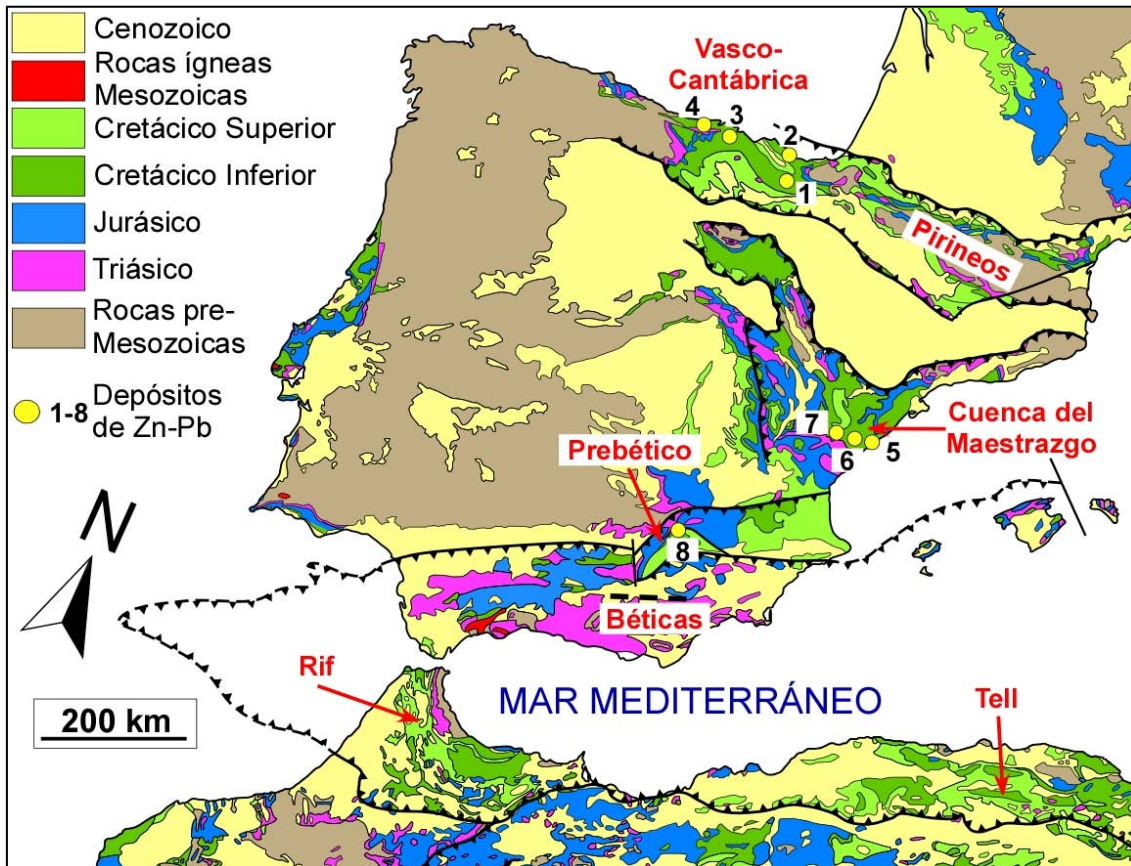


Fig. 1.1. Mapa geológico esquemático de la Península Ibérica modificado de Asch (2005). Se muestra la localización de las cuencas Mesozoicas de la zona Vasco-Cantábrica, del Maestrazgo y de la zona Bética (véase Fig. 1.2 para el mapa geológico esquemático de la zona Prebética). Los números se refieren: (1) mina Troya (Fernández-Martínez y Velasco, 1996); (2) mina Ixaspe (Piqué et al., 2009); (3) mina Txomin y Mateinzo (Grandia et al., 2003b); (4) mina de Recín (Velasco et al., 2003); (5) mina Cabanes de l'Arc (Grandia et al., 2003a); (6) mina Mas de la Mina-Cedramàn (Grandia, 2001); (7) mina Valdelinares (Grandia et al., 2003a); (8) mina de Riópar (Corbella et al., 2012).

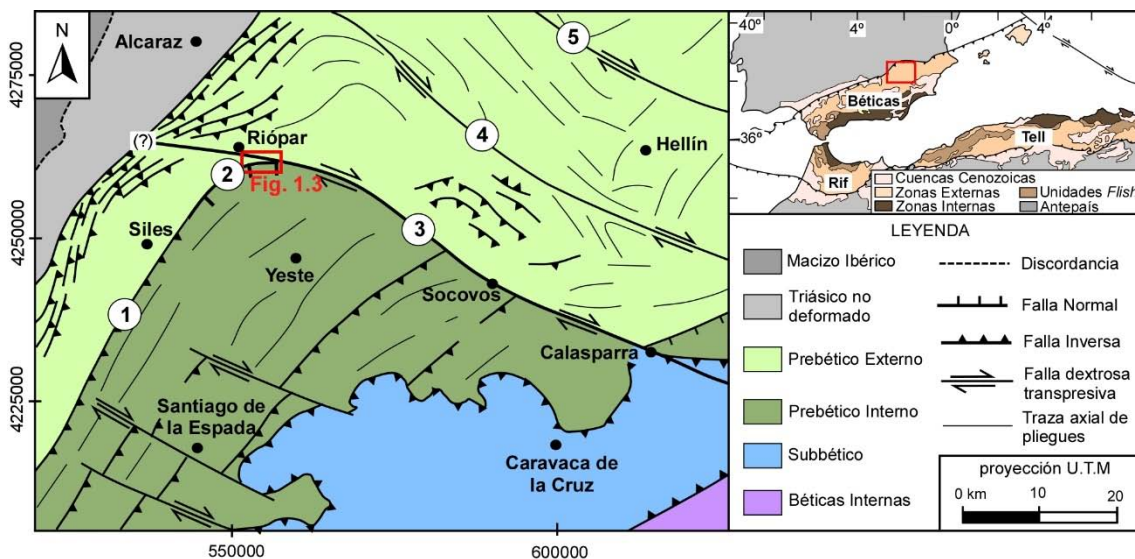


Fig. 1.2. Mapa geológico esquemático de las Zona del Prebético (Cordillera Bética), modificado de Pérez-Valera et al. (2010) (véase Fig. 1.3 para el mapa geológico de detalle modificado de OME, 2000). Los números se refieren a: (1) falla de Alto Guadalquivir; (2) falla de San Jorge; (3) falla de Socovos-Calasparra; (4) falla de Liétor; y (5) falla de Pozohondo.

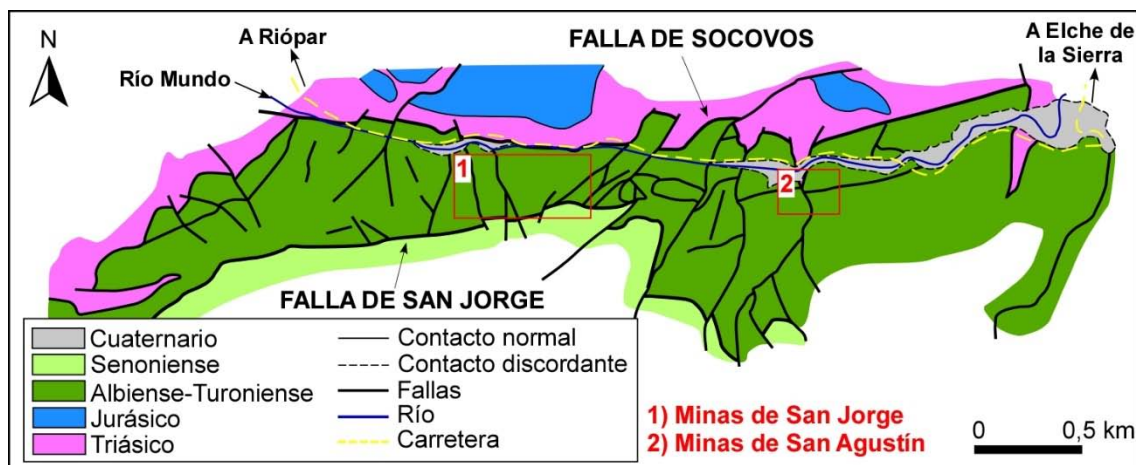


Fig. 1.3. Mapa geológico simplificado del área de Riópar, con las distintas zonas mineras (modificado de OME, 2000).

Los yacimientos de Zn-Pb de tipo MVT constituían a finales del s. XX el 65% de las reservas mundiales de Zn y el 77% de Pb (Tikkanen, 1986), lo que comportó su estudio intensivo. A pesar de esto, muchos aspectos sobre su génesis, así como los controles de flujo de fluido y transferencia de calor involucrados no son bien conocidos. La formación de los yacimientos MVT se asocia a la circulación de fluidos en las cuencas sedimentarias, ya sea en un contexto tectónico extensional o compresivo.

Los principales mecanismos propuestos que pueden provocar la movilización de fluidos son (Fig. 1.4): i) flujo por gravedad debido a gradientes topográficos (“gravity-driven flow” o “topographic driven flow”, Garven y Freeze, 1984a y 1984b; Garven 1985; Fig. 1.4a); ii) flujo por convección libre debido a gradientes térmicos o de salinidad en contextos tectónicos extensionales (ej., Person y Garven, 1994; Fig. 1.4b); iii) flujo por carga tectónica (“tectonically-driven flow”, Oliver 1986) en ambientes compresivos (Fig. 1.4a); iv) flujo por expulsión de fluidos en acuíferos sobrepresurizados, causado por la rápida acumulación de sedimentos y/o por procesos diagenéticos, como las reacciones de deshidratación o la generación de hidrocarburos (ej., Sharp, 1978; Fig. 1.4b); y v) flujo por sismicidad (“seismic pumping”, Sibson et al., 1975; Fig. 1.4c).

En la Península Ibérica, yacimientos de tipo MVT han sido objeto de estudio durante las últimas décadas (ej., Michel, 1974; Velasco et al., 1994 y 2003; Grandia et al., 2003a y 2003b; Piquè et al., 2009; Symons et al., 2009). Los distritos más importantes se encuentran en la Cuenca Vasco-Cantábrica (N de

España) (Fig. 1.1), que incluye el yacimiento de Reocín en la Provincia de Santander. Este yacimiento ha sido considerado uno de los más importantes de Europa, con mas 60 Mt de mineral y leyes de alrededor del 8% en Zn y el 1,5% en Pb (Velasco et al., 2009).

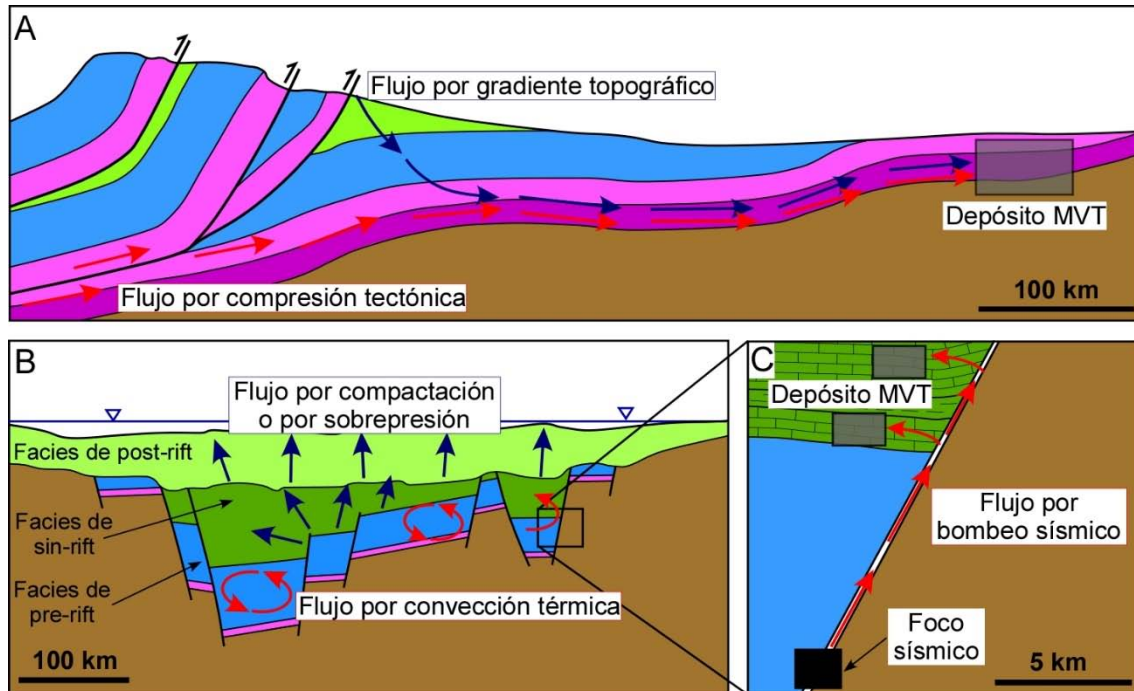


Fig. 1.4. Diferentes mecanismos de circulación de fluidos de tipo MVT en cuencas sedimentarias (modificado de: Garven, 1985; Pearson y Garven, 1994).

Otros depósitos más pequeños se encuentran en la cuenca del Maestrazgo en las provincias de Teruel y Castellón (E de España) (Fig. 1.1), que incluye la mina Resurrección en la subcuenca de Penyagolosa, con 30.000 t de mineral y leyes de alrededor de 6,7% en Zn y 0,2% en Pb (Michel, 1974; Grandia, 2003a). Tanto las mineralizaciones de Zn-Pb de la cuenca Vasco-Cantábrica como las de la cuenca del Maestrazgo se encuentran encajadas en carbonatos del Cretácico Inferior (Aptiense-Albiense) frecuentemente dolomitizados (Grandia et al., 2003a; Velasco et al., 2009). La mayoría de estos trabajos se han llevado a cabo a partir de enfoques geológicos, petrográficos y geoquímicos (ej., Grandia et al., 2003a; Velasco et al., 2009). El resultado final de estas contribuciones es habitualmente un modelo conceptual sobre la metalogénesis ilustrada por dibujos esquemáticos. Sin embargo, con la informática y las herramientas numéricas disponibles hoy en día, es posible integrar las observaciones de

campo, así como los datos geoquímicos, en simulaciones de flujo de fluido y transferencia de calor. Estas simulaciones ayudan a visualizar y discriminar entre hipótesis genéticas poco realistas de aquellas que son compatibles con los datos geológicos y geoquímicos.

Los yacimientos de Zn-Pb epigenéticos en la Península Ibérica habitualmente se encuentran asociados con depósitos de alteración de tipo calamina, formados principalmente por carbonatos y silicatos de Zn. En la zona de Riópar, la mineralización epigenética de sulfuros de Zn-(Fe-Pb) encajada en carbonatos dolomitizados se encuentra altamente calaminitizada. Tanto es así, que las explotaciones se centraron en este tipo de mineralización (Claramunt-González y Zúñiga-Rodríguez, 2011). También las primeras explotaciones desarrolladas en el yacimiento de Reocín se focalizaron en las mineralizaciones de alteración, con una producción de alrededor de 3,76 Mt de mineral de tipo calamina (Boni y Large, 2003). Las mineralizaciones de calamina han vuelto a despertar un gran interés debido a las mejoras en la extracción y tratamiento de los minerales no sulfurados de Zn que conforman estos yacimientos (Cole y Sole, 2002; Gnoinski, 2007; Hosseini, 2008). Esto se refleja en el número de artículos científicos publicados en los últimos años sobre esta tipología de yacimiento en diferentes partes del mundo, como Bélgica (Coppola et al., 2008), Cerdeña (Boni et al., 2003), región central de Irlanda (Balassone et al., 2008), Marruecos (Choulet et al., 2014), Irán (Daliran et al., 2013), Yemen (Mondillo et al., 2014), Turquía (Santoro et al., 2013), Kazajstán (Boland et al., 2003), Namibia (Borg et al., 2003), Australia (Groves et al., 2003), Perú (Boni et al., 2009) o Brasil (Monteiro et al., 2007), entre otros. A pesar de que en la Península Ibérica se han explotado y se reconocen mineralizaciones de tipo calamina en varios depósitos de las cuencas Vasco-Cantábrica, del Maestrazgo y Bética (Manteca y Ovejero, 1992; Arribas y Tosdal, 1994; Boni y Large, 2003; Grandia et al., 2003a), no existe ningún estudio científico de detalle de la génesis de esta tipología de mineralizaciones en todo el territorio Español. Esto brinda la oportunidad de realizar el primer estudio científico de detalle sobre el origen y la génesis de las calaminas en toda España.

En la zona de Riópar, la secuencia sedimentaria Mesozoica, con una potencia de más de 2000 m, está representada mayoritariamente por dolomías

(Navarro-Ciurana et al., 2016a). Al N de la falla de Socovos en la zona de Riópar afloran unidades dolomitizadas del Jurásico (Fig. 1.2 y 1.3), mientras que al S de la falla de San Jorge son muy abundantes las unidades dolomitizadas del Cretácico Superior. Algunas de estas unidades conforman conocidos Parques Naturales con relieves y paisajes particulares como es el caso de las dolomías del Cretácico Superior (Cenomaniense-Turonense), en el Parque Natural de los Calares del Mundo y de la Sima. Los mapas geológicos generales de la zona Prebética, asignan edades específicas a estas unidades dolomitizadas (Fernández-Gianotti et al., 2001) sin inferir en su origen y asumiendo que la formación de estos cuerpos dolomíticos fueron más o menos cogenéticos con los carbonatos encajantes. Estas suposiciones pueden dar lugar a errores geológicos en algunas ocasiones, ya que las dolomías pueden formarse por procesos de reemplazamiento de calcita por dolomita muy posteriores a la formación de las rocas carbonatadas de acogida. Aunque algunas de estas unidades dolomíticas son extensamente representadas en todo el territorio del Prebético, nunca se ha realizado un estudio sobre el origen de los diferentes cuerpos dolomíticos que pueda arrojar a la luz criterios de exploración (petrográficos y/o geoquímicos) que definan qué dolomías conforman la roca de acogida de las mineralizaciones epigenéticas de Zn-(Fe-Pb).

Adicionalmente, las rocas dolomíticas constituyen un potencial recurso natural ya que albergan más de la mitad de las reservas de hidrocarburos en todo el mundo (ej., Zenger et al., 1980; Warren, 2000; Davies y Smith, 2006). Actualmente, más del 80% de la producción de hidrocarburos y gas de Norte América se encuentran en carbonatos dolomitizados (ej., Braithwaite et al., 2004). Aunque son bien conocidos los reservorios de hidrocarburos albergados en rocas dolomíticas Paleozoicas (ej., Davies y Smith, 2006; Hannigan et al., 2006; Morrow, 2014), los yacimientos petrolíferos hospedados en dolomías Mesozoicas han sido menos estudiados (ej., Swart et al., 2005; Ameen et al., 2010). Los factores que controlan la presencia y distribución de reservorios encajados en rocas dolomíticas Mesozoicas siguen siendo insuficientemente comprendidos y sus análogos de campo se encuentran pobremente estudiados. Así, el estudio de las dolomías de Riópar puede tener también un interés para la industria petrolífera, ya que puede constituir un buen análogo de campo de

yacimientos de hidrocarburos encajados en carbonatos Mesozoicos dolomitizados.

Los modelos de dolomitización propuestos son diversos (ej., Warren, 2000; Machel, 2004; Whitaker et al., 2004), pero pueden ser agrupados en cuatro categorías generales (Fig. 1.5): i) dolomitización por reflujos, causada por el bombeo de agua marina evaporada (salmuera hipersalina densa) generada en lagunas evaporíticas y/o cuencas carbonatadas abiertas (Fig. 1.5a); ii) dolomitización por mezcla de agua marina y meteórica produciendo un fluido subsaturado con respecto a la calcita y la aragonita, y supersaturado con respecto a la dolomita (Fig. 1.5b); iii) dolomitización por agua marina, debido a la convección geotérmica del agua de mar en pendientes costeras o plataformas carbonatadas (Fig. 1.5c); y iv) dolomitización por enterramiento profundo, causada por la circulación de diversos fluidos del subsuelo debido a la convección térmica, compactación de la roca o por emplazamiento tectónico (Fig. 1.5d).

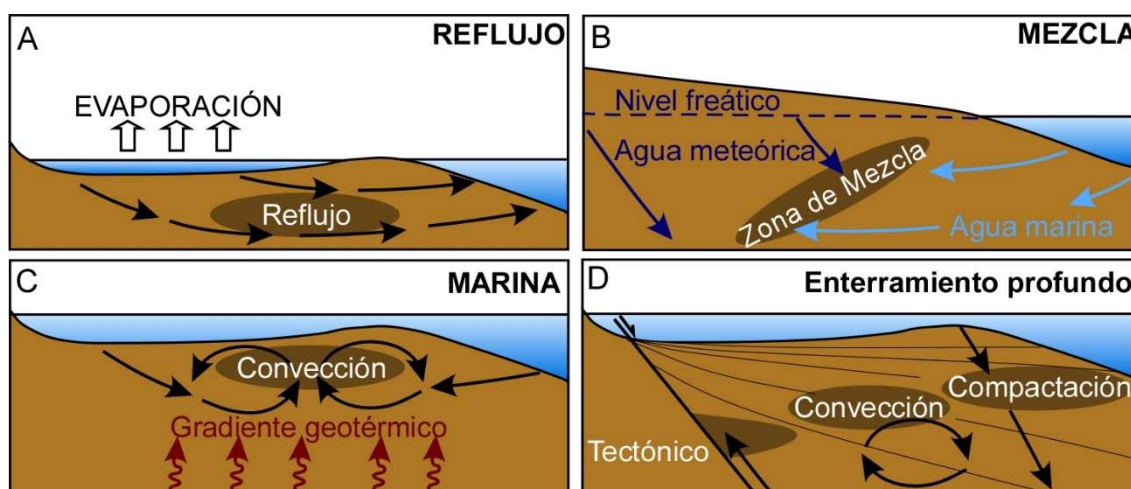


Fig. 1.5. Ejemplos de los principales mecanismos de dolomitización (modificado de Land, 1985).

En esencia, las dolomías resultantes pueden ser clasificadas como dolomías de baja temperatura, referidas a aquellas que se forman por aguas marinas ricas en Mg, o como dolomías de enterramiento, referidas a aquellas que se formaron a temperaturas mayores por otros fluidos ricos en Mg. Muchas de las dolomías de enterramiento presentan un importante control tectónico. Estas dolomías habitualmente se emplazan en la periferia o a lo largo de fallas o sistemas de

fracturas extensionales y/o transpresivas (ej., Duggan et al., 2001; Davies y Smith, 2006; Sharp et al., 2010) (Fig. 1.5c). Típicamente, las dolomías controladas por estructuras tectónicas involucran fluidos calientes, definiendo así las denominadas dolomías hidrotermales (ej., Davies y Smith, 2006; Smith y Davies, 2006; Gomez-Rivas, et al. 2014; Martín-Martín et al, 2015). Este tipo de dolomías se forman cuando la temperatura del fluido dolomitizante es 5°C superior a las rocas carbonatadas encajantes (White, 1957). Adicionalmente, suelen albergar o ir acompañadas de mineralizaciones de Zn-Pb de tipo MVT (ej., Machel, 2000; Corbella et al., 2004).

La zona de Riópar constituye un buen ejemplo para el estudio de la relación entre mineralización de metales base, dolomitización, fracturación, flujo de fluido y transferencia de calor. Ello permitirá restringir el origen tanto de los procesos dolomitizantes como mineralizantes, proporcionando nueva información sobre la historia geológica del Prebético. Atendiendo que el área de Riópar, y en general del Prebético, ha sido poco explorado y prospectado para la explotación de yacimientos de Zn, el estudio presentado en esta tesis puede ayudar a definir criterios geológicos y geoquímicos para posibles futuras exploraciones y prospecciones en el territorio.

Esta tesis doctoral, así como las publicaciones geológicas realizadas en los últimos años sobre Riópar (Corbella et al., 2012; Navarro-Ciurana et al., 2013a; 2013b; 2014; 2015a; 2015b; 2015c; 2016a; 2016b; 2016c; 2016d) se enmarcan dentro del proyecto nacional “*Understanding hydrochemical and structural controls for the formation and evolution of dolomitic reservoirs by reactive transport modeling: the case of the río Mundo area (Sierra de Segura, Albacete, Spain). Implications for ore and petroleum accumulation*” (CGL2011-26488, Ministerio Español de Economía y Competitividad).

1.2. Objetivos

La presente tesis doctoral tiene como objetivo el estudio de las mineralizaciones de Zn de la zona de Riópar con la finalidad de elaborar un modelo conceptual de su génesis, a partir de datos geológicos, petrográficos y

geoquímicos, que permita discernir el tipo y evolución de los fluidos mineralizantes y dolomitizantes. Este modelo conceptual ha de establecer hipótesis sobre los mecanismos de circulación de los fluidos mineralizantes, los procesos que impliquen la precipitación y formación de los depósitos y el papel de las rocas encajantes. El conocimiento de las características tectónicas y sedimentarias del Prebético así como de la zona de Riópar, permitirá encajar la formación de las mineralizaciones dentro de su contexto tectonosedimentario. Por otra parte, el modelo conceptual para la formación del yacimiento de sulfuros de Zn-Pb así como para las dolomitizaciones asociadas a este evento mineralizante puede ser contrastado, a partir de los datos geológicos y geoquímicos obtenidos, mediante simulaciones numéricas de flujo de fluido y transporte de calor. Los objetivos específicos de la presente tesis se pueden resumir en:

i) caracterizar los diferentes cuerpos dolomíticos encajados en carbonatos Mesozoicos de la zona de Riópar, con especial atención a aquellos que constituyen la roca hospedante de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb), integrando observaciones de campo y datos petrográficos, de composición mineral, isotópicos y microtermométricos con la finalidad de inferir en el tipo, origen y evolución de los diferentes procesos de dolomitización;

ii) determinar la edad de las rocas carbonatadas entre las fallas de Socovos y San Jorge que conforman las rocas hospedantes de la dolomitización y de las mineralizaciones de Riópar, mediante estudios estratigráficos y petrográficos;

iii) caracterizar las mineralizaciones de sulfuros de Zn-Fe-Pb así como las dolomitizaciones asociadas, integrando observaciones geológicas de campo y datos petrográficos, de composición mineral, isotópicos y microtermométricos, con la finalidad de discernir el tipo, origen y evolución de los fluidos mineralizantes y dolomitizantes, así como las condiciones de precipitación mineral;

iv) caracterizar las mineralizaciones de tipo calamina en la zona de Riópar, integrando datos geológicos, petrográficos y geoquímicos en un modelo conceptual para la génesis de este tipo de mineralizaciones con el fin de discernir el tipo, origen y evolución de los fluidos involucrados.

v) deducir las relaciones espaciales y temporales entre eventos dolomitizantes, mineralizantes y de fracturación en la zona de estudio;

vi) determinar los principales controles geológicos para la formación de las mineralizaciones de tipo MVT, así como las dolomitizaciones asociadas en la zona de estudio;

vii) construir un modelo cuantitativo de flujo de fluido y transporte de calor que explique los principales controles para la circulación de los fluidos mineralizantes y dolomitizantes, así como la distribución de calor en la zona de Riópar.

1.3. Metodología

Para poder cubrir los objetivos planteados anteriormente, se han empleado diferentes métodos, que básicamente se agrupan en: trabajo de gabinete, trabajo de campo, estudio petrográfico y mineralógico, estudio geoquímico, estudio de inclusiones fluidas y estudio computacional.

Trabajo de gabinete. Se ha realizado la consulta bibliográfica histórica y científica de trabajos, tanto publicados como inéditos, sobre las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) de Riópar. Gran parte de los documentos históricos empleados, que algunos de ellos datan del año 1845, se han hallado en el archivo histórico del Instituto Geológico y Minero de España (IGME, Madrid). Del mismo modo, se consultaron numerosas publicaciones de índole científica sobre aspectos generales de la génesis de las dolomitizaciones y las mineralizaciones hipogénicas de Zn-Pb y de alteración, así como sobre la geología de la Cordillera Bética, con especial atención en los aspectos estratigráficos y tectónicos del Prebético. Previo al trabajo de campo, se estudiaron las memorias geológicas adjuntas a los mapas publicados por el IGME a escalas 1:50.000, que hacen referencia al sector de estudio y zonas adyacentes, con la finalidad de obtener una visión detallada de la estratigrafía y la tectónica de la zona de Riópar y del conjunto del Prebético. A partir de la delimitación del área de trabajo (aprox. 97,9 km²), se han realizado estudios fotogeológicos mediante el empleo de ortofotografías digitales en color de la zona de Riópar, que han servido de base,

conjuntamente con los mapas topográficos y modelos digitales de elevación del terreno con paso de malla de 5 m publicados en el Instituto Geográfico Nacional (IGN), para la realización de todo el trabajo de campo y para la posterior elaboración de los mapas geológicos generales y de detalle.

Trabajo de campo. El trabajo de campo ha constituido la base para la realización de esta investigación. En primer lugar, se procedió al reconocimiento y familiarización de los materiales Mesozoicos, tanto en la zona de estudio, como en las zonas adyacentes, donde se pudo reconocer las características estratigráficas y tectónicas generales. Se exploraron afloramientos previamente seleccionados en la zona de estudio con ayuda de ortofotografías de satélite y mapas topográficos a escala 1:25.000 del IGN. Posteriormente se elaboraron mapas geológicos generales de la zona de estudio (escala 1:10.000) y de detalle de la zona comprendida entre las fallas de Socovos y San Jorge (escala 1:7.500), así como de las diferentes zonas mineralizadas (escala 1:200). Aunque el levantamiento de sucesiones estratigráficas detalladas no pudo efectuarse debido a la escasez de afloramientos libres de vegetación, se pudo elaborar una secuencia estratigráfica general y representativa de la zona de Riópar. El estudio de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) se realizó en zonas de escombrera y en las distintas galerías mineras existentes entre las fallas de San Jorge y de Socovos. Debido al deterioro que presentan las galerías, el acceso a los niveles inferiores se efectuó con un equipo especializado en espeleología (*Ciencia y Aventura S.L.*). Además, se han explorado nuevas áreas hacia el oeste de la zona minera con la finalidad de encontrar nuevas masas metálicas. Se obtuvieron 202 muestras de rocas carbonatadas y detríticas Triásicas, Jurásicas, Cretácicas y Miocenas, así como de las mineralizaciones hipogénicas y supergénicas de Zn-Pb encajadas en rocas dolomitizadas. Por otra parte, se han medido parámetros estructurales y tectónicos, tales como estratificaciones, planos de falla, estrías, lineaciones de estiramiento y orientaciones de los cuerpos metálicos.

Estudio petrográfico y mineralógico. En primera instancia, las 202 muestras obtenidas en campo fueron estudiadas petrográficamente bajo observación visual mediante el uso de lupas de campo y lámparas de luz ultravioleta con la finalidad de identificar minerales fluorescentes. Por otra parte,

se empleó el reactivo ZincZap (3% de ferricianuro potásico y 0,5% de dietilanilina disuelto en 3% de ácido oxálico) para la identificación visual de los carbonatos de Zn. 145 muestras fueron seleccionadas para el estudio petrográfico en lámina delgada, las cuales fueron incluidas en resina amarilla fluorescente para la observación de la porosidad, y pulidas metalográficamente para la debida identificación y caracterización de las fases metálicas. Se realizó tinción en aquellas láminas delgadas que presentaban carbonatos empleando el reactivo rojo de alizarina y ferricianuro potásico (Dickson, 1966), para diferenciar calcita de dolomita férrica y no férrica. Todas las láminas delgadas fueron escaneadas a alta resolución con filtros polarizados según el método de Enrique (2012), con la finalidad de estudiar petrográficamente las muestras a bajo aumento. El estudio de la porosidad de las muestras dolomíticas se ha realizado mediante métodos de semicuantificación bajo observación visual y tratamiento digital de imágenes. El estudio petrográfico de detalle de las láminas delgadas se ha desarrollado bajo microscopía óptica de luz transmitida y reflejada en el *Laboratori de Microscopía del Departament de Geologia de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)*. Más de la mitad de las láminas delgadas se estudiaron bajo microscopía de luz catodoluminiscente en el *Departament de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica de la Universitat de Barcelona (UB)*. Posteriormente se estudiaron ciertas láminas representativas bajo microscopía electrónica de barrido con analizador de dispersión de energías (SEM-EDS) en el *Servei de Microscòpia de la UAB*. Las fases que conforman las mineralizaciones de tipo calamina fueron también investigadas por el método de difracciones de rayos-X (DRX) en muestras de roca total previamente pulverizada en el *Serveis de Difracció de Raig X de la UAB*. El programa informático usado para evaluar cualitativamente los espectros de DRX fue el X'Pert.

Estudio geoquímico. Las distintas fases de dolomita, de sulfuros y de carbonatos de Zn y Pb presentes entre las fallas de San Jorge y Socovos se caracterizaron geoquímicamente mediante microsonda electrónica en el ITCS, Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Además se analizaron elementos traza y tierras raras en muestras pulverizadas de los distintos tipos de dolomita mediante

espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) en los laboratorios de ActLabs (Canadá). El muestreo para el estudio isotópico de las fases dolomíticas y las calizas de acogida se efectuó empleando microperforaciones (“*microdrilling*”) y trituración en roca total respectivamente. Mientras que el muestro de los sulfuros de Zn, Pb y Fe se realizó por machaqueo de muestras y separación manual de los cristales bajo lupa binocular. Todas las muestras fueron posteriormente pulverizadas con el uso de morteros de ágata. Las composiciones isotópicas de C y O de las diferentes fases carbonatadas (calizas, dolomitas y carbonatos de Zn), tanto de las zona comprendida entre las fallas de San Jorge y Socovos (zona parcialmente dolomitizada y mineralizada) como zonas colindantes, al norte de la falla de Socovos y al sur de la falla de San Jorge, fueron determinadas en los *Centres Científics i Tecnològics* de la UB (CCiTUB). Adicionalmente, replicas de las muestras pulverizadas se analizaron mediante isótopos de Sr (calizas y dolomitas) y Sm/Nd (dolomitas) en los Centros de Apoyo a la Investigación (CAI) de la UCM. Finalmente, las composiciones isotópicas de S (esfalerita, marcasita y galena) y de Pb (galena) se efectuaron en los CCiTUB y en el CAI de la UCM respectivamente.

Estudio de inclusiones fluidas. Las inclusiones fluidas en dolomita y esfalerita se estudiaron petrográficamente y microtermométricamente. Los estudios petrográficos se desarrollaron bajo microscopía de luz transmitida en el *Departament de Geologia* de la UAB y bajo microscopía de epifluorescencia con luz ultravioleta en el *Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica* de la UB para la caracterización de las inclusiones fluidas ricas en hidrocarburos. Los análisis microtermométricos se han realizado mediante el uso de platina térmica acoplado a un microscopio petrográfico en el *Departament de Geologia* de la UAB. Las salinidades estimadas del análisis microtermométrico en inclusiones fluidas se han efectuado utilizando el programa AqSo2 del paquete informático FLUIDS (Bakker, 2003).

Estudio computacional. Gran parte del estudio computacional se ha desarrollado a partir de modelos numéricos en 2D de flujo de fluido y transferencia de calor integrando los datos estratigráficos, tectónicos y geoquímicos previamente investigados. Las modelizaciones se han desarrollado mediante el programa CODE-BRIGHT (*COupled DEformation, BRIne, Gas and*

Heat Transport) acoplado al software GID para el pre- y post-procesamiento (Olivella et al., 1994), que permite visualizar y evaluar los resultados de flujo de fluido y transferencia de calor.

1.4. Estructura de la tesis

La memoria de esta tesis se ha organizado en siete capítulos, el primero de los cuales constituye una introducción al trabajo. El segundo capítulo contiene los datos del contexto geológico de la zona de estudio, integrando los obtenidos en la literatura con los trabajados realizados dentro de este proyecto. El cuerpo principal de la tesis lo forman unos capítulos en formato de artículo, algunos ya publicados (capítulos 3 y 5) y otro recientemente enviado (capítulo 4) a revistas internacionales indexadas:

- i) **Navarro-Ciurana, D.**, Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A. (2016): Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain). *Marine and Petroleum Geology*, 71, 310-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>;
- ii) **Navarro-Ciurana, D.**, Cardellach, E., Vindel, E., Griera, A., Gómez-Gras, D., Corbella, M. (2016): Sulfur and lead isotope composition and genesis of the Riópar Zn-(Fe-Pb) carbonate-hosted deposit (Prebetic Zone, SE Spain). *Publicación enviada a Mineralium Deposita*;
- iii) **Navarro-Ciurana, D.**, Campos-Quispe, L.A., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Corbella, M. (2016): Mineralogical and geochemical characterization of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits (Prebetic Zone, SE Spain). *Ore Geology Reviews* 79, 515-532. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.05.023>.

Finalmente, en los dos últimos capítulos se presentan otros aspectos sobre la formación de las dolomitizaciones y mineralizaciones de Riópar (capítulo 6), así como un resumen de las conclusiones principales que se han alcanzado en este trabajo (capítulo 7).

Por otra parte se incluyen en el apartado de anexos los siguientes resúmenes extensos, fruto de la participación en congresos internacionales y nacionales, que también han pasado selección por parte de comité científico:

- i) **Navarro-Ciurana, D.**, Griera, A., Gómez-Gras, D., Cardellach, E., Vindel, E., Corbella, M. (2016): Dolostone origin in the Riópar area (SE Spain): implications on the geology of the Prebetic Zone. Resumen extenso en el *IX Congreso Geológico de España*, Huelva, España (Presentación en formato póster);
- ii) **Navarro-Ciurana, D.**, Corbella, M., Gómez-Gras, D., Griera, A., Vindel, E., Cardellach, E., (2015): Relationship between dolomite textures and formation temperature – insights from the Riópar Area (Betic basin, SE Spain). Resumen extenso Tu N110 07, presentado en el *77th European Association of Geoscientists and Engineers Conference Exhib* (Presentación oral). <http://dx.doi.org/10.3997/2214-4609.201412661>;
- iii) **Navarro-Ciurana, D.**, Cardellach, E., Galindo, C., Fuenlabrada, J.M., Griera, A., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Corbella, M. (2016): REE and Sm-Nd clues of high-temperature fluid-rock interaction in the Riópar dolomitization (SE Spain). Accepted at *Procedia Earth and Planetary Science*. Resumen extenso presentado en el *15th Water-Rock Interaction International Symposium*, WRI-15, Evora, Portugal (Presentación oral).
- iv) **Navarro-Ciurana, D.**, Corbella, M., Griera, A., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Daniele, L., Cardellach, E., (2015): Geochemical evidences and heat-transport simulations for warm fluid involvement in the formation of Riópar MVT deposit (Prebetic Basin, SE Spain). Resumen extenso S3-P18, presentado en la *Society for Geology Applied to Mineral Deposits 13th Biennial Meeting*, Nancy, France (Presentación en formato póster).

Por lo tanto, esta tesis doctoral está formada por los siguientes capítulos:

Capítulo 1. Introducción. En él se presenta la motivación, el interés y la justificación de esta tesis doctoral, así como los objetivos, la metodología empleada y la estructuración de la tesis.

Capítulo 2. Encuadre geológico. Este capítulo contiene el encuadre geológico general y local de la zona de estudio, haciendo hincapié en los diferentes dominios tectonosedimentarios de la Cordillera Bética, la evolución paleogeográfica de la zona Prebética, así como los resultados estratigráficos y tectónicos obtenidos durante las diferentes campañas de campo realizadas en la zona de Riópar.

Capítulo 3. Petrografía i geoquímica de las dolomías hidrotermales controladas por fallas en el área de Riópar (Zona Prebética, SE de España). Este capítulo contiene el primer artículo publicado e incluido en esta tesis (Navarro-Ciurana et al., 2016a: *Marine and Petroleum Geology* 71, 310–328). En él se caracterizan petrológica y geoquímicamente las dolomías encajadas entre la falla de San Jorge y Socovos en las inmediaciones de la población de Riópar. Este estudio demuestra el origen hidrotermal de las dolomías estudiadas y el control tectonoestratigráfico para la circulación de los fluidos dolomitizantes en la zona de estudio. Además se hace hincapié en la relación temporal entre los eventos dolomitizantes, mineralizantes y de fracturación.

Capítulo 4. Composiciones isotópicas de S y Pb y génesis del depósito de Zn-(Fe-Pb) en carbonatos del área de Riópar (Zona Prebética, SE de España). Este capítulo contiene el artículo científico Navarro-Ciurana et al. (2016c), recientemente enviado a *Mineralium Deposita*. En el artículo se presentan los resultados petrográficos y geoquímicos de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) de tipo MVT encajadas en carbonatos hidrotermalmente dolomitizados en la zona de Riópar. Los datos que se muestran han permitido discernir el tipo de mineralización y los controles estratigráficos, estructurales y geoquímicos, así como el origen de los metales y de azufre involucrados en la formación de los sulfuros de Zn-(Fe-Pb). Al mismo tiempo, se discute el mecanismo de precipitación mineral integrado en un modelo conceptual para la formación de este yacimiento.

Capítulo 5. Caracterización mineralógica y geoquímica de los depósitos no sulfurados de Zn-(Fe-Pb) de Riópar (Zona Prebética, SE de España). En este capítulo se presenta el tercer artículo incluido en esta tesis (Navarro-Ciurana et al., 2016b: *Ore Geology Reviews* 79, 515-532). Se trata de un artículo en el que se caracteriza petrográfica y geoquímicamente las mineralizaciones de

alteración de tipo calamina asociadas con las mineralizaciones primarias. Los resultados han permitido discernir el origen y evolución de los fluidos calaminizantes así como las temperaturas de precipitación, discutiéndose los mecanismos de formación de la mineralización supergénica en la zona de Riópar integrados en un modelo conceptual para la génesis del yacimiento.

Capítulo 6. Otros aspectos sobre las dolomitizaciones y mineralizaciones de Riópar. En este capítulo se integra parte de la información y resultados expuestos en los capítulos previos, así como los resultados publicados en resúmenes extensos resultantes de participación en congresos que se presentan en el apartado de anexos, tales como: i) las relaciones texturales y las temperaturas de formación de los diferentes tipos de dolomitas que conforman las dolomías hidrotermales; ii) el origen de los diferentes cuerpos dolomíticos, hidrotermales y no hidrotermales, en un contexto regional del Prebético; iii) los datos de tierras raras (REE) e isótopos de Sm/Nd como evidencia de interacción de fluidos hidrotermales con las rocas encajantes; y iv) las simulaciones de flujo de fluido y transporte de calor involucrados en la formación del yacimiento hipogénico de la zona de Riópar.

Capítulo 7. Conclusiones. En este último capítulo se exponen de forma resumida las principales conclusiones que se han alcanzado en esta tesis. Por otra parte, se proponen criterios de exploración de yacimientos de Zn en la zona del Prebético. Además, también incluye propuestas futuras de investigación.

1.5. Referencias

- Ameen, M.S., Buhidma, I.M., Rahim, Z., 2010.** The function of fractures and in-situ stresses in the Khuff reservoir performance, onshore fields, Saudi Arabia. *AAPG Bull.* **94**, 27-60. <http://dx.doi.org/10.1306/06160909012>
- Arribas, A.J., Tosdal, R.M., 1994.** Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain: Origin and relationship to other European deposits. *Econ. Geol.* **89**, 1074-1093. <http://dx.doi.org/10.2133/gsecongeo.89.5.1074>
- Asch, K., 2005.** *The 1:5 Million International Geological Map of Europe and Adjacent Areas: Map*, BGR (Hannover), 1 map.
- Bakker, R.J., 2003.** Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chem. Geol.* **194**, 3-23. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00268-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00268-1)
- Balassone, G., Rossi, M., Boni, M., Stanley, G., McDermott, P., 2008.** Mineralogical and geochemical characterization of non-sulfide Zn-Pb mineralization at Silvermines and Galmoy

- (Irish Midlands). *Ore Geol. Rev.* **33**, 168-186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.06.001>
- Boland, M.B., Kelly, J.G., Schaffalitsky, C., 2003.** The Shaimerden supergene zinc deposit, Kazakhstan: A preliminary examination. *Econ. Geol.* **98**, 787-795. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.787>
- Boni, M., Large, D., 2003.** Non-sulfide zinc mineralization in Europe: An overview. *Econ. Geol.* **98**, 715-729. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.715>
- Boni, M., Balassone, G., Arseneau, V., Schmidt, P., 2009.** The non-sulfide zinc deposit at Accha (Southern Peru): Geological and mineralogical characterization. *Econ. Geol.* **104**, 267-289. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.104.2.267>
- Boni, M., Gilg, H.A., Aversa, G., Balassone, G., 2003.** The “Calamine” of southwest Sardinia: Geology, mineralogy, and stable isotope geochemistry of supergene Zn mineralization. *Econ. Geol.* **98**, 731-748. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.731>
- Borg, G., Kärner, K., Buxton, M., Armstrong, R., Van der Merwe, S.W., 2003.** Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, Southern Namibia. *Econ. Geol.* **98**, 749-771. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.749>
- Braithwaite, C.J.R., Rizzi, G., Darke, G., 2004.** The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs: introduction. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **235**, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.01>
- Choulet, F., Charles, N., Barbanson, L., Branquet, Y., Sizaret, S., Ennaciri, A., Badra, L., Chen, Y., 2014.** Non-sulfide zinc deposits of the Moroccan high atlas: Multi-scale characterization and origin. *Ore Geol. Rev.* **56**, 115-140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.08.015>
- Claramunt-González, J., Zúñiga-Rodríguez, A.I., 2011.** Las minas de San Jorge y las Reales Fábricas de Alcaraz. *Foresta* **47-48**, pp. 50–54.
- Cole, P.M., Sole, K.C., 2002.** Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* **102**, 451-456.
- Coppola, V., Boni, M., Gilg, H.A., Balassone, G., Dejonghe, L., 2008.** The “calamine” non-sulfide Zn-Pb deposits of Belgium: Petrographical, mineralogical and geochemical characterization. *Ore Geol. Rev.* **33**, 187-210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.03.005>
- Corbella, M., Gómez-Gras, D., Cardellach, E., Griera, A., Daniele, L., Gomez-Rivas, E., Vindel, E., 2012.** Zn mineralization and associated dolomitization in the Río Mundo Area (Albacete). *Macla* **16**, 208-209.
- Daliran, F., Pride, K., Walther, J., Berner, Z.A., Bakker, R.J., 2013.** The Angouran Zn-(Pb) deposit, NW Iran: Evidence for a two stage, hypogene zinc sulfide-zinc carbonate mineralization. *Ore Geol. Rev.* **53**, 373-402. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.02.002>
- Davies, G.R., Smith, L.B., 2006.** Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: an overview. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **90**, 1641-1690. <http://dx.doi.org/10.1306/052206051644>
- De Botella y Hornos, 1868.** *Descripción geológica-minera de las provincias de Murcia y Albacete* (memoria no publicada).
- De la Escosura, L., 1845.** De la mina de Zinc y fábricas de latón de S. Juan de Alcaraz junto a Riópar. *Anales de Minas* **3**, 198-155.
- Dickson, J.A.D., 1966.** Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *J. Sediment. Res.* **36**, 491-505. <http://dx.doi.org/10.1306/74d714f6-2b21-11d7-8648000102c1865d>
- Duggan, J.P., Mountjoy, E.W., Stasiuk, L.D., 2001.** Fault-controlled dolomitization at Swan Hills Simonette oil field (Devonian), deep basin west-central Alberta, Canada. *Sedimentology* **48**, 301-323. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3091.2001.00364.x>
- Enrique, P., 2012.** Petrografía de rocas ígneas y metamórficas a bajo aumento mediante el uso del escáner de transparencias. *Geogaceta* **51**, 7-10.

- Fernández-Gianotti, J., Perucha, M.A., Benito, M.I., Rodríguez-Estrella, T., Nozal, F., Gómez-Fernández, J.J., Meléndez, J.J., Aragón, R., Hornero, J., 2001.** Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 866 (Yeste). I.G.M.E. Mem., 48 pp.
- Fernández-Martínez, J., Velasco, F., 1996.** The Troya Zn-Pb Carbonate-hosted SEDEX deposit, Northern Spain. *Society of Economic Geologist* **4**, 364-377.
- Garven, G., 1985.** The role of the original fluid flow in the genesis of Pine Point deposit, western Canada sedimentary basin. *Econ. Geol.* **80**, 307-324. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.80.2.307>
- Garven, G., Freeze, R.A., 1984a.** Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits: 1. Mathematical and numerical model. *Am. J. Sci.* **284**, 1085-1124. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.284.10.1085>
- Garven, G., Freeze, R.A., 1984b.** Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits: 2. Quantitative results. *Am. J. Sci.* **284**, 1125-1174. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.284.10.1125>
- Gnoinski, J., 2007.** Skorpion zinc: optimization and innovation. *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* **107**, 657-662.
- Gomez-Rivas, E., Corbella, M., Martín-Martín, J.D., Stafford, S.L., Teixell, A., Bons, P.D., Griera, A., Cardellach, E., 2014.** Reactivity of dolomitizing fluids and Mg source evaluation of fault-controlled dolomitization at the Benicàssim outcrop analogue (Maestrat basin, E Spain). *Mar. Pet. Geol.* **55**, 26-42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.015>
- Grandia, F., 2001.** *Origin, evolution and age of the fluids related to Zn-Pb deposits in Cretaceous carbonates in the Maestrat Basin.* Tesis Doctoral, Univ. Autònoma de Barcelona, 221 pp.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., 2001.** *Estudio petrográfico de las mineralizaciones de Zn-Pb de Riópar (Provincia de Albacete, España)* (memoria no publicada).
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A., 2003a.** Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat Basin, Eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.* **98**, 933-954. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.5.933>
- Grandia, F., Canals, À., Cardellach, E., Banks, D.A., Perona, J., 2003b.** Origin of ore-forming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Econ. Geol.* **98**, 1397-1411. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1397>
- Groves, I.M., Carman, C.E., Dunlap, W.J., 2003.** Geology of the Beltana willemite deposit, Flinders Ranges, South Australia. *Econ. Geol.* **98**, 797-818. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.4.797>
- Hannigan, P.K., Dixon, L., Morrow, D.W., 2006.** Oil and Gas Potential of the Northern Mainland, Canada (Mackenzie Corridor and Northern Yukon). *Geol. Surv. Can.*, Open File 5343 (CDRom).
- Hosseini, S.H., 2008.** *Physicochemical Studies of Oxide Zinc Mineral Flotation.* Tesis Doctoral, Univ. of Technology, Lulea, 172 pp.
- Land, L.S., 1985.** The origin of massive dolomite. *J. Geol. Educ.* **33**, 112-125.
- Machel, H.G., 2004.** Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal. *Geol. Soc. Lon. Sp. Pub.* **235**, 7-63. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.02>
- Manteca, J.I., Ovejero, G., 1992.** Los yacimientos Zn, Pb, Ag, Fe, del distrito minero de la Unión-Cartagena, Bética Oriental. En: García-Guinea, J., Martínez-Frías, J. (Eds.), Recursos Minerales de España. CSIC, Madrid, pp. 1085–1102.
- Martín-Martín, J.D., Travé, A., Gomez-Rivas, E., Sizun, J.P., Vergés, J., Corbella, M., Stafford, S.L., Alfonso, P., 2015.** Fault-controlled and stratabound dolostones in the Late Aptian-earliest Albian Benassal Formation (Maestrat Basin, E Spain): Petrology and geochemistry constrains. *Mar. Pet. Geol.* **65**, 83-102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.03.019>
- Michel, B., 1974.** *Contributions à l'étude des minéralisations plombo-sincifères dans le Crétacé Inferieur du Maestrazgo.* Tesis Doctoral, Univ. de Nancy. 141 pp.

- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Joachimski, M., Mormone, A., 2014.** The Jabali non-sulfide Zn-Pb-Ag deposit, western Yemen. *Ore Geol. Rev.* **61**, 248-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.02.003>
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., de Oliveira, T.F., 2007.** Non-sulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, Minas Gerais, Brazil: Mass balance and stable isotope characteristics of the hydrothermal alterations. *Gondwana Res.* **11**, 362-381. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2006.04.017>
- Morrow, D.W., 1990.** Dolomite e Part 1: the chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. En: Mcllreath, I.A., Morrow, D.W. (Eds.), Diagenesis. *Geoscience Canada Reprint Series 4*, pp. 113-124.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., 2016a.** Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain). *Mar. Pet. Geol.* **71**, 310-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Gómez-Gras, D., Griera, A., Vindel, E., Cardellach, E., 2015a.** Relationship between dolomite textures and formation temperature - Insights from the Riópar Area (Betic basin, SE Spain). *Resumen Extenso Tu N110 07, presentado en 77th Eur. Assoc. Geosci. Eng. Conf. Exhib. 2015, Madrid, Spain.* <http://dx.doi.org/10.3997/2214-4609.201412661>
- Navarro-Ciurana, D., Griera, A., Gómez-Gras, D., Cardellach, E., Vindel, E., Corbella, M., 2016b.** Dolostone origin in the Riópar area (SE Spain): implications on the geology of the Prebetic Zone. *Geo-Temas* (aceptado).
- Navarro-Ciurana, D., Campos-Quispe, L.A., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Corbella, M., 2016c.** Mineralogical and geochemical characterization of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits (Prebetic Zone, SE Spain). *Ore Geol. Rev.* **79**, 515-532. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.05.023>
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Griera, A., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Daniele, L., Cardellach, E., 2015b.** Geochemical evidences and heat-transport simulations for warm fluid involvement in the formation of Riópar MVT deposit (Prebetic Basin, SE Spain). *Resumen Extenso S3-P18, presentado en the Society for Geology Applied to Mineral Deposits 13th Biennial Meeting, Nancy, France.*
- Navarro-Ciurana, D., Vindel, E., Cardellach, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Daniele, L., Corbella, M., 2014.** Evidence for hot MVT brines in the Mesozoic Prebetic Basin: the Riópar Zn-Pb deposits. *Macla* **19**, zz-zz.
- Navarro-Ciurana, D., Cardellach, E., Galindo, C., Fuenlabrada, J.M., Griera, A., Gómez-Gras, D., Vindel, E., Corbella, M., 2016d.** REE and Sm-Nd clues of high-temperature fluid-rock interaction in the Riópar dolomitization (SE Spain). *Procedia: Earth and Planetary Sciences* (acepatado).
- Navarro-Ciurana, D., Codina-Miquela, R., Cardellach, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Daniele, L., Vindel, E., Corbella, M., 2013a.** Dolomitization related to Zn-(Pb) deposits in the Río Mundo area (Riópar, Albacete). *Macla* **17**, 79-80.
- Navarro-Ciurana, D., Codina-Miquela, R., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Daniele, L., Corbella, M., 2013b.** The Río Mundo dolostones (Spain): implications for MVT and hydrocarbon formation. *Mineral. Mag.* **77**(5), 1831.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Campos-Quispe, L.A., Gómez-Gras, D., Griera, A., Vindel, E., Daniele, L., 2015c.** C and O isotopes of the Riópar non-sulfide Zn ores (Albacete, SE Spain). *Macla* **20**, 101-102.
- Olivella, S., Carrera, J., Gens, A., Alonso, E.E., 1994.** Non-isothermal multiphase flow of brine and gas through saline media. *Transport Porous Med.* **15**, 271-293. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00613282>
- Oliver, N.H.S., 1986.** Fluids expelled tectonically from orogenic belts: Their role in hydrocarbon migration and other geological phenomena. *Geology* **14**, 99-102. [http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613\(1986\)14<99:FETFOB>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0091-7613(1986)14<99:FETFOB>2.0.CO;2)

- OME, 2000.** *Mapa geológico de Riópar*. Informe interno.
- Pearson, M.A., Garven, G., 1994.** A sensitivity study of the driving forces on fluid flow during continental-rift evolution. *Geol. Soc. Am. Bull.* **106**, 461-475. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(1994\)106<0461:ASSOTD>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1994)106<0461:ASSOTD>2.3.CO;2)
- Pellicio, R.P., 1845.** Minas de Zinc de San Juan de Alcaraz en la provincia de Albacete. *Boletín Oficial de Minas* **19**, 323-326.
- Pérez-Valera, L.A., Sánchez-Gómez, M., Fernández-Soler, J.M., Pérez-Valera, F., Azor, A., 2010.** Diques de lamproítas a lo largo de la falla de Socovos (Béticas orientales). *Geogaceta* **48**, 151-154.
- Piqué, À., Canals, À., Disnar, J.R., Grandia, F., 2009.** In situ thermochemical sulfate reduction during ore formation at Itxaspe Zn-(Pb) MVT occurrence (Basque-Cantabrian basin, Northern Spain). *Geologica Acta* **7**, 431-449.
- Santoro, L., Boni, M., Herrington, R., Clegg, A., 2013.** The Hakkari non-sulfide Zn-Pb deposit in the context of other non-sulfide Zn-Pb deposits in the Tethyan Metallogenic Belt of Turkey. *Ore Geol. Rev.* **53**, 244-260. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.01.011>
- Sharp, I., 1978.** Energy and momentum transport model of the Ouachita Mountains and its possible impact on formation of economic mineral deposits. *Econ. Geol.* **73**, 1057-1068. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.73.6.1057>
- Sharp, I., Gillespie, P., Morsalnezhad, D., Taberner, C., Karpuz, R., Vergés, J., Horbury, A., Pickard, N., Garland, J., Hunt, D., 2010.** Stratigraphic architecture and fracture-controlled dolomitization of the Cretaceous Khami and Bangestan groups: an outcrop case study, Zagros Mountains, Iran. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* **329**, 343-396. <http://dx.doi.org/10.1144/SP329.14>
- Sibson, R.H., Moore, J.M.M., Rankin, A.H., 1975.** Seismic pumping-hydrothermal fluid transport mechanism. *J. Geol. Soc. London* **131**, 653-659. <http://dx.doi.org/10.1144/gsjgs.131.6.0653>
- Smith, L.B., Davies, G.R., 2006.** Structurally controlled hydrothermal alteration of carbonate reservoirs: introduction. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **90**, 1635-1640. <http://dx.doi.org/10.1306/intro901106>
- Swart, P.K., Cantrell, D.L., Westphal, H., Handford, R., Kendall, C.G., 2005.** Origin of dolomite in the arab-D reservoir from the Ghawar field, Saudi Arabia. Evidence from petrographic and geochemical constraints. *J. Sediment. Res.* **75**, 476-491. <http://dx.doi.org/10.2110/jsr.2005.037>
- Symons, D.T.A, Lewchuk, M.T., Kawasaki, K., Velasco, F., Leach, D.L., 2009.** The Reocín zinc-lead deposit, Spain: paleomagnetic dating of a late Tertiary ore body. *Miner. Deposita* **44**, 867-880. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-009-0253-3>
- Tikkanen, G.D., 1986.** World resources and supply of lead and zinc. En: W.R. Bush (Ed.), *Economics of internationally traded minerals. Society of Mining Engineers*, 242-250.
- Urbano-Vicente, R., 1972.** *Exploración Minera Internacional (España)*, S.A. (memoria no publicada).
- Velasco, F., Herrero, J.M., Yusta, I., Alonso, J.A., Seeblood, I., Leach, D., 2003.** Geology and geochemistry of the Reocín Zinc-Lead deposit, Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Econ. Geol.* **98**, 1371-1396. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1371>
- Velasco, F., Herrero, J.M., Gil, P.P., Alvarez, L., Yusta, I., 1994.** Mississippi Valley-type, SEDEX, and iron deposits in Lower Cretaceous Rocks of the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. En: Fontboté, L., Boni, M. (Eds.), *Sediment-hosted zinc-lead ores*, Berlin, Springer, *Special Publication of the SGA* **10**, p. 246–270.
- Warren, J., 2000.** Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Sci. Rev.* **52**, 1-81. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00022-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00022-2)
- Whitaker, F.F., Smart, P.L., Jones, G.D., 2004.** Dolomitization: from conceptual to numerical models. *Geol. Soc. Lon. Sp. Pub.* **235**, 99-139. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.05>
- White, D.E., 1957.** Thermal waters of volcanic origin. *Geol. Soc. Am. Bull.* **68**, 1637-1658. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(1957\)68\[1637:TWOVO\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1957)68[1637:TWOVO]2.0.CO;2)

Zenger, D.H., Dunham, J.B., Ethington, R.L., 1980. Concepts and models of dolomitization.
Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ. **28**, 426.

CAPÍTULO

2

Encuadre geológico



Imagen de la cubierta del capítulo: fotografía de la cascada del Río Mundo.

2.1. Contexto geológico regional

Las mineralizaciones de Riópar (Provincia de Albacete) se enclavan justo en el límite entre las Zonas del Prebético Interno y el Externo de la Cordillera Bética (SE de España). Esta Cordillera constituye, junto con la cadena montañosa del Rif al norte de Marruecos, la terminación occidental de las cadenas alpinas mediterráneas (Fig. 2.1).

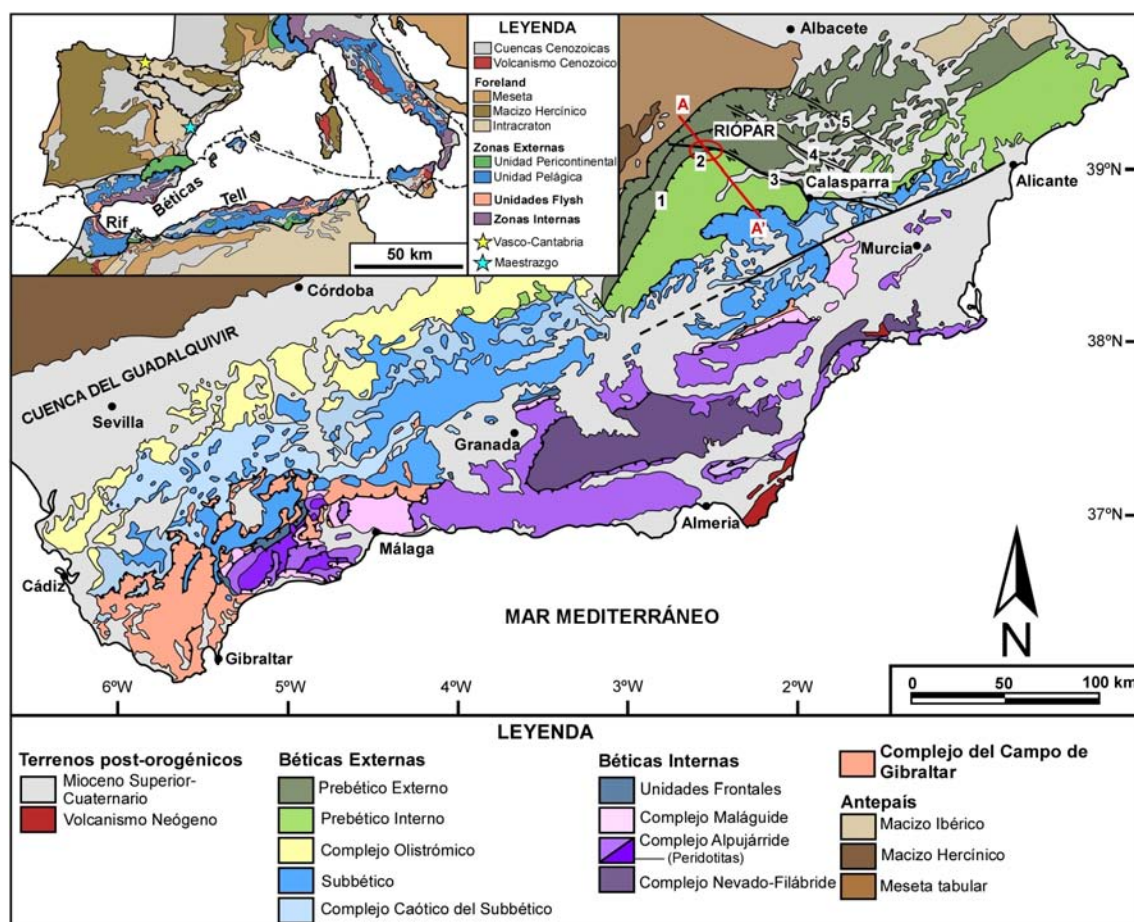


Fig. 2.1. Mapa geológico de la Cordillera Bética (modificado de Vera et al., 2004) en la que se distinguen las tres unidades estructurales y tectonosedimentarias más importantes: el Complejo del Campo de Gibraltar, las Béticas Internas y las Béticas Externas (véase Fig. 2.2 para el corte geológico de dirección A-A'). Los números se refieren a: (1) falla de Alto Guadalquivir; (2) falla de San Jorge; (3) falla de Socovos-Calasparra; (4) falla de Liétor; y (5) falla de Pozohondo.

2.1.1. La Cordillera Bética

En la Cordillera Bética se distinguen clásicamente tres unidades estructurales y tectonosedimentarias (Fallot, 1948; Fontboté, 1970; Julivert et al.,

1977; Vera y Martín-Algarra, 2004; entre otros): los materiales del Campo de Gibraltar (unidades de los Flysch), las Zonas Internas y las Zonas Externas (Fig. 2.1).

El **Complejo del Campo de Gibraltar** (Fig. 2.1) está formado por coberteras sedimentarias meso-cenozoicas alóctonas, fuertemente tectonizadas y despegadas de su sustrato original, pero no afectadas por metamorfismo alpino. Estos materiales se depositaron en facies marinas muy profundas, principalmente turbidíticas (facies *flysch*), sobre una corteza oceánica o una corteza continental muy adelgazada, lo que hace que este complejo se diferencie del resto de dominios tectosedimentarios Béticos (ej., Martín-Algarra, 1987; Reicherter et al., 1994; Martín-Algarra et al., 2004a).

Las **Zonas Internas** (Fig. 2.1) forman la región más intensamente deformada de la Cordillera Bética y están esencialmente constituidas por un apilamiento antiformal de unidades tectónicas superpuestas. Se reconocen clásicamente tres grandes complejos, diferenciados tanto por su emplazamiento tectónico como por las facies y edades de las distintas unidades litológicas, así como por la forma en que se desarrolló el metamorfismo (Blumenthal, 1927; Egeler y Simon, 1969; Torrés-Roldán, 1979; Martín-Algarra, 1987; García-Dueñas et al., 1988; Sanz de Galdeano, 1997; Azañón y Crespo-Blanc, 2000; Azañón et al., 2002). En el contacto de las Zonas Internas con las Externas o con el Complejo del Campo de Gibraltar existen unas unidades de difícil definición que han sido denominadas como Unidades Frontales de las Zonas Internas Béticas, atendiendo solamente a la posición geográfica y tectónica actual (Martín Algarra et al., 2004b). En líneas generales estos complejos son:

i) el Complejo **Nevado-Filábride** (Fig. 2.1), que ocupa la posición estructural inferior de las Zonas Internas (Egeler, 1963). Este complejo está constituido exclusivamente por rocas metamórficas de grado medio a bajo, con formaciones de esquistos grafitosos y carbonatos marmolizados, encontrándose también cuarcitas, metaareniscas, gneises, metabasitas y metaultramafitas. Aunque no existe una nomenclatura unánimemente aceptada para este complejo (Martín-Algarra et al., 2004c), se diferencian dos unidades con evoluciones metamórficas diferentes (Puga, 1971; Martínez-Martínez, 1986; Puga et al., 2002): Unidades Inferiores, compuestas por una sucesión de metapelitas de bajo grado

(micaesquistos grafitosos) de edad pre-Pérmica, y Unidades Superiores, constituidas por esquistos claros, cuarcitas, ortogneises, ultramafitas y mármoles, entre otras litologías, de edades atribuidas al Mesozocio-Cenozoico.

ii) el Complejo **Alpujárride** (Fig. 2.1), que ocupa la posición intermedia de las unidades que constituyen las Zonas Internas (Egeler y Simon, 1969). El contacto con el Complejo Nevado-Filábride (contacto inferior) es por superposición tectónica como mantos de corrimiento, aunque actualmente este contacto está profundamente modificado por la tectónica extensional Neógena, que afectó a todas las estructuras de las Zonas Internas (ej., Crespo Blanc et al., 1993; Azañon et al., 2002). Actualmente, no existe una nomenclatura unánimemente aceptada para las diferentes unidades que componen el Complejo Alpujárride, si bien es aceptado que existen tres grandes unidades diferenciadas según sus posiciones tectónicas (Aldaya y García-Dueñas, 1976; Aldaya et al., 1979; Tubía et al., 1992; Sanz de Galdeano, 1997; Azañon et al., 2002), denominadas informalmente: Alpujárride Inferior, caracterizada por un metamorfismo de bajo grado; Alpujárride Intermedio, en la que se identifica un metamorfismo de grado medio a alto; y Alpujárride Superior, la cual presenta en su base las peridotitas de Ronda y un metamorfismo de grado muy alto en la base de la sucesión metapelítica. En una sucesión Alpujárride tipo se diferencian tres conjuntos litoestratigráficos principales (Sanz de Galdeano, 1997; Martín-Algarra et al., 2004e): un conjunto inferior de edades comprendidas entre el Precámbrico y el Paleozoico formado por metapelitas grafitosas oscuras y cuarcitas impuras (metapsamitas); un conjunto intermedio constituido por metapelitas claras con niveles de cuarcitas, carbonatos y yeso, de edad Pérmica-Triásica; y un conjunto superior esencialmente carbonatado, de edad Triásica y más moderna, que está compuesto por calizas y dolomías frecuentemente marmolizadas.

iii) el Complejo **Maláguide** (Fig. 2.1) ocupa la posición superior de la pila de las unidades que conforman las Zonas Internas de la Cordillera Bética (Blumenthal, 1927; Durand-Delga, 1968). Al igual que sucede con los Complejos Nevado-Filábride y Alpujárride, el Complejo Maláguide se superpuso originalmente como manto cabalgante sobre el Complejo Alpujárride, el cual fue modificado por la tectónica extensional posterior. Este complejo está poco

afectado por metamorfismo alpino, y litológicamente se compone de un zócalo paleozoico, formado sobre todo por sedimentos clásticos de facies marinas profundas que fueron afectados por la Orogenia Varisca, al que se superpone discordantemente una cobertera representada por materiales Permo-Triásicos, Jurásicos, Cretácicos y Eocenos (Martín-Algarra, 1987; Martín-Algarra et al., 2004d).

Las **Zonas Externas** (Fig. 2.1) están formadas por materiales Mesozoicos y Cenozoicos depositados en el margen sur y sureste del Macizo Ibérico. Comprende materiales sedimentarios desde el Triásico hasta el Mioceno Inferior (ej., García-Hernández et al., 1980; Vera, 2001) con ausencia de metamorfismo alpino y caracterizados por facies generalmente marinas, desde pelágicas hasta costeras. Las Zonas Externas han sido tradicionalmente diferenciadas en dos grandes dominios según sus características tectonostratigráficas (Blumenthal, 1927; Fallot, 1948; Fontboté, 1970; Hermes, 1985; De Ruig, 1992; Vera et al., 2004; entre otros):

i) el **Subbético** (Fig. 2.1), que corresponde al dominio sedimentario más alejado del paleomárgen sudibérico y el cual está constituido por sedimentos de facies de talud y pelágicas. Este dominio, se caracteriza por presentar un despegue total de los materiales de la cobertera sedimentara y un desplazamiento con respecto a su sustrato. Dentro de este dominio se encuentran diferenciadas varias unidades estructurales, que a grandes rasgos coinciden con la distribución de subdominios paleogeográficos (ej., García-Dueñas, 1967; Fontboté, 1970; Azéma et al., 1979; García-Hernández et al., 1980 y 1989; Ruiz-Ortíz, 1980; Hermes, 1985; Martín-Algarra y Vera, 1989; Aguado et al., 1996; Vera, 2001; Vera et al., 2004): Dominio Intermedio, Subbético Externo, Subbético Medio y Subbético Interno. Este último, en el sector occidental de la Cordillera Bética, tiene entidad propia y se denomina Penibético. La diferencia fundamental entre los tres dominios del Subbético (Externo, Medio e Interno) se debe a la evolución sedimentaria del Jurásico tras la ruptura de la plataforma carbonatada del Lías Superior (Vera, 1988 y 2001). Los dominios Externo e Interno del Subbético se comportaron durante gran parte del Jurásico como áreas de umbral pelágico con formaciones de calizas nodulosas, mientras que el dominio Intermedio, localizado entre ambos

dominios, presentó una zona más subsidente con gran actividad volcánica submarina de edad principalmente Jurásica (Morata, 1993; Vera et al., 1997). Durante el periodo Cretácico la cuenca se homogenizó, desarrollando facies de ritmitas margoso-calcáreas, con algunas intercalaciones turbidíticas durante el Cretácico Inferior (Vera, 1988 y 2001). Por lo que respecta a los materiales del Paleógeno, estos se encuentran muy dispersos en toda la Zona Subbética presentando una gran variedad de litofacies (Vera et al., 2003).

ii) el **Prebético** (Fig. 2.1) corresponde al dominio paleogeográfico sedimentario más cercano del paleomárgen sudibérico, el cual está formado, en líneas generales, por sedimentos de facies de plataforma somera, de talud y pelágicas. Desde un punto de vista tectónico, la Zona Prebética es caracterizada por el arco estructural de Cazorla-Alcaraz-Hellín, el cual fue desarrollado durante la transición del Mioceno Medio al Superior (Rodríguez-Pascua et al., 2000). Tradicionalmente, el Prebético ha sido subdividido en dos zonas atendiendo a criterios tectonoestratigráficos (ej., Azema et al., 1979; Rodríguez-Estrella, 1979; García-Hernández et al., 1980; Jerez, 1981; Rodríguez-Tovar, 1993; Ruiz-Ortiz, 2001; Vera, 2001; Barbero y López-Garrido, 2006): el Prebético Externo, el más cercano al Macizo Ibérico, y el Interno, el más alejado del paleomárgen continental Ibérico.

El **Prebético Externo** (Figs. 2.1 y 2.2) está constituido por una serie Mesozoica de poca potencia, con ambientes sedimentarios que van desde el tipo continental al de plataforma continental, pasando por el marino lagunar, con una serie caracterizada por la presencia de importantes lagunas estratigráficas desde el Tithoniense hasta el Neocomiense (García-Hernández, 1980). Existe un predominio de afloramientos Triásicos y Jurásicos (especialmente del Lías y Dogger) respecto a los materiales Cretácicos (Rodríguez-Estrella, 1979). El Triásico está representado por sedimentos detríticos rojos, casi exclusivamente continentales, que intercalan algunos niveles carbonatados de poca potencia. El Jurásico Inferior está constituido por predominio de dolomías con intercalaciones de margocalizas y arcillas. El Jurásico Medio también está representado por abundantes dolomías y localmente por calizas hacia techo. El Jurásico Superior se caracteriza por la presencia de calizas nodulares, margas y margocalizas, y localmente hacia techo por facies de tipo "Purbeck" (Jurásico terminal). El

Cretácico Superior, de poco espesor, está representado por dolomías del Cenomaniense-Turonense y depósitos lagunares del Senoniense. No existen sedimentos del Paleógeno, debido a que durante este periodo el Prebético Externo se encontraba emergido, siendo los últimos sedimentos registrados los correspondientes al Mioceno Inferior (García-Hernández et al., 1980). Tectónicamente el Prebético Externo constituye una zona de escamas fuertemente imbricadas vergentes hacia el NO (Fig. 2.2).

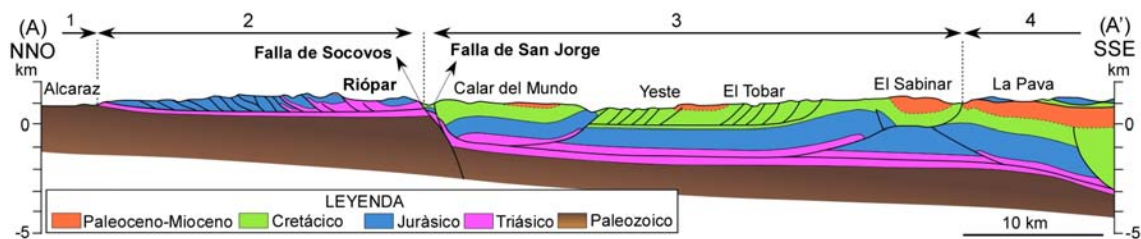


Fig. 2.2. Corte geológico del Prebético de acuerdo con Banks y Warburton (1991) y Navarro-Ciurana et al. (2016). Los números se refieren a: (1) Macizo Ibérico; (2) Prebético Externo; (3) Prebético Interno; y (4) Subbético (véase Fig. 2.1 para la localización).

El **Prebético Interno** (Figs. 2.1 y 2.2) presenta una sucesión de materiales de plataforma marginal a facies de talud que comprenden edades desde el Triásico hasta el Mioceno Inferior, aunque afloran extensamente las rocas Cretácicas, y en menor medida Paleógenas, sobre las Jurásicas y Triásicas. El Cretácico Inferior está representado por una gran variedad de facies, aunque hacia las partes más internas de la cuenca Mesozoica Prebética aumentan las de tipo pelágica. Los materiales del Neocomiense están constituidos principalmente por calizas y margas (Berriasiense y Valanginiense Superior-Hauteriviense), y por facies de tipo mareal, lagunar, arrecifal e incluso pelágico (Valanginiense Inferior). Son muy comunes las Facies Urgonianas (Aptiense-Albiense) (García-Hernández, 1978), las cuales están cubiertas por arcillas y arenas continentales de la Formación Utrillas. El Cretácico Superior, que aflora extensamente en este dominio, está formado por carbonatos pelágicos. También existen importantes afloramientos hacia el S del Prebético Interno de materiales Paleógenos, los cuales están constituidos por facies marinas con episodios continentales y costeros. Finalmente, el Mioceno Inferior es representado por calcarenitas y margas (García-Hernández, 1980). El Prebético Interno presenta

un estilo de estructura tectónica de grandes pliegues en general apretados, cabalgamientos subordinados y fallas de desgarre de dirección NNE-SSE (Fig. 2.2).

2.1.2 Evolución tectónica y paleogeográfica del Prebético

La evolución tectónica Mesozoica en el margen Prebético empezó con una etapa de extensión continental durante el Pérmico tardío-Triásico temprano relacionada con la apertura del Océano Tethys y la fragmentación del supercontinente Pangea debido a la divergencia de las placas Europea y Africana (Banks y Warburton, 1991; Barbero y López-Garrido, 2006). Esta etapa distensiva produjo la formación de grandes fosas tectónicas donde se depositaron gran cantidad de materiales detríticos procedentes de los terrenos hercínicos emergidos (Fig. 2.3). Durante el Pérmico Superior y el Triásico se generaron dominios de aguas muy someras con depósitos de arenas y arcillas continentales con algunas intercalaciones de calizas marinas (García-Hernández et al., 1980). Esta área costero-continental sufrió repetidas invasiones y retiradas del mar (ciclos transgresivo-regresivos) durante el Triásico Medio, debido a la expansión del Neothetys hacia el oeste, desarrollando dominios de aguas muy someras, que originaron la formación de importantes paquetes de calizas (García-Hernández et al., 1980). A finales del Triásico, se acumularon grandes depósitos de arcillas y evaporitas (Martín-Algarra y Vera, 2004; Pérez-Valera, 2005) (Fig. 2.3).

A principios del Jurásico, Iberia fue convertida prácticamente en una penillanura, rodeada de cuencas oceánicas con sedimentación esencialmente marina (Fig. 2.3). Durante el Jurásico Inferior hasta el Jurásico Medio se desarrollaron grandes plataformas carbonatadas poco profundas con episodios de llanuras mareales (Fig. 2.3; García-Hernández et al., 1980; Martín-Algarra y Vera, 2004). Estas plataformas carbonatadas se enclavan en un contexto geodinámico de post-extensión (Barbero y López-Garrido, 2006). Tanto los carbonatos del Jurásico Inferior como los del Dogger en la Zona del Prebético suelen estar afectados por una fuerte dolomitización (Fig. 2.3). Es habitual la

intercalación de margas y arcillas rojas con evaporitas en los carbonatos del Jurásico Inferior, denotando una cierta influencia continental.

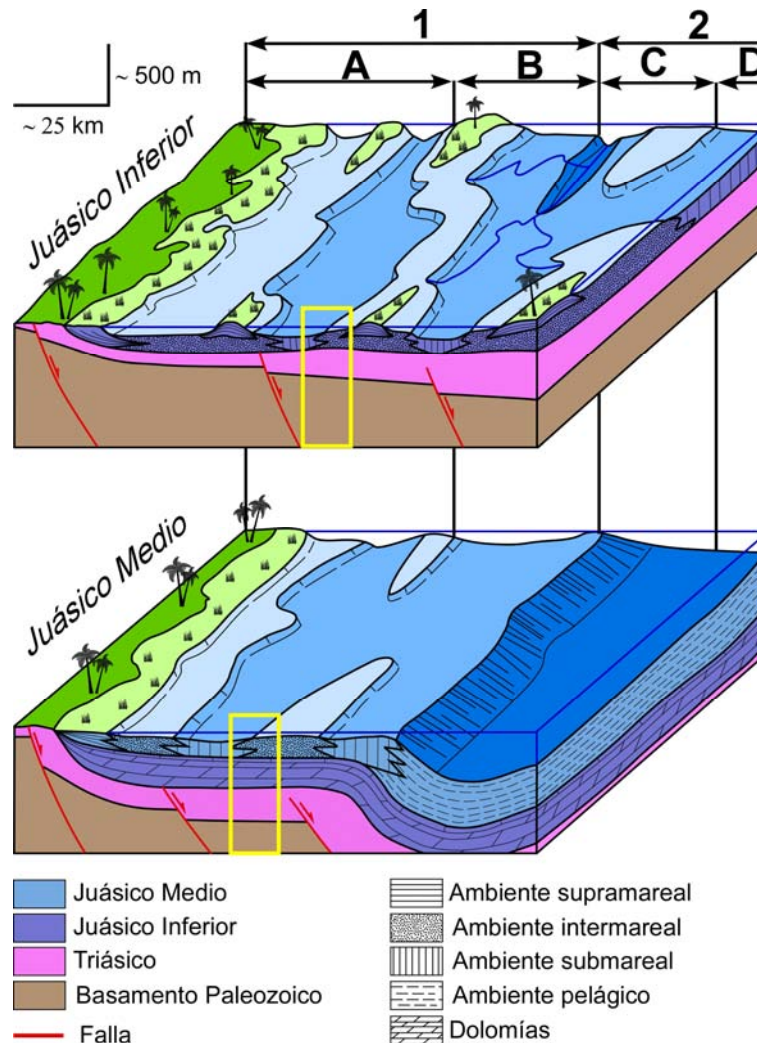


Fig. 2.3. Reconstrucciones paleogeográficas y tectónicas esquemáticas del Prebético durante el Jurásico Inferior y Medio. El rectángulo amarillo muestra la situación de la zona de estudio. 1) Prebético; 2) Subbético; A) Prebético Externo; B) Prebético Interno; C) Dominio Intermedio; D) Subbético Externo (Modificado de García-Hernández et al., 1980).

Un segundo estadio de extensión ocurrió desde el Jurásico Superior hasta el Cretácico Inferior, el cual estuvo relacionado con la apertura del Océano Atlántico Norte debido a la separación de las placas Ibérica y Africana (ej., Banks y Warburton, 1991; Arias et al., 1996). En la Zona Prebética, durante el Oxfordiense Medio y Superior se depositaron calizas nodulosas, y margas y margocalizas durante el Kimmeridgiense, en un medio marino con influencia pelágica (García-Hernández et al., 1980). Posteriormente, durante la regresión marina del Kimmeridgiense Medio, se depositan calizas en un ambiente de plataforma somera, principalmente en el Prebético Interno, como consecuencia

de fenómenos de subsidencia diferencial ligada a la inestabilidad tectónica, dejando amplios sectores del Prebético Externo emergidos y sometidos a erosión (García-Hernández et al., 1980). Durante el Cretácico Inferior se desarrollaron zonas subsidentes y altos pelágicos, hecho que permitió la clara diferenciación del Prebético Interno y el Externo del resto de la Cuenca Bética y del Macizo Ibérico (ej., Vilas et al., 2001) (Fig. 2.4). Durante el Berriasiense, se depositaron calizas y margas en ambientes supramareales a submareales con cierta influencia de mares abiertos (Fig. 2.4). Las facies del Valanginiense Inferior de Oeste a Este cambian de ambientes de marea baja, a lagunares, arrecifales e incluso pelágicos. Mientras que los sedimentos depositados durante el Valanginiense Superior-Hauteriviense, generalmente caracterizados por margas arenosas con ammonites, lutitas y arenas típicas de Facies “Weald”, denotan una fuerte influencia fluvial (García-Hernández et al., 1980).

Posteriormente tuvo lugar durante el Barremiense una nueva transgresión marina que originó depósitos de calizas de *cailloux noire* formadas en un medio palustre o pantanoso con dominio de ambientes supramareales (Fig. 2.4; Azéma, 1977; Rodríguez-Estrella, 1979). A esta le sigue una etapa de sedimentación continental que afectó localmente ciertas áreas del Prebético Interno depositándose margas y arcillas con intercalaciones de arenas, que cambió posteriormente a un ambiente marino con la colmatación de depósitos de calizas y margas (Azéma, 1977; Rodríguez-Estrella, 1979; García-Hernández, 1980). A finales del Cretácico Inferior la cuenca sedimentaria del Prebético sufrió cambios importantes debidos a la generación de surcos subsidentes con la llegada de abundantes materiales detríticos, formando los depósitos de las Facies Utrillas (Fig. 2.5; López-Garrido, 1971).

Durante el Cenomaniense-Turoniense, la Zona Prebética queda bajo el dominio de un mar epicontinental (Fig. 2.5) donde se depositaron carbonatos marinos, los cuales fueron extensamente dolomitizados (véase anexo 1). Posteriormente, durante el Senoniense se depositaron carbonatos de mar restringido y ambientes lagunares, hacia las áreas marginales, y marinas profundas, hacia las áreas internas (García-Hernández et al., 1980).

En el Prebético Externo no existen materiales del Paleógeno debido a que se produjo una interrupción sedimentaria ya que esta zona se encontraba

emergida (García-Hernández et al., 1980), mientras que en el Prebético Interno sí están presentes, siendo principalmente depósitos marinos del Eoceno. Las cuencas Paleógenas se desarrollaron en condiciones tectónicas compresivas relacionadas con los primeros estadios de la orogenia Alpina. Estos depósitos fueron superpuestos por sedimentos transgresivos marinos sin-orogénicos durante el Mioceno Inferior hasta el Mioceno Medio, los cuales pasaron a depósitos continentales post-orogénicos durante el Mioceno Superior (Calvo et al., 1978; Montenat et al., 1996).

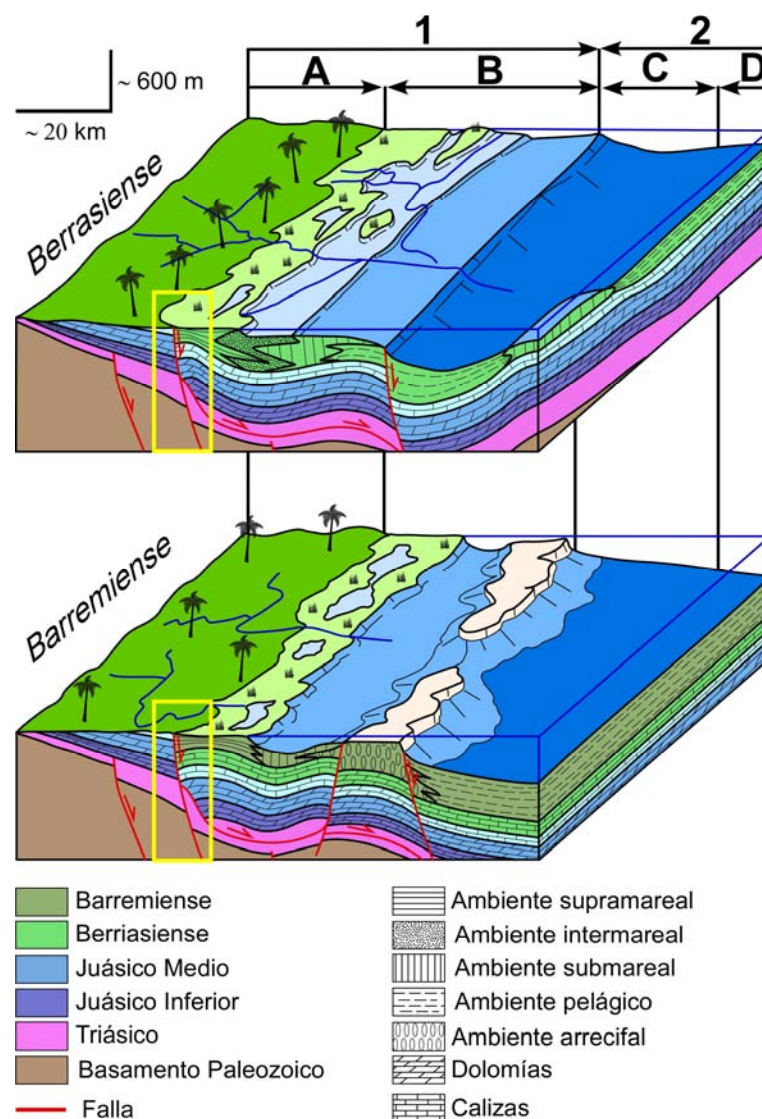


Fig. 2.4. Reconstrucciones paleogeográficas y tectónicas esquemáticas del Prebético durante el Berriasiense y el Barremiense (Cretácico Inferior). El rectángulo amarillo muestra la situación de la zona de estudio. 1) Prebético; 2) Subbético; A) Prebético Externo; B) Prebético Interno; C) Dominio Intermedio; D) Subbético Externo (Modificado de García-Hernández et al., 1980 y basado en las observaciones de campo).

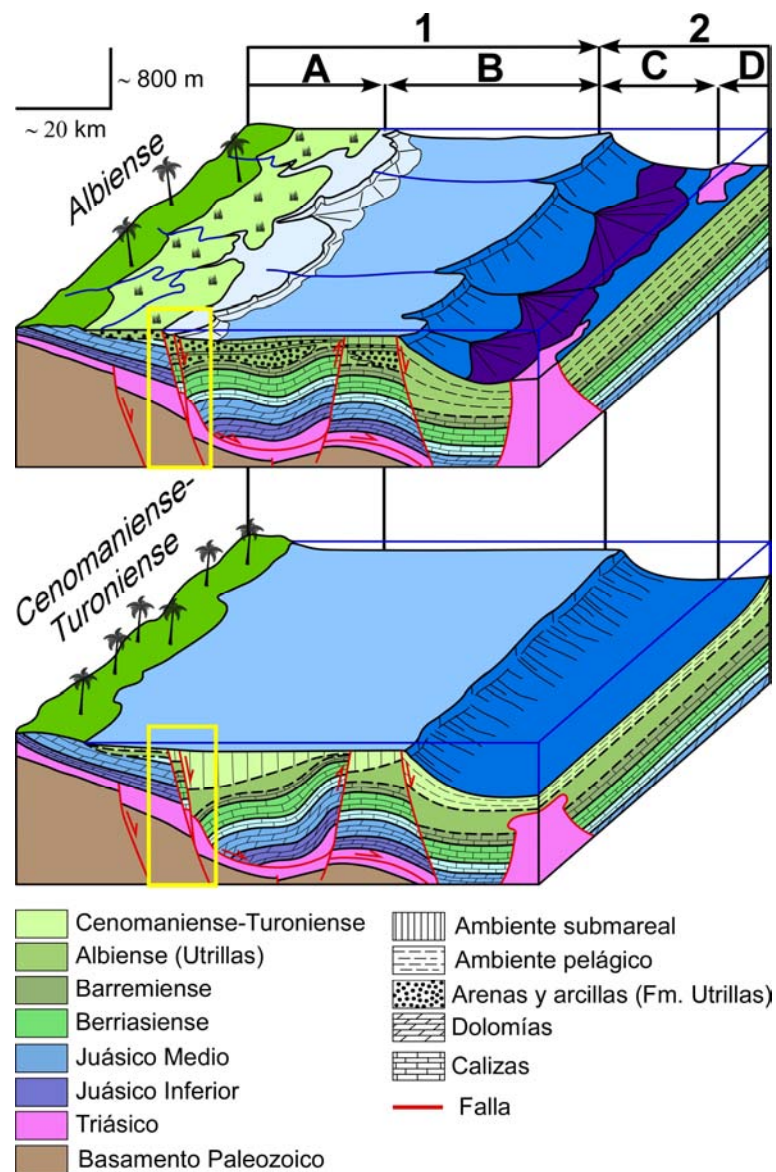


Fig. 2.5. Reconstrucciones paleogeográficas y tectónicas esquemáticas del Prebético durante el Albiense (Cretácico Inferior) y el Cenomaniense-Turonense (Cretácico Superior). El rectángulo amarillo muestra la situación de la zona de estudio. 1) Prebético; 2) Subbético; A) Prebético Externo; B) Prebético Interno; C) Dominio Intermedio; D) Subbético Externo (Modificado de García-Hernández et al., 1980 y basado en las observaciones de campo).

La destrucción del margen Prebético debido a la convergencia entre las placas Africana e Ibérica empezó en el Paleógeno, pero el principal estadio de compresión sucedió en el Mioceno con la estructuración de la Cordillera Bética como una cadena montañosa emergida (Barbero y López-Garrido, 2006). La deformación alpina principal tuvo lugar durante el Mioceno, con un estilo tectónico con predominio de pliegues e inversión de las fallas extensionales del Mesozoico, dando lugar a abundantes escamas tectónicas, cabalgamientos y fallas invertidas, sin que se desarrollasen grandes mantos de corrimiento. Son

frecuentes los diapiros del Triásico Superior y las inyecciones salinas en los núcleos de los pliegues y escamas. A final del Mioceno Superior el mar se retiró de las cuencas intramontañosas más separadas de las líneas de costas actuales, pasando a ser cuencas endorreicas. Durante esta etapa la tectónica dominante es de tipo *strike-slip*, que originó el desarrollo de la expresión actual de la falla de Socovos.

2.2. Contexto geológico de la zona de Riópar

En el área minera de Riópar aflora una secuencia estratigráfica carbonatada y detrítica (~2200 m de potencia) de edades comprendidas entre el Triásico y el Cretácico Superior, que culmina con sedimentos del Terciario. Tres dominios son bien diferenciados en la zona de Riópar (Fig. 2.6): i) al norte de la falla de Socovos, en el cual floran los materiales del Triásico así como la secuencia carbonatada del Jurásico Inferior y Medio; ii) al sur de la falla de San Jorge, donde predominan en afloramiento los materiales Cretácicos sobre los Jurásicos y Triásicos; y iii) entre las fallas de Socovos y San Jorge, en el que afloran extensamente los materiales carbonatados de edades comprendidas entre el Jurásico Superior y el Cretácico Inferior, parte de los cuales aparece fuertemente dolomitizados (Figs. 2.6 y 2.7: véase capítulo 3 de esta tesis), y en la cual se hospedan las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) (Figs. 2.6 y 2.7: véase los capítulos 4 y 5 de esta tesis). Consecuentemente, la falla de Socovos-San Jorge constituye un importante límite paleogeográfico, diferenciando los sedimentos que constituyen el Prebético Externo, hacia el N, y el Interno, hacia el S (Figs. 2.6).

2.2.1. Litoestratigrafía

En la Figura 2.7 se muestra la estratigrafía general de la Zona de Riópar basada en las observaciones de campo y trabajos previos publicados (ej., Rodríguez-Estrella, 1979; Martín-Chivelet, 1994; Vera et al., 2004; Vilas et al., 2004; entre otros). La secuencia del Triásico al Jurásico Medio aflora extensamente al N de la falla de Socovos, mientras que al S de la falla aflora la secuencia del Jurásico Superior al Cretácico Superior (Fig. 2.6).

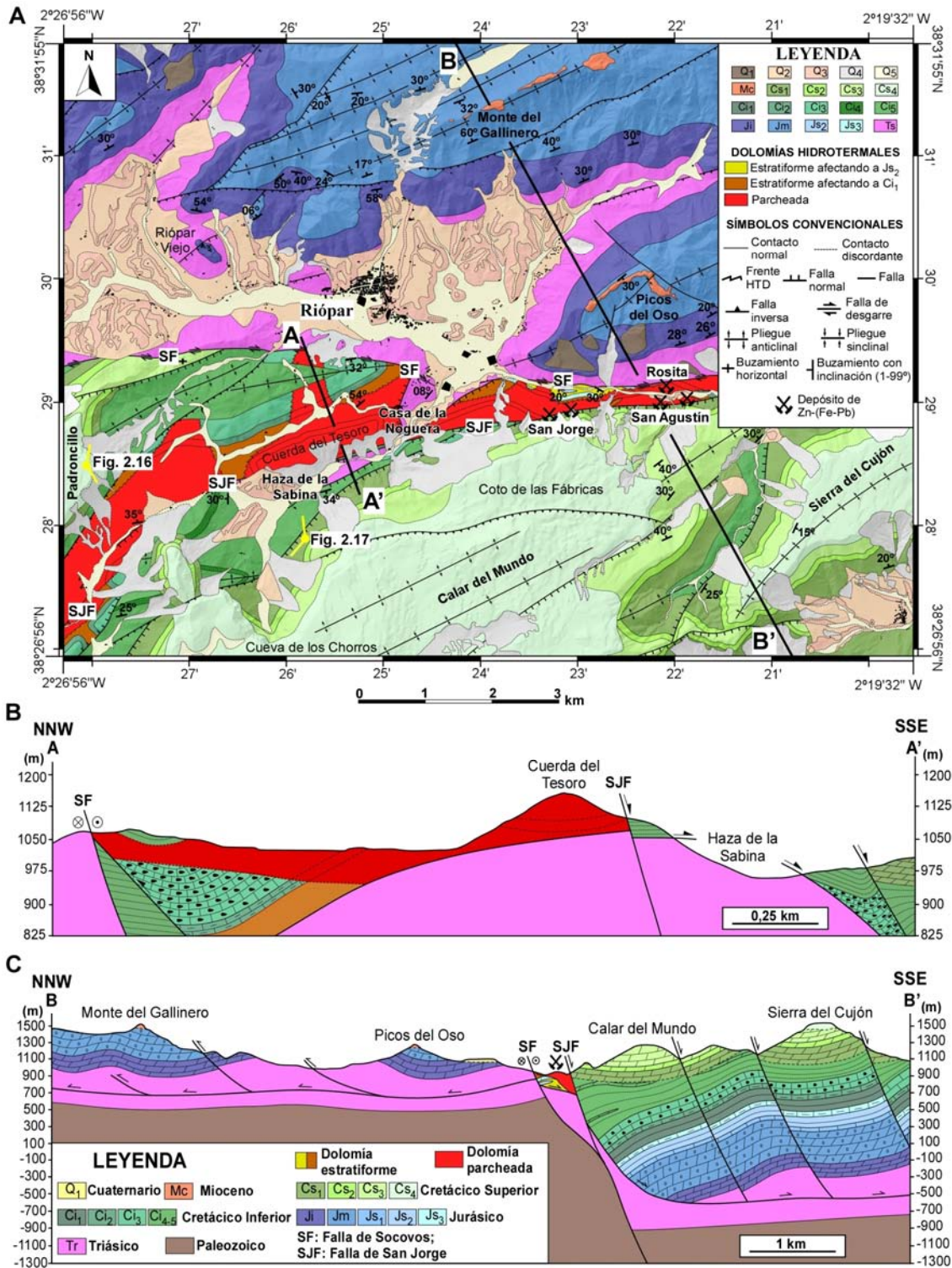


Fig. 2.6. Mapa (A) y cortes (B y C) geológicos de la zona de estudio, basados en observaciones propias y el mapa continuo del IGME a escala 1:50.000 (Rodríguez-Estrella y García-Vélez, 1975; Fernández-Gianotti et al., 2001). Tr: areniscas y arcillas con niveles evaporíticos del Triásico; Ji: dolomías del Jurásico Inferior; Jm: dolomías de aspecto azucarado del Jurásico Medio; Js₁: Calizas del Oxfordiense Superior al Kimmeridgiense Medio; Js₁: Formación Puerto Lorente; Js₂, Js₃, Ci₁: Formación Sierra del Pozo; Ci₂: Formación Cerro Lobo; Ci₃: Formación Arroyo de los Anchos; Ci₄: areniscas y arcillas de las Facies Utrillas; Ci₅: dolomías del Albiense; Cs₁, Cs₂, Cs₃: dolomías del Cenomaniense-Turonense; Cs₄: calizas del Coniaciense-Santonense; Mc: conglomerados polmícticos del Mioceno; Q₁: coaluvial indiferenciado; Q₂: abanicos aluviales; Q₃: derrubios en abanicos aluviales; Q₄: derrubio de laderas; Q₅: coaluvial reciente; SF: Falla de Socovos; SJF: Falla de San Jorge.

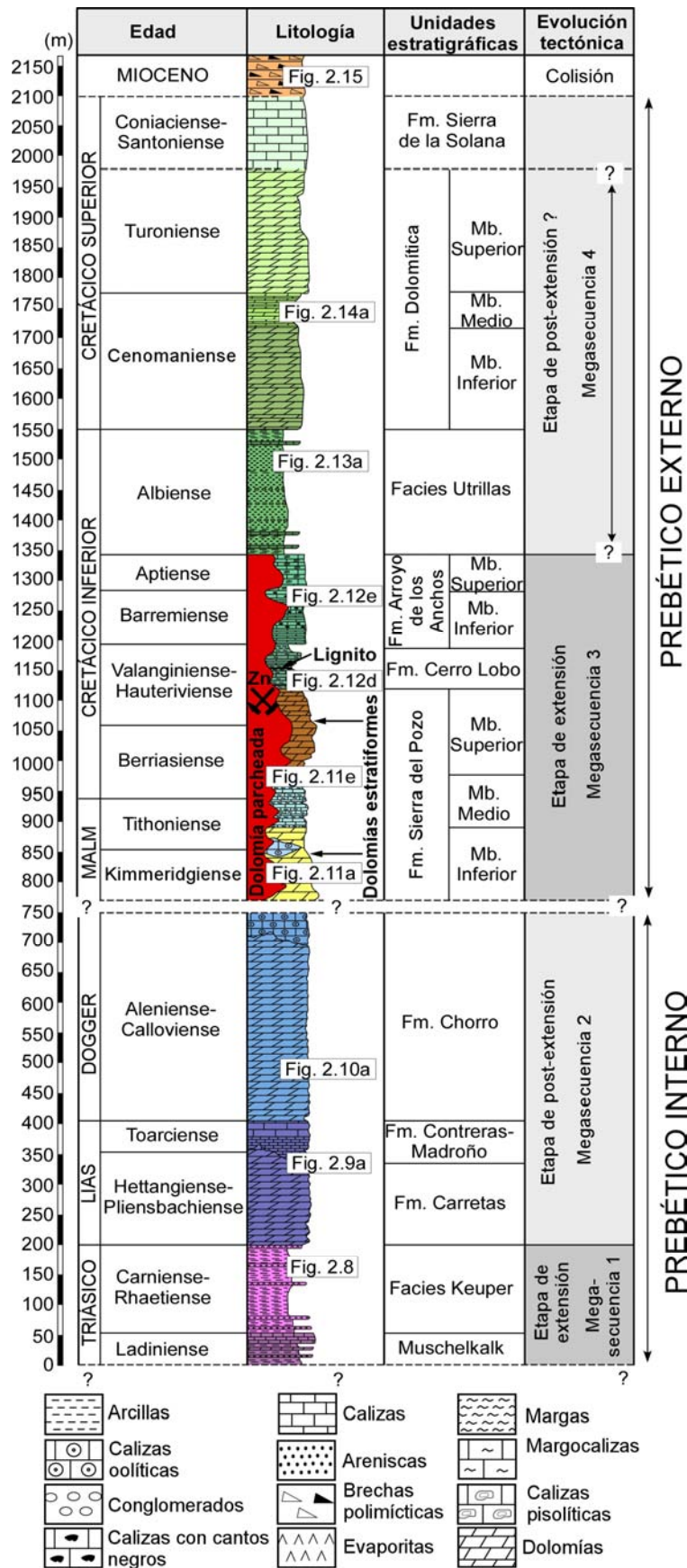


Fig. 2.7. Columna estratigráfica esquemática de la zona de estudio basada en las observaciones de campo y trabajos previos publicados (ej., Rodríguez-Estrella, 1979; Martín-Chivelet, 1994; Vera, 2001; Vilas et al., 2004; Barbero y López-Garrido, 2006; entre otros).

El registro estratigráfico del Triásico en las Zonas Externas de la Cordillera Bética está constituido por facies de tipo “germánica”: Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper (ej., García-Hernández et al., 1980; Pérez-Valera, 2005), aunque en la zona de Riópar únicamente se han reconocido las unidades litoestratigráficas del Muschelkalk, que afloran escasamente en la zona de estudio, y del Keuper (Fig. 2.7), las cuales están extensamente representadas al norte de la falla de Socovos (Fig. 2.8a). Los materiales del Muschelkalk están formados por alternancia de calizas con fucoides y margocalizas, en algunos tramos reemplazados por dolomías microcristalinas, así como por intercalaciones de arcillas rojas. Por otra parte, los materiales detríticos del Keuper están constituidos por arcillas versicolores, arenas y areniscas con importantes niveles evaporíticos (Fig. 2.8b).

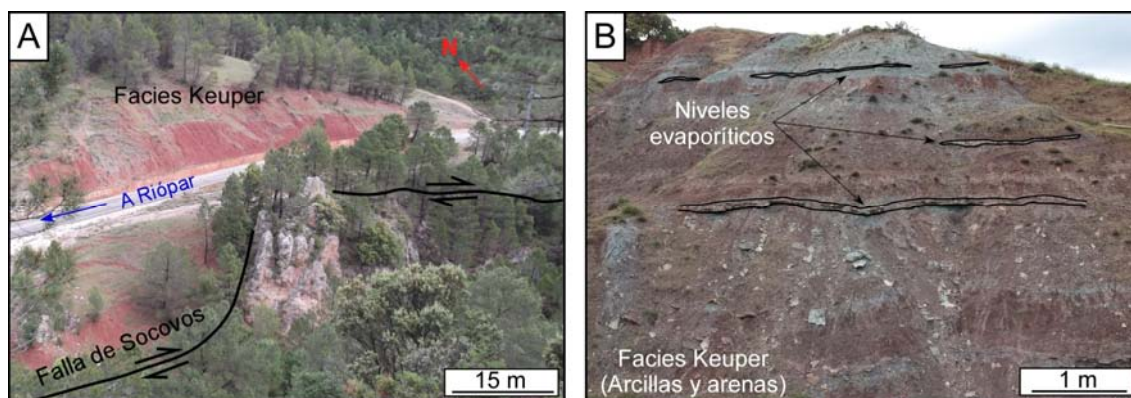


Fig. 2.8. Fotografías de campo de afloramientos del Triásico. **A)** Contacto de las Facies del Keuper (N de la imagen) con las calizas dolomitizadas del Jurásico Superior (S de la imagen) a través de la falla de desgarre dextrosa de Socovos. **B)** Afloramiento de las Facies Keuper, las cuales están constituidas por arcillas versicolores y areniscas con intercalaciones de evaporitas.

La secuencia carbonatada del Jurásico Inferior (alrededor de 200 m de espesor) en el Prebético Externo está formada por las Formaciones Carretas, Madroño, Colleras y Contreras (ej., Rodríguez-Estrella et al., 1979; Acosta y García-Hernández, 1988). En la zona de Riópar las Fms. Madroño, Colleras y Contreras, que se disponen a techo de la Fm. Carretas, no se presentan bien diferenciadas, por lo que se ha considerado como una única Formación: la Fm. Madroño-Contreras (Fig. 2.7). A techo de los materiales detrítico-yesíferos del Keuper aflora la Fm. Carretas (Hettangiense-Pleinsbachiense; Fig. 2.9a), que corresponde a calizas dolomitizadas de coloraciones grisáceas a rojizas. De

forma generalizada, en esta Formación se han reconocido dos tipos de cristales de dolomita (Fig. 2.9b): i) dolomitas de morfologías anhedrales a subhedrales de tamaños inferiores a 100 μm ; y ii) dolomitas euhedrales romboédricas zonadas de tamaños inferiores a 1,5 mm. Aunque en la mayoría de los casos estas dolomías no presentan una marcada porosidad, en algunas muestras se ha podido constatar la presencia de porosidad intercrystalina de tamaños inferiores a 0,5 mm (Fig. 2.9b). A techo de la Fm. Carretas, y mediante un frente de dolomitización (Figs. 2.9a y 2.9c), afloran las calizas pardas estratificadas de la Fm. Madroño-Contreras (Toarciense; Fig. 2.9a). El frente de dolomitización sucede principalmente a través de estilolitos y fracturas milimétricas (Fig. 2.9c). Estas calizas están constituidas por *grainstones* y *packstones* fosilíferos intra-pelsparíticos (Fig. 2.9d), y *wackstones* y *mudstones* intra-pelmicríticos (Figs. 2.9c y Fig. 2.9e), las cuales forman una secuencia cíclica. Los componentes fósiles reconocidos en las calizas del Lías están representados por gasterópodos, bivalvos, foraminíferos (genero: *Ammomarginulina*; *Verneuilinoides*, *Textularia*, *Redmondina*, *Spirillina*, *Lenticulina*, *Triloculina*, *Quinqueloculina* y *Epistomina*; Fig. 2.9), algas verdes dasicladáceas y espículas de esponjas (Figs. 2.9e y 2.9f).

El Jurásico Medio en la zona de estudio está constituido por los carbonatos de la Fm. Chorro (Aleniense-Calloviense), la cual presenta una potencia aproximada de 300 m (Fig. 2.7). Hacia base de la Formación predominan potentes niveles de calizas dolomitizadas de coloración blanquecina y aspecto azucarado (Fig. 2.10a). En líneas generales, estas dolomías están formadas por cristales de dolomita euhedral de tamaños inferiores a 1 mm (Fig. 2.10b). Las dolomías del Dogger suelen presentar una acusada porosidad intercrystalina de tamaños que varían del orden milimétrico al centimétrico. Ocasionalmente, esta porosidad llega a constituir el 10% de la muestra (Fig. 2.10b). Hacia techo, y mediante un frente de dolomitización, afloran las calizas de la Fm. Chorro, las cuales están constituidas por *grainstones* y *packstones* fosilíferos intra-oosparíticos (Fig. 2.10c), *packstones* intra-pelsparíticos con abundante fauna (Fig. 2.10d) y *mudstones*. La principal macrofauna reconocida está representada principalmente por gasterópodos, bivalvos (predominantemente ostreidos), corales, espículas de esponjas y equinoideos (Figs. 2.10c y 2.10d).

Habitualmente los ooides, de grano soportado y morfologías concéntricas y alargadas, se presentan micritizados (peloides bahmíticos: Fig. 2.10c).

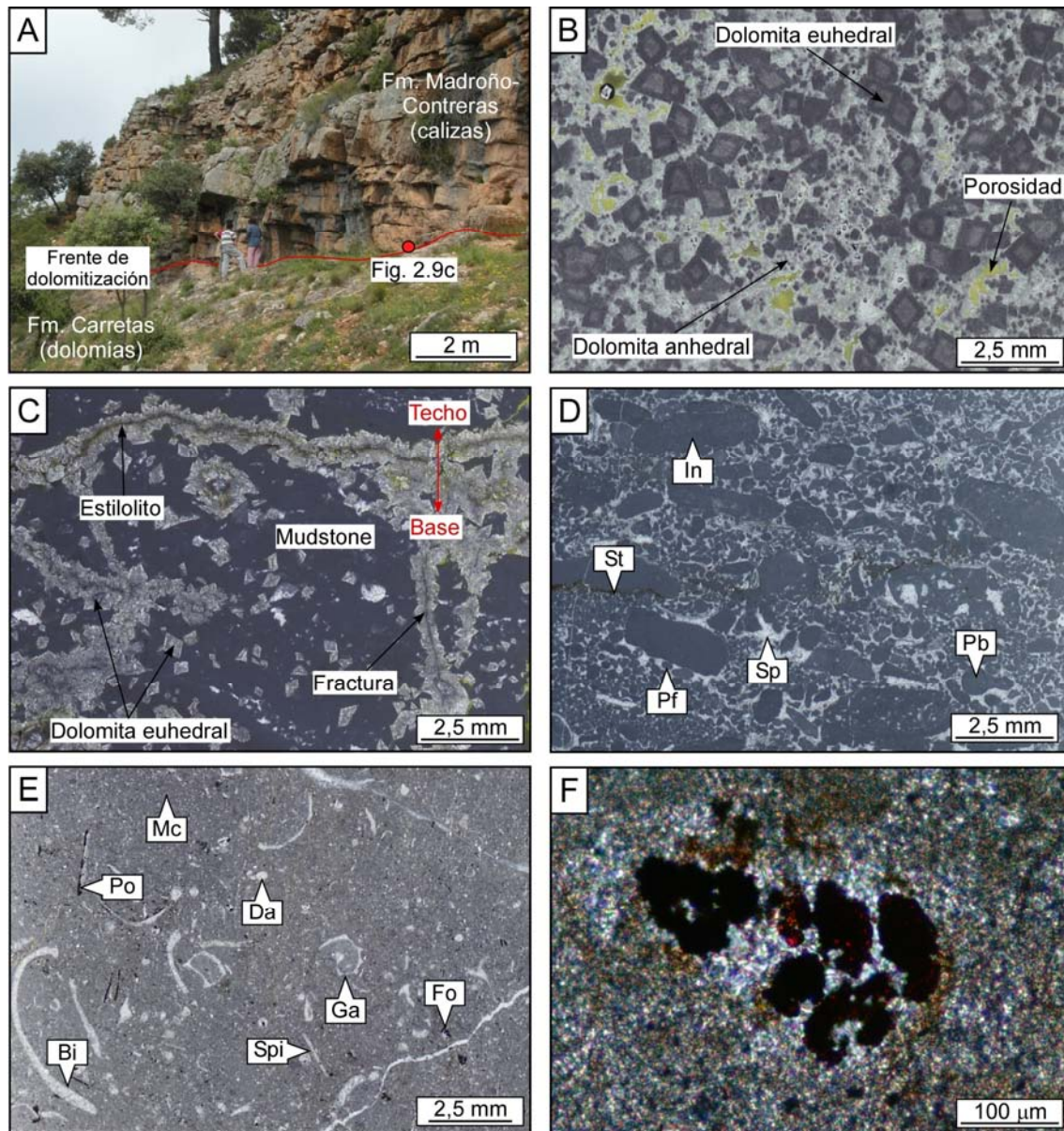


Fig. 2.9. A) Fotografía del frente de dolomitización que delimita a base las dolomías de la Fm. Carretas y a techo las calizas de la Fm. Madroño-Contreras (Jurásico Inferior). **B)** Microfotografía en luz transmitida (LT) y en nicoles descruzados (ND) de la dolomía de la Fm. Carretas. **C)** Microfotografía (LT-ND) del frente de dolomitización. En este caso la dolomitización afecta a una caliza de tipo *mudstone* de la Fm. Madroño-Contreras. **D)** Característica petrográfica (microfotografía en LT y ND) de una muestra representativa de *grainstone* intra-pelsparítico de la Fm. Madroño-Contreras. **E)** Microfotografía (LT-ND) de una muestra representativa de *wackstone* intra-pelmicrítico de la Fm. Madroño-Contreras. **F)** Detalle de un foraminífero aglutinado (*Textulariina: textularia*). Bi: bivalvo; Da: algas verdes dasicladáceas; In: intraclasto; Fo: foraminífero; Ga: gasterópodo; Mc: matriz microcristalina de calcita; Pb: peloides bahmítico (ooides micritizados); Pf: peloides fecal (pellets); Po: pirita oxidada; Sp: esparita; Spi: espícula de esponja; St: estilolito.

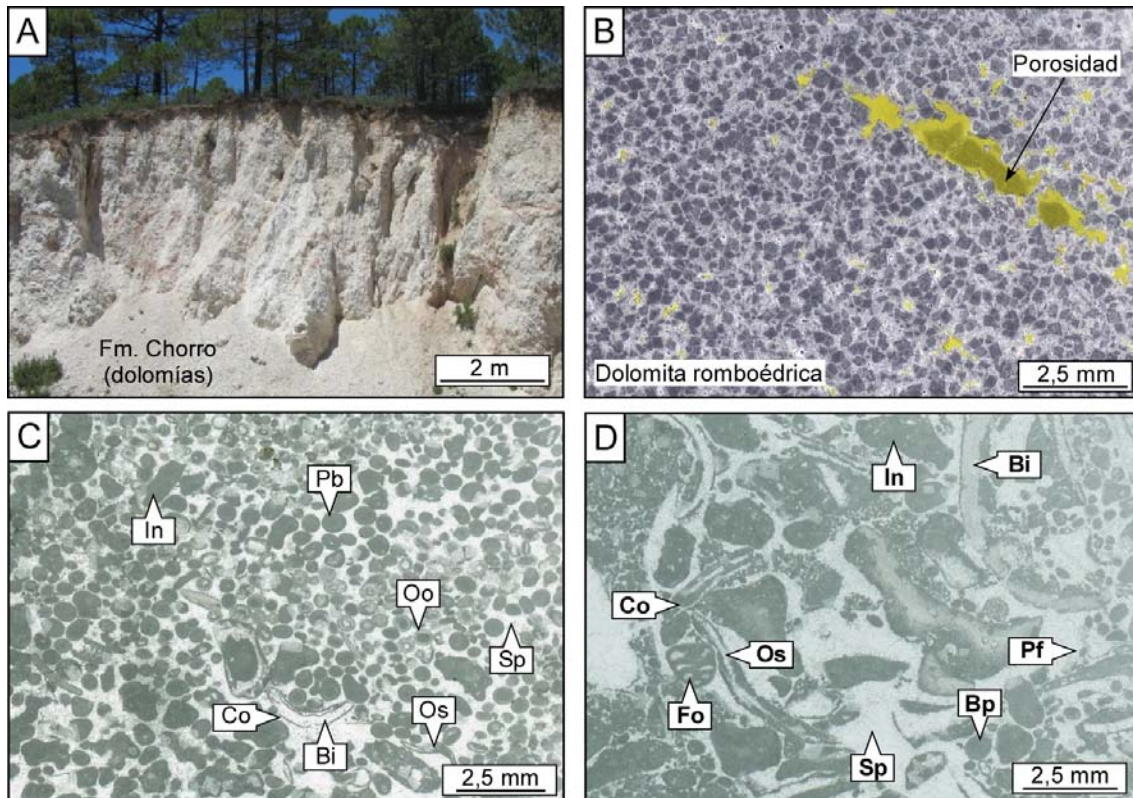


Fig. 2.10. A) Imagen de campo de las dolomías de la Fm. Chorro (Jurásico Medio). **B)** Microfotografía en luz transmitida (LT) y en nicoles descruzados (ND) de la dolomía de la Fm. Chorro. **C)** Característica petrográfica (microfotografía en LT y ND) de una muestra representativa de *grainstone* intra-oosparítico del Miembro calizo de la Fm. Chorro. **D)** Microfotografía (LT-ND) de una muestra representativa de un *packstone* intra-pelmicrítico del Miembro calizo de la Fm. Chorro. Bi: bivalvo; Co: cortioide (envuelta micrítica); In: intraclasto; Fo: foraminífero; Oo: oolito; Os: ostreido; Pb: peloide bahmítico (ooide micritizado); Pf: peloide fecal (pellet); Sp: esparita.

La secuencia carbonática del Jurásico Superior al Cretácico Inferior, que aflora entre las fallas de San Jorge y Socovos (Fig. 2.6), se encuentra extensamente afectada por procesos de dolomitización. De forma generalizada, se han reconocido dos tipos de dolomías: i) estratiformes, controladas por la configuración estratigráfica; y ii) parcheadas, controladas por fallas y fracturas (Figs. 2.6 y 2.7). La dolomitización es mucho más acusada cerca de la falla de San Jorge, donde los procesos de reemplazamiento de las unidades carbonatadas por dolomías son más penetrativos, obliterando casi por completo las estructuras sedimentarias tales como las estratificaciones y laminaciones. Por otra parte, estas dolomías constituyen las rocas de caja de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) de Riópar (Navarro-Ciurana et al., 2016: véase capítulos 4 y 5 en esta tesis). Aunque, tradicionalmente a estas dolomías se les asignó una edad del Jurásico Medio (Fernández-Gianotti, 2001), posiblemente

debido a su aspecto similar con las dolomías de la Fm. Chorro, las observaciones de campo, así como los estudios estratigráficos y petrográficos presentados a continuación, constatan que los carbonatos previos a los procesos dolomitizantes fueron depositados durante el Jurásico Superior y el Cretácico Inferior.

El Jurásico Superior está representado por una sucesión estratigráfica de aproximadamente 200 m de espesor en afloramiento (Fig. 2.7). En líneas generales, las Formaciones que constituyen el Jurásico Superior en el límite entre el Prebético Interno y el Externo son la Fm. Puerto Lorente y el Miembro Inferior y Medio de la Fm. Sierra del Pozo (ej., Rodríguez-Estrella et al., 1979; Acosta y García-Hernández, 1988; Rodríguez-Tovar, 1993). Los carbonatos del Jurásico Medio y Superior típicamente están separados por un *hard-ground*, marcando un periodo en el cual no hubo sedimentación durante el Calloviense y el Oxfordiense Inferior (Vilas et al., 2004). Esta estructura no ha sido observada en la zona de Riópar debido a que la Formación Puerto Lorente (Oxfordiense Superior-Kimmeridgiense Medio) no aflora.

El Miembro Inferior de la Fm. Sierra del Pozo (Kimmeridgiense Medio-Tithoniense Inferior; Fig. 2.7) consiste en dolomías microcristalinas de coloraciones grisáceas a blanquecinas (Fig. 2.11a). En esta unidad se han observado los dos tipos de dolomías: i) una dolomía estratiforme (Fig. 2.11a) de grano fino formada por cristales de dolomita subhedral a euhedral, que reemplaza calizas oolíticas y la cual presenta porosidad móldica (Fig. 2.11b); y ii) una dolomía parcheada asociada a fracturación (Fig. 2.11a) constituida por cristales de dolomita romboédrica y barroca (*saddle*), la cual recrystaliza las dolomías estratiformes formando abundante porosidad intercristalina (Fig. 2.11c). Adicionalmente, se han identificado diferentes lentejones de calizas levemente afectados por esta dolomitización (Fig. 11d). En líneas generales, estas calizas están constituidas por *grainstones* y *packstones* oosparíticos (Fig. 2.11d) y *mudstones*.

El Miembro Medio de la Fm Sierra del Pozo (Tithoniense Superior-Berriasiense Inferior; Figs. 2.7 y 2.11e) está formado por alternancias rítmicas de calizas grises nodulosas y margocalizas altamente estilolitizadas (Fig. 2.11f). La macrofauna reconocida en esta unida está representada principalmente por

braquiópodos. La dolomitización en este caso es menos penetrativa y solo se reconocen las dolomías de tipo parcheada formadas principalmente por cristales romboédricos de dolomita. El frente de dolomitización ocurre a través de las porosidades que generan los estilolitos (Fig. 2.11f).

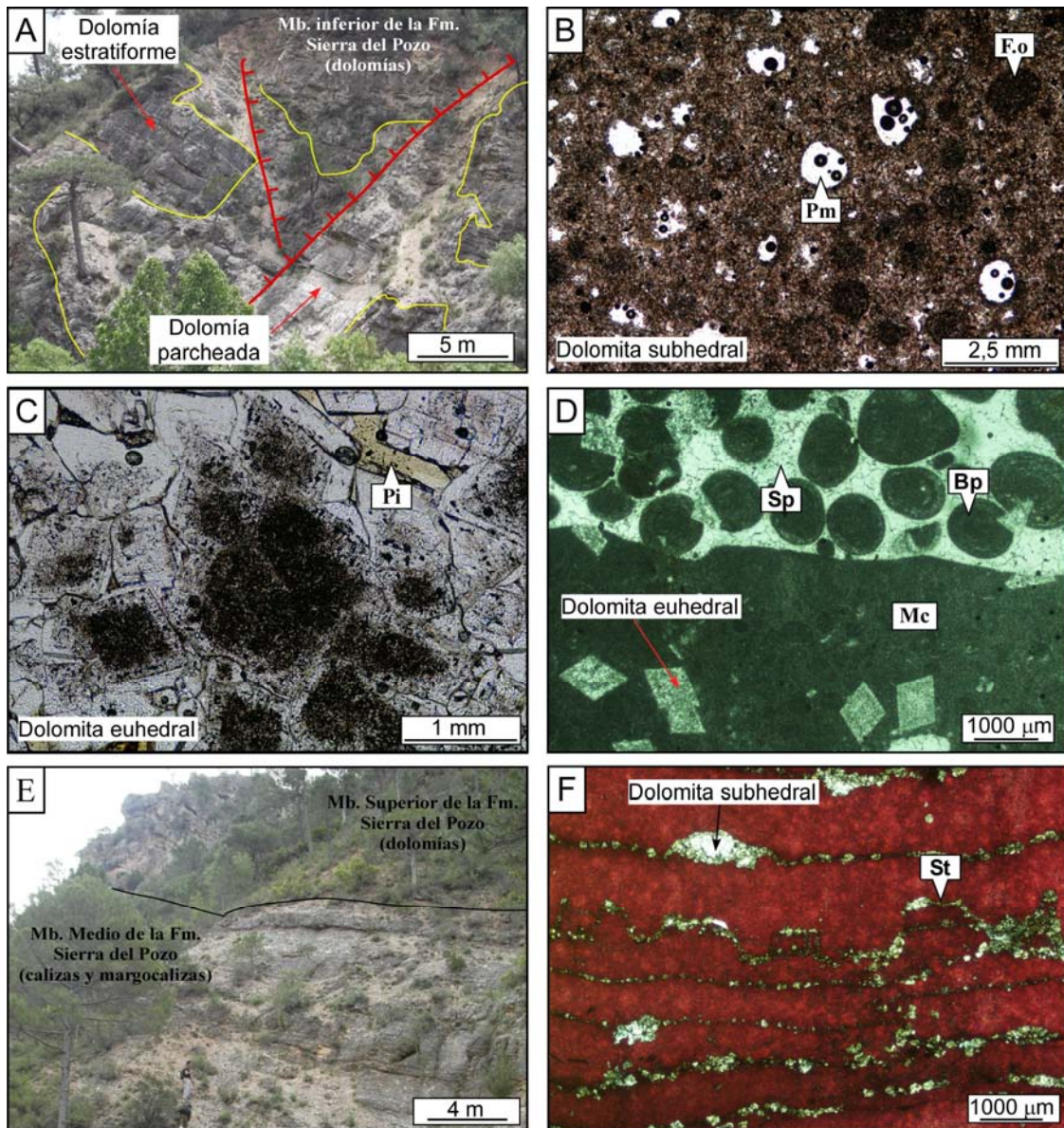


Fig. 2.11. **A)** Imagen de campo de las dolomías estratiformes y parcheadas del Miembro Inferior de la Fm. Sierra del Pozo (Jurásico Superior). **B)** Microfotografía en luz transmitida (LT) y en niculos descruzados (ND) de la dolomía estratiforme. **C)** Microfotografía (LT-ND) de la dolomía parcheada. **D)** Microfotografía (LT-ND) de *packstone* intra-oosparítico levemente afectado por procesos de dolomitización. **E)** Imagen de campo del límite entre las calizas y margocalizas del Miembro Medio de la Fm. Sierra del Pozo y las dolomías del Mb. Superior de la Fm. Sierra del Pozo. **F)** Microfotografía (LT-ND) de la margocaliza estilolitizada del Mb. Medio de la Fm. Sierra del Pozo. Nótese como los cristales de dolomita precipitan a lo largo de la porosidad que presentan los estilolitos (color rojo: calcita mediante tinción con rojo de alizarina y ferricianuro potásico). Bp: peloide bahmítico (ooides micritizado); F.o: fantasmas de ooides; Mc: matriz microcristalina de calcita; Pi: porosidad intercrystalina; Pm: porosidad móldica; Sp: esparita.

En la zona de estudio, la secuencia carbonática-detrítica del Cretácico Inferior está formada por el Miembro Superior de la Fm. Sierra del Pozo y por las Formaciones Cerro Lobo, Arroyo de los Anchos y Utrillas (ej., Vilas et al., 2004; Fig. 2.7). El Miembro Superior de la Fm. Sierra del Pozo (Berriasiense Superior-Valanginiense Inferior; Fig. 2.11e) está constituido por dolomías grises estratificadas que reemplazan extensamente *grainstones* y *packstones* intraoosparíticos, ocasionalmente con abundante porosidad móldica generada a través de la disolución de orbitolínidos (Fig. 2.12a). De igual modo que sucede con las dolomías del Miembro Inferior de la Fm. Sierra del Pozo, se han reconocido dos tipos de dolomías: i) estratiformes de grano fino (Fig. 2.12b); y ii) parcheadas formadas por cristales romboédricos de dolomita, así como por dolomitas barrocas (*saddle*) (Fig. 2.12c).

Aunque de forma generalizada la Fm. Cerro Lobo (Valanginiense Superior-Hauteriviense) en el Prebético presenta características de las Facies “Weald” (García-Hernández et al., 1980), constituidas por materiales principalmente terrígenos, en la zona de estudio abundan las margocalizas y calizas de coloraciones pardas con finos niveles de lignitos (Fig. 2.12d) sobre los materiales detríticos. En la zona de Riópar dos Miembros son diferenciados en la Fm. Arroyo de los Anchos (Barremiense-Aptiense): el Miembro Inferior, el cual está formado por calizas grises con intraclastos de cantos negros (*cailloux noire*) (Fig. 2.12e); y el Miembro Superior, que corresponde a calizas con pisolitos ferruginosos (Fig. 2.12f). Habitualmente estas dos unidades presentan transiciones graduales. Los dos Miembros suelen estar afectadas, en menor o mayor grado, por una dolomitización de tipo parcheada. En las zonas donde la dolomitización es incipiente se ha reconocido dolomita *saddle* rellenando fracturas y conformando brechificaciones (Fig. 2.12e).

Los materiales de las facies Utrillas (Albiense; Fig. 2.7) están constituidos generalmente por arenas cuarcíticas muy poco cementadas (Figs. 2.13a y 2.13b) con niveles ricos en materia orgánica. Hacia base y en contacto con el Mb. Superior de la Fm. Arroyo de los Anchos abundan niveles de arcillas rojas, mientras que hacia techo de la Fm. Utrillas, y casi en contacto con la Fm. Dolomítica del Cenomaniense-Turonense, predominan areniscas cuarcíticas con cemento principalmente dolomítico caracterizadas por la escasez de fracción

arcillosa (Fig. 2.13c). Adicionalmente la Fm. Utrillas presenta diferentes niveles de calizas fosilíferas dolomitizadas (Figs. 2.6), en las que se ha reconocido relictos de orbitolínidos, componentes detríticos y cristales anhedrales a subhedrales de dolomita (Fig. 2.13d).

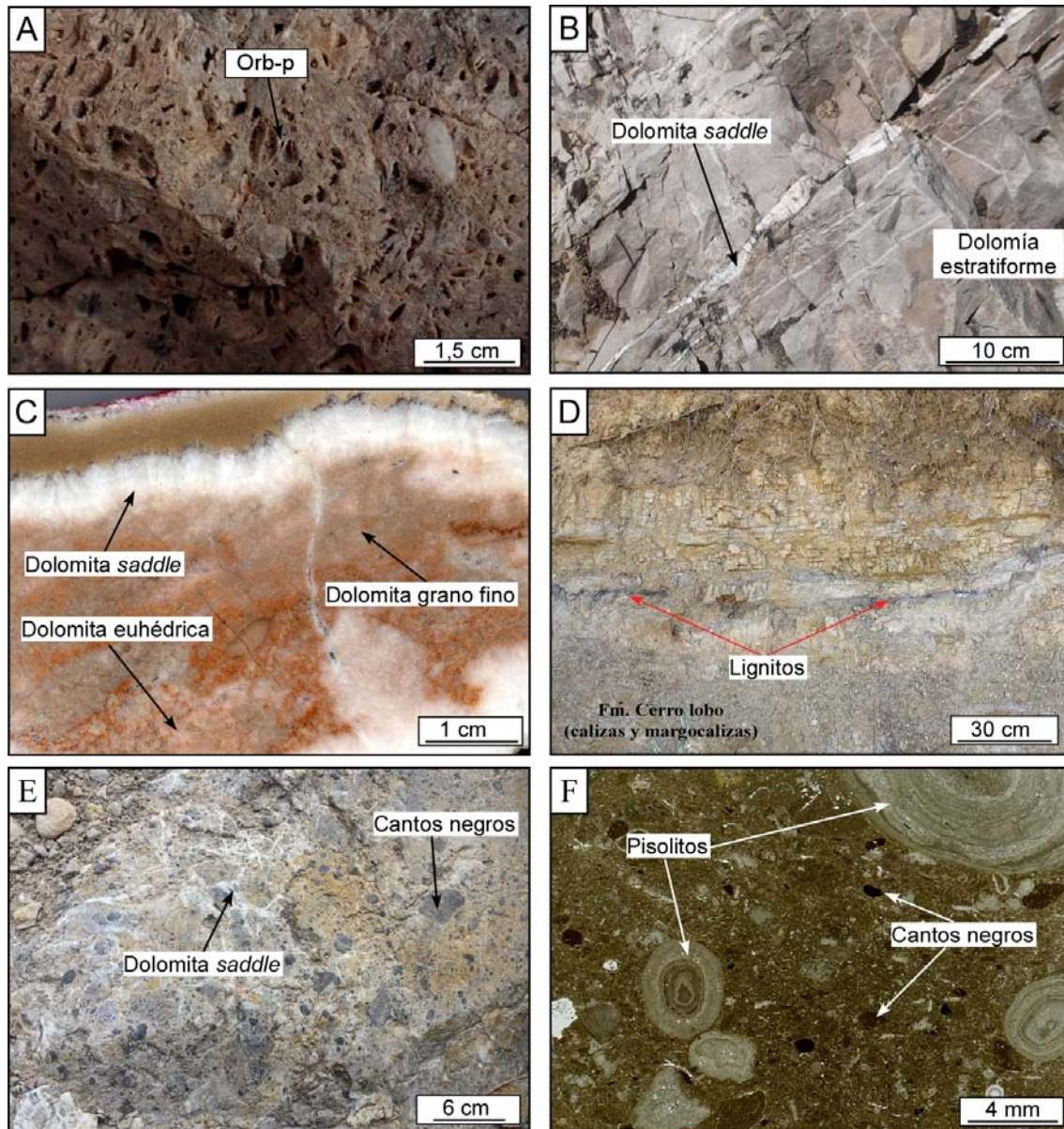


Fig. 2.12. **A)** Muestra de dolomías de aspecto azucarado con porosidad móldica de orbitolínidos (Orb-p) del Miembro Superior de la Fm. Sierra del Pozo (Cretácico Inferior). **B)** Imagen de campo de las dolomías estratiformes con dolomita *saddle* precipitada según los planos de estratificación (Mb. Superior de la Fm. Sierra del Pozo). **C)** Muestra de mano de dolomía de tipo parcheada en la que coexisten dolomitas de grano fino, romboédricas y barrocas (Mb. Superior de la Fm. Sierra del Pozo). **D)** Imagen de campo de las calizas y margocalizas con niveles de lignitos de la Fm. Cerro Lobo. **E)** Imagen de campo de las calizas con cantos negros (*calloux noire*) del Miembro Inferior de la Fm. Arroyo de los Anchos. **F)** Microfotografía en luz transmitida (LT) y en nicoles descruzados (ND) de las calizas pisolíticas con cantos negros del Miembro Superior de la Fm. Arroyo de los Anchos.

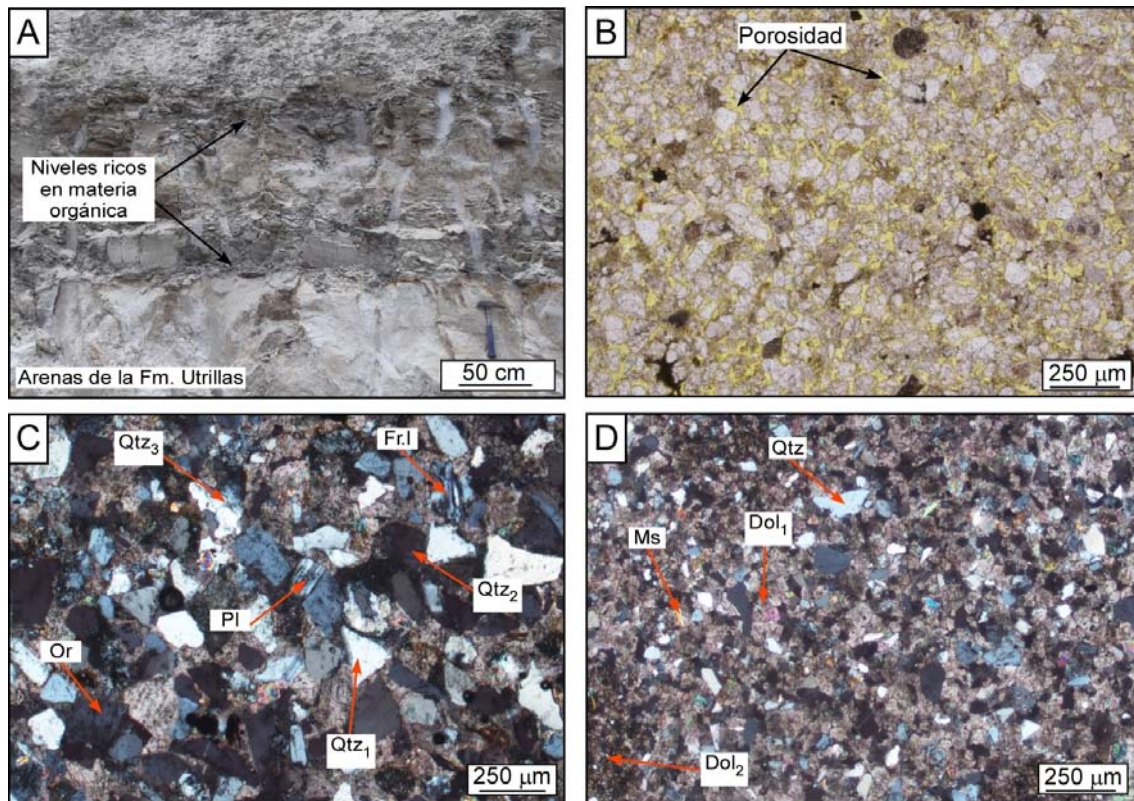


Fig. 2.13. A) Imagen de campo de las arenas de la Fm. Utrillas (Cretácico Inferior) con niveles ricos en materia orgánica. **B)** Microfotografía en luz transmitida (LT) y en nicole descruzados (ND) de las arenas poco cementadas de la Fm. Utrillas con un alto porcentaje de porosidad (amarillo). **C)** Microfotografía en luz transmitida (LT) y nicole cruzados (NC) de las areniscas con cemento dolomítico de la Fm. Utrillas (Fr.l: fragmento lítico; Or: ortoclasa; PI: plagioclasas; Qtz₁: cuarzo monocristalino con extinción recta; Qtz₂: cuarzo monocristalino con extinción ondulante; Qtz₃: cuarzo policristalino). **D)** Imagen de campo de las calizas y margocalizas con niveles de lignitos de la Fm. Cerro Lobo.

Los sedimentos del Cretácico Superior están representados por las Fms. Dolomítica y Sierra de la Solana (ej., Vera et al., 1982; Martín-Chivelet, 1992), que constituyen una potencia máxima de 600 m en la zona de estudio (Fig. 2.7). Tres Miembros en la Fm. Dolomítica se han podido reconocer en campo: i) el Miembro Inferior (Cenomaniense Inferior; Fig. 2.14a), constituido por dolomías microcristalinas de coloración parda; ii) el Miembro Medio (Cenomaniense Superior; Fig. 2.14a), formado por dolomías de aspecto lechoso bien estratificadas; y iii) el Miembro Superior (Turoniense; Fig. 2.14a), que está constituido por dolomías masivas de aspecto grisáceo. Las dolomías del Mb. Inferior, que se sitúan discordantemente sobre la Fm. Utrillas, están formadas por cristales de dolomita anhedral a subhedral generalmente de tamaños inferiores a 200 μm (Fig. 2.14b). Además, estas dolomías se caracterizan por presentar cierto contenido de cuarzo detrítico (Fig. 2.14b), hecho que denota una

cierta influencia continental durante su formación. Por otra parte, se han observado fantasmas de restos fósiles así como de intraclastos (Fig. 2.14b), hecho que sugiere que estas dolomías se formaron por reemplazamiento de calizas preexistentes. Petrográficamente las dolomías del Miembro Medio y Superior de la Fm. Dolomítica no presentan diferencias sustanciales. Hacia techo de la Formación se han reconocido calizas que no están afectadas por procesos dolomitizantes, las cuales presentan abundantes restos de orbitolínidos. Las dolomías de estos dos Miembros están caracterizadas por la ausencia de componentes detríticos y por la presencia de fantasmas de restos fósiles, principalmente de orbitolínidos, sugiriendo que estas dolomías también se formaron por reemplazamiento de calizas (Fig. 2.14c). Se han reconocido dos tipos de dolomita, una dolomita de morfología anhedral a subhedral de tamaños inferiores a 50 μm y aspecto oscuro, y otra de tipo euhedral de tamaños inferiores a 100 μm y aspecto blanquecino que reemplaza los restos fósiles (Fig. 2.14c).

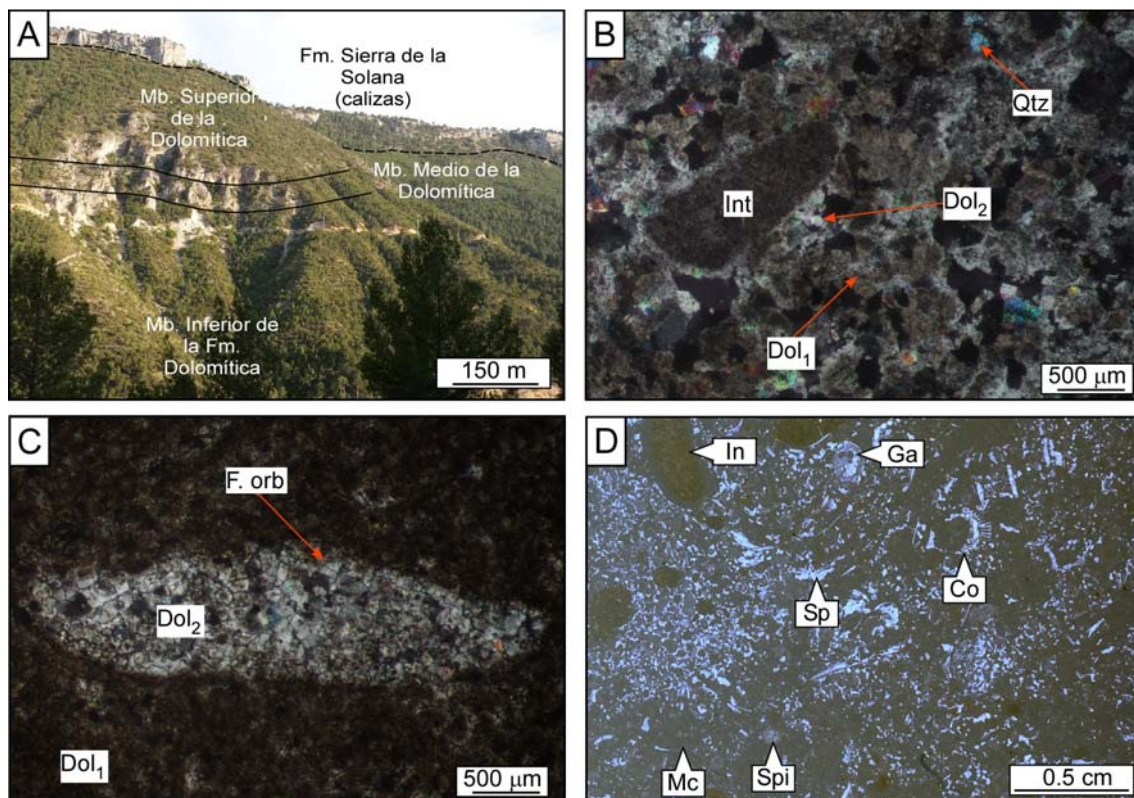


Fig. 2.14. **A)** Imagen de campo de las calizas de la Fm. Sierra de la Solana en discordancia con la Fm. Dolomítica. **B)** Microfotografía (LT-NC) de las dolomías del Mb. Inferior de la Fm. Dolomítica. **C)** Microfotografía (LT-NC) de las dolomías del Mb. Superior de la Fm. Dolomítica. **D)** Microfotografía (LT-ND) de un *packstone* intramicrítico (Dol₁: dolomita anhedral a subhedral; Dol₂: dolomita euhedral; In: intraclasto; F. orb: fantasma de orbitolínido; Ga: gasterópodo; Co: coral; Sp: esparita; Spi: espícula de equinodermo; Mc: matriz microcristalina de calcita, micrita).

Discordantemente a la Fm. Dolomítica, aflora en la parte S de la falla de Socovos la Formación Sierra de la Solana (Coniaciense-Santonense; Figs. 2.6 y 2.14a), la cual fosilizó las fallas normales Mesozoicas posteriormente reactivadas a inversas durante la orogenia Alpina. Esta Formación está constituida por calizas de coloración blanquecina, caracterizadas por abundantes restos fósiles, como gasterópodos, rudistas, corales y espículas de equinodermos, entre otros. Las calizas son esencialmente *wackstones* y *packstones* biopelmicríticos y biointramicríticos (Fig. 2.14d).

En la zona estudiada, los materiales Terciarios son escasos. Únicamente afloran brechas y conglomerados polimícticos del Mioceno al N de la falla de Socovos, en las inmediaciones de los Picos del Oso y del Monte del Gallinero (Figs. 2.6 y 2.15). Estas brechas se depositaron discordantemente sobre los materiales carbonatados del Jurásico Medio (Fig. 2.15a), hecho que supone que durante el Jurásico Medio-Superior hasta el Mioceno la sedimentación en el Prebético Externo fue escasa o los sedimentos fueron erosionados, posiblemente debido a que este dominio paleogeográfico estaba totalmente o parcialmente emergido, tal y como sugiere García-Hernández et al. (1980).

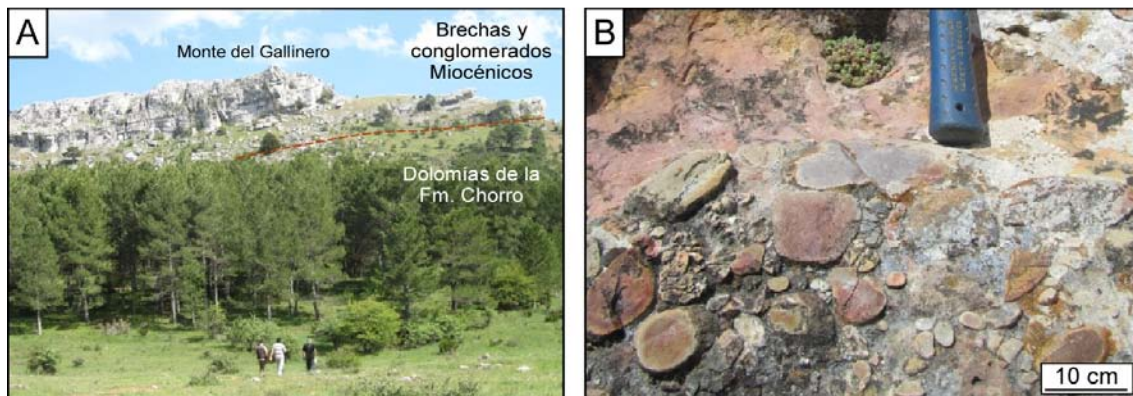


Fig. 2.15. A) Imagen de campo de las brechas y conglomerados del Mioceno (Monte del Gallinero) dispuestos discordantemente sobre las dolomías de las Fm. Chorro (Jurásico Medio). **B)** Imagen de los conglomerados polimícticos del Mioceno.

2.2.2. Tectónica

En la zona de Riópar la estructura más importante es la falla de Socovos (Fig. 2.6), tradicionalmente denominada *Falla de la Línea Eléctrica* (ej.,

Rodríguez-Estrella, 1979), la cual presenta una traza cartográfica que se extiende más de 80 km (Fig. 2.1). Esta falla en la zona de estudio presenta una dirección NO-SE y un plano que buza 70° hacia el S. Se han observado criterios cinemáticos en el plano de falla que indican un movimiento dextrógiro. Sobre el plano de falla se han podido observar estrías de movimiento, que tienen un cabeceo de 10 a 15° hacia el este. En líneas generales, esta estructura, que representa un gran accidente paleogeográfico, delimita el Prebético Externo, hacia el norte, y el Prebético Interno, hacia el sur (Fig. 2.16).

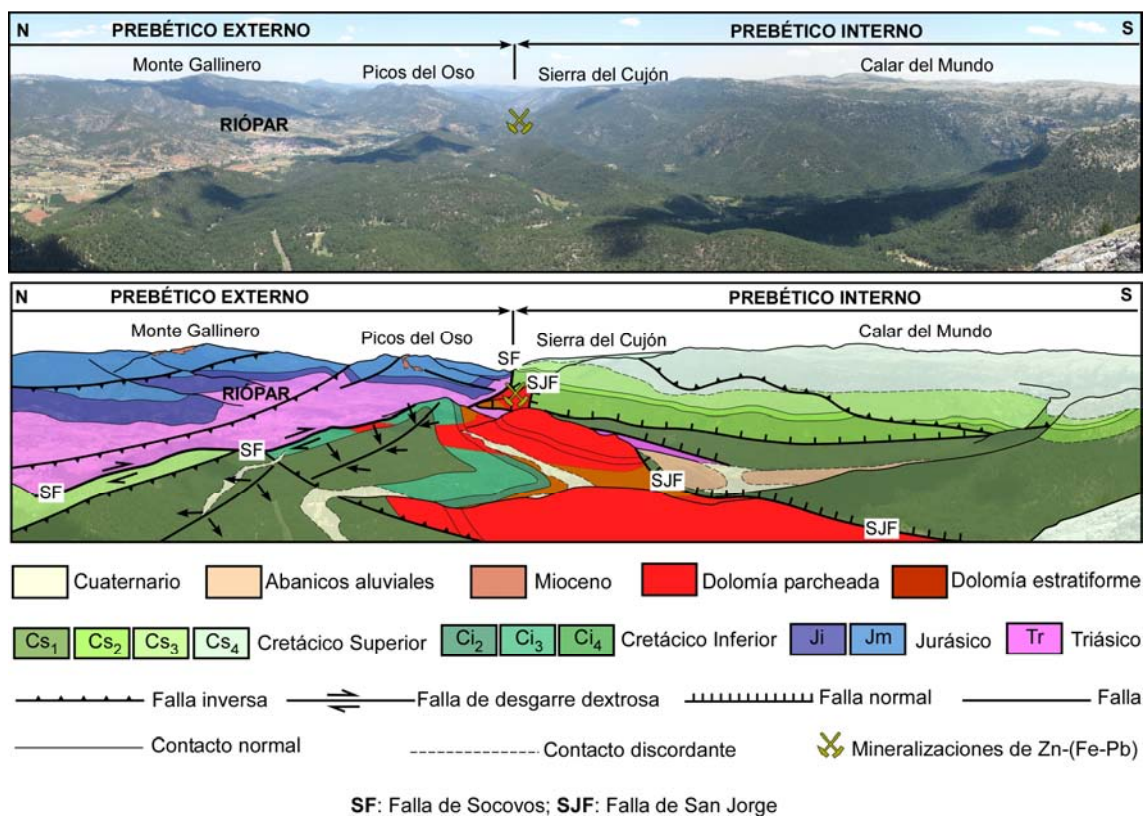


Fig. 2.16. Vista panorámica de la zona de Riópar. Fotografía tomada desde el Padroncillo (véase Fig. 2.6), en la cual se observa como la falla de Socovos (SF) delimita al norte los materiales del Prebético Externo y al sur los materiales del Prebético Interno. Nótese como las dolomías estratiformes y parcheadas que conforman la roca de caja de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) se encuentran asociadas con la falla de San Jorge (SJF). Tr: areniscas y arcillas con niveles evaporíticos del Triásico; Ji: dolomías del Jurásico Inferior; Jm: dolomías de aspecto azucarado del Jurásico Medio; Ci₂: Formación Cerro Lobo; Ci₃: Formación Arroyo de los Anchos; Ci₄: areniscas y arcillas de las Facies Utrillas; Cs₁, Cs₂, Cs₃: dolomías del Cenomaniense-Turonense; Cs₄: calizas del Coniaciense-Santonense.

La falla de Socovos presentaría un desplazamiento relativo de hasta 40 km, si se considerase simplemente como referencia la traslación del límite entre los dominios del Prebético Externo y el Interno desde las proximidades de Riópar

hasta las proximidades de la Sierra del Puerto, al norte de Calasparra (Fig. 2.1). No obstante, esto podría no ser exactamente así, puesto que ya antes del desgarre principal (transición del Mioceno Medio al Superior, según Rodríguez-Pascua et al., 2000), lo que hoy es el límite de la falla consistía en una zona muy arqueada que formaba el borde del Golfo de Yeste, tal y como sugiere Jerez (1973). Por otra parte, se debe de tener presente que la falla de Socovos no consiste en un solo plano de falla, sino en múltiples planos asociados en una amplia zona de falla, especialmente evidente en la zona de Calasparra (ej., Pérez-Valera et al., 2010). Por lo que el desplazamiento total podría ser considerado como el resultado del sumatorio de desplazamientos menores. No obstante, aún con la salvedad de que el Golfo de Yeste estaba configurado como una línea curva, Jerez (1973) sugiere que el desgarre de la falla de Socovos habría sobrepasado quizá un mínimo de 20 km de desplazamiento.

Al N y NO del Calar del Mundo aparecen una serie de fallas de dirección generalizada NE-SO. La falla más relevante es la de San Jorge, la cual presenta un buzamiento de 80° hacia el S, delimitando al N la secuencia carbonatada del Jurásico Superior al Cretácico Inferior, donde se hallan las dolomías que conforman la roca de caja de las mineralizaciones de Zn-(Fe-Pb) de Riópar, y al S la secuencia carbonatico-detritica del Cretácico Inferior y Superior (Fig. 2.16). Aunque se han reconocido estrías de falla de cabeceo elevado ($70-90^{\circ}$), no se ha podido determinar con precisión criterios cinemáticos en plano de falla. A pesar de ello, todo hace suponer que corresponde a una falla normal levemente invertida durante la orogenia Alpina. Aunque Fernández-Gianotti et al. (2001) atribuyen una edad del Jurásico Medio para los materiales situados entre las fallas de Socovos y San Jorge, los cuales corresponderían a facies típicas del Prebético Externo (Prebético de la Sierra de Cazorla y Alcaraz), los estudios litoestratigráficos desarrollados en esta tesis, sugieren que los carbonatos posteriormente dolomitizados presentan edades comprendidas entre el Jurásico Superior y el Cretácico Inferior, siendo estos más afines con las facies del Prebético Interno (Prebético de las Sierras de Segura). Este hecho puede llegar a tener una importancia geológica de ámbito regional del Prebético, puesto que a lo largo del bloque superior de la falla de Alto Guadalquivir (Fig. 2.1) parte de los materiales que han sido asignados a edad del Jurásico Medio, y por tanto

como facies correspondientes al dominio del Prebético Externo, podrían constituir facies carbonáticas del Jurásico Superior-Cretácico Inferior típicas del Prebético Interno posteriormente dolomitizadas (véase anexo 1).

Las estructuras que aparecen en la zona correspondiente a la Unidad de las Sierras de Segura, que constituye la mitad sur del área estudiada, están constituidas por: i) plegamientos generalmente muy suaves de dirección NE-SO formando altos topográficos, identificándose las alineaciones de los sinclinales y anticlinales del Calar del Mundo y la Sierra del Cujón (Fig. 2.6); y ii) fallas normales de dirección general NNE-SSO, NE-SO y E-O y buzamientos hacia el ESE, SE y S respectivamente, que fueron levemente invertidas durante la orogenia Alpina sin presentar una elevada superposición de materiales (Fig. 2.6). Estas estructuras contrastan con las observadas al norte de la falla de Socovos (Prebético de la Sierra de Cazorla y Alcaraz), donde la tectónica principal está constituida por fallas inversas de dirección NNE-SSO y NE-SO presentando buzamientos hacia el ESE y SE respectivamente, las cuales conforman importantes cabalgamientos con pliegues asociados (Figs. 2.6 y 2.16).

Por otra parte, las fallas de dirección NE-SO (ej., falla de San Jorge) constituyeron importantes estructuras tectónicas que controlaron la sedimentación durante el Cenomaniense-Turonense. Así pues, en las inmediaciones de la zona del Calar del Mundo, al S de la falla de San Jorge y de las fallas subordinadas a estas, la sedimentación de los carbonatos del Cenomaniense-Turonense fue mucho mayor que en los bloques inferiores (Fig. 2.17). Son muchos los autores (García-Hernández et al., 1980; De Ruig, 1992; Vera, 2001; Barbero y López-Garrido, 2006; entre otros) que indican que durante el Albiense hasta el Turonense el Prebético se encontraba en un régimen tectónico de post-extensión (margen pasivo) (Fig. 2.7). A pesar de ello, y aunque sería necesario un estudio tectónico y estructural más detallado, las observaciones de campo en la zona de estudio sugieren "a priori" que las tasas de sedimentación de los materiales carbonático-detriticos del Albiense-Turonense estuvieron controladas por las fallas sin-sedimentarias de dirección NE-SO (Fig. 2.17), las cuales se generaron en una etapa tectónica de extensión. Si bien es cierto que durante el Senoniense el régimen tectónico cambió a post-extensional, ya que se ha observado como las calizas de la Formación Sierra de

la Solana se disponen discordantemente sobre los carbonatos del Cenomaniense y Turoniense (Fig. 2.17) fosilizando las fallas sin-sedimentarias, las cuales fueron posteriormente reactivadas durante la orogenia Alpina.

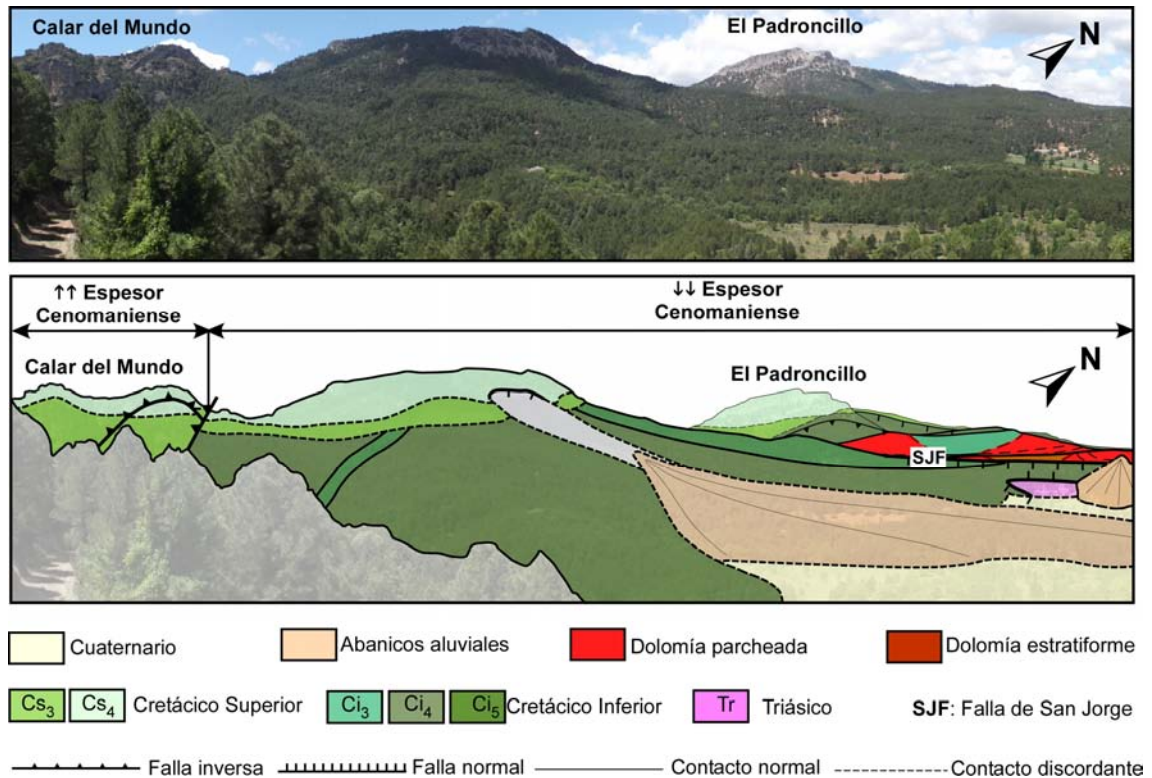


Fig. 2.17. Vista panorámica de la zona de Riópar. Fotografía tomada desde la falda oeste del Calar del Mundo (véase Fig. 2.6). Se observa como el espesor de los carbonatos Cenomanienses y Turonienses difieren notablemente a lado y lado de la falla normal invertida, la cual se asocia con la falla de San Jorge (SJF: Fig. 2.6). Tr: areniscas y arcillas con niveles evaporíticos del Triásico; Ci₃: Formación Arroyo de los Anchos Fm; Ci₄: areniscas y arcillas de las Facies Utrillas; Ci₅: dolomías del Albiense; Cs₃: dolomías del Cenomaniense-Turoniense; Cs₄: calizas del Coniaciense-Santonense.

Las orientaciones y buzamientos que presentan las fallas de Socovos y San Jorge hacen suponer que en profundidad estas fallas se encuentran unidas (Fig. 2.6c). Esta suposición se evidencia en superficie, al E de la zona de estudio, donde la falla de San Jorge acaba truncada con la de Socovos (Figs 2.6 y 2.16). Por otra parte, se interpreta que estas fallas conjugadas debieron involucrar desplazamiento del basamento durante el Jurásico Superior-Cretácico Inferior, facilitando la exhumación del Prebético Externo y la acusada subsidencia del Prebético Interno.

En las inmediaciones de la Casa de la Noguera y de la Haza de la Sabina (Fig. 2.6a), al S de la fallas de Socovos, afloran materiales Triásicos en contacto con los materiales del Cretácico Superior mediante fallas de bajo ángulo (Figs. 2.6b y 2.6c). Diferentes autores (ej., Mancheño y Rodríguez-Estrella, 1985; Rodríguez-Estrella, 1983) han sugerido que la extrusión de los materiales del Keuper en la zona de estudio se debe a mecanismos relacionados con diapirismo. Aunque bien es cierto que se ha identificado, en menor medida, extrusión diapírica de los materiales Triásicos mediante fallas menores y en contacto con los carbonatos dolomitizados del Cretácico Inferior (Fig. 2.18), en líneas generales, el Triásico aflorante en las proximidades de la Casa de la Noguera y en la zona de la Haza de la Sabina no presenta evidencias de deformación diapírica, manteniendo estratificaciones generalmente sub-horizontales (Fig. 2.8b). Este hecho hace suponer que el contacto mecánico se realizó mediante una falla lístrica sin-sedimentaria, aprovechando los niveles de despegue del Triásico (Fig. 2.6c). Posiblemente esta falla se produjo durante el Jurásico Superior-Cretácico Inferior, la cual facilitó los procesos de subsidencia y la acumulación de los materiales Cretácicos en el margen del Prebético Interno.

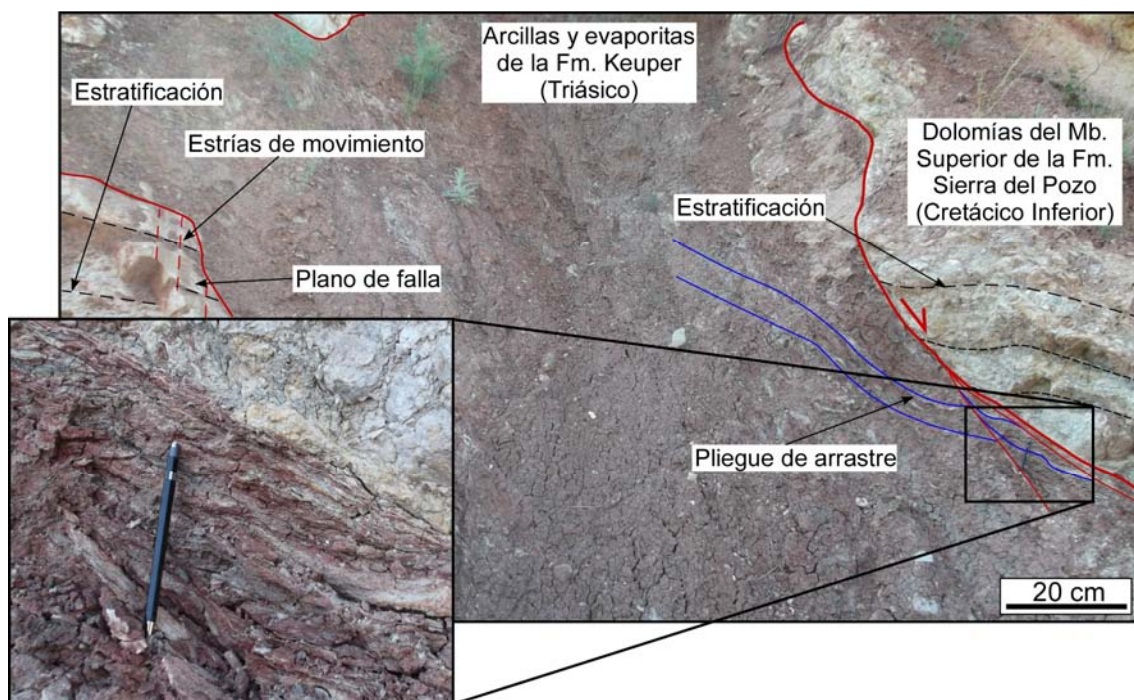


Fig. 2.18. Contacto diapírico de las arcillas y evaporitas triásicas con los carbonatos dolomitizados de la Fm. Sierra del Pozo (Cretácico Inferior). El contacto se realiza mediante fallas normales de alto ángulo, las cuales producen pliegues de arrastre en los materiales triásicos.

2.3. Referencias

- Acosta, A., García-Hernández, M., 1988.** Las facies de plataforma carbonatada del Jurásico inferior y medio en la Sierra de Cazorla (Zona Prebética). *Geogaceta* **5**, 39-41.
- Aguado, R., Gea, G.A., Ruiz-Oriz, 1996.** Datos bioestratigráficos sobre las formaciones cretácicas del Dominio Intermedio en el corte tipo (Sur de Jáen). Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. *Geogaceta* **20**, 197-200.
- Aldaya, F., García-Dueñas, V., 1976.** Les sequences lithologiques des nappes alpujarrides au Sud et au Sud-Ouest de la Sierra Nevada (Cordillères bétiques, Andalousie). *Bull. Soc. geol. Fr.* **18(3)**, 635-639. <http://dx.doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XVIII.3.635>
- Aldaya, F., García-Dueñas, V., Navarro-Vilá, F., 1979.** Los mantos alpujarrides del tercio central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujarrides. *Acta Geol. Hisp.* **14**, 154-166.
- Arias, C., Mase, J.P., Vilas, L., 1996.** Relaciones tectónica-sedimentación en el Aptiense de la Sierra Larga, Jumilla (Murcia). *Geogaceta* **20**, 43-47.
- Azañón, J.M., Crespo-Blanc, A., 2000.** Exhumation during a continental collision inferred from the tectonometamorphic evolution of the Alpujarride Complex in the central Betics (Alboran Domain, SE Spain). *Tectonics* **17**, 133-134. <http://dx.doi.org/10.1029/2000TC900005>
- Azañón, J.M., Galindo-Zaldívar, J., García-Dueñas, V., Jabaloy, A., 2002.** Alpine tectonics II: Betic Cordillera and Balearic Islands. En: Gibbons, W., Moreno, T. (Eds.), *The Geology of Spain*. *Geol. Soc. (London)*, 401-416.
- Azéma, J., 1977.** *Étude géologique des zones externes des Cordillères Bétiques aux confins des provinces d'Alicante et de Murcie (Espagne)*. Tesis Doctoral, Univ. Paris VI, 393 pp.
- Azéma, J., Foucault, A., Fourcade, E., García-Hernández, M., González-Donso, J.M., Linares, A., Linares, D., López-Garrido, A.C., Rivas, P., Vera, J.A., 1979.** Las microfacies del Jurásico y Cretácico de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. *Secret. Publ. Univ. Granada*, 83 p. y 46 láminas.
- Banks, C.J., Warburton, J., 1991.** Mid-crustal detachment in the Betic system of southeast Spain. *Tectonophysics* **191**, 275-289. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(91\)90062-W](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(91)90062-W)
- Barbero, L., López-Garrido, A.C., 2006.** Mesozoic thermal history of the Prebetic continental margin (southern Spain): constraints from apatite fission-track analysis. *Tectonophysics* **422**, 115-128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2006.05.011>
- Blumenthal, M., 1927.** Versuch einer tektonischen Gliederung der betischen Cordillera von Central-und Südwest (Andalusien). *Eclog. Geol. Helv.* **20**, 487-532.
- Calvo, J.P., Elízaga, E., López-Martínez, N., Robles, F., Usera, J., 1978.** El Mioceno superior continental del Prebético Externo: evolución del Estrecho Norbético. *Bol. Geol. Min.* **89**, 407-426.
- Crespo-Blanc, A., García-Dueñas, V., Orozco, V., 1993.** Systèmes en extension dans la Chaîne Bétique Centrale: que reste-t-il de la structure en nappes du complexe Alpujarride?. *C. R. Acad. Sci. Paris* **317**, 971-977.
- De Ruig, M.J., 1992.** *Tectono-sedimentary evolution of the Prebetic fold belt of Alicante (SE Spain). A study of stress fluctuations and foreland basin deformation*. Tesis Doctoral, Univ. Amsterdam, 207 pp.
- Durand-Delga, M., 1968.** Coup d'œil sur les unités malaguides des Cordillères Bétiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* **266**, 190-193.
- Egeler, C.G. 1963.** On the tectonic of the Eastern Betic Cordilleras (SE Spain). *Geol. Rundschau* **53**, 260-269. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02040750>
- Egeler, C.G., Simon, O.J., 1969.** Sur la tectonique de la zone bétique (Cordillères Bétiques, Espagne). Etude basée sur la recherche dans le secteur compris entre Almeria et Vélez Rubio. *Verh. Kon. Akad. Wet. Afd. Nat.* **15-3**, 90 p.
- Fallot, P., 1948.** Les Cordillères bétiques. *Est. Geol.* **8**, 83-172.

- Fernández-Gianotti, J., Perucha, M.A., Benito, M.I., Rodríguez-Estrella, T., Nozal, F., Gómez-Fernández, J.J., Meléndez, J.J., Aragón, R., Hornero, J., 2001.** Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 866 (Yeste). *I.G.M.E Mem.*, 48 pp.
- Fontboté, J.M., 1970.** Sobre la historia preorogénica de las Cordilleras Béticas. *Cuad. geol. Univ. Granada* **1**, 70-78.
- García-Dueñas, V., 1967.** Unidades paleogeográficas en el sector central de la Zona Subbética. *Not. Com. I.G.M.E.* **101-102**, 73-100.
- García-Dueñas, V., Martínez-Martínez, J.M., Orozco, M., Soto, J.I., 1988.** Plis-nappes, cisaillements syn- à post-métamorphique et cisaillements ductiles-fragiles en distension dans les Nevado-Filabres (Cordillères Bétiques, Espagne). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **307**, 1389-1395.
- García-Hernández, M., 1978.** *El Jurásico terminal y Cretácico inferior de las Sierras de Cazorla y Segura (Zona Prebética)*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 344 pp.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C., Vera, J.A., 1980.** Mesozoic paleogeographic evolution of the External Zones of the Betic Cordillera. *Geol. Mijnb.* **59**, 155-168.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Martín-Algarra, A., Molina, J.M., Ruiz-Ortiz, P.A., Vera, J.A., 1987.** Las discontinuidades mayores del Jurásico de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas: análisis e interpretación de los ciclos sedimentarios. *Cuad. Geol. Ibérica* **13**, 35-52.
- Hermes, J.J., 1985.** Algunos aspectos de la estructura de la Zona Subbética (Cordilleras Béticas, España meridional). *Est. Geol.* **41**, 157-176.
- Jerez, L., 1981.** Estudio geológico, geotectónico y tectonosedimentario de la Zona Prebética en relación con las demás cadenas béticas e ibéricas. Informe interno *I.G.M.E.*, 192 pp.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Conde, L., 1977.** Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. Escala 1:1.000.000. *I.G.M.E. Mem.* 113 pp.
- López-Garrido, A.C., 1971.** *Geología de la Zona Prebética al NE de la provincia de Jaén*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 317 pp.
- Mancheño, M.A., Rodríguez-Estrella, T. 1985.** Geología de los diapiros triásicos en el noreste de la provincia de Murcia. *Est. Geol.* **41**, 189-200.
- Martín-Algarra, A., 1987.** *Evolución geológica alpina del contacto entre las Zonas Internas y las Zonas Externas de la Cordillera Bética*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 1171 pp.
- Martín-Algarra, A., Vera, J.A., 1989.** La serie estratigráfica del Penibético. En Libro homenaje a Rafael Soler. *A.G.G.E.P., Madrid*, 67-76.
- Martín-Algarra, A., Vera, J.A., 2004.** Evolución de la Cordillera Bética. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *S.G.E e I.G.M.E.*, 437-444.
- Martín-Algarra, A., Balanyá, J.C., Crespo-Blanc, A., Esteras, M., Luján, M., Martín-Martín, M., 2004a.** Complejo del Campo de Gibraltar. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *S.G.E e I.G.M.E.*, 389-395.
- Martín-Algarra, A., Andreo B., Balanyá, J.C., Estévez, A., López-Garrido, A.C., O'Dogherty, L., García-Dueñas, V., 2004b.** Unidades Frontales de las Zonas Internas. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *S.G.E e I.G.M.E.*, 396-401.
- Martín-Algarra, A., Puga, E., Díaz de Federico, A., Nieto, J.M., González-Lodeiro, F., Jabaloy, A., Estévez, A., Galindo-Lodeiro, F., Azañón, J.M., Balanyá, J.C., Soto, J.I., García-Dueñas, V., 2004c.** Complejo Nevadofilábride. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *S.G.E e I.G.M.E.*, 422-431.
- Martín-Algarra, A., Alonso-Chaves, F.J., Andreo, B., Balanyá, J.C., Estévez, A., González-Lodeiro, F., Jabaloy, A., López-Garrido, A.C., Martín-Martín, M., O'Dogherty, L., Orozco, M., Rodríguez-Cañero, R., Ruiz-Cruz, M.D., Sánchez-Navas, A., Sanz de Galdeano, 2004d.** Complejo Maláguide. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *S.G.E e I.G.M.E.*, 401-409.
- Martín-Algarra, A., Alonso-Chaves, F.M., Andreo, B., Azañón, J.M., Balanyá, J.C., Booth-Rea, G., Crespo-Blanc, A., Delgado, F., Estévez, A., García-Casco, A., García-Dueñas,**

- V., Garrido, C.J., Gervilla, F., González-Lodeiro, F., López-Garrido, A.C., Orozco, M., Sánchez-Gómez, M., Sánchez-Navas, A., Sanz de Galdeano, S., Soto, J.I., Torres-Roldán, R.L., 2004e. Complejo Alpujárride. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. S.G.E e I.G.M.E., 409-422.
- Martín-Chivelet, J., 1992. *Las plataformas carbonatadas del Cretácico superior de la Margen Bética (Altiplano de Jumilla-Yecla, Murcia)*. Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, 899 pp.
- Martín-Chivelet, J., 1994. Litoestratigrafía del Cretácico superior del Altiplano de Jumilla-Yecla (Zona Prebética). *Cuad. Geol. Ibér.* **18**, 117-173.
- Martínez-Martínez, J.M., 1986. *Evolución tectono-metamórfica del Complejo Nevado-Filábride en el sector de Sierra Nevada y Sierra de los Filabres (Cordilleras Béticas)*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 194 pp.
- Montenat, C., Ott d'Estavou, P., Pierson D'Autrey, P., 1996. Miocene basins of the eastern Prebetic zone: some tectonosedimentary aspects. En: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics, World and Regional Geology 6. Cambridge University Press, Cambridge, 346-352.
- Morata, D., 1993. *Petrología y geoquímica de las ofitas de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 432 pp.
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., 2016. Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain). *Mar. Pet. Geol.* **71**, 310-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>
- Pérez-Valera, F., 2005. *Estratigrafía y tectónica del Triásico Sudibérico en el sector oriental de la Cordillera Bética*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 237 pp.
- Pérez-Valera, L.A., Sánchez-Gómez, M., Fernández-Soler, J.M., Pérez-Valera, F., Azor, A., 2010. Diques de lamproítas a lo largo de la falla de Socovos (Béticas orientales). *Geogaceta* **48**, 151-154.
- Puga, E., 1971. *Investigaciones geológicas en Sierra Nevada occidental*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 269 pp.
- Puga, E., Díaz de Federico, A., Nieto, J.M., 2002. Tectonostratigraphic subdivision and petrological characterization of the deepest complexes of the Betic Zone: a review. *Geodinamica Acta* **12**, 61-89. [http://dx.doi.org/10.1016/S0985-3111\(01\)01077-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0985-3111(01)01077-4)
- Reicherter, K., Pletsch, T., Kuhnt, W., Manthey, J., Homeier, G., Wiedmann, J., Throw, J., 1994. Mid-Cretaceous paleogeography and paleoceanography of the Betic Seaway (Betic Cordillera, Spain). *Palaeogeogr. Palaeoclima. Palaeoecol.* **107**, 1-33. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90162-7](http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182(94)90162-7)
- Rodríguez-Estrella, T., 1979. Geología e Hidrogeología del Sector de Alcaraz-Liétor-Yeste (Provincia de Albacete). *I.G.M.E. Mem.* **97**, 566 pp.
- Rodríguez-Estrella, T. 1983. Neotectónica relacionada con las estructuras diapíricas en el sureste de la Península Ibérica. *Tecniterrae* **51**, 14-30.
- Rodríguez-Estrella, T., García-Vélez, A., 1975. Mapa Geológico de España 1:50.000, hoja nº 841 (Alcaraz). *I.G.M.E.*
- Rodríguez-Pascua, M.A., Calvo, J.P., De Vicente, G., Gómez-Gras, D., 2000. Soft-sediment deformation structures interpreted as seismites in lacustrine sediments of the Prebetic Zone, SE Spain, and their potential use as indicators of earthquake magnitudes during the Late Miocene. *Sediment. Geol.* **135**, 117-135. [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00067-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00067-1)
- Rodríguez-Tovar, F.J., 1993. *Evolución paleogeográfica y ecoestratigráfica en plataformas epicontinentales del margen Sudibérico durante el Kimmeridgiense inferior*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 344 pp.
- Ruiz-Ortiz, P.A., 1981. *Análisis de facie del Mesozoico de las Unidades Intermedias (entre Castril, provincia de Granada y Jaén)*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 274 pp.
- Ruiz-Ortiz, P.A., Molina, J.M., Nieto, L.M., Castro, J.M., Gea, G.A., 2001. Introducción al Mesozoico de la parte externa del paleomargen sudibérico. En: Ruiz-Ortiz, P.A., Molina,

- J.M., Nieto, L.M., Castro, J.M., Gea, G.A. (Eds.), Itinerarios geológicos por el Mesozoico de la provincia de Jaén. *Cordillera Bética. XIV Congr. Sedim. y IV Col. Cretácico de España. Jaén*, 25-37.
- Sanz de Galdeano, C., 1997.** La Zona Interna Bético-Rifeña. *Monografías Tierras del Sur*. Univ. Granada, 316 pp.
- Torrés-Roldán, R.L., 1979.** *La evolución tectono-metamórfica del Macizo de los Reales (extremo occidental de la Zona Bética). Un ensayo sobre el origen de gradientes anómalos y de alta temperatura en el dominio cortical Alpujárride-Maláguide de la Zona Bética (Cordilleras Béticas, Andalucía)*. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 230 pp.
- Tubía, J.M., Cuevas, J., Navarro-Vilá, F., Álvarez, F., Aldaya, F. 1992.** Tectonic evolution of the Alpujarride Complex (Betic Cordillera, southern Spain). *Jour. Geol. Soc. (London)* **148**, 801-804. [http://dx.doi.org/10.1016/0191-8141\(92\)90056-3](http://dx.doi.org/10.1016/0191-8141(92)90056-3)
- Vera, J.A., 1988.** Evolución de los sistemas de depósitos en el Margen Ibérico de la Cordillera Bética. *Rev. Soc. Geol. España* **1**, 373-391.
- Vera, J.A., 2001.** Evolution of the South Iberian Continental Margin. En: Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F., Crasquin-Soleau, S. (Eds.), Peri-Tethyan rift/wrench basins and passive margins. *Mém. Mus. Nat. Hist. Nat. Paris* **186**, 109-143.
- Vera, J.A., Martín-Algarra, A., 2004.** Divisiones mayores y nomenclatura. En: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *S.G.E e I.G.M.E.*, 348-350.
- Vera, J.A., Molina, J.M., Aguado, R., 2003.** La Formación Majalcorón (Calcarenitas con Microcodium, Paleoceno, Subbético): situación e interpretación en el Terciario de la Cordillera Bética. *Geotemas* **5**, 243-246.
- Vera, J.A., Molina, J.M., Montero, P., Bea, F. 1997.** Jurassic guyots on the Southern Iberian Continental Margin: a model of isolated carbonate platforms on volcanic submarine edifices. *Terra Nova* **9**, 163-166. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3121.1997.d01-22.x>
- Vera, J.A., García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Comas, M.C., Ruiz-Ortíz, P.A., Martín-Algarra, A., 1992.** La Cordillera Bética. Introducción. En: García, A. (Ed.), *El Cretácico de España. Univ. Complutense, Madrid*, 515-631.
- Vera, J.A., Arias, C., García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Martín-Algarra, A., Martín-Chivelet, J., Molina, J.M., Rivas, P., Ruiz-Ortiz, P.A., Sanz de Galdeano, C., Vilas, L., 2004.** Las zonas externas béticas y el paelomargen sudibérico. En: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España. S.G.E e I.G.M.E.*, 354-361.
- Vilas, L., Dabrio, C., Peláez, J.R., García-Hernández, M., 2001.** Dominios sedimentarios generados durante el periodo extensional Cretácico inferior entre Cazorra y Hellín (Béticas Externas). Su implicación en la estructural actual. *Rev. Soc. Geol. Esp.* **14**, 113-122.
- Vilas, L., Castro, J.M., Martín-Chivelet, J., Company, M., Ruiz-Ortíz, P.A., Arias, C., Chacón, B., Gea, G.A., Estévez, A. 2004.** El Prebético del sector oriental. En: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España. S.G.E e I.G.M.E.*, 361-372.

**Petrografía i geoquímica de las
dolomías hidrotermales controladas
por fallas en el área de Riópar
(Zona Prebética, SE de España)**

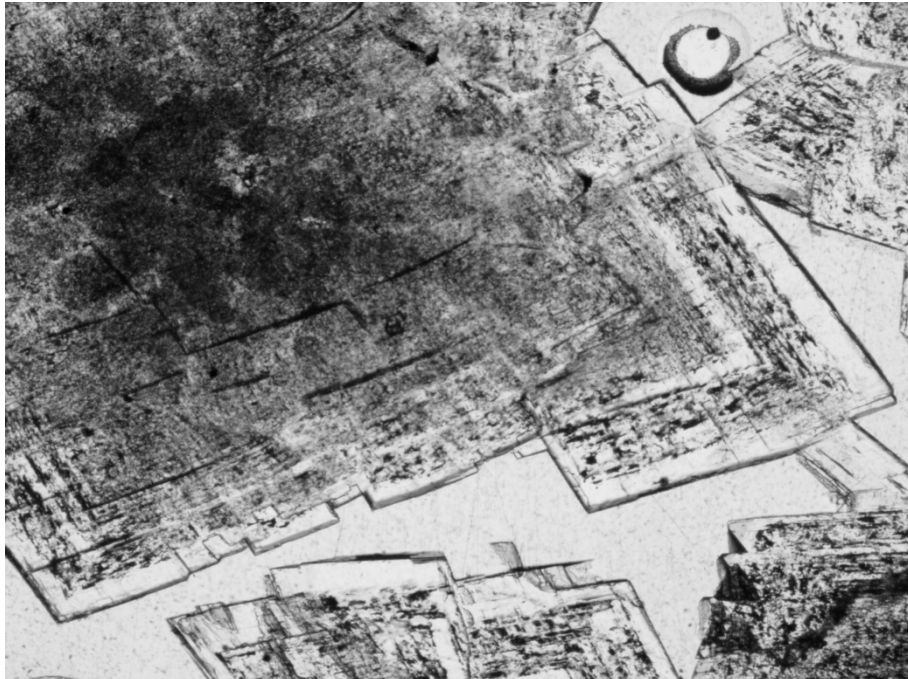


Imagen de la cubierta del capítulo: microfotografía en luz transmitida (LT) de una dolomita barroca (*saddle*) de la zona de Riópar. Ancho de la fotografía: 3,75 mm.

Referencia del artículo:

Título completo de la revista: Marine and Petroleum Geology

ISSN: 0264-8172

Factor de impacto (2015): 2,788

Cuartil de la revista (2014): Q1

Descripción del cuartil: Geociencia, Multidisciplinar

Volumen: 71

Paginas: 310-328

Artículo publicado: Marzo 2016

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>

Resumen del artículo y contribución del doctorando:

El presente artículo constituye el primer estudio petrográfico y geoquímico de detalle de las dolomías asociadas al yacimiento de Zn-(Fe-Pb) de tipo MVT en la zona de Riópar y en toda la Zona Prebética (SE de España). El objetivo principal es inferir en la naturaleza, origen y evolución de los fluidos dolomitizantes. Estudios cartográficos y estratigráficos han revelado la presencia de dos niveles dolomíticos de tipo estratiforme conectados por otro de tipo irregular y parcheado, los cuales se hospedan en una secuencia carbonatada del Jurásico Superior al Cretácico Inferior entre las fallas de San Jorge y Socovos. Estas dolomías, así como las mineralizaciones, se encuentran asociadas a la falla de San Jorge, hecho que sugiere un principal control tectónico para la circulación de los fluidos dolomitizantes y mineralizantes.

Se han identificado siete tipos de cristales de dolomita diferentes: i) de tipo planar-s (ReD-I) que reemplaza la matriz carbonatada; ii) una dolomita planar-e (ReD-II) también de matriz reemplazante; iii) una de tipo planar-e (SuD) de aspecto azucarado que recrystaliza las fases de dolomita ReD-I/ReD-II; iv) una dolomita barroca de coloración gris (SaD-I) que precipita previamente a la formación de los sulfuros de Zn-(Fe-Pb); v) otra dolomita barroca de coloración lechosa y rosada (SaD-II) que post-data los sulfuros de Zn-(Fe-Pb); vi) una dolomita porfirotóptica (PoD) que reemplaza la mineralización (principalmente

cristales de esfalerita); y viii) una dolomita planar-s (CeD) que precipita formando pequeñas venas. Los diferentes tipos de dolomita están caracterizados isotópicamente por: i) valores empobrecidos de $\delta^{18}\text{O}$ (+25,1 a 27,6‰ V-SMOW) y $\delta^{13}\text{C}$ (-2,3 a +0,9‰ V-PDB) comparados con las firmas isotópicas de las calizas del Jurásico y el Cretácico ($\delta^{18}\text{O}$: +27,6 a +30,9‰; $\delta^{13}\text{C}$: +0,5 a +3,2‰); ii) valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para la primera fase de dolomitización (ReD y SuD: 0,70736-0,70773) próximas a los valores isotópicos de las calizas y margocalizas del Jurásico y Cretácico (0,70723-0,70731); y iii) valores más radiogénicos (0,707410-0,70830) para los cristales de dolomita de tipo *saddle* (SaD), hecho que sugiere interacción de los fluidos con minerales ricos en Rb.

Los estudios microtermométricos desarrollados en diferentes poblaciones de inclusiones fluidas bifásicas (líquido-gas) en cristales de dolomita planar (ReD-SuD) y de tipo *saddle* (no-planar), así como en cristales de esfalerita, muestran temperaturas de homogenización entre 150 y 250°C. Estos resultados indican que ambos tipos de texturas, planar y no-planar, se formaron a temperaturas relativamente altas en condiciones hidrotermales y en un ambiente diagenético de enterramiento profundo. Las inclusiones fluidas de las fases de dolomita previas a la formación de los sulfuros (ReD-I/ReD-II y SaD-I) muestran salinidades de bajas a moderadas (5-14% en peso eq. de NaCl), mientras que las inclusiones fluidas de los cristales de esfalerita y dolomita SaD-II muestran un rango de salinidad mayor (5-25% en peso eq. de NaCl). Estos datos pueden responder a una mezcla isoterma entre fluidos de baja ($\leq 5\%$ en peso eq. de NaCl) y alta ($\geq 25\%$ en peso eq. de NaCl) salinidad en diferentes proporciones para ambas etapas de formación.

De forma resumida el doctorando ha contribuido en: i) la realización de los estudios geológicos de campo; ii) el estudio petrográfico detallado de las diferentes fases carbonatadas bajo microscopía óptica y de luz catodoluminiscente, así como bajo microscopía electrónica; iii) la preparación de las muestras para los análisis isotópicos de C-O y de Sr; iv) la preparación de las muestras para los análisis de Sr mediante ICP-MS; v) el estudio petrográfico y microtermométrico de inclusiones fluidas en cristales de dolomita y esfalerita; y vi) la interpretación de todos los resultados; y vii) la redacción del artículo.



Contents lists available at ScienceDirect

Marine and Petroleum Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marpetgeo

Research paper

Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain)

Dídac Navarro-Ciurana ^{a, *}, Mercè Corbella ^a, Esteve Cardellach ^a, Elena Vindel ^b, David Gómez-Gras ^a, Albert Griera ^a^a Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cs s/n, 08193 Bellaterra, Cerdanyola del Vallès, Spain^b Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, c/ José Antonio Novais s/n, 28040, Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2015

Received in revised form

30 December 2015

Accepted 6 January 2016

Available online 7 January 2016

Keywords:

Dolomitization

Hydrothermal fluids

Isotope geochemistry

Fluid inclusions

Riópar

Prebetic Zone

Southeast Spain

ABSTRACT

The present paper reports the first detailed petrographical and geochemical studies of hydrothermal dolomites related to MVT Zn-(Fe-Pb) deposits in the Riópar area (Mesozoic Prebetic Basin, SE Spain), constraining the nature, origin and evolution of dolomitizing and ore-forming fluids. Mapping and stratigraphic studies revealed two stratabound dolostone geobodies connected by other patchy bodies, which replace carbonate units of Upper Jurassic to Lower Cretaceous ages. These dolostones are associated to the W–E trending San Jorge fault, indicating a main tectonic control for fluid flow. Seven different dolomite types were identified: i) matrix-replacive planar-s (ReD-I); ii) matrix-replacive planar-e (ReD-II); iii) planar-e sucrosic cement (SuD); iv) non-planar grey saddle dolomite cement (SaD-I) pre-dating Zn-(Fe-Pb) sulfides; v) non-planar milky to pinkish saddle dolomite cement (SaD-II) post-dating Zn-(Fe-Pb) ores; vi) ore-replacive planar-e porphyrotopic (PoD); and vii) planar-s cloudy cement (CeD). Meteoric calcite types were also recognized. The different dolomite types are isotopically characterized by: i) depleted $\delta^{18}\text{O}$ (from +25.1 to +27.6‰ V-SMOW) and $\delta^{13}\text{C}$ (from -2.3 to +0.9‰ V-PDB) values compared to Upper Jurassic to Lower Cretaceous limestone signature ($\delta^{18}\text{O}$: +27.6 to +30.9‰ V-SMOW; $\delta^{13}\text{C}$: +0.5 to +3.2‰ V-PDB); and ii) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for the main dolomitization phases (ReD and SuD: 0.70736–0.70773) close to the Jurassic and Cretaceous carbonate values (0.70723–0.70731) whereas more radiogenic values (0.70741–0.70830) for saddle dolomites (SaD) related to the Zn-(Fe-Pb) sulfide mineralization prevailed after fluid interaction with Rb-bearing minerals. Microthermometrical studies on two-phase liquid and vapor fluid inclusion populations in planar and non-planar dolomites and sphalerite show homogenization temperatures between 150 and 250 °C. These data indicate that both planar and non-planar dolomite textures formed at high-temperatures under hydrothermal conditions in deep-burial diagenetic environments. The main dolomitizing phase (ReD-I/ReD-II and SaD-I) shows low to moderate fluid inclusions salinity (5–14 wt.% eq. NaCl), whereas the dolomitization related to ore precipitation (sphalerite and SaD-II) spreads to higher salinity values (5–25 wt.% eq. NaCl). These data may respond to a mixing between a low salinity fluid (fluid A, less than 5 wt.% eq. NaCl) and a more saline brine (fluid B, more than 25 wt.% eq. NaCl) at different fluid proportions.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The study of dolostones and dolomitizing processes is of a great interest as the resulting rocks may host economic base-metals Zn–Pb–F ore-deposits (i.e. Mississippi Valley-Type (MVT) and Sedimentary Exhalative (SEDEX); Leach and Sangster, 1993;

Muchez et al., 2005) and more than half of the world's hydrocarbon reserves (e.g. Zenger et al., 1980; Warren, 2000; Davies and Smith, 2006). Actually, more than 80% of recoverable oil and gas of North American reservoirs occur in dolomitized carbonates (e.g. Braithwaite et al., 2004). Due to intense hydrocarbon subsurface exploration, examples of oil and gas reservoirs in Paleozoic dolomitic rocks are well known (e.g. Davies and Smith, 2006; Hannigan et al., 2006; Morrow, 2014), but fewer cases hosted in Mesozoic dolomites have been studied (e.g. Ameen et al., 2010; Swart et al.,

* Corresponding author.

E-mail address: didac.navarro.ciurana@gmail.com (D. Navarro-Ciurana).

2005). The key factors controlling the occurrence and distribution of viable Mesozoic dolostone reservoirs remain insufficiently understood and their outcrop analogues are poorly studied.

Most of the known burial dolostone occurrences have an important tectonic control: extensional and/or transtensional faults are particularly common geodynamical settings (e.g. Duggan et al., 2001; Sharp et al., 2010). Structurally-controlled dolostones commonly involve hot fluids, defining the so called hydrothermal dolomites (HTD) (e.g. Davies and Smith, 2006; Smith and Davies, 2006), formed when the temperature of the dolomitizing fluid is 5 °C or higher than that of the host rock (White, 1957). The HTD geobodies can result in a variety of geometries, but the most common are: i) stratabound and tabular-shaped dolostone bodies which extend away from fault zones following suitable layers (e.g. Sharp et al., 2010; Lapponi et al., 2011; Martín-Martín et al., 2015, 2013; Dewit et al., 2014; Gomez-Rivas et al., 2014); ii) fault-related irregular dolostones distributed in patches along fault traces (e.g. Duggan et al., 2001; Wilson et al., 2007; López-Horgue et al., 2010); and iii) Christmas-tree like morphology, that results from stratabound end members and a patchy combination in individual dolostone bodies (e.g. Sharp et al., 2010).

In the Riópar area (Prebetic, SE Spain) dolomitization bodies spatially related to Zn-(Fe–Pb) mineralizations are hosted in Upper Jurassic to Lower Cretaceous carbonatic sequences. A first attempt to understand the relationship between dolomitization and

mineralization in the area was done by Grandia et al. (2001), which was focused on petrographical studies. In the present paper we provide new petrographical and geochemical data in order to better understand the origin and evolution of dolomitizing fluids and the relationship with Zn-(Fe–Pb) occurrences in the area. Microthermometrical studies to constrain the composition, temperature and origin of dolomitizing fluids are also presented.

2. Geological setting

The study area is located near the Riópar village (Albacete province, SE Spain; Fig. 1), where Mesozoic siliciclastics, limestones and dolostones occur. This area is situated at the limit between the Internal and External Prebetic Zones (Fig. 1), a broad Alpine tectonic unit that corresponds to the outer portion of the fold-and-thrust belt of the Betic Cordillera (e.g. García-Hernández et al., 1980). It comprises Mesozoic to Cenozoic carbonates and clastics sequences up to 2000 m thick, originally deposited in the southern part of the Iberian continental paleomargin (Vera et al., 2004). The foreland NNW-verging Prebetic fold-and-thrust belt became detached from the Variscan basement along Upper Triassic sediments (Fig. 2) during the Miocene main orogenic stage (e.g. Barbero and López-Garrido, 2006). The External Prebetic Zone, dominated by shallow internal platform facies, corresponds to the deformed part of the septentrional basin where frequent stratigraphic gaps are observed.

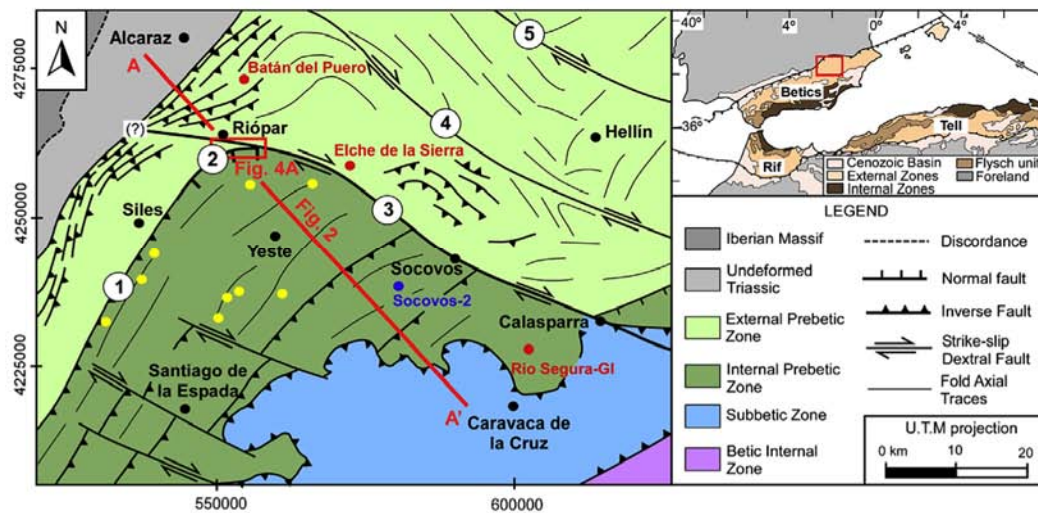


Fig. 1. Geological and tectonic sketch of Prebetic Zone (Betic Cordillera), modified from Pérez-Valera et al. (2010) (see Fig. 2 for geologic cross-section in direction A–A' and Fig. 4a for detailed geological map of the studied area). The inset in the upper right corner shows the location of the studied area in the Betic Range (Comas et al., 1999). Numbers in circles refer to: (1) Alto Guadalquivir fault; (2) San Jorge fault; (3) Socovos–Calasparra fault; (4) Liétor fault; and (5) Pozohondo fault. Color dots refer to location of: subsidence analyses performed by Hanne et al. (2003) (red); vitrinite reflectance analyses from Albian sandstones samples conducted by Barbero et al. (2001) (blue); and apatite fission-track thermal model analyses from Cretaceous samples performed by Barbero and López-Garrido (2006) (yellow). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

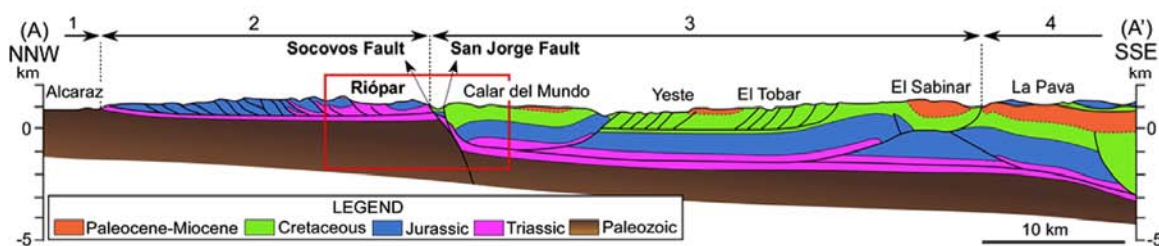
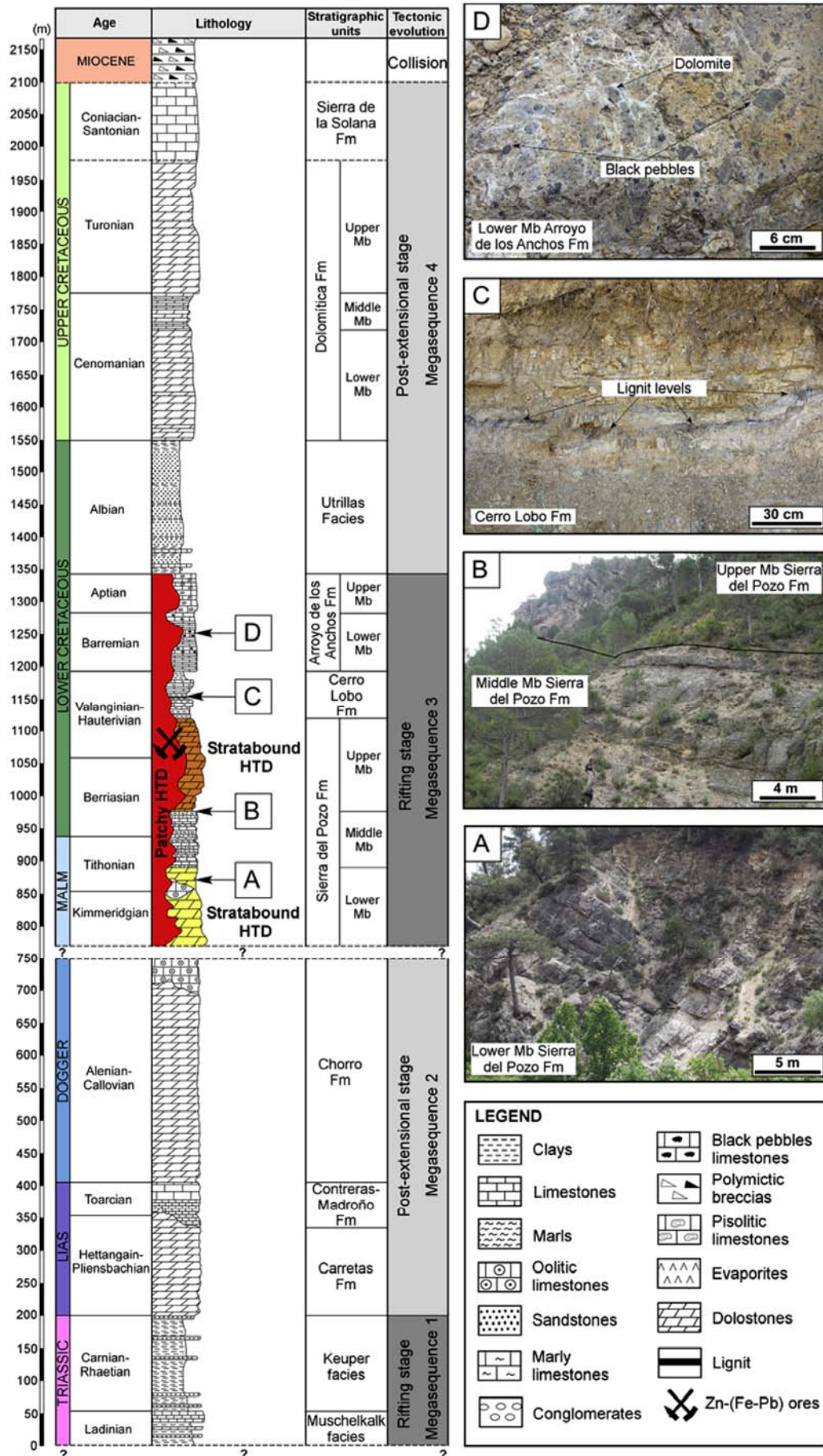


Fig. 2. Geologic cross-section of the Prebetic Zone (see Fig. 1 for location) according to Banks and Warburton (1991). The cross-section part into the red square is modified according to our field geologic data. Numbers refer to: (1) Iberian Massif; (2) External Prebetic Zone; (3) Internal Prebetic Zone; and (4) Subbetic Zone. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



This zone is characterized by extensively exposed Triassic and Jurassic rocks, scarce Cretaceous materials and absence of Paleogene sediments. This is in contrast with the Internal Prebetic Zone, which is dominated by marginal platform to slope facies and large fold and thrust structures with absence of Triassic rocks, scarcity of Jurassic strata and extensive outcrops of Cretaceous and Paleogene sediments (Fig. 2) (e.g. García-Hernández et al., 1980; Vera et al., 2004).

2.1. Tectonic evolution

The evolution of the Mesozoic tectonic basin in the Prebetic margin started in Late Permian–Early Triassic age with an intra-continental rifting (Fig. 3) related to the Tethys Ocean opening and to the dismembering of the Pangea supercontinent by the divergence of the European and African plates (Banks and Warburton, 1991; Barbero and López-Garrido, 2006). This initial phase was followed by a post-rifting stage during Early to Middle Jurassic ages (Fig. 3) with development of shallow carbonate platforms (e.g. García-Hernández et al., 1980). A second main extensional stage occurred during Late Jurassic to Early Cretaceous ages (Fig. 3), which was related to the opening of the North Atlantic Ocean by the separation of Iberian and African plates (e.g. Banks and Warburton, 1991; Arias et al., 1996). This later rifting period allowed the development of subsident troughs and pelagic highs, differentiating the Internal and External Prebetic Zones from the rest of the Betic basin (e.g. Vilas et al., 2001). A post-extensional thermal subsidence period occurred during Albian to Late Cretaceous ages (Fig. 3), when the African plate approached the Iberian plate (Barbero and López-Garrido, 2006), developing extensive shallow-marine carbonate platforms in the Iberian margins.

Paleogene basins in the Prebetic Zones started to develop under compressive conditions related to the early stages of the Alpine Orogeny (Vera et al., 2004). All of these deposits were overlain by Lower to Middle Miocene transgressive marine sin-orogenic sediments, which pass upwards into Upper Miocene continental post-orogenic deposits (e.g. Calvo et al., 1978; Montenat et al., 1996). The destruction of the Prebetic margin due to the convergence of the African and Iberian plates started in Paleogene times, but the main collision event occurred in the Miocene (Fig. 3) with the structuring of the Betic Chain (Barbero and López-Garrido, 2006).

From a tectonic standpoint, the Prebetic Zones are characterized by the Cazorla–Alcaraz–Hellín structural arc which developed in the transition from Middle to Upper Miocene (Rodríguez-Pascua et al., 2000, Fig. 1). In general, it is constituted by two major system faults: i) NE–SW trending and SE dipping faults; and ii) NW–SE trending subvertical dextral strike-slip faults perpendicular to the fold axes (Fig. 1).

2.2. Lithostratigraphy

A large number of Mesozoic sedimentary units, grouped in four stratigraphic megasequences, have been proposed (Fig. 3), based on field observations and previously published works (e.g. Rodríguez-Estrella, 1979; Martín-Chivelet, 1994; Vera et al., 2004; among others). The studied dolomites at Riópar are hosted in the third of these megasequences, which corresponds to Upper Jurassic to Lower Cretaceous (Middle Kimmeridgian to Aptian) carbonate formations. The Upper Jurassic stratigraphic succession is formed

by the Lower and Middle Members of Sierra del Pozo Fm (Middle Kimmeridgian to Lower Berriasian). It shows highly dolomitized oosparitic grainstones to packstones (Fig. 3a) and rhythmic gray nodular limestones and marls (Fig. 3b) partly dolomitized with fine siliciclastic interbedded layers. The partially dolomitized Lower Cretaceous succession corresponds to the Upper Mb of Sierra del Pozo Fm, Cerro Lobo Fm and Arroyo de los Anchos Fm (Upper Berriasian to Aptian). The Upper Mb of Sierra del Pozo Fm is constituted by grey dolomitized intra-oosparitic grainstones to packstones (Fig. 3b). The Cerro Lobo Fm shows a brownish marl and limestone rhythmic sequence with millimetric to centimetric lignite levels (Fig. 3c). Two partially dolomitized units have been differentiated in the Arroyo de los Anchos Fm: the Lower Mb is formed by grey intraclastic black pebbles (“cailloux noire”) limestones (Fig. 3d) and the Upper Mb corresponds to brownish feruginous pisolitic limestones. This megasequence was formed in an extension tectonic setting (Fig. 3) with development of deep-epicontinental to tidal carbonate platforms with terrigenous components (e.g. García-Hernández et al., 1980; Vera et al., 2004).

3. Methods and sampling

New detailed mapping of the Riópar area was carried out in order to understand the geometry of the dolomite bodies, the dolomite facies and textural zonings along the dolomite bodies at a large scale. Systematic sampling was performed across the different dolomite bodies as well as from underground workings, dumps and surface outcrops from the Zn–(Fe–Pb) mineralized areas. A total of 145 polished thin sections of dolomites were studied in detail using petrographic microscopy. Selected thin sections were previously half stained with alizarin red-S and K-ferricyanide (Dickson, 1966) to differentiate ferroan/non-ferroan dolomite and calcite. Cathodoluminescence (CL) analyses were carried out in representative thin sections using a Technosyn 8200 MarkII cold-cathode electron-gun mounted on a polarizing microscope at the *Dpt. de Geològica, Petrologia i Prospecció Geològica* of the *Universitat de Barcelona (UB)*.

Mg, Ca, Fe, Zn and Na analysis of different dolomite type crystals from representative polished thin sections were performed by Electron Microprobe (EMP) using a JEOL JXA 8900, equipped with four wavelength dispersive spectrometers and an energy dispersive spectrometer, at the *ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica* of the *Universidad Complutense de Madrid (UCM)*. The operation conditions were 15 kV accelerating voltage, 10 nA beam current, 5 µm beam diameter and counting time of 20 s per element. The calibration standards used were: dolomite (Ca, PET, K α and Mg, TAP, K α), siderite (Fe, LIF, K α), sphalerite (Zn, LIFH, K α) and strontianite (Sr, PETH, L α). Whole-rock trace strontium composition of different dolomite types were determined in ActLabs, Canada, by a lithium metaborate/tetraborate fusion Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer (ICP-MS).

Different dolomite and calcite types and host limestones were sampled using a microdrilling device for carbon, oxygen and strontium isotope analysis, performed at the *Centres Científics i Tecnològics* of the *UB (CCiTUB)* and the *Centros de Apoyo a la Investigación (CAI)* of the *UCM* respectively. For C and O isotope compositions up to 30 mg of sample was reacted with anhydrous phosphoric acid (H₃PO₄) at 50 °C, and the collected CO₂ was analyzed in a Finnigan MAT Delta S thermal ionization mass

Fig. 3. Stratigraphic section of the Riópar area with sedimentary units and sequences, location of the studied dolomite bodies and Zn–(Fe–Pb) ores and tectonic evolution of the Prebetic Zone according to Barbero and López-Garrido (2006). (A) Microcrystalline dolostone from the Lower Mb of Sierra del Pozo Fm. (B) Contact between Middle (limestone and marls) and Upper (dolostones) Members of Sierra del Pozo Fm. (C) Limestone and marls with lignite levels of Cerro Lobo Fm. (D) Limestone with black pebbles (“cailloux noire”) from the Lower Mb of Arroyo de los Anchos Fm.

spectrometer. The standard deviation was better than $\pm 0.1\%$ (1σ) for both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. Results are presented as permil deviation with respect to V-PDB for carbon and to V-SMOW and V-PDB for oxygen. For Sr isotope analyses, 50–100 mg of sample powders was dissolved in 2.5 N HCl at 80 °C, dried, and redissolved using 3 M HNO₃. The strontium aliquots were extracted using the conventional cation exchange procedures, and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were analyzed in a TIMS-Phonix thermal ionization mass spectrometer. The reproducibility (2σ) was better than $\pm 0.03\%$.

Doubly polished sections were prepared for the petrographic and microthermometric studies of fluid inclusions. The presence and distribution of hydrocarbon fluid inclusions were studied using a photoluminescence microscopy (Nikon Optiphot, equipped with a blue-violet excitation fluorescence filter) at the *Dpt. de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica* of the UB. Microthermometric measurements were carried out using a Linkam THMS-600 heating-freezing stage at the *Dpt. de Geologia* of the *Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)*. Temperatures were calibrated from the melting of synthetic H₂O–CO₂ fluid inclusions (–56.6 °C), melting of ice and critical homogenization at 220 bar (374.1 °C) of synthetic H₂O inclusions in quartz. The precision of the measurements was ± 0.2 °C below 0 °C and ± 2 °C for the homogenization temperatures. Homogenization measurements were carried out before freezing runs to avoid stretching of fluid inclusions by ice nucleation. Salinities of fluid inclusions were estimated using the program *AqSo2* from the computer package *FLUIDS* (Bakker, 2003).

4. Field observations

The studied dolostones outcrop over an area of 4.6 km² between the footwall block of the extensive W–E trending, S-dipping San Jorge fault and the Socovos dextral strike-slip fault. Diapirs of Triassic clays and evaporites (Keuper facies) were identified in the area, probably causing the flexure of adjacent and overlying strata (Fig. 4). Two types of dolostone geobodies have been distinguished: one characterized by grey to brown color and stratabound morphology, which develops into a second type of white patchy dolostone (Fig. 5a). The resulting dolomite geobodies may be conceived as a Christmas-tree like morphology (Fig. 4), although it is not well observed in the field.

Two stratabound dolostones are identified, affecting the Lower and the Upper Mb of Sierra del Pozo carbonates respectively (Figs. 3 and 4), preserving the original depositional fabrics (e.g. stratification, lamination). The Lower Mb of Sierra del Pozo Fm is partially dolomitized as it conserves oolitic limestone lenses (Fig. 4); the dolostones contain abundant oolitic moldic porosity and ghosts (Fig. 6a). However, the Upper Mb has always been observed as a completely dolomitized unit, with abundant orbitolinid moldic porosity (Fig. 5b). The stratabound dolomitization fronts are locally wavy but commonly follow the main bedding (Figs. 3b and 4). These dolostones are constituted by fine microcrystalline dolomite (FmD: Fig. 5a).

Patchy dolostones outcrop in separate bodies observed from the Lower Member of Sierra del Pozo to the Arroyo de los Anchos Fms (Figs. 3 and 4). These dolostones partially obliterate the original sedimentary fabric (Fig. 5a). As they are hosted in the same Upper Jurassic to Lower Cretaceous carbonates, the different patches can be considered as a single dolostone body. The patchy dolomitization front is sharp with the undolomitized carbonates, cross-cutting bedding and stratification. Nevertheless, the contact with the stratabound dolostone units is irregular and gradational, with a gradual color change from white to grey (Fig. 5a). Patchy dolostones are constituted by sucrosic (SuD) and saddle dolomite (SaD) phases. Besides the larger bodies, saddle dolomite is also found forming rhythmic textures, cementing breccias around small fractures and

along stratification surfaces within the stratabound dolostones (Fig. 5c and d).

Zn-(Fe–Pb) sulfide ores (Fig. 5e) are hosted in dolomitized limestones of the Upper Mb of Sierra del Pozo Fm (Figs. 3 and 4). The Riópar deposits were mined since 1773 and produced a minimum of ~20,000 t of Zn along its mining history. They occur as disseminations in microcrystalline stratabound dolostones and millimetric to centimetric size veinlets associated with saddle dolomite hosted in patchy dolostones (Fig. 5e). As the Upper Jurassic and Lower Cretaceous succession does not outcrop in the hanging block of the San Jorge fault, the presence of the same dolomitizing and mineralizing process in it cannot be confirmed.

5. Petrography

5.1. Dolomite types

Different types of dolomite have been recognized. Their descriptions follow the dolomite classification of Gregg and Sibley (1984) and Sibley and Gregg (1987).

5.1.1. Matrix-replacive planar-s (ReD-I) and planar-e (ReD-II) dolomites

Replacive dolomite (ReD-I) is characterized by its brownish to grayish color on weathered surfaces. Under microscopic viewing, ReD-I shows minor to dense packing of equigranular crystals with sizes ranging from 10 to 30 μm (Fig. 6a and b). Dolomite shapes are mostly subhedral and in minor grade anhedral with cloudy appearance (inclusion-rich), with oval and serrated crystal boundaries. ReD-II shows inequigranular crystals with sizes of less than 1 mm (Fig. 6c). Dolomite crystal shapes are euhedral with alternating cloudy (inclusion-rich) and clear (inclusion-poor) bands. In addition, transitions of planar subhedral to euhedral dolomites (ReD-I/ReD-II) are frequent, showing crystal sizes from 10 to 50 μm . Most of the ReD-I and ReD-II crystals are cloudy under plane polarized light with dominant straight extinction under cross polarized light. These dolomites are slightly ferroan as indicated by its pale blue color staining and have a characteristic homogenous bright red luminescence (Fig. 6b).

ReD pervasively replaces the Lower and Upper Member of Sierra del Pozo Fm limestones, forming the stratabound dolostones. This is evidenced by the presence of original limestone relicts, moldic porosity and ghosts, predominantly micritized ooids (Fig. 6a and b) and orbitolinids (Fig. 5b) and to a lesser extent peloids and intra-clasts. However ReD-II occurs as porphyrotopical floating-to contacting-rhombs replacing selectively micritic compounds, often observed at the contact between dolomite bodies and host limestones (Fig. 6c). Disseminated Zn-(Fe–Pb) sulfides are found related to this dolomite type.

5.1.2. Planar-e sucrosic dolomite cements (SuD)

SuD is characterized by its whitish color in fresh rock. Under microscope examination, it shows very minor to dense packing of inequigranular crystals with medium to coarse sizes (250 μm –2 mm). Micrometer intercrystalline and millimeter to centimeter vuggy porosity is well developed (around 15%) (Fig. 6d and g). This dolomite type is euhedral with rhombohedral morphologies showing mainly cloudy (inclusion-rich) centers and clear (inclusion-poor) borders (Fig. 6d) and straight extinction under crossed polarized light. It is non-ferroan to slightly ferroan as indicated by the non to pale blue staining with K-ferricyanide. Under CL, the clear borders show dull red and bright orange luminescence rims (Fig. 6e) with moderately corroded crystal borders. SuD is observed hosted in the Lower Member of Sierra del Pozo to Arroyo de los Anchos Fms.

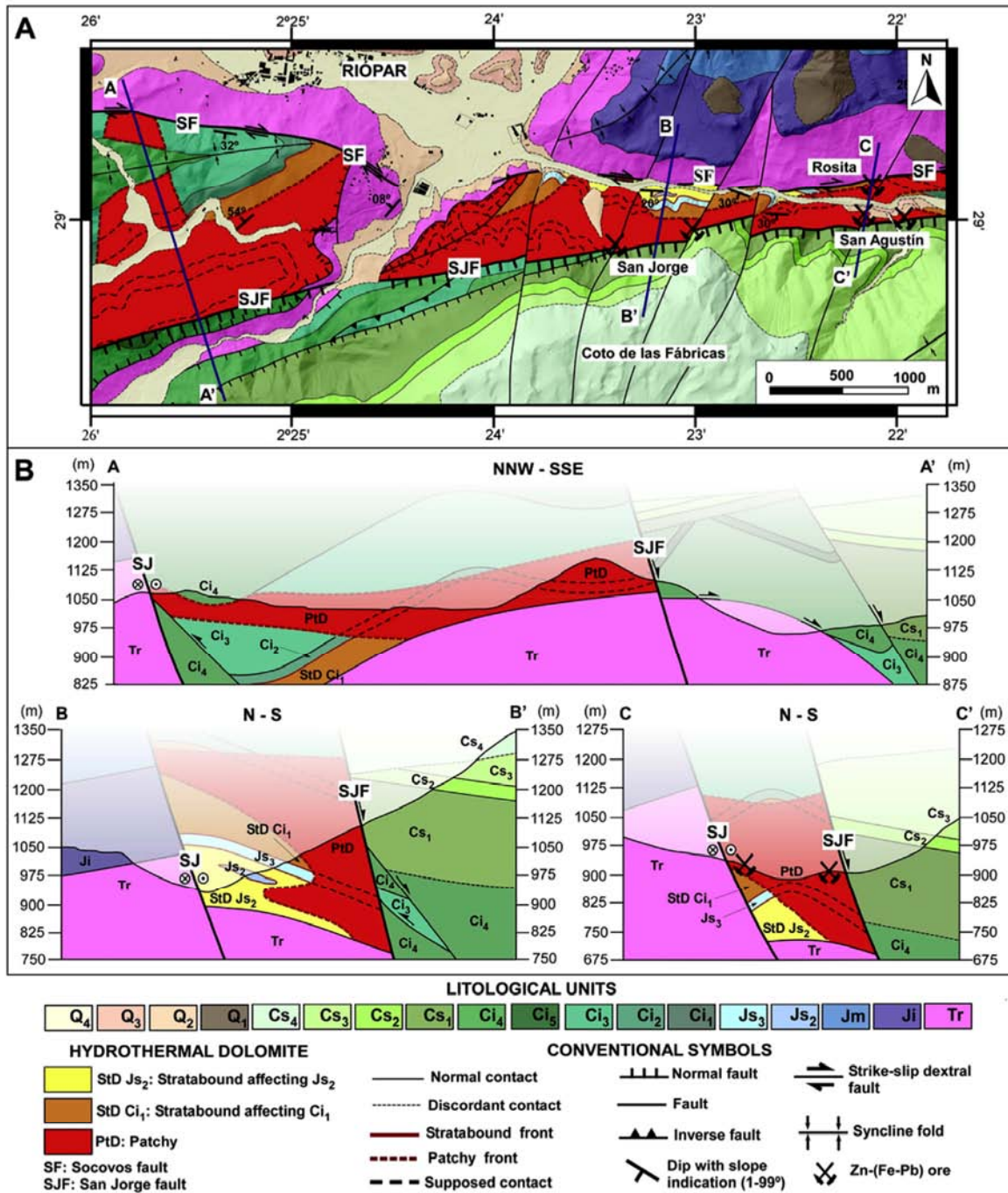


Fig. 4. Detailed geological map (A) and geologic cross sections (B) of the Riópar area with distribution and morphology of the studied dolomite bodies. Tr: Triassic clays and sandstones; Ji: Lower Jurassic dolostones; Jm: Middle Jurassic dolostones; Js₂, Js₃, Ci₁: Sierra del Pozo Fm; Ci₂: Cerro Lobo Fm; Ci₃: Arroyo de los Anchos Fm; Ci₄: sandstones and clays of Utrillas facies; Ci₅: dolostones of Utrillas facies; Cs₁, Cs₂, Cs₃: Cenomanian-Turonian dolostones; Cs₄: Coniacian-Santonian limestones; Q₁: undifferentiated colluvium; Q₂: alluvial fans; Q₃: debris on alluvial fans; Q₄: debris on hillsides.

SuD often occurs as ReD recrystallization, observed by the presence of cloudy crystal centers that correspond to precursor dolomite ghosts with their characteristic bright red luminescence (Fig. 6d and e). SuD has also been identified as ReD overgrowths, whose crystals are characterized by irregular to planar boundaries, with its size increasing outwards. SuD may show pocket dolomite fabrics (Fig. 6f) or rhythmic textures (Fig. 6g) and has been observed cementing and filling host limestone stylolites (Fig. 6h).

5.1.3. Non-planar saddle dolomite cements (SaD)

SaD shows slightly curved faces, cleavage traces and sweeping extinction under cross polarized light. Two saddle dolomite types were identified: grey (SaD-I) and milky to pinkish (SaD-II). SaD-I is composed of densely packed equigranular crystals of fine to medium size (50 μm–5 mm) and cloudy appearance (inclusion-rich: Fig. 7a). Under CL, SaD-I shows growth zoning with bright to dull-dark red alternations (Fig. 7b). SaD-II forms densely packed inequigranular crystals with coarse-to very coarse-size (500 μm–1 cm). It always occurs as zoned crystals showing cloudy (inclusion-rich)

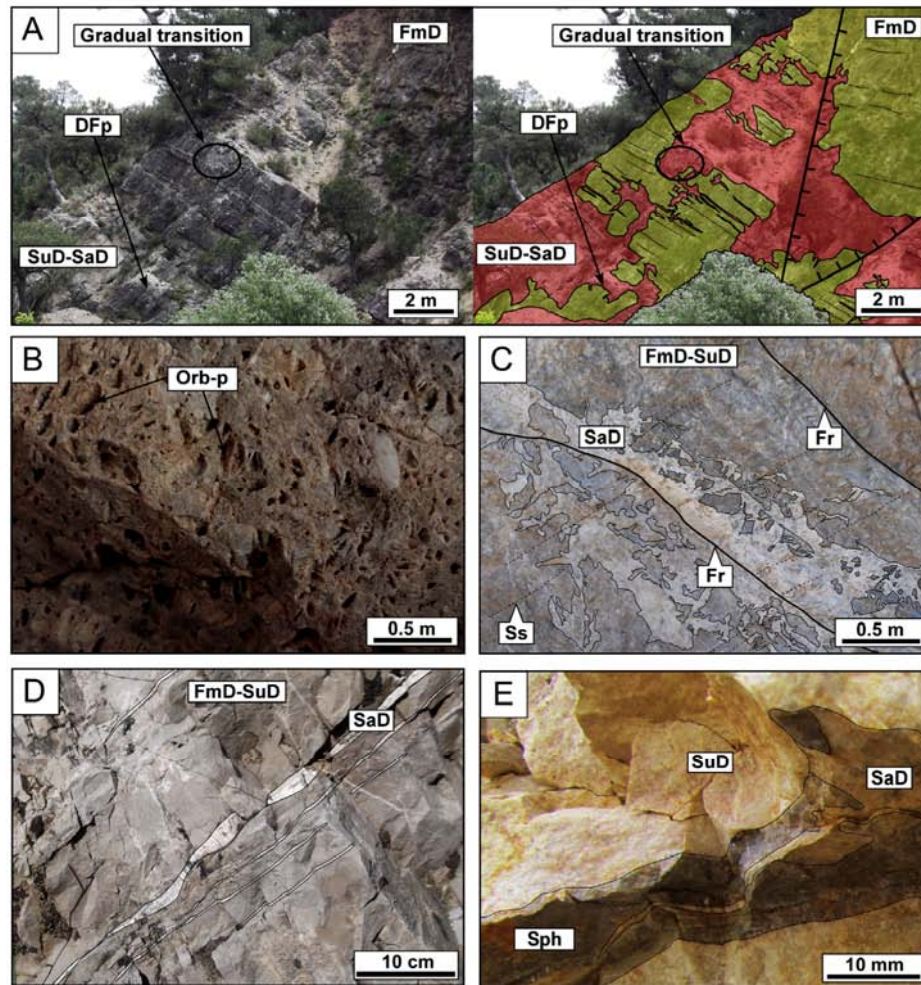


Fig. 5. Outcrop photographs of dolomites occurrences associated with Zn-(Fe–Pb) ores in the Riópar area (SE Spain). (A) Fine microcrystalline stratabound dolomite (FmD: grey to brown color) of the Lower Mb of Sierra del Pozo Fm, preserving the original stratification and associated with patchy sucrosic and saddle dolomites (SuD–SaD: whitish to greyish color) which are fabric destructive. Note the irregular dolomitization front of patchy dolomite (DFp), which cross cut the main stratification planes (Ss), showing gradual color change from white to grey. (B) Orbitolinid moldic porosity (Orb-p) from the Upper Mb of Sierra del Pozo stratabound dolomite. (C) Saddle dolomite cementing breccias along secondary fractures (Fr) and crosscutting stratification planes (Ss). (D) Saddle dolomite along stratigraphic planes. (E) Dolomite vein associated with massive sphalerite (Sph). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and clear (inclusion-poor) alternating rims (Fig. 7c). The cloudy and clear rims show strong growth zoning with bright orange to red, dull-dark red and non-luminescence alternating bands (Fig. 7d). Both types appear to be non-ferroan to slightly ferroan as indicated by the non-staining to pale blue staining color with K-ferricyanide.

SaD occurs as: i) ReD and SuD recrystallization, with gradual transitions (Fig. 7a and b); ii) ReD and SuD overgrowths, with irregular transitional contacts and gradual grain size increases (Fig. 7e) with developments of rhythmic textures (Fig. 7f and g); iii) millimetric to centimetric veins that crosscut the previous dolomites (Fig. 7h) usually containing Zn-(Fe–Pb) sulfides; and iv) cementing dolomite clasts (ReD-I/ReD-II) in fracture-controlled breccias (Fig. 5c). SaD-I pre-dates Zn-(Fe–Pb) sulfides, whereas SaD-II fills remnant porosity after SaD-I and sulfide precipitation (Fig. 8).

5.1.4. Ore-replacive planar-e porphyrotopic dolomite (PoD)

PoD forms euhedral crystals with porphyrotopic rhombohedral morphologies showing cloudy nucleus centers and clear rims, in some cases with unusual pleochroism. It shows inequigranular crystals with medium to coarse grain sizes (30–500 μm ; Fig. 8a) and straight extinction under crossed polarized light. It is ferroan in composition, showing bright clear red centers and dull dark red

luminescence borders (Fig. 8b), although no minor elements zonation was distinguished in backscattered electron microprobe images (Fig. 8c). PoD has been observed extensively replacing Zn sulfide mineralization (Fig. 8a and c).

5.1.5. Planar-s cloudy dolomite cement (CeD)

CeD consists of densely packed anhedral crystals with very fine sizes (less than 20 μm). It occurs as white veinlets that crosscut all previous dolomite phases (Fig. 8d) and, in a lesser extent, Zn-(Fe–Pb) sulfides. Also, CeD is non-ferroan to slightly ferroan and CL observations revealed dull patchy red luminescence crystals (Fig. 8e). Moreover, no elemental composition differences were observed in backscattered electron microprobe images (Fig. 8c).

5.2. Late calcite types

Different calcite types have been found spatially related to stratabound and patchy dolomites. Brown calcite (BrC) shows poorly packed equigranular anhedral crystals with very fine sizes. They occur as: i) non-selective replacement of SuD, preserving the rhombohedral morphology; and ii) selective replacement along crystallographic planes of SaD-II (Fig. 8f). White calcite (WhC) is densely packed, with medium to very coarse euhedral to subhedral

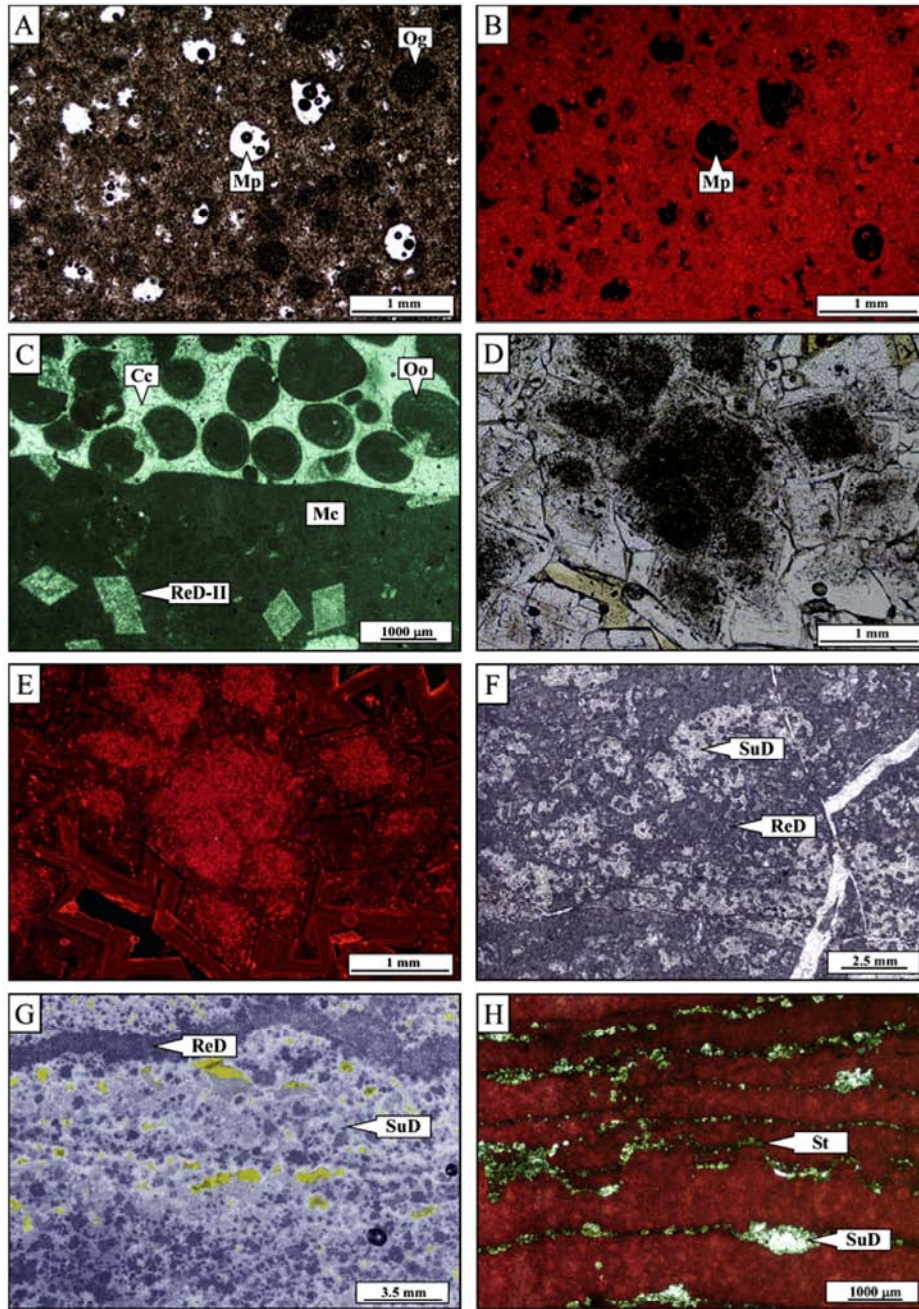


Fig. 6. Petrographic characteristics of matrix-replacive planar-s (ReD-I) and planar-e (ReD-II) dolomites, as well as planar-e sucrosic dolomite cements (SuD). (A) Transmitted light (TL) microphotograph of equigranular ReD-I with mosaic fabric, oolitic ghosts (Og) and moldic porosity (Mp) derived from dissolution of ooids. (B) Cathodoluminescence (CL) microphotograph of ReD-I with bright red luminescence. (C) ReD-II (dedolomitized) replacing selectively micritic (Mc) and micritized oolitic (Oo) compounds cemented by calcite (Cc) (TL). (D) TL photomicrograph of SuD showing cloudy centers and light borders and intercrystalline porosity (yellow color). (E) CL image of SuD with center relicts of ReD. (F) Pocket dolomite fabric consisting of ReD and SuD dolomites (TL). (G) Rhythmic dolomite fabric consisting of ReD and SuD alternating bands with good porosity development (yellow color) (TL). (H) SuD crystallization along stylolites (St) and affecting the nodular limestones of the Middle Mb of Sierra del Pozo Fm (red color is calcite stained by K-ferricyanide) (TL). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

crystals (100 μm) They occur as blocky cement without any preferred orientation along veinlets associated with breccias showing bright red luminescence (Fig. 8d and e). Yellow calcite (YeC) consists of large druses (centimetric to decimetric) in vugs and fractures in dolomite bodies and limestones (Fig. 8g).

5.3. Zn-(Fe–Pb) minerals

Zn-(Fe–Pb) mineralization is associated with the dolomitized interval of the Upper Member of Puerto Lorente Fm. Two deposit-

types have been distinguished: i) hypogene Zn-(Fe–Pb) sulfide ores consisting of marcasite, sphalerite (Fig. 8h) and minor galena; and ii) secondary Zn-(Fe–Pb) non-sulfide mineralization (“calamine” deposits) mainly consisting of smithsonite, cerussite and goethite. The relationship with dolomitization, and the morphology and mineralogy of the primary mineralization corresponds to a Mississippi Valley-Type (MVT) deposit.

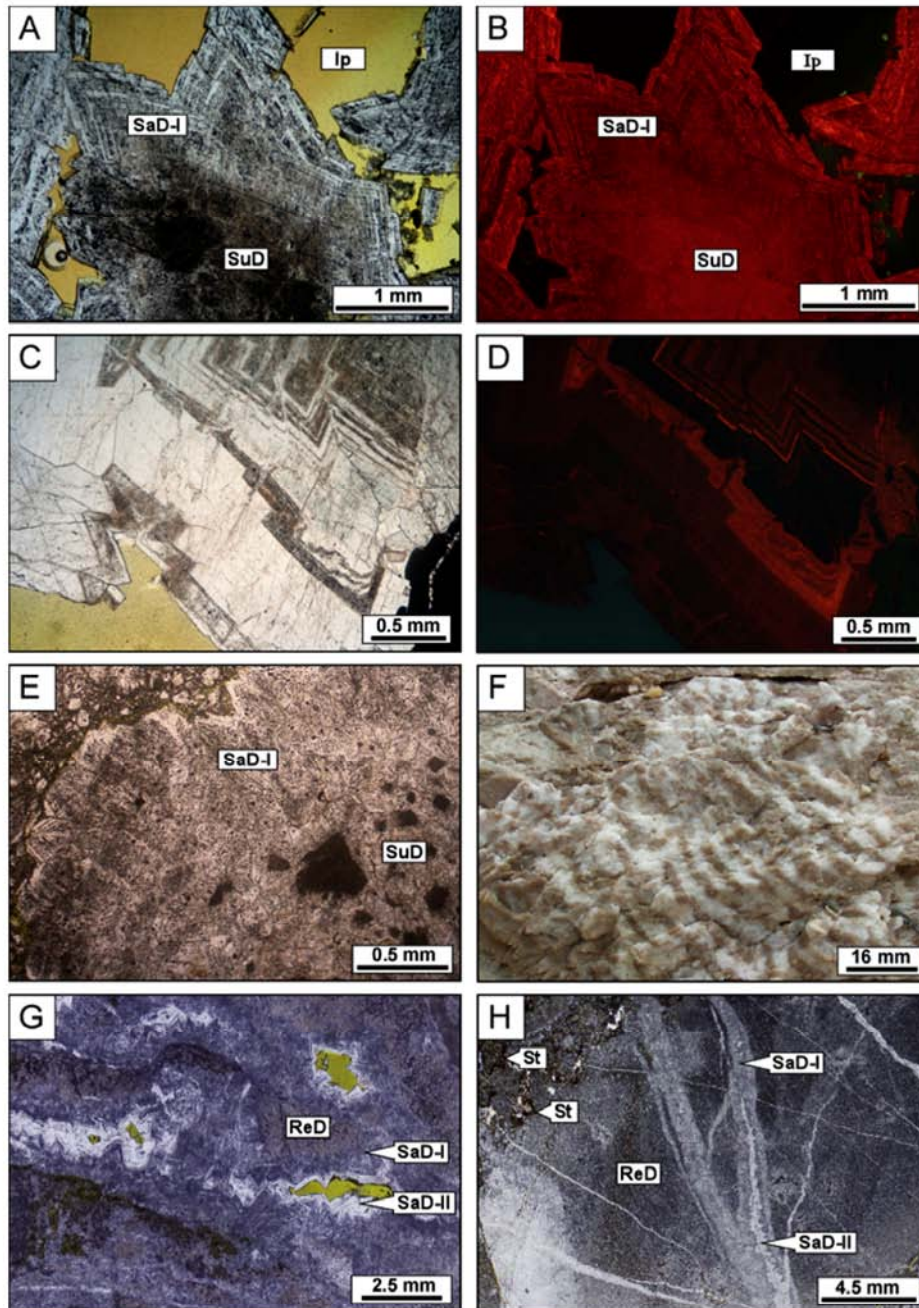


Fig. 7. Petrographic observations of saddle dolomite types. (A) Transmitted light (TL) microphotograph of SaD-I showing cloudy centers that consists of SuD with well-developed intercrystalline porosity (Ip: yellow zones). (B) Cathodoluminescence (CL) microphotograph of SaD-I. (C) Detailed TL microphotograph of SaD-II showing alternating clear and cloudy alternating bands. (D) CL microphotograph of SaD-II showing alternating luminescence and non-luminescence bands. (E) Transition of SuD to SaD-I by aggrading crystal size. (F) Hand specimen showing interlayered brown and white dolomite exhibiting rhythmic dolomite texture. (G) Transition from ReD to SaD-I and SaD-II bands from rhythmic dolomite sample with intercrystalline porosity (yellow color). (H) Fractures filling by SaD-I and SaD-II hosted in ReD. Note that stylolite (St) crosscut the different dolomite types. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

6. Analytical results

The different carbonate phases were analyzed for their elemental and isotopic (C, O and Sr) composition. Results are summarized in Table 1.

6.1. Dolomite element composition

One hundred and eight analyses of major and minor elements of dolomites (MgO, CaO, FeO, ZnO, Na₂O, SrO) were performed. The different dolomite types show similar MgO contents ranging from

18.46 to 24.12 wt.%, CaO values between 28.59 and 32.28 wt.% and Mg/Ca ratios within a 0.82 to 1.09 range (Table 1). However, matrix-replacive (ReD) as well as ore-replacive (PoD) dolomite crystals have most restricted stoichiometry values between 48.86 to 50.15 mol% and 49.14–52.68 mol% CaCO₃ respectively, whereas dolomite cements (SuD, SaD and CeD) show more variable mol% CaCO₃ values between 45.59 and 53.98 (Table 1, Fig. 9).

Differences between each dolomite types are observed in the FeO and ZnO contents. Replacive dolomites (ReD and PoD) show FeO contents below 1.93 and 1.70 wt.% respectively, whereas dolomite cements (SuD, SaD and CeD) have a FeO content up to

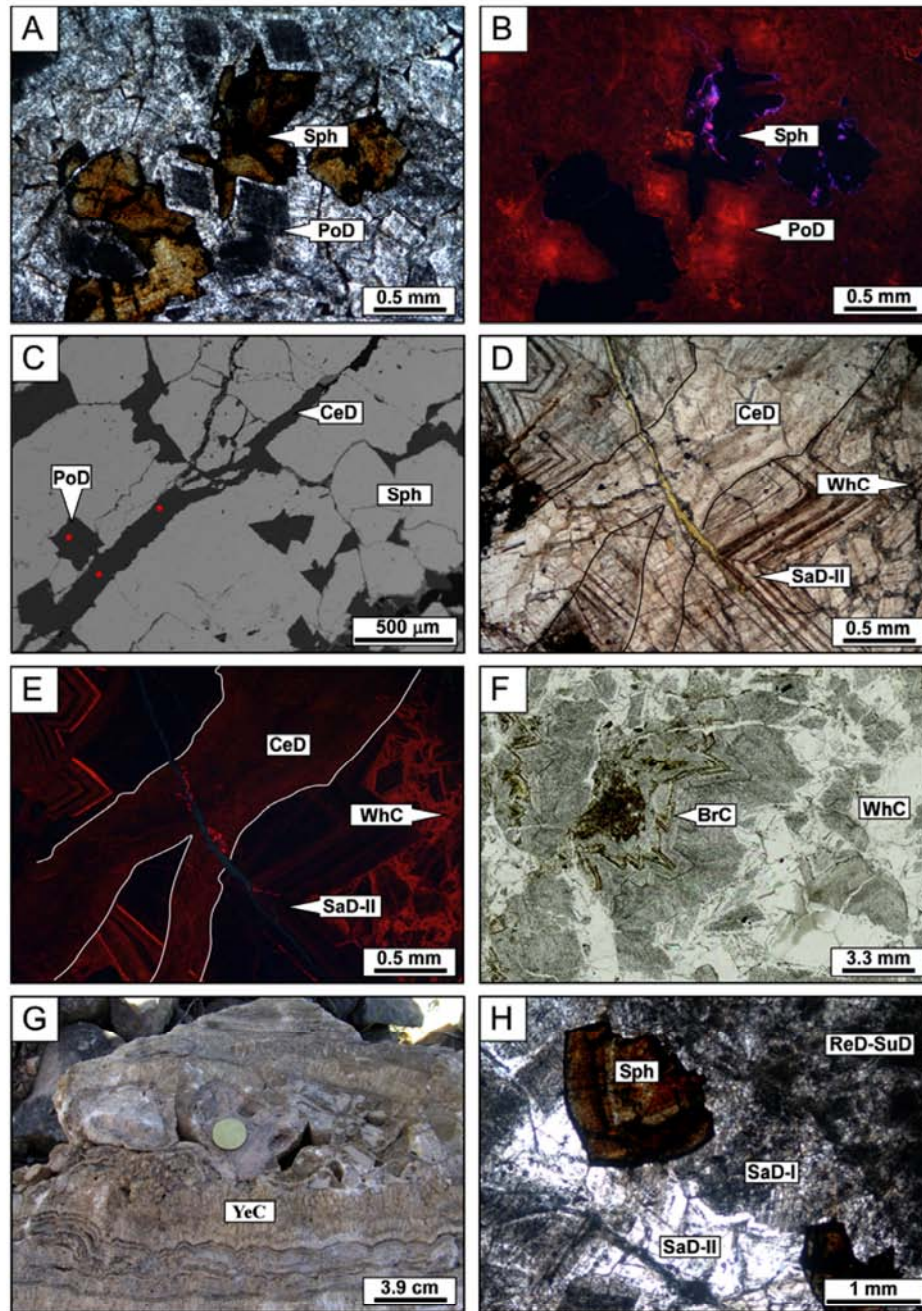


Fig. 8. Petrographic characteristics of late dolomite and calcite types, as well as Zn ores. (A) Transmitted light (TL) microphotograph of PoD replacing sphalerite crystals. (B) Cathodoluminescence (CL) image of PoD showing bright red luminescence nucleus. (C) SEM backscattered image of PoD replacing sphalerite and CeD filling fractures. Red points mark the position of the electron microprobe analyses. (D) CeD infilling fractures crosscutting SaD-II (WhC: white calcite) (TL). (E) Dull patchy red luminescence of CeD (CL). (F) Brown calcite (BrC) along microfractures and cleavage in saddle dolomite and with calcite (WhC) infilling fractures and conforming brecciation zones. (G) Field observation of yellow calcite druses in fracture zones affecting fine replacive dolomite. (H) Sphalerite (Sph) crystals post-dating SaD-I and pre-dating SaD-II (TL). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

3.89 wt.% (Table 1, Fig. 9). These relative Fe-enrichments of more than 1 wt.% are consistent with the slightly blue to dark blue colors observed when treated with K-ferricyanide (e.g. Morrow, 1990).

ReD, SuD and CeD are non-zincian dolomites with ZnO contents below 0.62 wt.%, whereas SaD and PoD phases are more zincian, with ZnO contents up to 1.15 wt.% (Table 1). This enrichment in Zn is consistent with SaD being intimately related to sphalerite precipitation. As PoD replaces sphalerite, it may capture variable amounts of Zn, which may cause its untypical marked pleochroism. Na content in the different dolomite phases is lower than 750 ppm and Sr content in ReD, SuD and SaD dolomite types is within a

31–68 ppm range (Table 1).

6.2. Carbon and oxygen isotopes

One hundred and seven samples of host limestones, dolomites and calcites were analyzed for their carbon and oxygen isotope composition (Table 1, Fig. 10). Host limestones (Middle Mb of Sierra del Pozo and Cerro Lobo Fms) show $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ values between +0.5 and +3.2‰ and from +27.6 to +30.9‰ respectively (Table 1). These values are compatible with carbonates precipitated from Upper Jurassic to Early Cretaceous seawater

Table 1
Elemental and isotopic geochemistry of carbonate phases.

Phase ^a	MgO	CaO	FeO	ZnO	Na ₂ O	SrO	Mg/Ca	MgCO ₃	CaCO ₃	FeCO ₃	δ ¹³ C	δ ¹⁸ O	δ ¹⁸ O	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
	(wt. %)				(ppm)			(mol%)			(PDB)	(SMOW)	(PDB)	
<i>Host-L</i>														
<i>n</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8	8	8	2
Min.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+0.5	+27.7	–3.2	0.70723
Mean	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+2.4	+28.1	–2.7	0.70727
Max.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+3.2	+30.9	+0.0	0.70731
St. dv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.8	1.1	1.1	0.00006
<i>ReD</i>														
<i>n</i>	11	11	11	11	11	2	11	11	11	11	19	19	19	3
Min.	20.07	28.59	0.21	0.00	0.00	46.00	0.91	47.26	48.86	0.28	+0.0	+25.4	–5.3	0.70743
Mean	20.78	29.57	0.90	0.09	139.09	57.00	0.98	48.86	49.96	1.18	+0.3	+26.1	–4.6	0.70755
Max.	21.15	30.85	1.93	0.30	420.00	68.00	1.03	50.15	52.04	2.54	+0.6	+27.0	–3.8	0.70773
St. dv.	0.35	0.73	0.47	0.11	180.64	15.56	0.04	0.89	1.13	0.61	0.2	0.4	0.4	0.00016
<i>SuD</i>														
<i>n</i>	10	10	10	10	10	4	10	10	10	10	46	46	46	8
Min.	19.95	29.00	0.00	0.00	0.00	31.00	0.92	47.86	45.59	0.00	–2.3	+25.1	–5.7	0.70736
Mean	21.20	29.71	1.00	0.08	105.30	39.00	0.99	49.17	49.58	1.25	–0.4	+25.9	–4.8	0.70744
Max.	24.12	30.67	3.89	0.52	363.00	53.00	1.09	50.14	52.14	4.51	+0.9	+27.1	–3.7	0.70763
St. dv.	1.11	0.56	1.18	0.16	130.55	10.46	0.05	0.74	1.69	1.38	0.5	0.5	0.5	0.00008
<i>SaD</i>														
<i>n</i>	50	50	50	50	50	10	50	50	50	50	32	32	32	14
Min.	18.46	29.06	0.00	0.00	0.00	39.00	0.82	43.65	48.69	0.00	–0.4	+25.2	–5.6	0.70741
Mean	20.42	30.28	0.90	0.14	201.20	47.60	0.94	47.84	50.99	1.18	+0.1	+26.4	–4.4	0.70769
Max.	21.52	32.28	2.95	1.15	750.00	63.00	1.02	50.37	53.98	3.96	+0.8	+27.6	–3.2	0.70830
St. dv.	0.74	0.87	0.87	0.26	205.10	7.92	0.05	1.57	1.50	1.15	0.3	0.6	0.6	0.00028
<i>PoD</i>														
<i>n</i>	17	17	17	17	17	–	17	17	17	17	–	–	–	–
Min.	19.21	29.21	0.16	0.00	0.00	–	0.87	45.69	49.14	0.20	–	–	–	–
Mean	20.58	30.71	1.16	0.26	204.71	–	0.93	47.52	50.97	1.51	–	–	–	–
Max.	21.52	31.59	1.70	1.03	620.00	–	1.01	49.64	52.68	2.21	–	–	–	–
St. dv.	0.60	0.59	0.38	0.26	186.12	–	0.04	1.03	0.89	0.50	–	–	–	–
<i>CeD</i>														
<i>n</i>	4	4	4	4	4	–	4	4	4	4	–	–	–	–
Min.	19.35	28.81	1.00	0.03	0.00	–	0.87	45.22	48.93	1.30	–	–	–	–
Mean	20.23	29.72	1.82	0.33	180.00	–	0.95	47.46	50.13	2.41	–	–	–	–
Max.	21.56	30.97	2.22	0.62	330.00	–	1.02	49.78	52.00	2.95	–	–	–	–
St. dv.	0.97	0.90	0.56	0.33	145.83	–	0.06	1.98	1.41	0.75	–	–	–	–
<i>YeC</i>														
<i>n</i>	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	2	2	2	–
Min.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–7.3	+23.9	–6.7	–
Mean	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–7.1	+24.2	–6.3	–
Max.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–7.0	+24.4	–6.5	–
St. dv.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.2	0.3	0.3	–

^a *Host-L*: host limestone; *ReD*: matrix-replacive dolomite; *SuD*: sucrosic dolomite cement; *SaD*: saddle dolomite cement; *PoD*: ore-replacive porphyrotopic dolomite; *CeD*: cement dolomite cement; *YeC*: yellow calcite; *n*: number of analyses; Min.: minimum value; Mean: mean value; Max.: maximum value; St. dv.: standard deviation.

(Veizer et al., 1999) (Fig. 10).

Matrix-replacive (ReD) and cement (SuD and SaD) dolomites shows similar C and O isotope values (δ¹³C_{V-PDB}: –2.3 to +0.8‰; δ¹⁸O_{V-SMOW}: +25.1 to +27.6‰), which overlap each other, although ReD dolomite shows more restricted C isotope values (δ¹³C_{V-PDB}: +0.0 to +0.6‰) than cement dolomites (Table 1, Fig. 10). The late dolomite crystals (PoD and CeD) were not possible to analyze due to their small grain size. δ¹³C and δ¹⁸O values of dolomites are lower than those of the host limestones, showing a difference of 5‰ for carbon and 3‰ for oxygen approximately.

YeC is the only calcite type analyzed, showing δ¹³C_{V-PDB} values from –7.3 to –7.0‰ and δ¹⁸O_{V-SMOW} of +23.9 to +24.4‰ (Table 1). Although δ¹⁸O values are similar, δ¹³C values are clearly lower than those of dolomites, showing a ¹²C enrichment (Fig. 10).

6.3. Strontium isotopes

Twenty seven samples of host limestones and dolomites were analyzed for their strontium isotope composition (Table 1). The Cerro Lobo Fm host limestone has a ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of 0.70723–0.70731, falling within the range of the Upper Jurassic to Early Cretaceous marine carbonate values (Fig. 11a) (Veizer et al.,

1999). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio varies from 0.70743 to 0.70773 in ReD and from 0.70736 to 0.70763 in SuD dolomite. SaD dolomite have slightly higher ratio, ranging from 0.70741 to 0.70830 (Table 1, Fig. 11a). In general, most dolomite types have relatively low Sr concentrations (31–68 ppm; see Table 1) and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios close to the reported Upper Jurassic to Early Cretaceous seawater values (Fig. 11b).

7. Fluid inclusion microthermometry

7.1. Petrography

Four fluid inclusion populations (FIPs) have been identified in dolomite and sphalerite crystals: i) two-phase liquid and vapor; ii) mono-phase liquid; iii) two-phase hydrocarbon and vapor; and iv) mono-phase hydrocarbon. The two-phase liquid and vapor FIPs at room temperatures have been found in crystal cores of matrix-replacive ReD-I to ReD-II dolomite transition type (Fig. 12a), in concentric growth-zones of SuD, SaD-II and PoD dolomites (Fig. 12b and d) and throughout individual crystals of SaD-I and sphalerite (Fig. 12c and e) pointing to primary origin. These FIPs are irregular to elongate in shape with sizes ranging from 3 to 15 μm and

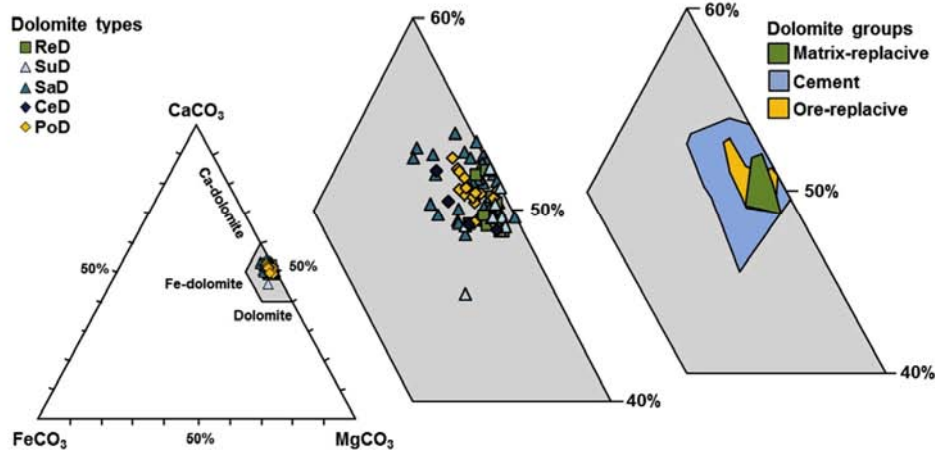


Fig. 9. CaCO₃–MgCO₃–FeCO₃ ternary plot showing the composition obtained from electron microprobe analyses of matrix-replacive dolomites (ReD), sucrosic (SuD), saddle (SaD) and planar-e (CeD) dolomite cements, and ore-replacive porphyrotopic dolomite (PoD). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

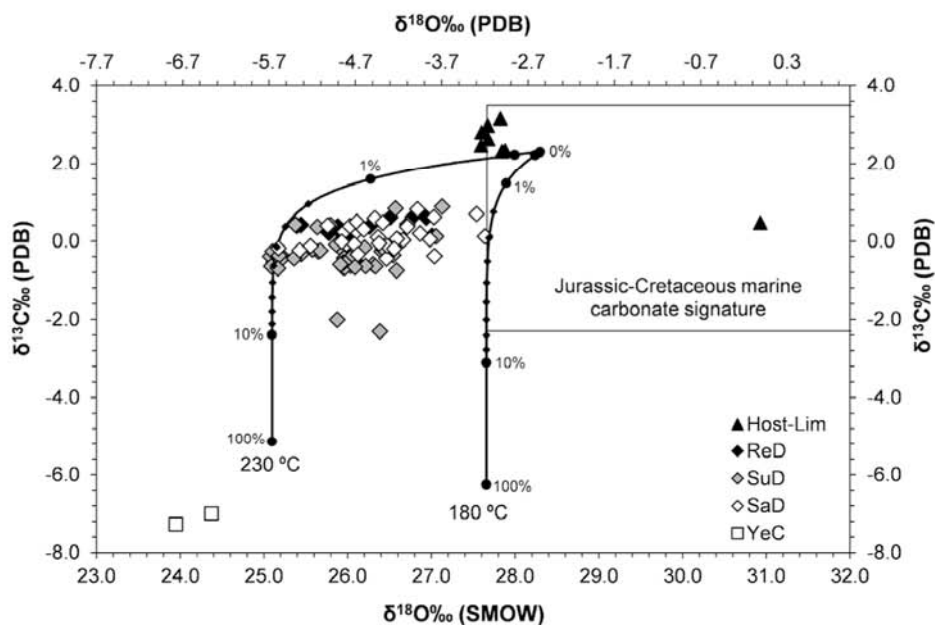


Fig. 10. δ¹³C vs δ¹⁸O cross-plot of host limestone (Host-Lim), matrix-replacive dolomite (ReD), sucrosic dolomite cement (SuD), saddle dolomite cement (SaD), and yellow calcite cement (YeC). Box indicates the range of Jurassic to Cretaceous marine carbonate according to Veizer et al. (1999). C–O isotope model curves were calculated in terms of fluid–rock interaction for dolomite (continuous dark coarse lines) at temperatures of 230 °C and 180 °C (see: Zheng and Hoefs, 1993).

variable vapor/liquid ratios (5–25). No microthermometrical measurements in SuD and PoD dolomites could be performed due to the small size (commonly less than 5 μm) and scarcity of the inclusions. Also, CeD dolomite is free of FIPs.

Single-phase FIP's show regular to irregular shapes and sizes ranging from 3 up to 50 μm. Some of these mono-phase FIPs are related with two-phase fluid and vapor fluid inclusion populations (3–25 μm in size) in the same growth-planes showing evidences of necking. Consequently, these two-phase FIPs are discarded for homogenization temperature measurements. Also, necking is identified by the high variability of vapor/liquid ratios, shapes and sizes of two-phase fluid and vapor FIPs. On the other hand, mono-phase liquid FIPs have been recognized with large lensoid forms and sizes up to 50 μm cross-cutting the different inclusion populations and pointing to a secondary origin.

Two-phase hydrocarbon and vapor and mono-phase oil FIPs

occur in sphalerite crystals as rounded inclusions with sizes ranging from 1 to 25 μm and high vapor/liquid ratios (>25) (Fig. 12f). This FIP always has been observed related to small fractures, and therefore, pointing to secondary origin. Hydrocarbon bearing FIPs show blue fluorescence under UV light and brown color under plane polarized light. No microthermometric measurements were performed on two-phase hydrocarbon and vapor FIPs.

7.2. Microthermometric results

Results of microthermometrical analyses from two-phase liquid and vapor FIPs are summarized in Table 2. In heating runs, four temperatures were recorded: i) the eutectic temperature (T_e); ii) the hydrohalite-melting temperature ($T_{m, hydrate}$); iii) the last ice-melting temperature ($T_{m, ice}$); and iv) the homogenization

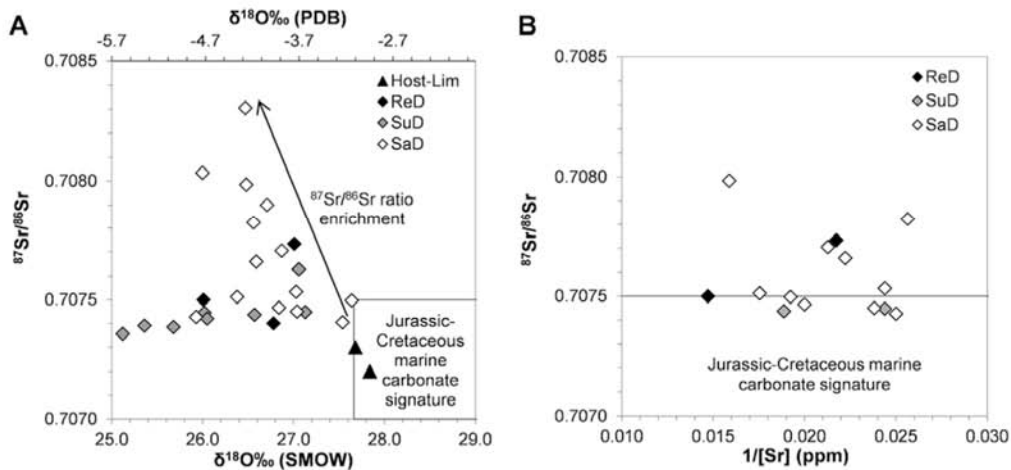


Fig. 11. (A) $\delta^{18}O$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$ plots of host limestone (Host-Lim), matrix-replacive dolomite (ReD), sucrosic dolomite cement (SuD) and saddle dolomite cement (SaD). Box indicates Middle Jurassic to Lower Cretaceous marine carbonate according to Veizer et al. (1999). (B) $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. $1/[Sr]$ cross-plot for ReD, SuD and SaD dolomites.

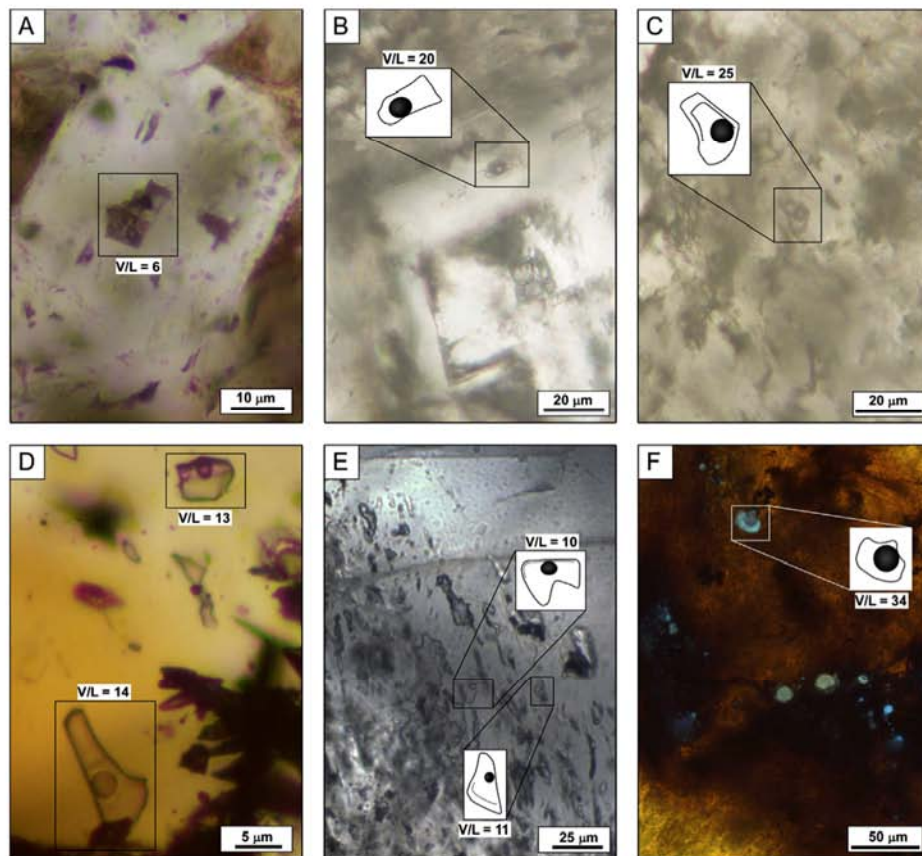


Fig. 12. Petrographic characteristics of two-phase fluid inclusions (liquid + vapor) from: (A) matrix-replacive planar-s to planar-e dolomite transition (ReD-I/ReD-II); (B) sucrosic dolomite cement (SuD); (C) grey saddle dolomite cement (SaD-I); (D) sphalerite (Sph); and (E) milky white to pinkish saddle dolomite cement (SaD-II). (F) Blue fluorescent oil fluid inclusions from sphalerite (combined transmitted (TL) and ultraviolet (UV) 365 nm light). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

temperature (T_e). No pressure correction was applied to the T_e from fluid inclusion measurements, as the depth of burial at the time of dolomitization is unknown.

The T_e was observed in fluid inclusions in ReD-I/ReD-II ($n = 3$), SaD-I ($n = 1$), SaD-II ($n = 11$) dolomites and sphalerite ($n = 11$), occurring at temperatures between -64.5 and -40.6 °C with

average temperature of -51.1 °C. These temperatures are close to the eutectic of the $H_2O-NaCl-CaCl_2$ ($T_e: -52$ °C) and the $H_2O-NaCl-CaCl_2-MgCl_2$ ($T_e: -57$ °C) systems (Davis et al., 1990). The hydrohalite-melting ($NaCl \cdot 2H_2O$) was measured in fluid inclusions in different dolomite types and sphalerite showing temperatures ranging between -24.9 and -21.0 °C with an average

Table 2
Fluid inclusion data for dolomites and sphalerite samples from the Riópar area.

Phase ^a	T _E (°C) ^b	T _{M, HYDRATE}	T _{M, ICE}	T _H	NaCl + CaCl ₂ (wt.%)	NaCl	CaCl ₂
<i>ReD-I/ReD-II</i>							
<i>n</i>	3	1	11	24	11	11	11
Min.	-59.3	–	-10.3	185.9	9.1	7.7	1.4
Mean	-51.5	-21.4	-7.5	216.4	11.2	9.6	1.7
Max.	-45.1	–	-5.7	240.3	13.7	11.6	2.0
St. dv.	7.2	–	1.5	17.4	1.7	1.5	0.3
Mode	–	–	-6.5	205; 235	10.5	8.5	1.5
<i>SaD-I</i>							
<i>n</i>	1	1	10	32	10	10	10
Min.	–	–	-5.4	177.0	4.8	4.1	0.7
Mean	-50.3	-21.4	-4.4	216.1	7.2	6.1	1.1
Max.	–	–	-2.8	246.6	8.7	7.4	1.3
St. dv.	–	–	0.8	19.2	1.2	1.0	0.2
Mode	–	–	-4.5	235	7.5	6.5	1.5
<i>Sph</i>							
<i>n</i>	11	9	31	39	31	31	31
Min.	-64.5	-24.9	-25.5	150.1	8.7	7.4	1.3
Mean	-51.6	-22.4	-17.8	198.6	19.8	14.9	4.0
Max.	-45.9	-21.0	-5.4	240.6	25.2	20.2	11.3
St. dv.	6.25	1.1	7.1	25.62	5.6	3.4	3.3
Mode	-49.5	-21.5	-10.5; -24.5	210	14.5; 24.5	16.5	2.5; 8.5
<i>SaD-II</i>							
<i>n</i>	11	6	28	38	28	28	28
Min.	-60.2	-24.3	-24.6	156.5	4.7	4.0	0.7
Mean	-50.9	-22.6	-9.0	208.6	11.8	9.8	2.1
Max.	-40.6	-21.2	-2.7	248.8	24.8	19.8	9.4
St. dv.	4.6	1.4	6.9	19.8	6.3	4.9	1.8
Mode	-49.5	-21.5	-5.5; -21.5	195; 225	8.5	7.5	1.5

^a *ReD-I/ReD-II*: matrix-replacive planar-s to planar-e dolomite transition; *SaD-I*: grey saddle dolomite cement; *Sph*: sphalerite; *SaD-II*: milky to pinkish saddle dolomite cement; *n*: number of analyses; Min.: minimum value; Mean: mean value; Max.: maximum value; St. dv.: standard deviation; Mode: mode value.

^b T_E: eutectic temperature; T_{M, HYDRATE}: hydrohalite melting temperature; T_{M, ICE}: ice melting temperature; T_H: homogenization temperature.

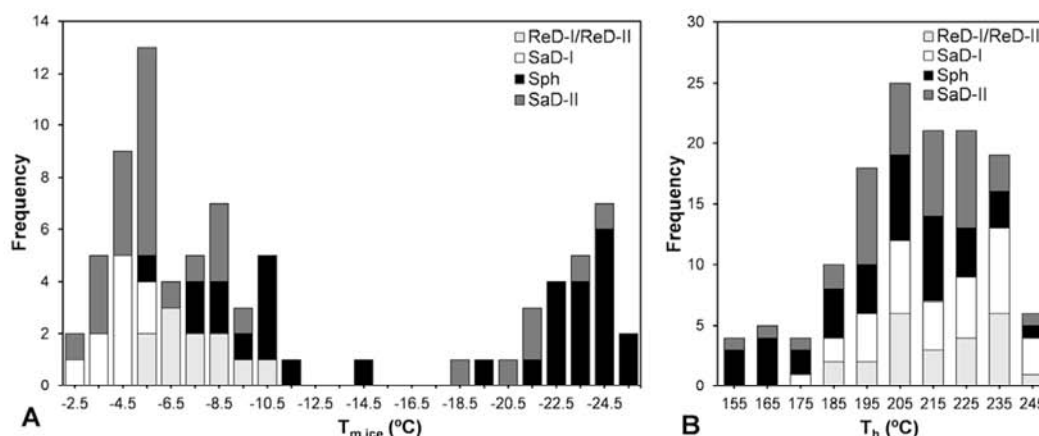


Fig. 13. Frequency histograms showing distribution of: (A) melting ice temperature (T_{m,ice}) and (B) homogenization temperatures (T_h) from different dolomite types (ReD-I/ReD-II, SaD-I and SaD-II) and sphalerite (Sph).

temperature of -22.3 °C. T_{m,ice} values in different dolomite types and sphalerite crystals ranged from -25.5 to -2.8 °C (n = 80) with two modes at -24.5 and -5.5 °C (Table 2, Fig. 13a): ReD-I/ReD-II, -10.3 to -5.7 °C (n = 11); SaD-I, -5.4 to -2.8 °C (n = 10); sphalerite, -25.5 to -5.4 °C (n = 31); and SaD-II, -24.6 to -2.7 °C (n = 28). Modelling these data in the H₂O–NaCl–CaCl₂ system yields estimated bulk salinities of 4.7–25.2 wt.% NaCl + CaCl₂, with 20.2–4.0 wt.% NaCl and 11.3–0.7 wt.% CaCl₂.

T_h data, measured in fluid inclusions from ReD-I/ReD-II, SaD-I, SaD-II dolomites and sphalerite fall in the 150.1 to 248.8 °C range (n = 133) showing a normal Gaussian distribution with the mode at 205 °C (n = 25) (Table 2, Fig. 13b). In ReD-I/ReD-II dolomite, T_h

values range from 185.9 to 240.3 °C (n = 24). 79% of T_h data fall in a 205 to 235 °C range. T_h histogram of ReD-I/ReD-II shows two modes at 205 and 235 °C. In SaD-I, T_h data range from 177.0 to 246.6 °C (n = 32) with a mode at 235 °C and 81% of measured data is in a 195 to 235 °C range. T_h in sphalerite is quite variable, ranging from 150.1 to 240.6 °C (n = 39) with a mode at 210 °C and 74% of measured data fall in the range of 185 to 235 °C. In SaD-II, T_h data is observed in the range of 156.5–248.8 °C (n = 38) and 84% of all T_h values are between 195 and 235 °C. The T_h frequency histogram shows two well-defined modes at 195 and 225 °C. The T_h–salinity plot (Fig. 14) points to the presence of two groups of data of different salinity but with a similar T_h spread.

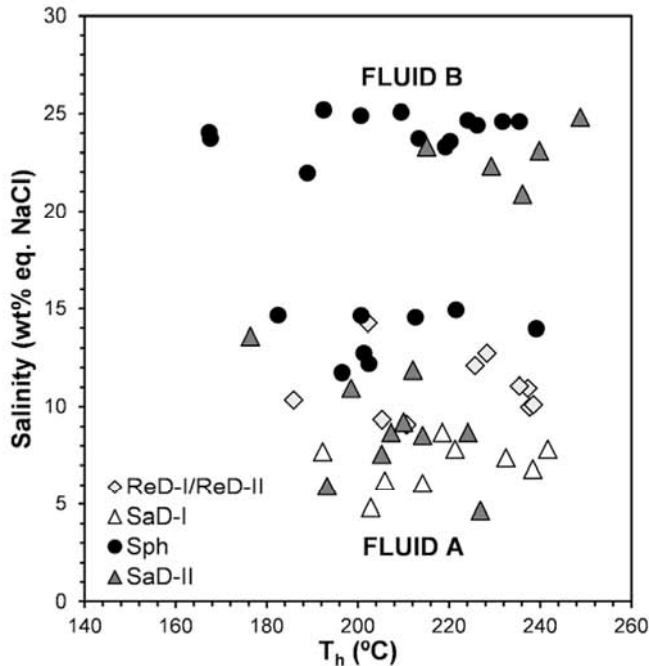


Fig. 14. Salinity vs homogenization temperature cross-plot from different dolomite types (ReD-I/ReD-II, SaD-I, SaD-II) and sphalerite (Sph).

8. Discussion

8.1. Paragenetic sequence

The deposition of Upper Jurassic to Lower Cretaceous slope carbonatic sediments, with a minor terrigenous component, occurred in a marine environment. Micrite envelopes and calcite cements (Fig. 6c) must have developed as early diagenetic products of the formed limestone; grain component dissolution (ooids and orbitolinids; Figs. 5c and 6a) and stylolite formation (Figs. 6h and 15) also occurred previous to dolomitization. Fracturing (San Jorge-Socovos system) must have been coeval to sedimentation and/or diagenesis during the rifting stage (Figs. 3, 4 and 15).

Matrix-replacive dolomites are interpreted to be the initial stage of dolomitization as indicated by: i) the coexisting of ReD-I with ReD-II dolomites replacing grains and bioclasts of the precursor limestone observed as ghosts (Fig. 6a and b); ii) the preserved moldic porosity from ooids and orbitolinids (Figs. 5b, 6a and 6b); and iii) the presence of ReD-II dolomites replacing micritic components of host-limestones (Fig. 6c).

The occurrence of ReD dolomite ghosts in the core of dolomite SuD crystal cements indicates a neomorphic recrystallization (Fig. 6d and e) which post-dated matrix-replacive dolomite (Fig. 15). The porosity thus created together with a new fracturing event after SuD formation (Fig. 15) could have created new dolomitizing and mineralizing fluid-flow pathways; they allowed the formation of additional porosity and void-filling dolomitization producing saddle dolomite cements (SaD) and hypogenic Zn-(Fe–Pb) ore (Figs. 7, 9g and 15). The coarse crystallinity of saddle dolomite cements is typical of burial dolomitization (Gregg and Sibley, 1984).

During a later pulse of dolomite precipitation sphalerite was replaced by planar-e porphyrotopic dolomite (PoD; Figs. 8 and 15). Another fracturing event could have facilitated the last dolomitizing fluid pulse which was responsible for the precipitation of planar-s cements (CeD; Figs. 8 and 15). A late episode of calcitization, which includes dolomite-replacive calcite (BrC) and cements

in fractures that cross cuts the previous phases (WhC and YeC) post-dated all dolomites (Figs. 8 and 15).

8.2. Controls of dolomitization and mineralization

Matrix replacive planar-s and planar-e dolomites (ReD-I, ReD-II and transitions between them) only affect the Lower and Upper Mb of Sierra de Pozo Fm (stratabound dolostone; Fig. 4); this observation suggests some physical (e.g. permeability, porosity, size of particles) and chemical controls (e.g. mineralogy) of the precursor limestone. However, dolomite cements and ore-replacive dolomites occur in all strata from the Lower Mb of Sierra de Pozo Fm up to Arroyo de los Anchos Fm (patchy geobodies; Fig. 4), which indicates they formed without any apparent lithological/facies control.

Patchy dolostone and Zn ore deposits appear nearer the San Jorge fault than Socovos fault (Fig. 4). Therefore, the contribution of the dolomitization fluid from the Socovos fault must have been low to moderate, in contrast with the influx of dolomitizing fluid from San Jorge fault, indicating a structurally-controlled fluid circulation. Although the relationship of stratabound dolostones with San Jorge fault is unclear, the similar element compositions, C and O isotopic signatures and T_h 's of two-phase FIPs (Table 1 and Figs. 9, 10 and 14) of matrix-replacive and cement dolomites as well as sphalerite crystals suggest a genetic relationship between stratabound and patchy dolomitization and mineralization. Consequently, stratabound dolostones are also (partially) fault-controlled, supporting the idea of a single and continuous dolomitizing process which was developed through different pulses (e.g. Merino and Canals, 2011).

The shapes and crosscutting relationships of the dolomite bodies and host limestones (Fig. 4) suggest a late diagenetic origin for the Riópar dolomitization. Late burial diagenetic dolomites typically contain only a few hundred ppm Na (Gasparrini et al., 2006) and tend to have lower Na contents than early diagenetic ones (Brand and Veizer, 1980). However, late diagenetic dolomites generally have lower Sr concentration than early diagenetic dolomites (Brand and Veizer, 1980; Gasparrini et al., 2006). Therefore, the low Na and Sr contents measured in matrix-replacive and cement dolomites (Table 1) may confirm a late burial origin for the dolomitizing process. Besides, their $\delta^{18}O$ depletion (Table 1 and Fig. 10) is comparable with that of late burial dolomites reported in the literature (e.g. Boni et al., 2000; Gasparrini et al., 2006).

8.3. Evidence of hydrothermal dolomitization

A subsidence analysis performed by Hanne et al. (2003) in the Prebetic Zones (Río Segura-GI, Elche de la Sierra and Batán del Puerto, Fig. 1) resulted in a maximum total depth for the Mesozoic sequence after Cretaceous rifting of around 2200 m. The maximum temperature reached by Mesozoic rocks due to this burial depth would have been less than 100 °C using a maximum geothermal gradient of rifting scenarios of 45 °C/km. On the other hand, this maximum temperature for burial is consistent with vitrinite reflectance values from Albian sandstones (Utrillas Fm), taken in the Socovos-2 borehole (SE of the studied area; Fig. 1), that are below $R_o = 0.5\%$, implying a maximum temperature lower than 70–80 °C during the post-depositional evolution (Barbero et al., 2001). Moreover, apatite fission-track thermal model analysis from Cretaceous samples of the Sierra de Segura and Sierra de Cazorla (Fig. 1) indicate that the post-depositional thermal evolution attained temperatures not exceeding 70–80 °C for most of the Late Cretaceous and Tertiary rocks (Barbero and López-Garrido, 2006).

However, the T_h values obtained in the studied dolomites and sphalerite (mode at 205 °C; Fig. 14) indicate that the stratabound,

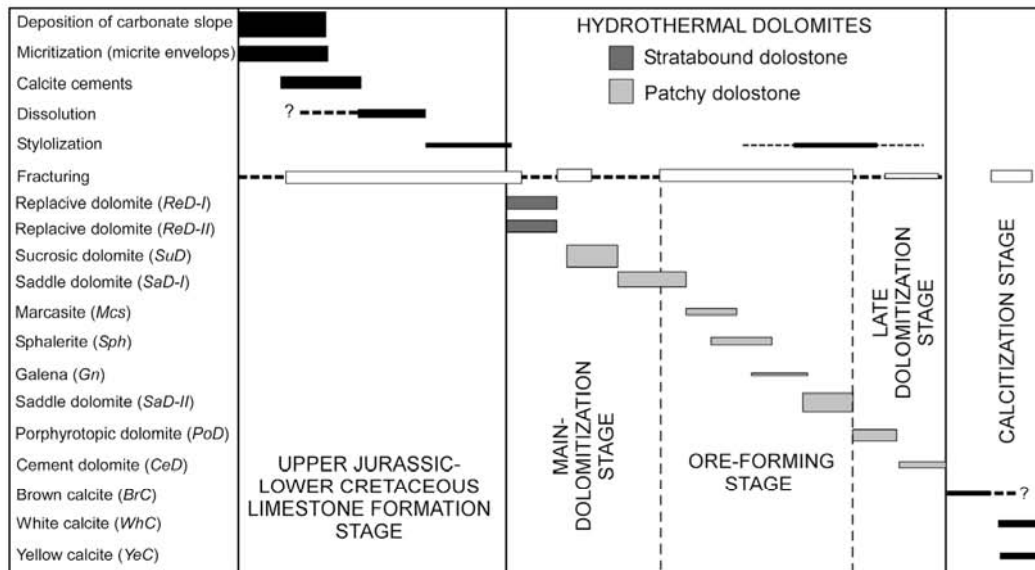


Fig. 15. Summary of the paragenetic succession in the Riópar dolomitized limestones related to Zn-(Fe–Pb) ores, as recognized from detailed conventional and cathodoluminescence petrography. The diverse stylolization and fracturing events are represented along single lines.

patchy dolomitization and related ore occurred at higher temperatures than those reached by the burial of host carbonates. Consequently, these dolomites must have generated by hydrothermal process, which requires an alternative heat source or depth for the dolomitizing fluids.

8.4. Origin of the fluids

The C and O isotopic distribution of studied dolostones depicts a horizontal trend with a small $\delta^{18}\text{O}$ ($\approx 3.5\text{‰}$) and $\delta^{13}\text{C}$ ($\approx 2\text{‰}$) shift. Compared to the regional limestone isotopic values the dolostones show a relatively depleted $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values (Fig. 10). This distribution can be explained by an interaction of hydrothermal fluids with the regional marine limestones of Upper Jurassic to Lower Cretaceous ages. Assuming an open system and using the equations of Zheng and Hoefs (1993), dolomite isotope data is consistent with the interaction between fluids with a CO_2 content of 0.1 M and an initial isotopic composition of $\delta^{13}\text{C} = -8\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = +17.0\text{‰}$ and the host limestones having a $\delta^{13}\text{C} = +2.3\text{‰}$ and a $\delta^{18}\text{O} = +28.3\text{‰}$ at a temperature range between 180 and 230 °C (Fig. 10). The carbon dominant species in the fluid was assumed to be H_2CO_3 . Fractionation equation between water and dolomite was taken from Land (1983) and between H_2CO_3 and dolomite from Chacko et al. (1991). It is interesting to notice that the dolomitizing fluids are isotopically enriched in ^{18}O . Such isotopic composition ($\delta^{18}\text{O} \approx +17.0\text{‰}$), can be achieved by a low $\delta^{18}\text{O}$ fluid (i.e. meteoric, evaporated seawater) after isotopic equilibration with carbonates. The high salinities measured in FI and the absence of igneous events in the Riópar area, suggests that dolomitizing fluids could originally be either evaporated seawater that circulated through carbonated aquifers, and then, became enriched in ^{18}O and/or probably acquiring a high salinity from dissolution of Triassic evaporites.

The assumed $\delta^{13}\text{C}$ value for the dolomitizing fluid ($\approx -8\text{‰}$) indicates a carbon source related to organic matter. The presence of hydrocarbon-bearing FIPs is consistent with the ^{13}C -depleted isotopic source, although the spatial relationship of this FIP with sphalerite crystals suggests the presence of hydrocarbons after the Zn-(Fe–Pb) ore-forming stage (Fig. 12f). However, the narrow $\delta^{13}\text{C}$ range of hydrothermal dolomites, close to the original marine

signature of the host limestones, indicates that the carbon isotopic composition of the fluid was buffered by the host rock.

Therefore, the observed O-shift of dolomites could be explained through a temperature decrease ($\approx 40\text{ °C}$) during dolomitization of host limestones. The small C-shifts of dolomites are consistent with this hypothesis, as the carbon isotopic variations of carbonates are less temperature dependent. In any case, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dolomites indicate that the interaction took place at low fluid/rock ratios, suggesting that dolomitizing fluids flowed through high permeability lithological units.

The similar eutectic temperatures found in fluid inclusions from different dolomite phases and sphalerite, suggest the presence of a single $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ -bearing (with minor MgCl_2) fluid type. Moreover, dolomites and sphalerite precipitated at a similar T range, pointing to a temperature equilibration of the system, either at the precipitation site or at the fluid source area. The spread of T_h values obtained might be related to recrystallization, necking or stretching phenomena. However, a model temperature of 180 to 230 °C explains the $\delta^{18}\text{O}$ variation of the different dolomite phases (Table 1, Fig. 10), which suggests that the temperature during dolomitization ranged between 180 and 230 °C. Moreover, the warm fluid depicts two differentiated salinity groups of data which could be interpreted as the contribution of two end member fluids: a fluid of low salinity (fluid A, around or less than 5 wt.% eq. NaCl) and a higher salinity brine (fluid B, around or more than 25 wt.% eq. NaCl) (Fig. 14). The presence of single-phase aqueous fluid inclusions are indicative of fluid trapping at temperatures of less than 50 °C (Goldstein and Reynolds, 1994). Therefore, we cannot rule out the presence of another cold and probably diluted fluid involved in the dolomitization and mineralization stages. In any case, such $T_e-T_{mice}-T_h$ distribution may be explained by three different scenarios for the fluid source region. i) A unique hot and saline fluid type, stagnant for prolonged periods of time which stratifies in two layers of different salinity by gravitational fractionation under isothermal conditions (Bons and Gomez-Rivas, 2013). This possibility requires a thick reservoir, where the uppermost part would contain the moderate-salinity and less dense fluid (fluid A) and the lowermost part would be occupied by the high-salinity and more dense fluid (fluid B). ii) Two fluids at similar temperature (at similar depths) but of different salinities separated by a natural barrier (e.g.

impermeable Keuper facies: Figs. 3 and 4), constituting two differentiated reservoirs. iii) Two fluids of contrasting temperature and salinity, one of low-temperature and low-salinity (fluid A) and other of high-temperature and high-salinity (fluid B), which mix and reach an equilibrium temperature preserving their original salinity. The first two possibilities consist of fluids that reach the deposition site already equilibrated in terms of temperature. The later one implies a temperature equilibration on site after certain time. All three cases, though, respond to mixing of fluids at different proportions that has evolved with time.

On the other hand, late yellow calcite (YeC) shows a ^{13}C -depleted values (Fig. 10). They could represent the involvement of waters enriched in soil-derived CO_2 and calcite precipitation in the vadose meteoric environment under near-surface conditions (e.g. Hudson, 1977).

8.5. Evolution of the fluids and precipitation model

The salinity range of fluids trapped in ReD-I/ReD-II and SaD-I dolomites (5–14 wt.% eq. NaCl) of the main-dolomitization stage (Fig. 14) might be the result of mixing between a dominant fluid A and minor fluid B ($X_{\text{fluid A}} > X_{\text{fluid B}}$). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios of ReD and SuD dolomite is close to that of limestones of Jurassic to Cretaceous age, although some of data show values which are slightly more radiogenic (Fig. 11), indicating that the dominated fluid A was isotopically equilibrated with the host-limestones with a minor interaction with Rb-bearing minerals.

On the other hand, the wide salinity range of fluids trapped in sphalerite (9–25 wt.% eq. NaCl) and dolomite SaD-II (5–25 wt.% eq. NaCl) of the ore stage might be the result of mixing between fluid A and B at different proportions of the two end members fluids, although the mixing trend cannot be recognized from the T_h vs salinity diagram (Fig. 14). Mixing can occur when faults tap different salinity regions of the same stratified aquifer or different aquifers. The Sr and O isotope systematic of saddle dolomites (SaD) depicts a trend relating lower $\delta^{18}\text{O}$ with higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (Fig. 11). This relationship points to an increase of ^{87}Sr in the fluid as the temperature increases (lowering the $\delta^{18}\text{O}$ of saddle dolomites), and can suggest a mixing between a higher T and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio fluid with a fluid of slightly lower T and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, although no clear mixing evidences of different Sr sources can be deduced (Fig. 11). As Triassic and Cretaceous siliciclastic rocks occur in the Prebetic Zone, it is likely that the most saline fluid became enriched in ^{87}Sr after circulating and interacting with these sediments.

The precipitation of sulfides (sphalerite, galena, marcasite) with saddle dolomite formation is widely accepted as a result of mixing in the genesis of MVT deposits (e.g. Shelton et al., 1992; Kesler, 1996; Grandia et al., 2003; Corbella et al., 2004; Muchez et al., 2005). In these environments, sulfides usually precipitate after mixing between a sulfur-rich, metal-poor, low to moderate-salinity fluid and a metal-rich, sulfur-poor, high-salinity fluid. The main-dolomitizing stage, dominated by fluid A, could not have resulted in sulfide precipitation owing the lack of metals in this fluid. Whereas during the ore-forming stage different mixing proportion with metal-rich fluid B would have resulted in restricted sulfide precipitation and deposits of small tonnages.

9. Conclusions

The HTD bodies of Riópar are hosted in an Upper Jurassic to Lower Cretaceous carbonate sequence (Middle Kimmeridgian to Aptian). Mapping and stratigraphic studies revealed two types of dolostone geobodies between the San Jorge and Socovos faults: i) stratabound dolomite morphologies following the bedding out to the Socovos fault, indicating a complementary stratigraphic

dolomitization control; and ii) patchy dolomite morphologies associated with Zn-(Fe–Pb) ores in the vicinity of San Jorge fault, indicating a preferential fluid flow along fractures and a structural control for dolomitization and mineralization. Stratabound morphologies are characterized by matrix-replacive planar-s (ReD-I) and planar-e (ReD-II) dolomite types and transitions between them. Patchy morphologies are characterized by: i) planar-e sucrosic dolomite cements (SuD) occurring as recrystallizations of ReD dolomites; ii) non-planar saddle grey dolomite cements (SaD-I) occurring as recrystallizations of SuD and in veins pre-dating Zn-(Fe–Pb) sulfides; iii) non-planar saddle milky to pinkish dolomite cements (SaD-II) associated with hypogene Zn-(Fe–Pb) sulfides (sphalerite, marcasite and galena) in veins; iv) ore-replacive planar-e porphyrotopic dolomite (PoD) that replace the previous phases; and v) planar-s dolomite cements (CeD) filling tiny fractures. Also, late calcite was identified post-dating previous dolomites, probably precipitated under meteoric conditions.

The different dolomite types are characterized by similar major element compositions and similar $\delta^{13}\text{C}$ (–2.3 to +0.9‰) and $\delta^{18}\text{O}$ (+25.1 to +27.6‰) values, suggesting uniform chemical conditions during the formation of stratabound and patchy dolostones, supporting the idea of a continuous dolomitizing process but with different pulses. The lower Na and Sr contents obtained in different dolomites (<750 ppm Na_2O ; <68 ppm SrO) suggests a burial/diagenetic origin for all dolomite types. C and O isotope composition of dolomites may be explained through the interaction of fluids (e.g. seawater, residual brines) between an ^{18}O -enriched fluid (+17‰) at temperatures between 180 and 230 °C and the enclosing carbonates at low fluid/rock ratios. The Sr isotope results for the main-dolomitization phases (ReD, SuD: 0.70736–0.70773) are close to Jurassic and Cretaceous carbonate isotopic values, whereas the dolomites associated to the ore stage (SaD: 0.70741–0.70830) show more radiogenic values indicating that dolomitizing and mineralizing fluid became enriched in ^{87}Sr after circulating and interacting with siliciclastic rocks.

The main dolomitizing stage (ReD-I/ReD-II and SaD-I) show low to moderate fluid inclusions salinity (5–14 wt.% eq. NaCl), whereas the dolomitization related to mineralizing stage (sphalerite and SaD-II) spreads to higher salinity values (5–25 wt.% eq. NaCl). These data may respond to a mixing between a low salinity fluid (fluid A, less than 5 wt.% eq. NaCl) and a more saline brine (fluid B, more than 25 wt.% eq. NaCl) at different proportions for both stages. As homogenization temperatures are similar in both stages (T_h mode: 205 °C) and higher than the geothermal gradient temperature at the corresponding depth, the fluid must be of hydrothermal origin and must have equilibrated in terms of temperature, either in the reservoir or at the deposition site. Mixing may occur by faults tapping different aquifers in space and through time. The identified single- and two-phase oil FIPs suggests the presence of hydrocarbons during or after the Zn-(Fe–Pb) ore-forming stage, although no oil accumulation has been reported in the area.

Acknowledgments

This research has been supported by the Spanish *Ministerio de Economía y Competitividad*, through the CGL2011–26488 project. The authors would like to acknowledge Federico Ballesta (*Ciencia y Aventura* Company) for help in the fieldwork and Dr. Juan Diego Martín is especially thanked for his support in CL investigations. We would like to thank Dr. Fadi H. Nader and anonymous referee for their critical and valuable reviews, as well as Associated Editor Dr. Nereo Preto for the editorial work.

References

- Arias, C., Masse, J.P., Vilas, L., 1996. Relaciones tectónica-sedimentación en el Aptiense de la Sierra Larga, Jumilla (Murcia). *Geogaceta* 20 (1), 43–47.
- Ameen, M.S., Buhidma, I.M., Rahim, Z., 2010. The function of fractures and in-situ stresses in the Khuff reservoir performance, onshore fields, Saudi Arabia. *AAPG Bull.* 94, 27–60. <http://dx.doi.org/10.1306/06160909012>.
- Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chem. Geol.* 194, 3–23. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00268-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00268-1).
- Banks, C.J., Warburton, J., 1991. Mid-crustal detachment in the Betic system of southeast Spain. *Tectonophysics* 191, 275–289. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(91\)90062-W](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(91)90062-W).
- Barbero, L., López-Garrido, A.C., 2006. Mesozoic thermal history of the Prebetic continental margin (southern Spain): constraints from apatite fission-track analysis. *Tectonophysics* 422, 115–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2006.05.011>.
- Barbero, L., López-Garrido, J.A., García-Hernández, M., Quesada, S., Martínez del Olmo, W., 2001. Evolución termal Mesozoica de la Cuenca Prebética (Sierra de Segura) inferida mediante análisis de huellas de fisión en apatito: resultados preliminares. *Geotemas* 3 (2), 155–160.
- Boni, M., Parente, G., Bechstädt, T., De Vivo, B., Iannace, A., 2000. Hydrothermal dolomites in SW Sardinia (Italy): evidence for a widespread late-Variscan fluid flow event. *Sediment. Geol.* 131, 181–200. [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738\(99\)00131-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00131-1).
- Bons, P.D., Gomez-Rivas, E., 2013. Gravitational fractionation of isotopes and dissolved components as a first-order process in hydrothermal crustal fluids. *Econ. Geol.* 108 (5), 1195–1201. <http://dx.doi.org/10.2113/econgeo.108.5.1195>.
- Braithwaite, C.J.R., Rizzi, G., Darke, G., 2004. The geometry and petrogenesis of dolomite hydrocarbon reservoirs: introduction. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 235, 1–6. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2004.235.01.01>.
- Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: trace elements. *J. Sediment. Res.* 50, 1219–1236. <http://dx.doi.org/10.1306/212F7BB7-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Calvo, J.P., Elizaga, E., López-Martínez, N., Robles, F., Usera, J., 1978. El Mioceno superior continental del Prebético Externo: evolución del Estrecho Norbético. *Bol. Geol. Min.* 89, 407–426.
- Chacko, T., Mayeda, T.K., Clayton, R.N., Goldsmith, J.R., 1991. Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 2867–2882. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90452-B](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(91)90452-B).
- Comas, M.C., Platt, J.P., Soto, J.L., Watts, A.B., 1999. The origin and history of the Alboran Basin, insights from ODP Leg 161 results (Western Mediterranean). In: Zahn, R., Comas, M.C., Klaus, A. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Texas, Scientific Results: Collage Station 161*, pp. 555–580.
- Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., 2004. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits. *Min. Depos.* 39, 344–357. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-004-0412-5>.
- Davies, G.R., Smith, L.B., 2006. Structurally controlled hydrothermal dolomite reservoir facies: an overview. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 90, 1641–1690. <http://dx.doi.org/10.1306/05220605164>.
- Davis, D.W., Lowenstein, T.K., Spencer, R.J., 1990. Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O, and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 591–601. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90355-O](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(90)90355-O).
- Dewit, J., Foubert, A., El Desouky, H.A., Mucnez, P., Hunt, D., Vanhaecke, F., Swennen, R., 2014. Characteristics, genesis and parameters controlling the development of a large stratabound HTD body at Matienzo (Ramales Platform, Basque-Cantabrian Basin, northern Spain). *Mar. Pet. Geol.* 55, 6–25. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.021>.
- Dickson, J.A.D., 1966. Carbonate identification and genesis as revealed by staining. *J. Sediment. Res.* 36, 491–505. <http://dx.doi.org/10.1306/74d714f6-2b21-11d7-8648000102c1865d>.
- Duggan, J.P., Mountjoy, E.W., Stasiuk, L.D., 2001. Fault-controlled dolomitization at Swan Hills Simonette oil field (Devonian), deep basin west-central Alberta, Canada. *Sedimentology* 48, 301–323. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-3091.2001.00364.x>.
- García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C., Vera, J.A., 1980. Mesozoic paleogeographic evolution of the external zones of the Betic Cordillera. *Geol. Mijnb.* 50 (2), 155–168.
- Gasparrini, M., Bakker, R.J., Bechstädt, T., 2006. Characterization of dolomitizing fluids in the carboniferous of the cantabrian zone (NW Spain): a fluid-inclusion study with Cryo-Raman Spectroscopy. *J. Sediment. Res.* 76, 1304–1322. <http://dx.doi.org/10.2110/jsr.2006.106>.
- Goldstein, T.J., Reynolds, R.H., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short. Course* 31, 199.
- Gomez-Rivas, E., Corbella, M., Martín-Martín, J.D., Stafford, S.L., Teixell, A., Bons, P.D., Griera, A., Cardellach, E., 2014. Reactivity of dolomitizing fluids and Mg source evaluation of fault-controlled dolomitization at the Benicàssim outcrop analogue (Maestrat basin, E Spain). *Mar. Pet. Geol.* 55, 26–42. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.12.015>.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, A., 2001. Estudio petrográfico de las mineralizaciones de Zn-Pb de Riópar (Provincia de Albacete, España) (Unpublished report).
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, A., Banks, C.J., 2003. Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat Basin, Eastern Spain: fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.* 98 (5), 933–954. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.5.933>.
- Gregg, J.M., Sibley, D.F., 1984. Epigenetic dolomitization and the origin of xenotopic dolomite texture. *J. Sediment. Pet.* 54, 908–931. <http://dx.doi.org/10.1306/212F8A30-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Hanne, D., White, N., Lonergan, L., 2003. Subsidence analyses from the Betic Cordillera, southeast Spain. *Basin Res.* 15, 1–21. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2117.2003.00192.x>.
- Hannigan, P.K., Dixon, L., Morrow, D.W., 2006. Oil and Gas Potential of the Northern Mainland, Canada (Mackenzie Corridor and Northern Yukon). *Geol. Surv. Can., Open File* 5343 (CDRom).
- Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *J. Geol. Soc. Lond.* 133, 637–660. <http://dx.doi.org/10.1144/gsjgs.133.6.0637>.
- Kesler, S.E., 1996. Appalachian mississippi valley-type deposits: paleoaquifers and brine provinces. In: Sangster, D.F. (Ed.), *Carbonate Hosted Lead-zinc Deposits, Society of Economic Geologists Special Publication* 4, pp. 29–57.
- Land, L.S., 1983. The application of stable isotope studies of the origin of dolomite and to problems of diagenesis of clastic sediments. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Short Course*, pp. 1–22.
- Lapponi, F., Casini, G., Sharp, I., Blendinger, W., Fernandez, N., Romaine, I., Hunt, D., 2011. From outcrop to 3D modelling: a case study of a dolomitized carbonate reservoir, Zagros Mountains, Iran. In: Hollis, C., Sharp, I. (Eds.), *Albian-cenomanian-turonian Carbonate-siliciclastic Systems of the Arabian Plate; Advances in Diagnosis, Structure and Reservoir Modeling, Petroleum Geoscience*, pp. 283–307. <http://dx.doi.org/10.1144/1354-079310-040>.
- Leach, L.F., Sangster, D.F., 1993. Mississippi valley-type lead-zinc deposits. In: Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I., Duke, J.M. (Eds.), *Mineral Deposits Modeling, Geological Association of Canada Special Paper*, pp. 289–314.
- López-Horgue, M.A., Iriarte, E., Schröder, S., Fernández-Mendiola, P.A., Caline, B., Corneille, H., Frémont, J., Sudrie, M., Zerti, S., 2010. Structurally controlled hydrothermal dolomites in Albian carbonates of the Asón valley, Basque Cantabrian Basin, Northern Spain. *Mar. Pet. Geol.* 27, 1069–1092. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2009.10.015>.
- Martín-Chivelet, J., 1994. Litoestratigrafía del Cretácico superior del Altiplano de Jumilla-Yecla (Zona Prebética). *Cuad. Geol. Ibér.* 18, 117–173.
- Martín-Martín, J.D., Travé, A., Gomez-Rivas, E., Sizon, J.-P., Vergés, J., Corbella, M., Stafford, S.L., Alfonso, P., 2015. Fault-controlled and stratabound dolostones in the Late Aptian–earliest Albian Benassal Formation (Maestrat Basin, E Spain): Petrology and geochemistry constrains. *Mar. Pet. Geol.* 65, 83–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2015.03.019>.
- Martín-Martín, J.D., Gomez-Rivas, E., Bover-Arnal, T., Travé, A., Salas, R., Moreno-Bedmar, J.A., Tomás, S., Corbella, M., Teixell, A., Vergés, J., Stafford, S.L., 2013. The Upper Aptian to Lower Albian syn-rift carbonate succession of the southern Maestrat Basin (Spain): facies architecture and fault-controlled stratabound dolostones. *Cretac. Res.* 41, 217–236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2012.12.008>.
- Merino, E., Canals, A., 2011. Self-accelerating dolomite-for-calcite replacement: self-organized dynamics of burial dolomitization and associated mineralization. *Am. J. Sci.* 311, 573–607. <http://dx.doi.org/10.2475/07.2011.01>.
- Montenat, C., Ott d'Estavou, P., Pierson D'Aucrey, P., 1996. Miocene basins of the eastern Prebetic zone: some tectosedimentary aspects. In: Friend, P.F., Dabrio, C.J. (Eds.), *Tertiary Basins of Spain: the Stratigraphic Record of Crustal Kinematics, World and Regional Geology* 6. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 346–352.
- Morrow, D.W., 1990. Dolomite – Part 1: the chemistry of dolomitization and dolomite precipitation. In: McLireath, I.A., Morrow, D.W. (Eds.), *Diagenesis, Geoscience Canada Reprint Series* 4, pp. 113–124. Ottawa.
- Morrow, D.W., 2014. Zebra and boxwork fabrics in hydrothermal dolomites of northern Canada: indicators for dilatational fracturing, dissolution or *in situ* replacement? *Sedimentology* 61, 915–951. <http://dx.doi.org/10.1111/sed.12094>.
- Mucnez, P., Heijnen, W., Banks, D., Blundell, D., Boni, M., Grandia, F., 2005. Extensional tectonics and the timing and formation of basin-hosted deposits in Europe. *Ore Geol. Rev.* 27, 241–267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.joregeorev.2005.07.013>.
- Pérez-Valera, L.A., Sánchez-Gómez, M., Fernández-Soler, J.M., Pérez-Valera, F., Azor, A., 2010. Diques de lamprofitas a lo largo de la falla de Socovos (Béticas orientales). *Geogaceta* 48, 151–154.
- Rodríguez-Estrella, T., 1979. Geología e Hidrogeología del Sector de Alcaraz – Liétor – Yeste (Provincia de Albacete). In: Instituto Geológico i Minero de España 97, p. 566.
- Rodríguez-Pascua, M.A., Calvo, J.P., De Vicente, G., Gómez-Gras, D., 2000. Soft-sediment deformation structures interpreted as seismites in lacustrine sediments of the Prebetic Zone, SE Spain, and their potential use as indicators of earthquake magnitudes during the Late Miocene. *Sediment. Geol.* 135, 117–135. [http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00067-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00067-1).
- Sharp, I., Gillespie, P., Morsalnezhad, D., Taberner, C., Karpuz, R., Vergés, J., Horbury, A., Pickard, N., Garland, J., Hunt, D., 2010. Stratigraphic architecture and fracture-controlled dolomitization of the Cretaceous Khami and Bangestan groups: an outcrop case study, Zagros Mountains, Iran. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 329, 343–396. <http://dx.doi.org/10.1144/SP329.14>.
- Shelton, K.L., Bauer, R.M., Gregg, J.M., 1992. Fluid-inclusion studies of regionally extensive epigenetic dolomites, Bonnetterre Dolomite (Cambrian), southeast Missouri: evidence of multiple fluids during dolomitization and lead-zinc

- mineralization. *Geol. Soc. Am. Bull.* 104, 675–683. [http://dx.doi.org/10.1120/0016-7606\(1992\)104<0675:FISORE>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1120/0016-7606(1992)104<0675:FISORE>2.3.CO;2).
- Sibley, D.F., Gregg, J.M., 1987. Classification of dolomite rock textures. *J. Sediment. Res.* 57, 967–975. <http://dx.doi.org/10.1306/212F8CBA-2B24-11D7-8648000102C1865D>.
- Smith, L.B., Davies, G.R., 2006. Structurally controlled hydrothermal alteration of carbonate reservoirs: introduction. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 90, 1635–1640. <http://dx.doi.org/10.1306/intro901106>.
- Swart, P.K., Cantrell, D.L., Westphal, H., Handford, R., Kendall, C.G., 2005. Origin of dolomite in the arab-D reservoir from the Ghawar field, Saudi Arabia. Evidence from petrographic and geochemical constraints. *J. Sediment. Res.* 75, 476–491. <http://dx.doi.org/10.2110/jsr.2005.037>.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H., 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 59–88. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9).
- Vera, J.A., Arias, C., García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Martín-Algarra, A., Martín-Chivelet, J., Molina, J.M., Rivas, P., Ruiz-Ortiz, P.A., Sanz de Galdeano, C., Vilas, L., 2004. Las zonas externas béticas y el paelomargen sudibérico. In: Vera, J.A. (Ed.), *Geología de España*. Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico de España, pp. 354–360.
- Vilas, L., Dabrio, C., Peláez, J.R., García-Hernández, M., 2001. Dominios sedimentarios generados durante el periodo extensional Cretácico inferior entre Cazorla y Hellín (Béticas Externas). Su implicación en la estructural actual. *Rev. Soc. Geol. Esp.* 14, 113–122.
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Sci. Rev.* 52, 1–81. [http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252\(00\)00022-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0012-8252(00)00022-2).
- White, D.E., 1957. Thermal waters of volcanic origin. *Geol. Soc. Am. Bull.* 68, 1637–1658. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(1957\)68\[1637:TWOVO\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1957)68[1637:TWOVO]2.0.CO;2).
- Wilson, M.E.J., Evans, M.J., Oxtoby, N.H., Nas, D.S., Donnelly, T., Thirlwall, M., 2007. Reservoir quality, textural evolution, and origin of fault-associated dolomites. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 91 (9), 1247–1272. <http://dx.doi.org/10.1306/05070706052>.
- Zenger, D.H., Dunham, J.B., Ethington, R.L., 1980. Concepts and models of dolomitization. *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ.* 28, 426.
- Zheng, Y.F., Hoefs, J., 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites: theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany. *Min. Depos.* 28, 79–89. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00196332>.

**Composiciones isotópicas de S y Pb y
génesis del depósito de Zn-(Fe-Pb) en
carbonatos del área de Riópar (Zona
Prebética, SE de España)**

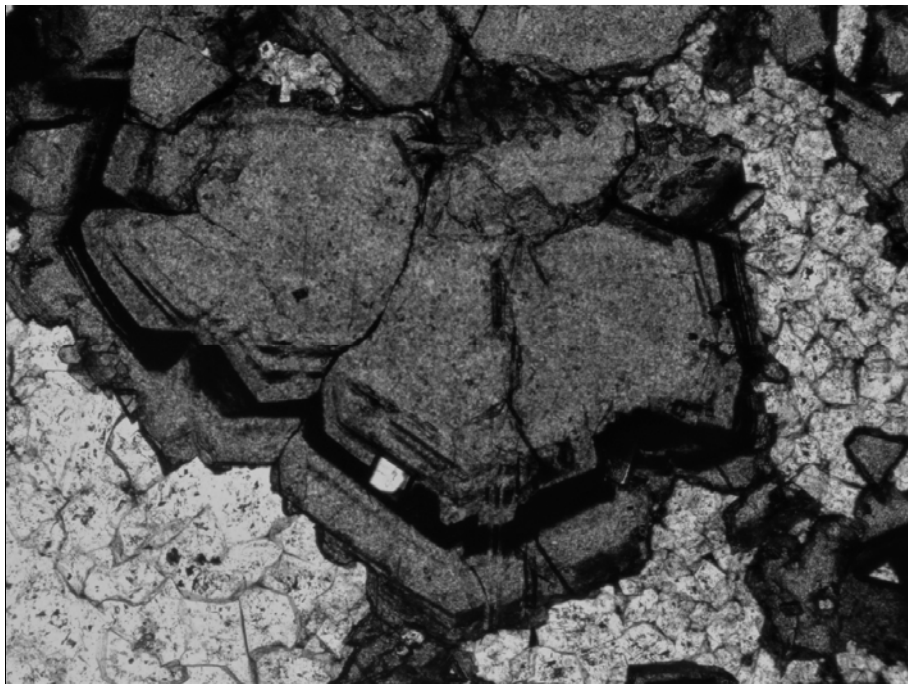


Imagen de la cubierta del capítulo: microfotografía en luz transmitida (LT) de un cristal de esfalerita de la zona de Riópar. Ancho de la fotografía: 3,75 mm.

Referencia del artículo:

Título completo de la revista: Mineralium Deposita

ISSN: 0026-4598

Factor de impacto (2015): 3,467

Cuartil de la revista (2014): Q1

Descripción del cuartil: Mineralogía

Estado del artículo: Enviado

Resumen del artículo y contribución del doctorando:

Los depósitos de Zn-(Fe-Pb) en el área de Riópar (Zona Prebética, SE de España) se encuentran alojados en dolomías hidrotermales que reemplazan una secuencia carbonatada del Berriasiense al Valanginiense (Jurásico Superior-Cretácico Inferior). Las mineralizaciones constan de una parte hipogénica, con esfalerita, marcasita y galena, y unas zonas supergénicas de calaminas. Los depósitos hipogénicos están asociados a una ganga carbonatada, constituida principalmente por dolomita barroca (*saddle*). Las morfologías principales de los cuerpos mineralizados son: lentejones irregulares y discordantes con ramificaciones estratiformes, brechas cementadas por sulfuros y ganga carbonatada, venas centimétricas y milimétricas, así como diseminaciones reemplazando las dolomías de caja y rellenando porosidad intercrystalina y estilolítica. Los controles para la formación de la mineralización hipogénica son estratigráficos y/o litológicos, tectónicos (desarrollo de fallas, fracturas y brechas) y la abundancia en el sistema de metales y azufre. Las texturas de reemplazamiento y de relleno de sulfuros en espacios abiertos (porosidad intercrystalina, de fractura y estilolítica), así como su asociación con dolomías reemplazantes, son claras evidencias de un origen epigenético de los depósitos hipogénicos y de la clasificación de las mineralizaciones como de tipo Mississippi Valley (MVT). Mediante el geotermómetro de Ga/Ge en esfalerita se ha obtenido la temperatura del reservorio de los fluidos metalíferos, 194-252°C. Estos valores no difieren mucho de la calculada a partir de geotermometría isotópica de azufre en el par esfalerita-galena, 159±15°C, que representa la temperatura de formación del yacimiento. Esto sugiere la presencia de un fluido hidrotermal el

cual no debió enfriarse demasiado durante el viaje desde la zona de origen a la zona de precipitación mineral. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros (-7,5 a + 3,5‰) son consistentes con una reducción termoquímica (TSR) de sulfatos Triásicos (marino y/o derivado de la disolución de evaporitas) mediante la interacción con compuestos orgánicos (ej., metano), permitiendo la reducción de sulfato a sulfuro *in situ*. Las relaciones isotópicas de plomo en cristales de galena ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,736-18,762$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,629-15,660$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,496-38,595$) sugieren que el Pb, y posiblemente otros metales como el Zn, derivan de rocas de la corteza continental. Por otra parte, estas relaciones apuntan a una fuente de metal probablemente derivada de las rocas del basamento Paleozoico. La relación entre la formación de estilolitos paralelos a la estratificación, la dolomitización y la precipitación de sulfuros, los cuales están afectados por la tectónica Alpina, sugiere una edad relativa para la formación de la mineralización en la zona de Riópar comprendida entre 95 y 20 Ma (Cretácico Superior-Terciario). La formación de las mineralizaciones, así como la de las dolomitizaciones se explica mediante la contribución de dos fluidos que se han mezclado isotérmicamente en diferentes proporciones con el paso del tiempo: i) un fluido probablemente derivado del mar Cretácico impregnado los sedimentos mesozoicos (Fluido A), caracterizado por estar diluido e inicialmente a bajas temperaturas, que debía contener compuestos orgánicos en la zona de precipitación mineral (ej., hidrocarburos, CH_4 gas disuelto); y ii) una salmuera hidrotermal (Fluido B) con metales y sulfato, la cual circuló a través de rocas Paleozoicas. Durante la etapa de formación de las dolomías que conforman las rocas hospedantes de la mineralización, el sistema hidrotermal estaba dominado por el fluido diluido (Fluido A > Fluido B). Mientras que en un pulso más tardío se produjo un aumento de la salmuera rica en metales (Fluido A < Fluido B), permitiendo la precipitación de los sulfuros mediante la reducción del sulfato con los compuestos orgánicos.

El doctorando ha contribuido en: i) la realización de los estudios geológicos de campo; ii) el estudio petrográfico bajo microscopía óptica y electrónica de los sulfuros; iii) la preparación de las muestras para los análisis isotópicos de S y de Pb; iv) la interpretación de todos los resultados; y v) la redacción del artículo.

Sulfur and lead isotope composition and genesis of the Riópar Zn-(Fe-Pb) carbonate-hosted deposit (Prebetic Zone, SE Spain)

Dídac Navarro-Ciurana^{1*}, Esteve Cardellach¹, Elena Vindel², Albert Griera¹, David Gómez-Gras¹, Mercè Corbella¹

¹Departament de Geologia, Facultat de Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cs s/n, 08193 Bellaterra (Cerdanyola del Vallès), Spain

²Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, c/ José Antonio Novais s/n, 28040, Madrid, Spain

*Corresponding author (e-mail: didac.navarro.ciurana@gmail.com)

ABSTRACT:

The Zn-(Fe-Pb) deposits of the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain) are hosted by dolostones that replace Berriasian to Valanginian (Upper Jurassic-Lower Cretaceous) limestones. Mineralization consists of hypogenic sphalerite, marcasite and galena, and supergenic calamine zones. The hypogenic ores are associated with a saddle dolomite gangue. The ore bodies occur as discordant and stratiform lenses, ore-cemented breccias, cm- to mm-wide veins and veinlets, disseminations and stylolite porosity filling within the host dolomites. The main ore controls include stratigraphy and/or lithology, tectonics (faults, fractures and brecciation) and availability of metals and sulfur. The morphologies and epigenetic character of the hypogenic ore bodies is consistent with the classification of this mineralization as a Mississippi Valley-type deposit. The Ga/Ge geothermometer in sphalerite yielded a temperature range of 194-252 °C, which represents the temperature of the source region of the ore solution. This value is comparable to the temperature obtained in the ore deposition site, 159±15 °C, from the $\Delta^{34}\text{S}$ geothermometer in sphalerite galena pairs. This similitude points to a hydrothermal fluid that did not cool down significantly during its journey from the fluid reservoir area to the precipitation site. $\delta^{34}\text{S}$ values of

base-metal sulfides (-7.5 to +3.5 ‰) are consistent with thermochemical reduction of Triassic sulfate (seawater and/or derived from dissolution of evaporites) by interaction with organic compounds (e.g., hydrocarbons, methane), which reduced sulfate to sulfide in the deposition site. The lead isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.736\text{-}18.762$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.629\text{-}15.660$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.496\text{-}38.595$) of galena suggest that Pb, and probably other metals as Zn, is derived from continental crustal rocks. On the other hand, these relations points to a unique metal source probably derived from the Paleozoic basement rocks. The relationship between bedding-parallel stylolites, dolomitization, sulfide precipitation and Alpine tectonic affecting the MVT ore, suggests a relative timing range for the mineralization in the Riópar area of 95 to 20 Ma (Upper Cretaceous-Tertiary). The sulfide mineralization and the associated dolomitization is thus explained by the contribution of two fluids that mixed at different proportions for both stages: i) a fluid probably derived from Cretaceous seawater saturating Mesozoic sediments (Fluid A), characterized by being dilute and initially of low temperature, which must have contained organic rich compounds in the ore deposition site (e.g., hydrocarbons and CH_4 dissolved gas); and ii) a high salinity hydrothermal brine (Fluid B), with both metals and sulfate, circulated through the Paleozoic basement. During the pre-ore dolomitizing stage the fluid phase was dominated by the diluted fluid (Fluid A > Fluid B), whereas in a later fluid pulse, the proportion of the high salinity fluid increased (Fluid A < Fluid B) allowing sulfide precipitation.

KEYWORDS: S and Pb isotopes; carbonate-hosted Zn-(Fe-Pb) ores; Riópar; Prebetic; Southeast Spain

1. Introduction

In the Iberian Peninsula, Zn-Pb mineralizations located within Mesozoic basins and hosted in Lower Cretaceous age carbonates were exhaustively investigated during the last decades (e.g., Fenoll Hach-Ali, 1987; Velasco et al., 1996 and 2003; Simon et al., 1999; Grandia, 2000; Grandia et al., 2003a and

2003b; Perona et al., 2007; Piqué et al., 2009). The most important districts are found in the Basque-Cantabrian Basin (N Spain), which includes the world-class deposit of Reocín (Santander), that contained reserves of over 60 Mt with ore grades up to 8 % Zn and 1.5 % Pb (Velasco et al., 2000). Other deposits occur in the Maestrat Basin (Teruel-Castelló, E Spain), with Resurrección mine in the Penyagolosa Sub-Basin, estimated to contain around 30,000 t with 6.7 % Zn and 0.2 % Pb (Michel, 1974; Grandia, 2003a).

Similar Zn mineralizations occur in the Mesozoic Betic basin near Riópar (Albacete, SE Spain). The first brass factory in the Iberian Peninsula and the second in Europe was erected at Riópar in the late XVIII century (“Reales Fábricas de Alcaraz”). The mining works mainly concentrated on the oxidized parts of Zn-(Fe-Pb) bodies; the estimated minimum Zn production was of 20,000 t (Navarro-Ciurana et al., 2016b), although the ore extraction from these mines was very irregular over the years. An exploration program was carried out by *Exploración Minera Internacional (España), S.A.* in 1972, recording mean ore grades around 4 % Zn along 257 m of mineralized old galleries (Urbano-Vicente, 1972). Furthermore, 35 N-S surface geochemistry lines were developed along 10 km to the E of Riópar obtaining Zn anomalies with a threshold of 110 ppm and exceptionally recording maximum values of 330 ppm of Zn (Urbano-Vicente, 1972).

No further works were performed in the area until 2001, when Grandia et al. (2001) studied the petrography of dolomites associated with the Zn mineralization, suggesting that the ore characteristics are consistent with a Mississippi Valley-type deposit. More recent research in the area provided new petrographical and geochemical data of the host dolomites and the supergene non-sulfide Zn deposits (Navarro-Ciurana et al., 2016a and 2016b). Mapping and stratigraphic studies revealed two stratabound dolostone geobodies connected by other patchy bodies, which replace carbonate units of Upper Jurassic to Lower Cretaceous ages. The composition, temperature, origin and evolution of the dolomitizing fluid were concluded to be a brine of hydrothermal origin, which interacted with the carbonate host at temperatures between 150 and 250 °C.

The objective of this study is to define the processes that control metal precipitation in the Riópar area. More specifically, temperature, sulfur and metal

sources as well as timing will be addressed, integrating geological, mineralogical, textural and geochemical data. Finally, a conceptual genetic model is proposed on the basis of these evidences.

2. Geological setting

The studied area is located in the External Zones of the Betic Cordillera, which constitutes the westernmost part of the Mediterranean Alpine chain, together with the Rif in northern Morocco and Tell-Kabylies Ranges in northern Algeria (e.g., Sanz de Galdeano, 1990; Fig. 1). The External Zones, generally subdivided into the Prebetic and Subbetic (Fig. 2), are defined as a NNW-verging fold-and-thrust belt of the Betic orogen, consisting of Mesozoic to Cenozoic marine sediments, originally deposited in the southern part of the Iberian continental paleomargin (e.g., García-Hernández et al., 1980; Sanz de Galdeano, 1990; Vera et al., 2004).

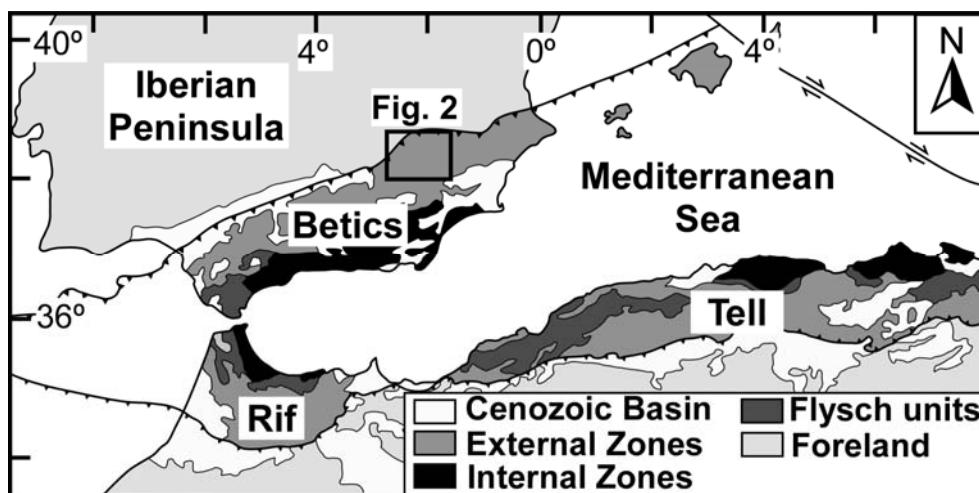


Fig. 1. Location of the studied area in the Betic Cordillera, SE Iberian Peninsula (see Fig. 2 for detailed geologic map of the Prebetic Zone). Modified from Comas et al. (1999).

The Riópar old mining area is located in the limit between the External and Internal Prebetic Zones (Fig. 2), in the outer portion of the Mesozoic Betic basin. The Prebetic Zones consist of a Mesozoic and Tertiary sedimentary sequence (≤ 2000 m thick), which folded and detached from the Paleozoic substratum along Triassic sediments (Vilas et al., 2004; Barbero and López-Garrido, 2006). The

External Prebetic Zone (Fig. 2) is dominated by shallow internal platform facies and corresponds to the deformed part of the septentrional basin. This zone contains well exposed Triassic and Jurassic rocks and less Cretaceous and Paleogene sediments. On the other hand, the Internal Prebetic Zone (Fig. 2), which is located basinwards or to the S, is dominated by marginal platform to slope facies and large folds and thrusts structures with no Triassic rocks, some Jurassic strata and extensively exposed Cretaceous and Paleogene sediments (e.g., Azéma, 1977; García-Hernández et al., 1980; Barbero and López-Garrido, 2006).

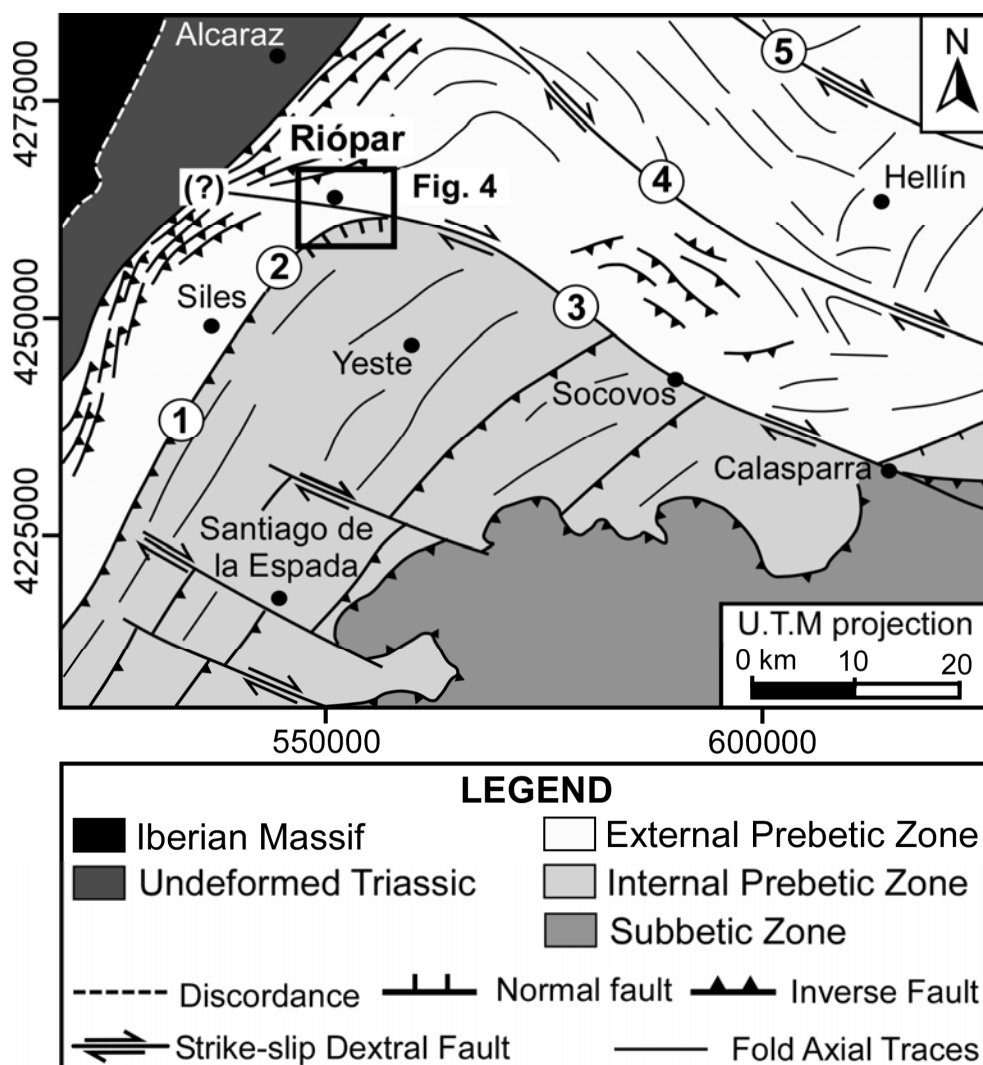


Fig. 2. Geological and tectonic sketch of the Prebetic Zone (Betic Cordillera) modified from Pérez-Valera et al. (2010) (see Fig. 4a for a general geological map of the studied area). Numbers in circles refer to: (1) Alto Guadalquivir fault; (2) San Jorge Fault; (3) Socovos-Calasparra fault; (4) Liétor fault; and (5) Pozohondo fault.

The Prebetic tectonic structure is constituted by a set of NE-SW trending and SE dipping faults and NW-SE trending strike-slip dextral faults perpendicular to the arc fold axes (Rodríguez-Estrella, 1978; Fig. 2). The NE-SW trending Alto Guadalquivir and NW-SE trending Socovos-Calasparra faults are thought to separate the External (to the S) from the Internal (to the N) Zones (Fig. 2). The northern margin of the Prebetic zone (External Prebetic) consists of a reverse-fault imbricate structure with narrow overturned folds, overthrusting towards the Meseta (N and NW), whereas the southern margin of the Prebetic zone (Internal Prebetic) shows a gentler fold and fault structure, which is overthrust by Subbetic nappes (García-Hernández et al., 1980; Fig. 2).

Successive tectonic periods controlled the sedimentation, which has been differentiated into four megasequence stages during the Mesozoic in the South Iberian paleomargin (e.g., Banks and Warbuton, 1991; Barbero and López-Garrido, 2006; De Ruig, 1992; Vera, 2001) (Fig. 3): i) a Triassic rifting stage (Late Permian-Rhaetian), represented by the deposition of the “Germanic” facies (Buntsandstein, Muschelkalk, and Keuper); ii) an Early-Middle Jurassic post-rifting stage, characterized by regional thermal subsidence, little fault activity and development of broad carbonate platforms; iii) a Late Jurassic-Early Cretaceous rifting cycle, which led to the separation of the Prebetic domain from the rest of the Betic basin and also from the rest of the Iberian Plate; and iv) a Late Cretaceous post-extensional thermal subsidence stage, with little tectonism and development of extensive shallow-marine carbonate platforms. The destruction of the Prebetic margin was due to the structuration of the Betic Chain; it started in Paleogene times, although the main collision event occurred during the Miocene (Fig. 3), as a consequence of the convergence of the African and Iberian plates (Barbero and López-Garrido, 2006).

3. Sampling and analytical methods

Systematic sampling was performed across the different dolomite bodies as well as from underground workings, dumps and surface outcrops from all mineralized areas. Sampling of all lithotypes was carried out according to spatial criteria. This was easy in surface outcrops and particularly difficult inside mines.

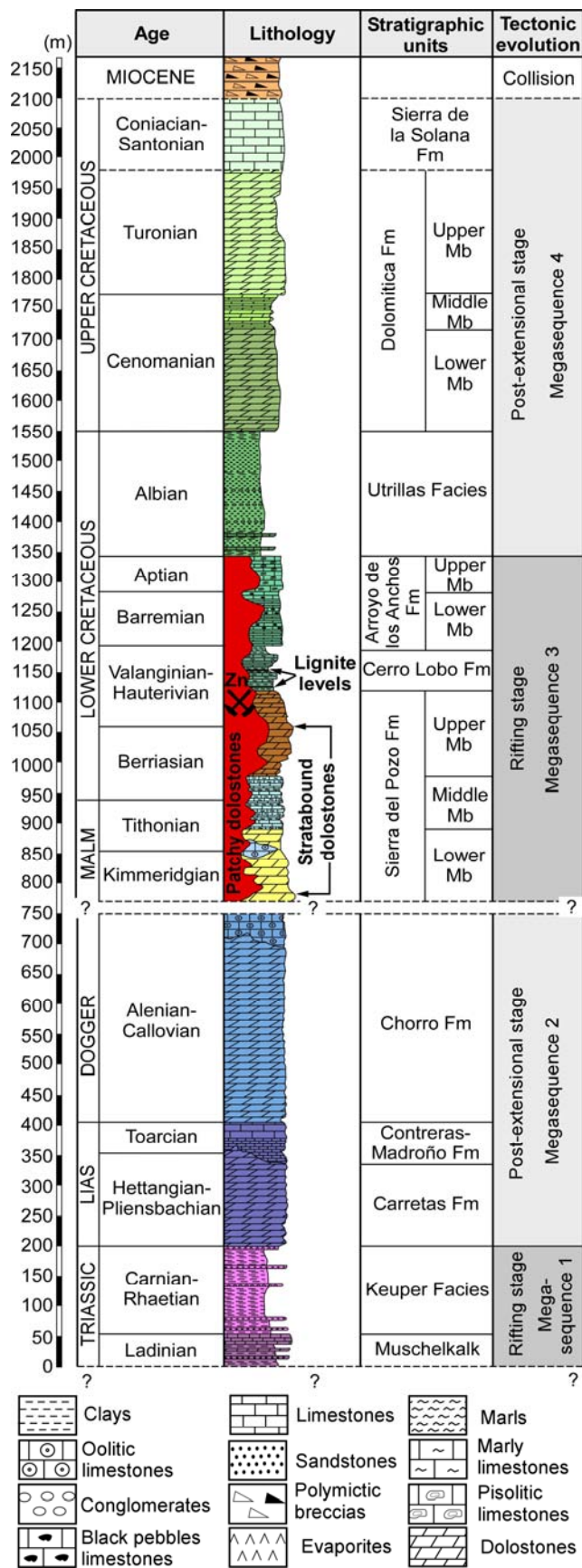


Fig. 3. Stratigraphic section of the Riópar area with sedimentary units and sequences, location of the hydrothermal dolomite bodies and Zn-(Fe-Pb) ores and tectonic evolution of the Prebetic Zone. Modified from Navarro-Ciurana et al. (2016a).

A total of 145 polished thin sections of dolomites and Zn-Pb-Fe sulfide ores were studied in detail using transmitted and reflected light petrographic microscopy at the *Departament de Geologia* of the *Universitat Autònoma de Barcelona (UAB)*. Preliminary petrographic studies of thin sections were carried out at low-magnification using polarizing filters and a transparency scanner with high-resolution digital images capture. Representative polished thin sections were investigated in a Zeiss EVO MA 10 Scanning Electron Microscope (SEM) with accelerating voltage of 20 kV at the *Servei de Microscopia* of the *UAB*. The identification of different mineral phases was performed by qualitative analyses using Energy-Dispersive Spectrometer (EDS) with a medium count time of 30 s per analysis.

The analysis of Zn-Fe-Pb sulfides were obtained using a five-channel JEOL JXA 8900 Electron Microprobe (EMP) at *ITCS Centro Nacional de Microscopía Electrónica* of the *Universidad Complutense de Madrid (UCM)*. The analytical conditions were: 20 kV accelerating voltage, 50 nA beam current, 5 μm beam diameter and counting time of 20 s per element. Calibrations were performed using natural and synthetic standards. The calibration standards used were: galena (S: PETH, Kα; and Pb: PETH, Mα), Fe metal (Fe: LIF, Kα), sphalerite (Zn, LIF, Kα), Cd metal (Cd, PETJ, Lα), Bi metal (Bi, PETJ, Mα), GaSb (Sb, PETJ, Lα), Sn metal (Sn, PETJ, Lα), GaAs (Ga, TAP, Lα), Rb glass (Ge, TAP, Lα), MnO₂ (Mn, LIF, Kα), Ag metal (Ag, PETH, Lα), Ni metal (Ni, LIFH, Kα), Co metal (Co, LITH, Kα), Cu metal (Cu, LIF, Kα).

Sphalerite, marcasite and galena were separated by hand picking under a stereomicroscope for sulfur isotope analyses. These were performed at the *Centres Científics i Tecnològics (CCiTUB)* of the *Universitat de Barcelona (UB)*, using a Delta C Finnigan MAT Delta-S isotope ratio mass spectrometer (IRMS), with a precision better than ±0.1 per mil. The isotope ratios were calculated using the NBS127, IAEAS1, and IAEAS3 standards and reported relative to the Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT) standard.

Lead isotopic compositions were determined on hand picked galena under a stereomicroscope. 10 mg of sample powder were dissolved in 100 μl of HNO₃ 65%. The lead aliquots were extracted using the centrifugal separation method and loaded on single Re-filaments with 1 μl of 1M H₃PO₄ and 2 μl of silica gel.

The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic ratios were performed at the *Centros de Apoyo a la Investigación (CAI)* of the *UCM*, using a Thermal Ionization Mass Spectrometer TIMS-Phoenix at 1400 °C. The Pb isotope composition was corrected for mass fractionation calculated from replicate measurements of the NBS-981 standard ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.899 \pm 0.223\%$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.441 \pm 0.323\%$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.5646 \pm 0.478\%$; $n = 7$), using the reference values of Catanzaro et al. (1968).

4. Ore deposits

Mineralization at Riópar consists of a set of small bodies hosted in the Upper Mb of the Sierra del Pozo dolomitized limestones (Figs. 3 and 4). Pre-ore dolomitization selectively replaced Upper Jurassic to Lower Cretaceous carbonate rocks, forming stratabound geobodies and patchy morphologies near San Jorge fault (Figs. 4 and 5). The sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits are distributed E to W along a 1.6 km trend. The ore outcrops in the footwall block of the San Jorge fault and is limited to the north by the Socovos strike-slip fault, where the carbonate rocks conform an anticline fold (Figs. 4 and 5). No sulfides have been recognized in the footwall block of Socovos fault and in the hanging block of the San Jorge fault. As the Upper Jurassic and Lower Cretaceous succession does not outcrop in the hanging block of the San Jorge fault, the presence of the same dolomitizing and mineralizing process cannot be confirmed (Fig. 4b: red question marks).

The historically mined ore bodies are found in three areas (Fig. 5): San Agustín, with two ore bodies (Sg1, Sg2); Rosita (Ro), in the easternmost part; and San Jorge, in the central part of the studied area, containing several small bodies which are grouped in three occurrences (Sj1, Sj2, Sj3). Considering the accessible mining works and the comparison with historical mining reports (De Botella y Hornos, 1868; De la Escosura, 1845; Pellicio, 1845; Urbano-Vicente, 1972) an approximate mean dimensions for San Agustín and San Jorge ore bodies of 20 to 50 m high, 50 to 100 m in length and 20 to 30 m width has been inferred (Fig 6). They occur in a variety of forms that include: i) irregular lenses (Fig. 7a) of NW-SE and NE-SW trends, dipping 20 to 50° to the south,

crosscutting the stratification and forming cockade textures (Fig. 7b); ii) small branching bodies parallel to stratification (Fig. 7c) connected to the irregular lenses; iii) ore-cemented breccia zones (Figs. 7a and 7d); iv) cm- to mm-wide veins and veinlets (Fig. 7e); and v) disseminations and stylolite porosity filling within the host-dolomites (Fig. 7f). Most deposits in this area are characterized by an extensive supergene alteration of the hypogene Zn-Fe-Pb sulfides, resulting in the formation of non-sulfide (“calamine”) minerals (Fig. 7c), mainly smithsonite (Navarro-Ciurana et al., 2016b). The discordant lenses associated to branching stratiform ore bodies, the ore-cemented breccias and the veins appear closer to San Jorge fault rather than Socovos fault. This contrasts with ore disseminations and host rock replacements, which are the most common occurrences away from San Jorge fault.

5. Mineralogy, textures and paragenesis

The hypogene mineralogy is quite simple and is constituted, in order of abundance, by dolomite, marcasite, sphalerite and galena (Figs. 8 and 9). A detailed petrographic description of several generations of dolomite was presented by Navarro-Ciurana et al. (2016a).

Two types of sphalerite are identified: i) euhedral to subhedral sphalerite (Sph-I), which occurs as disseminations (Fig. 8a) and granular aggregates; and ii) colloform banded sphalerite (Sph-II; Fig. 8b). Sph-I crystals are roughly equant and range from very fine to coarse in size (100 μm up to 3 mm), with alternating bands of dark to pale brown and red to orange colors (Fig. 8d). Sph-I occurs filling fractures together with saddle dolomite cements (Figs. 8c and 8d), cementing breccias (Fig. 7d) forming veins (Fig. 8d) and cockade textures (Figs. 7b and 8f). Disseminated sphalerite crystals (> 500 μm) have been observed in the host dolostones and replacing the fine matrix-replacive dolomite crystals of the pre-ore stage (Fig. 8a and 8e). Colloform sphalerite (Sph-II), which is a less common type than Sph-I, consists of aggregated botryoidal crystals filling mm- to cm-thick fractures (Fig. 8b) and cementing breccias together with saddle dolomite. Furthermore, colloform sphalerite crystals are also zoned, with dark brownish bands and various hues of yellow, orange and red colors (Fig. 8b).

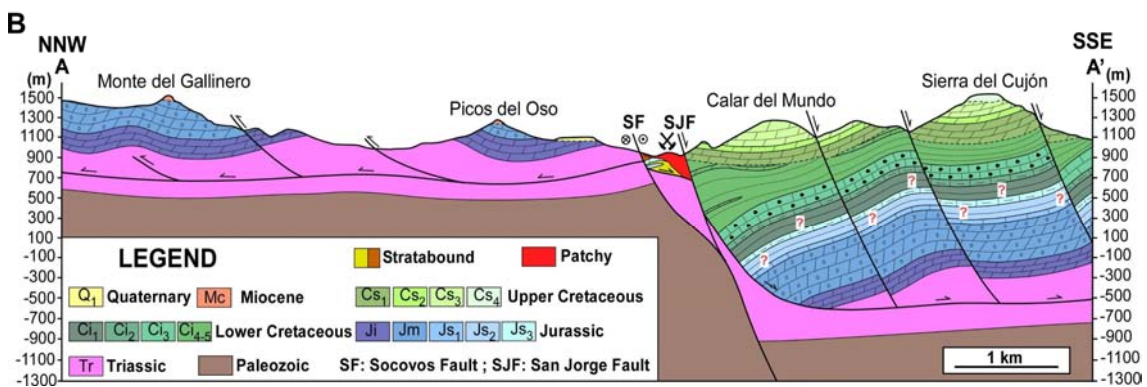
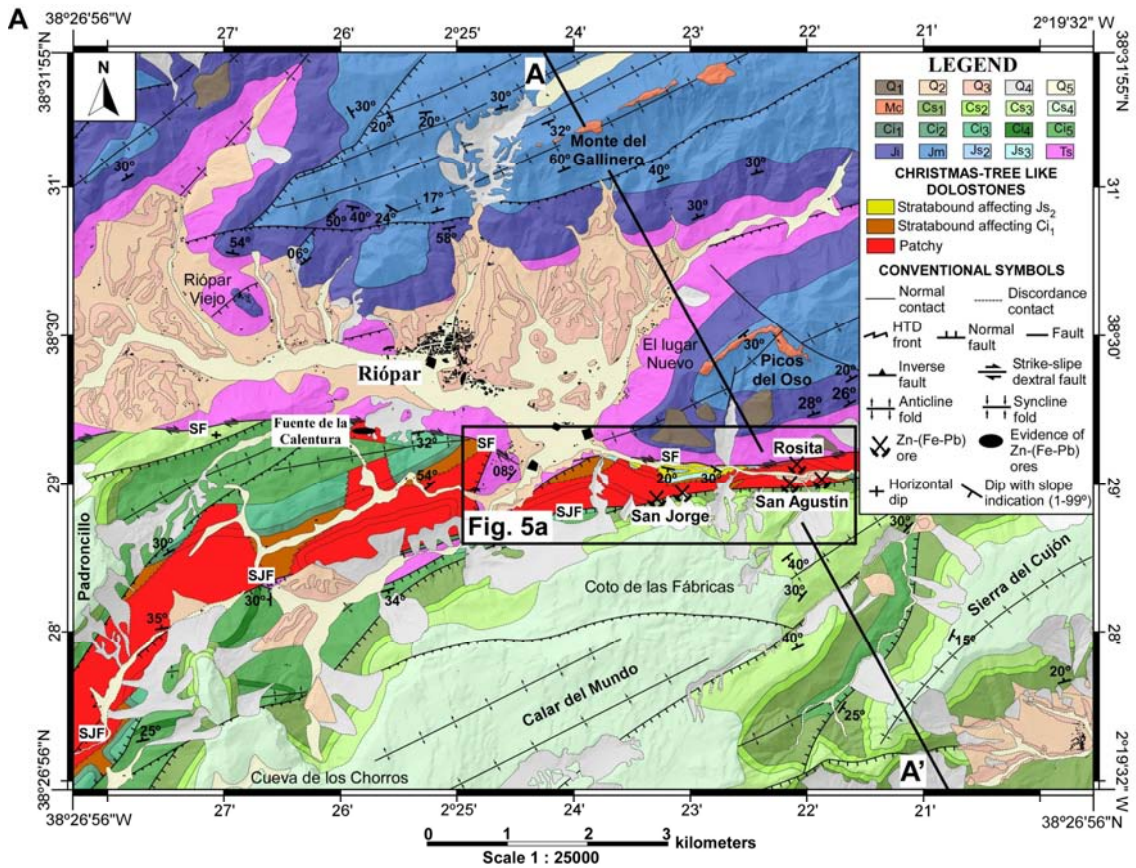


Fig. 4. Geological map (A) and geologic cross section (B) of the studied area with distribution and morphology of the host dolomite bodies of the Zn-(Fe-Pb) mineralization (see Fig. 5 for detailed geological map). Tr: Triassic clays and sandstones; Ji: Lower Jurassic dolostones; Jm: Middle Jurassic dolostones; Js₁: Upper Oxfordian to Middle Kimmeridgian limestones; Js₂, Js₃, Ci₁: Sierra del Pozo Fm; Ci₂: Cerro Lobo Fm; Ci₃: Arroyo de los Anchos Fm; Ci₄: sandstones and clays of Utrillas facies; Ci₅: dolostones of Utrillas facies; Cs₁, Cs₂, Cs₃: Cenomanian-Turonian dolostones; Cs₄: Coniacian-Santonian limestones; Mc: Miocene polymictic conglomerate; Q₁: undifferentiated colluvium; Q₂: alluvial fans; Q₃: debris on alluvial fans; Q₄: debris on hillsides; Q₅: recent colluvial; SF: Socovos fault; SJF: San Jorge fault.

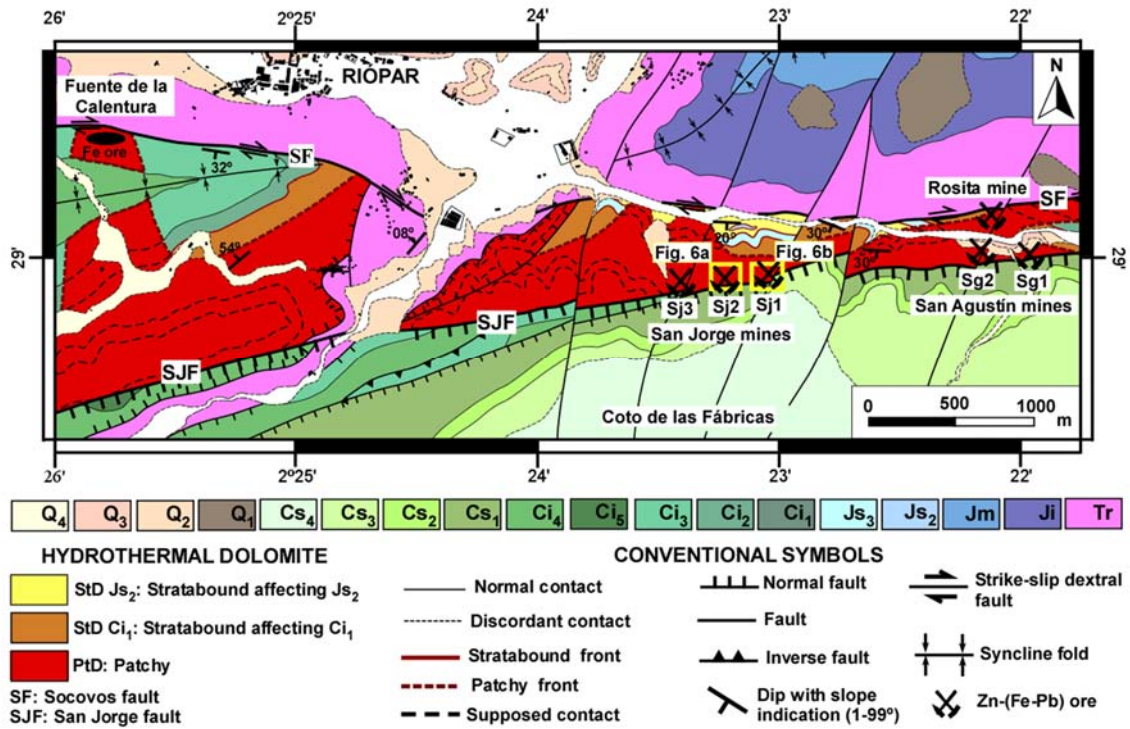


Fig. 5. Detailed geological map of the Riópar area with the distribution of the hydrothermal dolomite bodies and location of Zn ore deposits (modified from Navarro-Ciurana et al., 2016a). See Fig. 6 for detailed maps of San Jorge mines. Tr: Triassic clays and sandstones; Ji: Lower Jurassic dolostones; Jm: Middle Jurassic dolostones; Js₂, Js₃, Ci₁: Sierra del Pozo Fm; Ci₂: Cerro Lobo Fm; Ci₃: Arroyo de los Anchos Fm; Ci₄: sandstones and clays of Utrillas facies; Ci₅: dolostones of Utrillas facies; Cs₁, Cs₂, Cs₃: Cenomanian-Turonian dolostones; Cs₄: Coniacian-Santonian limestones; Q₁: undifferentiated colluvium; Q₂: alluvial fans; Q₃: debris on alluvial fans; Q₄: recent colluvium.

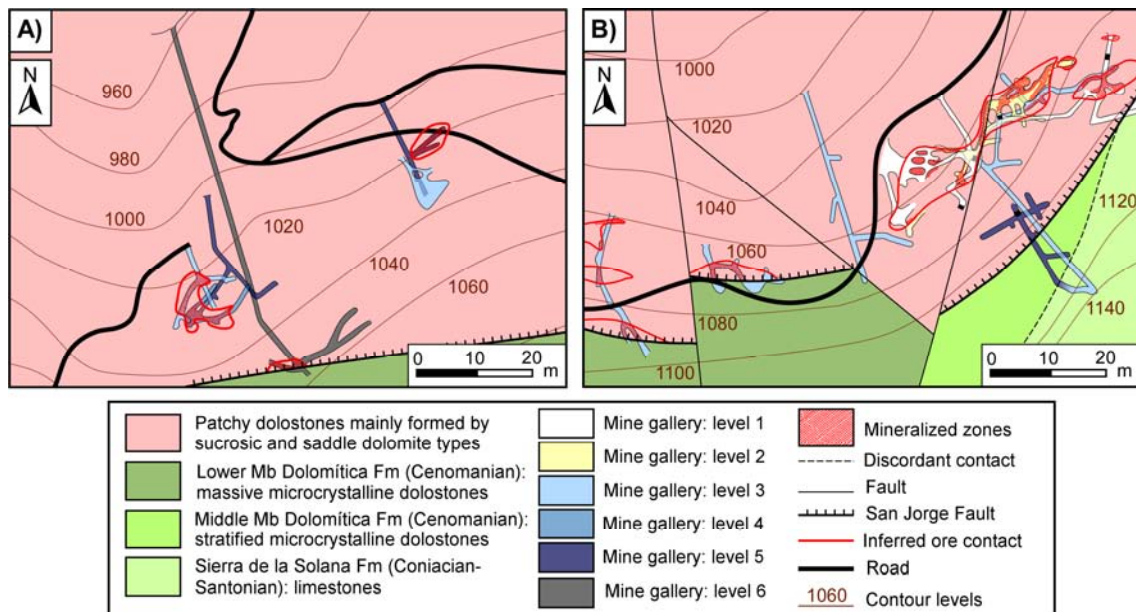


Fig. 6. Detailed maps of San Jorge Sj2 (A) and Sj1 (B) mines with location of exploitation galleries and Zn-(Fe-Pb) mineralized zones (modified from Urbano-Vicente, 1972). See Figure 2 for location of mines.

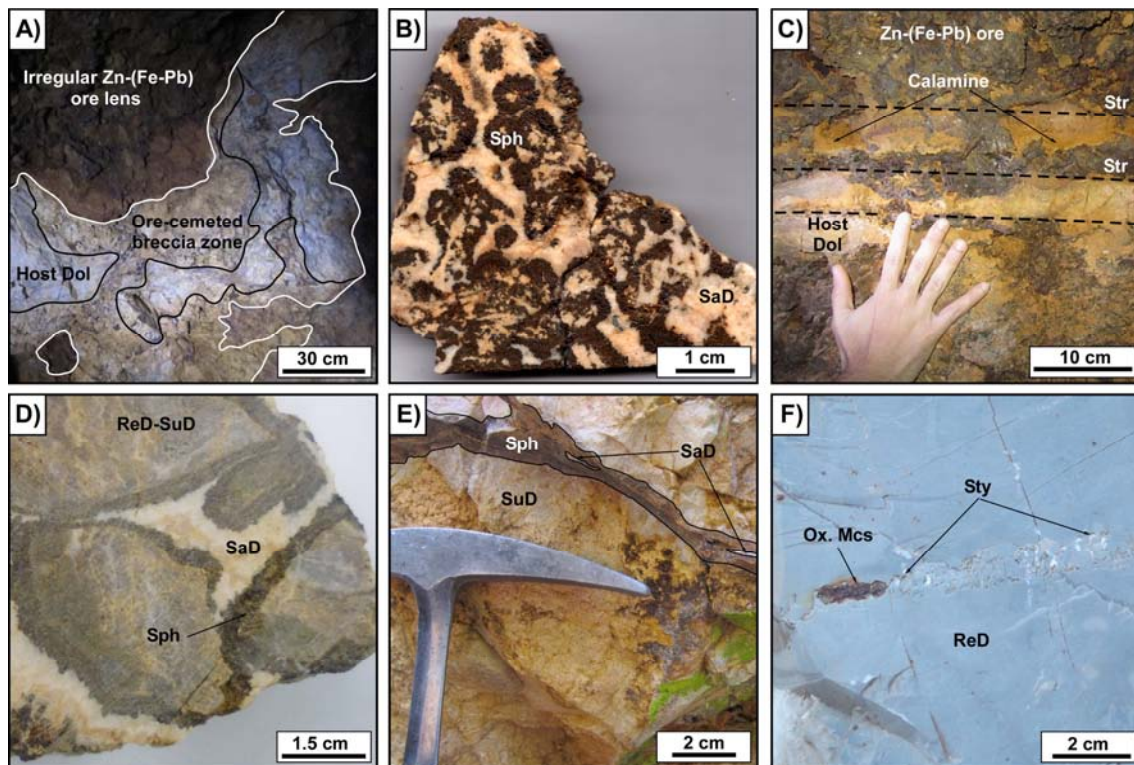


Fig. 7. Mine photographs of Zn-(Fe-Pb) ores. (A) Massive irregular Zn-(Fe-Pb) ore lenses with an ore-cemented breccia zone development. (B) Hand sample of cockade texture mineralization. (C) Stratiform Zn-(Fe-Pb) ore bodies highly altered to Zn-(Fe-Pb) non-sulfide ores ("calamine"). (D) Ore-cemented breccia hand sample. (E) Sphalerite vein associated with saddle dolomite. (F) Oxidized marcasite filling stylolite porosity within host-dolostone (Host Dol: host dolostone; ReD-SuD: replacive to sucrosic dolomite; SuD: sucrosic dolomite; SaD: saddle dolomite; Sph: sphalerite; Ox. Mcs: oxidized marcasite; Str: stratification; Sty: stylolite).

Marcasite is present in most outcrops, usually extensively altered to Fe-oxi-hydroxides (Figs. 9a and 9b). Petrographic observations under optical microscope reveal two marcasite types: radiating cockscomb (Mcs-I) and massive aggregate phases (Mcs-II). Spear-like crystals range from 0.3 mm up to 1 mm in length (Fig. 9a). They are found either filling fractures with sphalerite and saddle dolomite or filling the porosity of stylolites parallel to bedding (Fig. 7f). Massive aggregates of marcasite (Mcs-II) are less common and have been observed in millimetric veins associated with sphalerite and saddle dolomite. It consists of euhedral to subhedral crystals ranging from 30 to 500 μm in size (Fig. 9b).

Galena is the least abundant sulfide and has only been found in a few specimens from San Jorge dumps. Galena is observed as cubo-octahedral individual and aggregated crystals of 50 μm to 2 mm in size filling fractures with

sphalerite, marcasite and saddle dolomite (SaD-II), and replacing host dolostone and partially sphalerite (Fig. 9c).

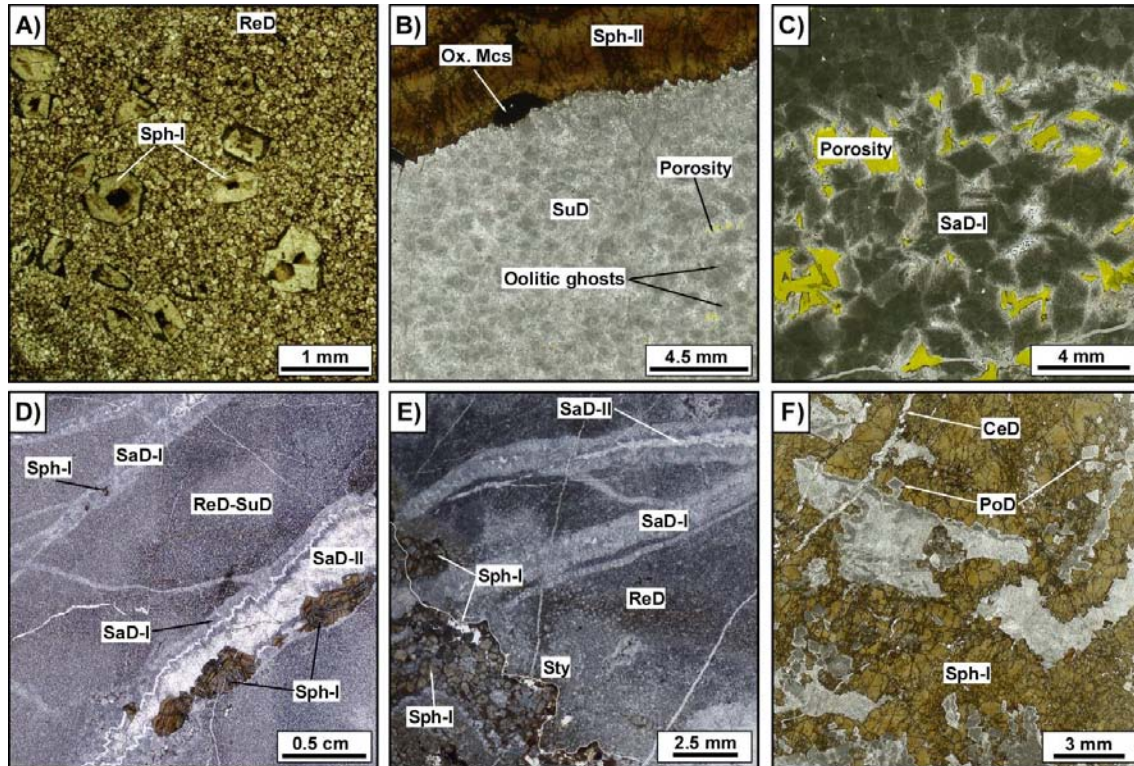


Fig. 8. Transmitted light (TL) microphotographs. (A) Matrix replacive dolomite (ReD) crystals partially replaced by discrete sphalerite (Sph-I) crystals forming disseminations in the host dolostone. (B) Sucrosic dolomite cements (SuD) with oolitic ghosts and porosity development forming the host dolostone of colloform banded sphalerite (Sph-II) and oxidized marcasite (Ox. Mc) crystals. (C) Grey saddle dolomite cements with dark centers and well-developed intercrystalline porosity (yellow zones). (D) TL photomicrograph showing fracture filling by grey saddle dolomite (SaD-I), sphalerite and milky saddle dolomite (SaD-II) hosted in ReD-SuD transition dolomite. (E) Fractures filled by SaD-I and SaD-II hosted in matrix replacive dolomite (ReD) and discrete sphalerite crystals (Sph-I) replacing ReD phase. Note a stylolite (St) that crosscuts the different dolomite types and Sph-I phase. (F) TL photomicrograph showing cockade texture of granular aggregate sphalerite crystals (Sph-I) that extensively replace planar-e porphyrotopic dolomite (PoD) with veins of planar-s cloudy dolomite cement (CeD) crosscutting the previous phases.

The mineral paragenetic sequence (Fig. 10) has been established from microscopic textural relationships between dolomite and Zn-Fe-Pb sulfide phases. Previous to precipitation of sulfides, a pre-ore dolomitization stage occurred (Fig. 10), which is characterized by matrix replacive (ReD), euhedral to subhedral sucrosic (SuD) and saddle gray (SaD-I) dolomite crystal types affecting the precursor limestones (Fig. 8). During the hypogene ore stage (Fig. 10), SaD-I dolomite cements also formed filling fractures and breccia porosity previously to

Zn-Fe-Pb sulfide (marcasite, sphalerite and galena) precipitation, whereas pinkish to milky saddle dolomite cements (SaD-II) filled remnant porosity after SaD-I and sulfide crystallization (Fig. 8d). Marcasite was the first sulfide phase to precipitate within stylolites (Fig. 7f), porosity and fractures (Fig. 9b) just after SaD-I (Figs. 8b and 10). The paragenetic sequence of the different marcasite types (radiating cockscomb and disseminated and massive aggregates) is unclear due the absence of textural relationships between them and their extensive alteration to Fe-oxi-hydroxides (Fig. 9a). On the other hand, sphalerite precipitated overgrowing and postdating marcasite (Fig. 8b). The relative chronology of the two sphalerite types has not been determined. Galena was the last sulfide phase to precipitate, filling porosity before SaD-II (Fig. 10) and partially replacing sphalerite, although in some cases, they are observed precipitating cogenetically (Fig. 9c).

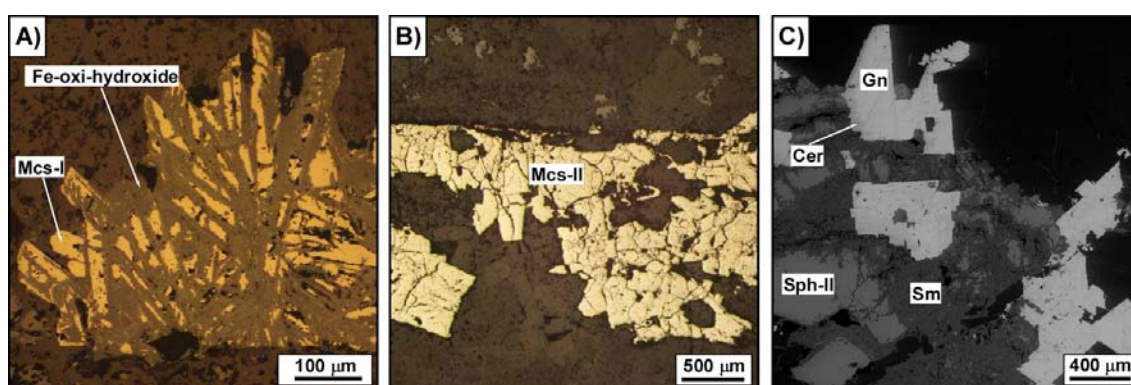


Fig. 9. Petrographic characteristics of marcasite and galena. (A) Reflected light (RL) microphotograph of radiating cockscomb marcasite crystals (Mcs-I) extensively altered to Fe-oxi-hydroxides. (B) RL image of massive aggregate marcasite (Mcs-II) filling fracture. (C) Cathodoluminescence (CL) image of PoD showing bright red luminescence nucleus. (C) SEM backscattered image of galena (Gn) altered to cerussite (Cer) associated with botryoidal sphalerite (Sph-II) altered to smithsonite (Sm).

During a post-ore dolomitization stage (Fig. 10) sphalerite was extensively replaced by porphyrotopic dolomite (PoD) (Fig. 8f), which caused a decrease in the original abundance of sphalerite. A final dolomitizing fluid pulse must have been responsible for the precipitation of the fine-grained dolomitic cements (CeD) (Fig. 8f).

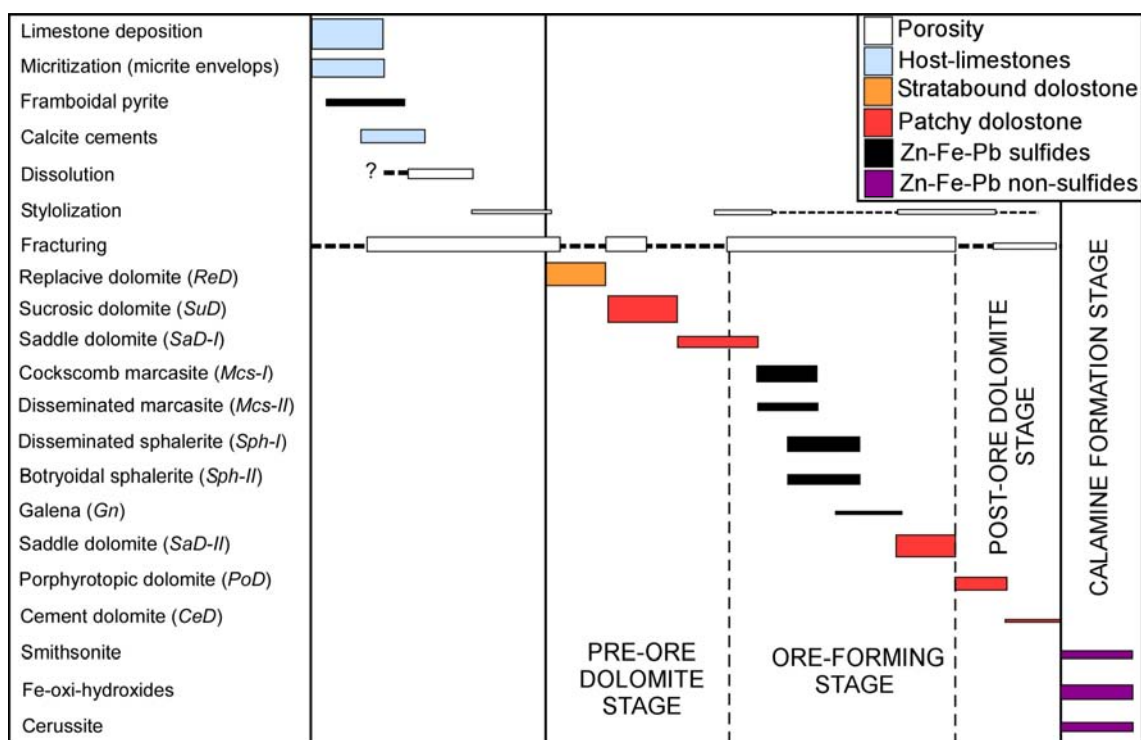


Fig. 10 Summary of the paragenetic succession in the Riópar sulfide Zn-(Fe-Pb) ores with the dolomitization stage according to Navarro-Ciurana et al. (2016a).

6. Geochemical data

Results of elemental compositions analyzed with WDS Electron Microprobe (EMP) are presented in Table 1; the redox conditions of precipitations have been inferred from sphalerite compositions (Table 2). S and Pb isotope compositions are summarized in Tables 3 and 4. Only unaltered crystals were chosen for the analyses.

6.1. Sulfide mineral chemistry

Both sphalerite types (Sph-I and -II) were analyzed, revealing a relatively chemical homogeneity (Table 1) in major as well as in trace elements. Zn and S contents fall in the range of 61.26 to 66.66 wt.% and 31.76 to 33.80 wt.% respectively, with averages of 64.81 wt.% Zn and 32.94 wt.% S for Sph-I ($n = 86$) and 63.96 wt.% Zn and 33.12 wt.% S for Sph-II ($n = 6$). The most important detected minor and trace elements in sphalerite are Fe (0.27-4.73 wt.%), Pb (0.09-0.71 wt.%), Cd (< 0.51 wt.%), Ga (< 0.21 wt.%) and Ge (< 0.08 wt.%) (Table

1). Other minor and trace element contents detected are Bi (< 0.14 wt.%), Sb (< 0.08 wt.%), Ag (< 0.06 wt.%), Co (< 0.03 wt.%), Mn (< 0.02 wt.%), In (< 0.03 wt.%) and As (< 0.03 wt.%).

Table 1 Electron Microprobe (EMP) analyses of sulfides.

Phase ^a	Zn	S	Fe	Pb	Cd	Ga	Ge	Bi	Sb	Ag	Co	Mn	In	As	Ga/Ge
	(wt. %)														
<i>LOD</i>	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	
<i>Sph-I</i>															
<i>N</i>	86	86	86	86	77	24	16	64	63	14	39	22	23	4	7
Min.	61.26	31.76	0.27	0.09	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.81
Mean	64.81	32.94	1.44	0.26	0.11	0.09	0.03	0.04	0.05	0.03	0.01	0.01	0.02	0.03	8.26
Max.	66.65	33.80	4.73	0.71	0.51	0.21	0.08	0.14	0.08	0.06	0.03	0.02	0.03	0.03	21.29
St. dv.	1.19	0.47	1.03	0.15	0.11	0.05	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	7.13
<i>Sph-II</i>															
<i>N</i>	6	6	6	6	6	4	1	4	6	-	3	-	2	1	1
Min.	61.62	32.94	0.82	0.16	0.05	0.05	-	0.05	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-
Mean	63.96	33.12	1.64	0.43	0.08	0.11	0.01	0.06	0.04	-	0.02	-	0.01	0.02	6.67
Max.	65.15	33.32	2.80	0.63	0.17	0.18	-	0.08	0.07	-	0.03	-	0.02	-	-
St. dv.	1.22	0.15	0.79	0.17	0.04	0.06	-	0.01	0.02	-	0.01	-	0.01	-	-
<i>Mcs-I</i>															
<i>N</i>	1	2	2	2	1	-	1	2	2	-	2	-	1	-	-
Min.	-	53.63	46.08	0.30	-	-	-	0.13	0.03	-	0.08	-	-	-	-
Mean	0.04	53.65	46.20	0.64	0.04	-	0.01	0.16	0.04	-	0.08	-	0.02	-	-
Max.	-	53.68	46.31	0.97	-	-	-	0.19	0.05	-	0.09	-	-	-	-
St. dv.	-	0.04	0.16	0.47	-	-	-	0.04	0.01	-	0.01	-	-	-	-
<i>Mcs-II</i>															
<i>N</i>	-	2	2	2	2	-	-	2	1	-	2	-	-	-	-
Min.	-	52.32	46.34	0.32	0.01	-	-	0.17	-	-	0.10	-	-	-	-
Mean	-	52.39	46.38	0.32	0.01	-	-	0.19	0.04	-	0.10	-	-	-	-
Max.	-	52.46	46.42	0.33	0.01	-	-	0.21	-	-	0.10	-	-	-	-
St. dv.	-	0.10	0.06	0.00	0.00	-	-	0.02	-	-	0.00	-	-	-	-
<i>Gn</i>															
<i>N</i>	-	7	4	7	7	3	4	7	7	-	2	-	1	-	-
Min.	-	13.11	0.02	85.47	0.06	0.04	0.01	0.11	0.04	-	0.01	-	-	-	-
Mean	-	13.31	0.02	85.98	0.12	0.06	0.03	0.20	0.07	-	0.02	-	0.01	-	-
Max.	-	13.54	0.03	86.26	0.16	0.09	0.04	0.27	0.16	-	0.03	-	-	-	-
St. dv.	-	0.14	0.01	0.27	0.04	0.02	0.01	0.06	0.04	-	0.01	-	-	-	-

^a*LOD*: Limit of detection of the Electro Microprobe for each element; *Sph-I*: disseminated and granular aggregate sphalerite; *Sph-II*: colloform banded sphalerite; *Mcs-I*: radiating cockscomb marcasite; *Mcs-II*: disseminated and massive aggregate marcasite; *Gn*: galena; *n*: number of analyses; Min. minimum value; Mean: mean value; Max.: maximum value; St. dv.: standard deviation.

Table 2 log fO_2 calculated from FeS content in sphalerite at 200 °C.

Phase ^a	FeS	Log fO_2 (log $a_{H_2S} = -1$)		
	% molar	atm.		
<i>Sph</i>				
<i>N</i>	92	92	92	92
Min.	22.97	-49.40	-45.40	-41.40
Mean	7.05	-48.25	-44.25	-40.25
Max.	0.98	-46.77	-42.77	-38.77
St. dv.	4.99	0.60	0.60	0.60

^a*Sph*: sphalerite; *n*: number of analyses; Min. minimum value; Mean: mean value; Max.: maximum value; St. dv.: standard deviation.

Table 3 Sulfur isotopic compositions of sulfide minerals from the Riópar Zn-(Fe-Pb) ore deposit.

Spot No.	Sample No.	Phase type	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)	σ ($\delta^{34}\text{S}$)
1	JO-20a-1	Galena	-2.56	0.09
2	JO-20b-1	Galena	-2.41	0.09
3	JO-20a-3	Galena	-2.8	0.1
4	SG-02b-1	Marcasite	-7.51	0.09
5	SJ-41a-2	Marcasite	-6.95	0.09
6	SJ-42a-1	Marcasite	-5.84	0.09
7	SJ-42a-2	Marcasite	-6.04	0.09
8	JO-20d	Sphalerite	-1.64	0.09
9	SG-02a-1	Sphalerite	-2.25	0.09
10	SG-02a-2	Sphalerite	-1.88	0.09
11	SG-05c	Sphalerite	0.66	0.09
12	SG-07	Sphalerite	3.48	0.09
13	SJ-41a-1	Sphalerite	1.47	0.09
14	SJ-41b	Sphalerite	1.47	0.09
15	RO-03-1	Sphalerite	1.56	0.09
16	RO-17	Sphalerite	0.79	0.09
17	JO-20b-2	Sphalerite	1.5	0.1

Table 4 Lead isotopic compositions of sulfide minerals from the Riópar Zn-(Fe-Pb) ore deposit.

Spot No.	Sample No.	Phase type	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (2σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (2σ)	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (2σ)
1	JO-20a-1	Galena	18.736 \pm 0.002	15.629 \pm 0.002	38.496 \pm 0.007
2	JO-20a-2	Galena	18.762 \pm 0.001	15.660 \pm 0.001	38.595 \pm 0.002
3	JO-20d-1	Galena	18.748 \pm 0.001	15.643 \pm 0.001	38.536 \pm 0.001
4	JO-20d-2	Galena	18.750 \pm 0.001	15.644 \pm 0.001	38.548 \pm 0.004

The Ga/Ge ratios of sphalerite fall between 0.81 and 21.28 (Table 1). These ratios can be used to determine temperatures in the source regions of ore solutions (Möller, 1985 and 1987; Evans, 1993; Kant et al., 2012). This geothermometer is based in the idea that the elements present in the ore fluid are in equilibrium with rock-forming minerals at the source. As the $(\text{Al}/\text{Si})_{\text{total}}$ ratio is a function of temperature in hydrothermal systems (Helgeson, 1969) and the atomic ratio of Ga/Al and Ge/Si is constant in sedimentary, metamorphic and igneous rocks (Möller, 1985), as well as in river water and saline geothermal waters (Arnorsson, 1984), which are very similar to that in the rocks, the $(\text{Ga}/\text{Ge})_{\text{total}}$ ratio expected also will be a function of temperature in geothermal fluids (Möller, 1987). The $\log(\text{Ga}/\text{Ge})$ values vary between -0.09 to 1.59, indicating temperatures from 194 to 252 °C for the fluid source region, with an average of 224 °C (Fig. 11).

Microprobe compositional profiles across two crystals of Sph-I and Sph-II (Fig. 12) reveal different element content from core to rim, particularly in Zn, Fe, Pb and Cd. Although sphalerite is commonly Fe-poor, the iron content is higher in dark brownish to reddish bands than in pale brownish to yellowish zones (Fig.

12). On the other hand, the X_{FeS} content of sphalerite results in 1.0 to 23.0 mol % FeS, with an average value of 7.1 ± 5.0 mol % FeS (Table 2), although it displays an asymmetric distribution with the mode at 4.5 mol % FeS (Fig. 13). A correlation between Fe and Zn content is apparent in Sph-I and Sph-II, which is caused by the substitution of Zn by Fe. Moreover, a high negative correlation ($R^2 = 0.85$) is found between Zn and (Fe+Pb+Cd), indicating that Pb and Cd also substitute Zn ions (Fig. 14). The Cd content in Sph-I is higher in dark bands than pale color zones, whereas in Sph-II, Cd shows a progressive enrichment from core to rim but unrelated to color bands (Fig. 12). An inverse correlation between Cd and Pb is observed in Sph-II but not in Sph-I (Fig. 12), which suggests that these two elements may behave antithetically.

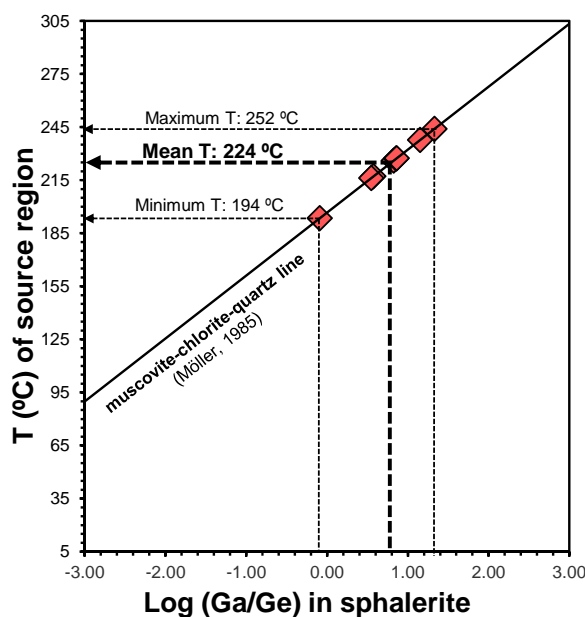


Fig. 11 Plot showing the dependence between $\log(Ga/Ge)$ ratios in sphalerite and ore solution temperature in the source region. This graph is based on existing Al/Si geothermometers. The muscovite-chlorite-quartz line is the chlorite geothermometer in the Al/Si system (Möller, 1985 and 1987).

Both marcasite phases also appear to be chemically homogeneous (Table 1). They contain 46.08 to 46.42 wt.% Fe and 52.32 to 53.68 wt.% S ($n = 4$), with average of 46.20 wt.% Fe and 53.65 wt.% S for Mcs-I and 46.38 wt.% Fe and 52.39 wt.% S for Mcs-II. Pb and Bi have been detected as minor elements, with contents of 0.30 to 0.97 wt.% Pb and 0.13 to 0.21 wt.% Bi. Other minor and trace element contents detected are Co (< 0.1 wt.%), Sb (< 0.05 wt.%), Zn, Cd and In

(Table 1). Moreover, a high negative correlation ($R^2 = 0.9$) is found between Fe and Pb+Cd+Zn, pointing to a Fe substitution by these metals (Fig. 14).

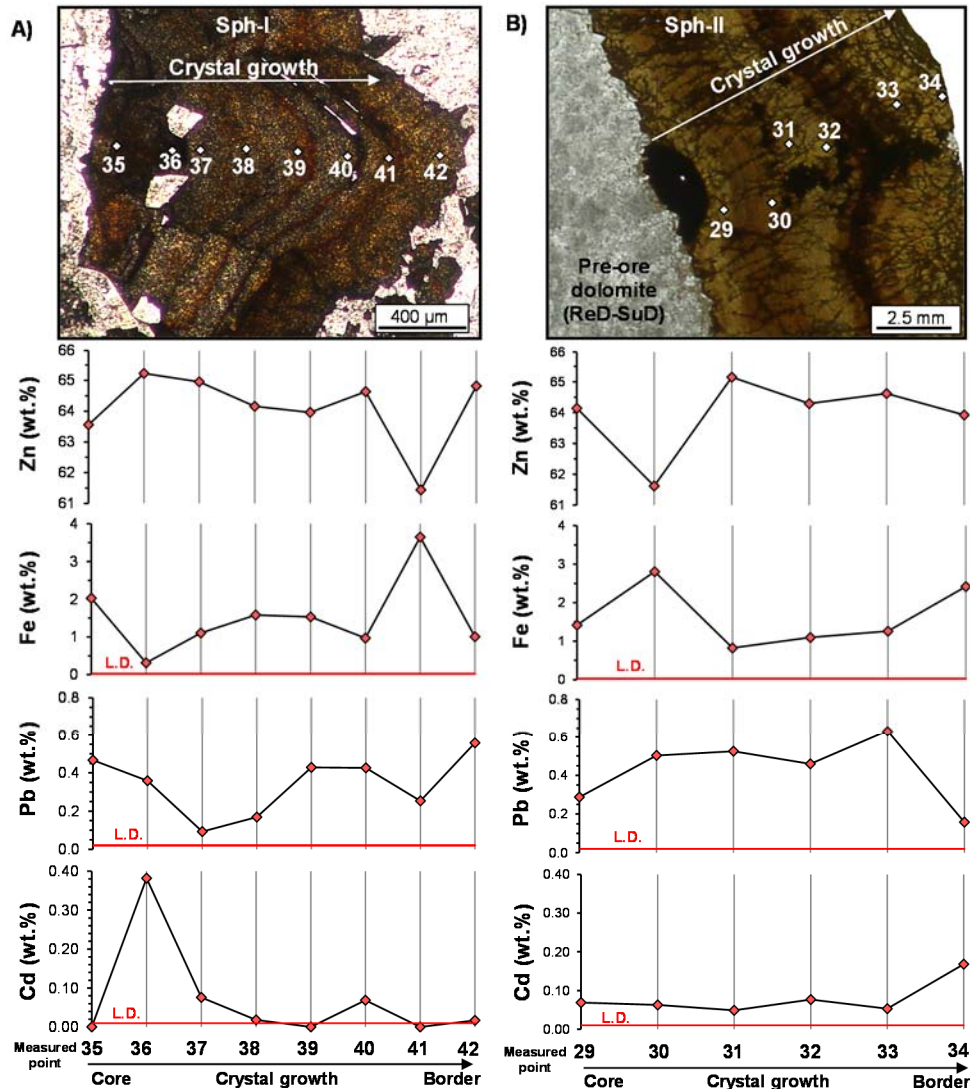


Fig. 12 Wavelength Dispersion Spectrometry (WDS) microprobe profile analyses (Zn, Fe, Pb Cd) performed along disseminated and granular aggregates (Sph-I) as well as colloform banded (Sph-II) sphalerite crystals from center to border (L.D.: limit of detection).

Results of cubo-octahedral galena microprobe analyses are also listed in Table 1. Lead concentration in galena varies from 85.47 to 86.26 wt.%, with an average of 85.98 wt.% ($n = 7$). S content is in the range of 13.11 to 13.54 wt.%, with a mean value of 13.31 wt.% ($n = 4$). The most important detected minor and trace elements in galena are Bi (0.11-0.27 wt.%), Cd (0.06-0.16 wt.%), Sb (0.04-

0.16 wt.%), Ga (0.04-0.09 wt.%), Ge (0.01-0.04 wt.%), Fe (0.02-0.03 wt.%) and Co (0.01-0.03 wt.%) (Table 1).

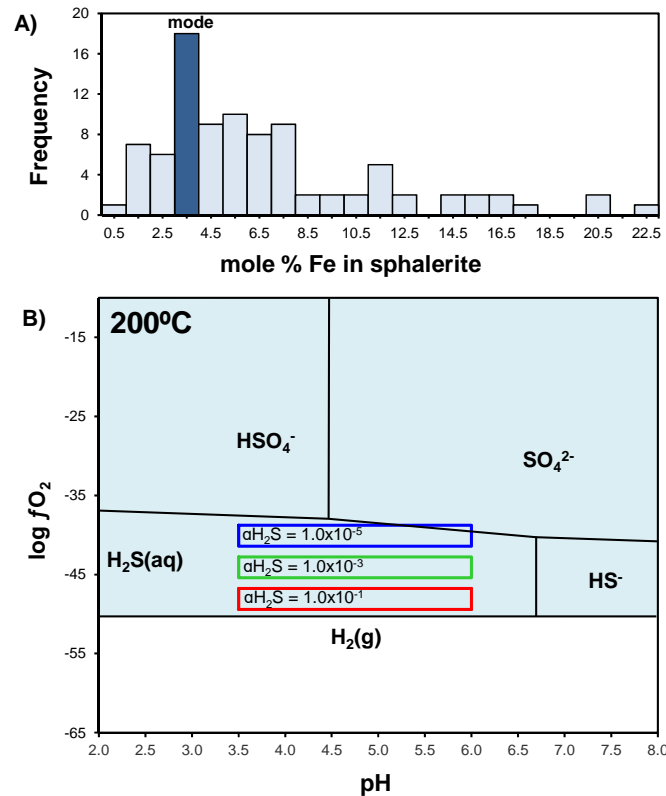


Fig. 13 (A) Histogram of FeS mol % for 92 sphalerite analyses. (B) $\log f_{O_2}$ vs pH diagram showing the stability field for sulfur species at 200°C (conditions: $P = 100$ bars; $\log a_{SO_4^{2-}} = -6$; $a_{H_2O} = -6$). A pH range from 3.5 to 6 has been assumed, which is a typical range of metalliferous basinal brines (Cooke et al., 2000) and $\log f_{O_2}$ calculations are based on the FeS content in sphalerite according to the equation of Scott (1974) at different H_2S activities of 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-3} and 1.0×10^{-5} .

6.2. Sulfur and lead isotopes

$\delta^{34}S$ values of sphalerite, marcasite, galena and gypsum were reported by Navarro-Ciurana et al. (2016b) to estimate the sulfur source in supergene sulfates related to the oxidation of hypogene sulfides. Here, we discuss the origin of sulfur of sulfides and the temperature of ore formation.

Sulfur isotopic composition of sulfides and sulfates is shown in Table 3 and Figure 15. $\delta^{34}S$ of marcasite ranges from -7.5 to -5.8‰ (average of -6.6‰; $n = 4$), and is isotopically lighter than sphalerite and galena, which have values from -2.2 to +3.5‰ (mean at +0.5‰; $n = 10$) and -2.8 to -2.4‰ (average of -2.6‰; $n =$

3), respectively. Comparing the different mineralizations, no significant $\delta^{34}\text{S}$ variations have been observed, suggesting a single sulfur source at the district scale. Systematically, $\delta^{34}\text{S}$ of galena is lower than sphalerite, suggesting that both sulfides precipitated in isotopic equilibrium, and therefore they have been used as a geothermometer (Ohmoto and Rye, 1979). In a sample where both sulfides coexisted, $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sph-gn}} = 3.9\text{‰}$ equivalent to an equilibrium temperature of $159\pm 15^\circ\text{C}$ (calculated from the equation of Ohmoto and Rye, 1979). This temperature falls within the range of minimum precipitation temperatures obtained from fluid inclusions in sphalerite and gangue dolomite ($150\text{-}250^\circ\text{C}$; Navarro-Ciurana et al., 2016a).

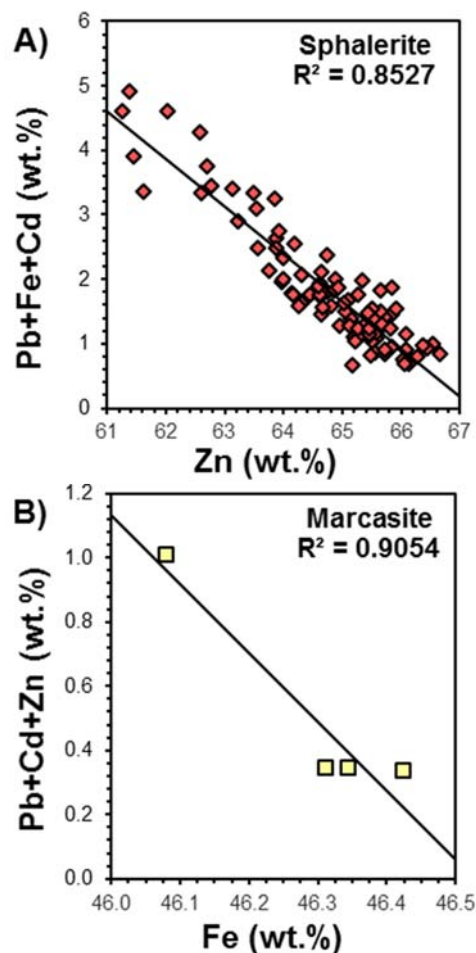


Fig. 14 Binary plots of various metal concentration in sulfides. (A) Zn vs. Pb+Fe+Cd contents in sphalerite; (B) Fe vs. Pb+Cd+Zn content in marcasite.

The lead isotope compositions of galena are homogeneous (Table 4 and Fig. 16). $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios range from 18.736 to 18.762, with an average at

18.749. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios are comprised between 15.629 and 15.660, with a mean value of 15.644; and the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio ranges from 38.496 to 38.595 with an average of 38.544.

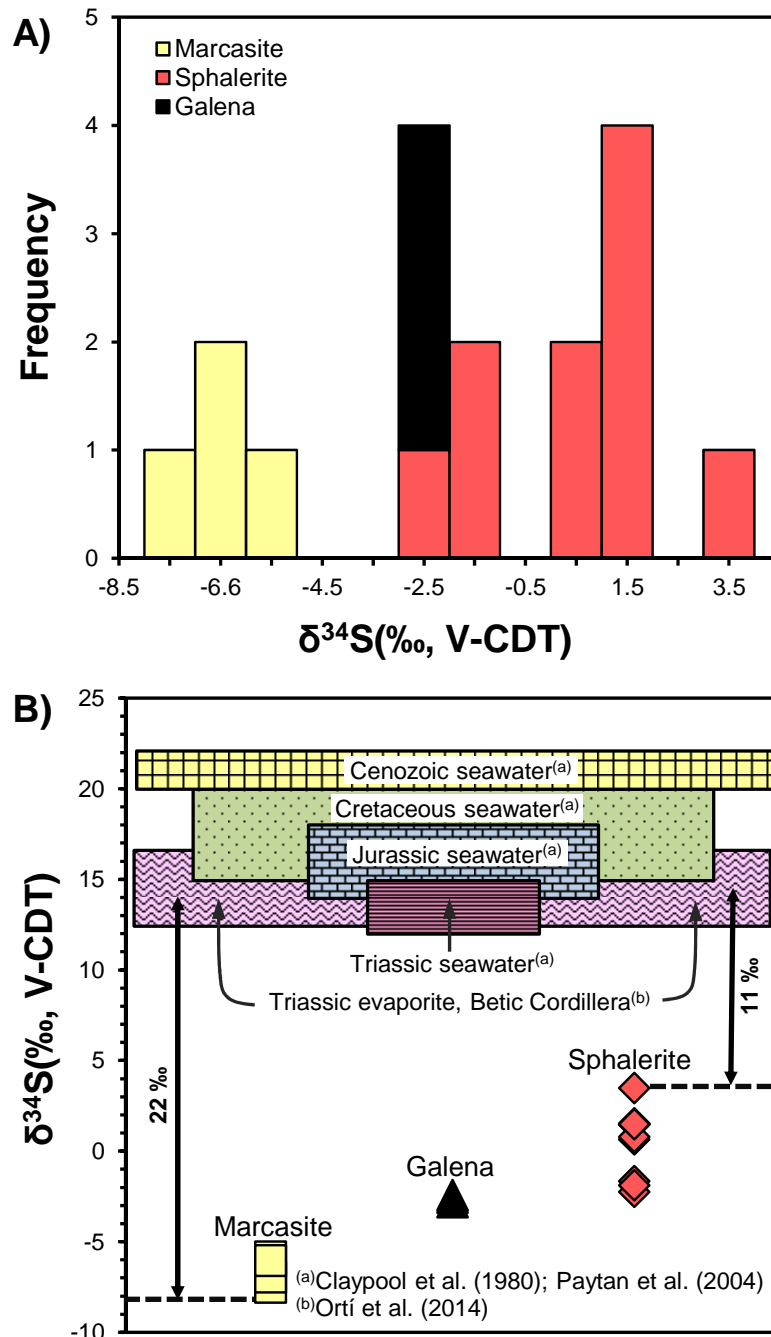
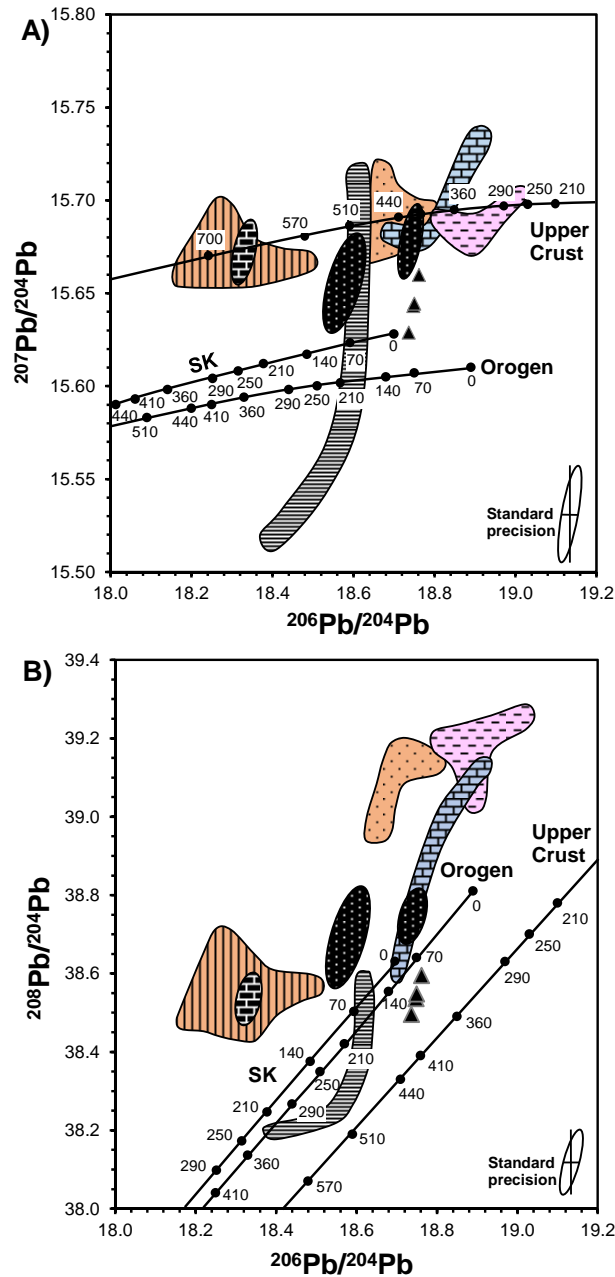


Fig. 15 (A) Histogram of the sulfur isotopic compositions of sulfide minerals from the Riópar Zn-(Fe-Pb) ore deposit. (B) Comparison of $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfide minerals with Cenozoic, Cretaceous, Jurassic and Triassic seawater sulfur isotopic composition (Claypool et al., 1980; Paytan et al., 2004), as well as with the Triassic evaporites of the Betic Cordillera (Ortiz et al., 2014).



LEGEND

- ▲ Galenas: MVT ore (Riópar) hosted in Lower-Cretaceous, Prebetic Zone
- Zn-Pb MVT ore hosted in Lower-Cretaceous, Basque-Cantabrian Basin^(a)
- ▨ Zn-Pb MVT ore hosted in Lower-Cretaceous, Maestrat Basin^(b)
- ▤ F-Pb-Zn-(Ba) MVT ore hosted in Triassic, Internal Betic Zone^(c)
- ▥ Middle Triassic and Jurassic carbonates, Internal Betic Zone^(c)
- ▦ Permian-Early Triassic rocks, Internal Betic Zone^(c)
- ▧ Paleozoic corrected to 230 Ma, Internal Betic Zone^(c)
- ▨ Paleozoic clastic metasediments, Internal Betic Zone^(c)

^(a)Velasco et al. (1996)

^(b)Grandia et al. (2000)

^(c)Arribas and Tosdal (1994)

Fig. 16 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (A) and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (B) diagrams of the Riópar galenas hosted in Lower Cretaceous rocks of the Prebetic Zone compared with other MVT ore deposits in the Iberian Peninsula. Data from Arribas and Tosdal (1994), Velasco et al. (1996) and Grandia et al. (2000). Lead isotopic evolution curves for the upper crust and orogen according to the plumbotectonic models of Zartman and Doe (1981). SK are the Stacey and Kramer (1975) average crustal Pb growth curve. Isotopic compositions are present-day values and are not corrected for age, except for Paleozoic clastic metasedimentary rock Pb values of the Internal Betic Zone, which are corrected to 230 Ma.

7. Discussion

The presence of replacement and open-space filling textures, fault-related stratabound patchy dolomites and the discordant bedding ore bodies (Figs. 5, 7 and 8) are clear evidences of an epigenetic origin of mineralizations. Additionally, the association of sulfides and dolomitization allow to classify the studied deposits as Mississippi Valley-type (MVT) (e.g., Leach and Sangster, 1993). Mineralogy, textures and chemical composition and origin of fluids are similar to other MVT deposits of the Iberian Peninsula (e.g., Reocín mine, Basque-Cantabrian Basin, N Spain: Velasco et al., 2003; Mas de la Mina-Cedramán and Valdelinares deposits, Maestrat Basin, E Spain: Grandia et al., 2003a). Colloform and fine grained textures are the result of fast growth precipitation under high supersaturation conditions whereas large and idiomorphic crystals suggest slow growth at low degrees of saturation (Anderson, 2008). As both types of textures coexist at Riópar, spatial distribution or temporal changes of saturation degree or/and different mechanism of sulfide precipitation probably occurred in the studied area.

Furthermore, fault-related Zn-Pb occurrences within Lower Cretaceous dolomitized carbonates are a common feature of the Prebetic Zone (Upper Hauterivian-Valanginian), Maestrat (Aptian) and Basque-Cantabrian (Aptian-Albian) MVT ore districts, suggesting similar stratigraphic and tectonic controls in the formation of these deposits. In the Riópar area, mineralization is spatially related to San Jorge fault (Fig. 5), indicating that this fault acted as a major conduit for a metal-bearing fluid flowing from the source region to the precipitation site. The temperature from sphalerite Ga/Ge geothermometer (194-252 °C; average ~225 °C) and the sulfur isotopic equilibrium temperature (159±15 °C) are different, but overlap with the T_h range obtained in fluid inclusions from ore-stage dolomite and sphalerite (150-250 °C; Navarro-Ciurana et al., 2016a), indicating that the temperature of the hydrothermal metal-bearing fluid did not vary substantially between the reservoir and the precipitation area. This fact suggests a closeness between both sites and/or a rapid upflow along San Jorge fault. Assuming a temperature of 225°C and a geothermal gradient of 33 °C/km, the hydrothermal reservoir region could be located at a depth of around 6.5 km.

The wide range in the Fe content of sphalerite (0.27 to 14.38 wt.%; Table 1) may be caused by a binary fluid mixing if the Fe content in both fluids is different, and/or by changes in the oxygen fugacity conditions during precipitation of this mineral (e.g., Barton and Toulmin, 1966; Czamanske, 1974; Scott, 1983). fO_2 conditions during sphalerite precipitation can be estimated from the X_{FeS} content (1.0 to 23.0 mol % FeS; Table 2 and Fig. 13a) assuming equilibrium with pyrite. The amount of FeS in solid solution in sphalerite (X_{FeS}) is a function of temperature, pressure, and FeS activity (a_{FeS}). According to Scott (1974), a_{FeS} can be calculated as follows:

$$a_{FeS} = 0.0257(\text{mol \% FeS}) - 0.00014 (\text{mol \% FeS})^2$$

Taking a temperature of 200 °C for ore formation (Navarro-Ciurana et al., 2016a) and assuming H_2S concentrations of 1.0×10^{-1} , 1.0×10^{-3} and 1.0×10^{-5} m, the calculated $\log fO_2$ ranges between -49.40 to -46.77 atm, -45.40 to -42.77 atm, and -41.40 to -38.77 atm respectively (Table 2). In a pH-log fO_2 plot (Fig. 13b), and assuming a pH range of 3.5 to 6, a typical range of metalliferous brines (Cooke et al. 2000), and compatible with the acidic conditions for the presence of marcasite (Murowchick and Barnes, 1986; Plumlee et al., 1994), $\log fO_2$ values fall within the H_2S stability field. On the other hand, a less acidic pH of the dolomitizing and ore-bearing fluids due to buffering by the interaction with carbonate host rocks cannot be discarded (Navarro-Ciurana et al., 2016a). In any case, assuming a pH close to neutral, the calculated fO_2 values also fall within the H_2S stability field.

7.1. Source of sulfur

The lognormal or gaussian distribution of $\delta^{34}S$ values, with a mode between +1 and +2 ‰ and a median value of +0.52 ‰ (Table 3 and Fig. 15), suggests a single sulfur source during the ore formation. The range of $\delta^{34}S$ values (~11 ‰; Table 3 and Fig. 15a) of sulfides and the distinct isotopic compositions between marcasite (-7.5 to -5.8 ‰), galena (-2.8 to -2.4 ‰) and sphalerite (-2.8 to +3.5 ‰), may be explained by slight changes of oxygen fugacity and/or temperature of the hydrothermal fluid during the precipitation of sulfides.

The most common sulfur source in MVT environments is organically bound sulfur, H₂S reservoir gas derived from sulfate reduction, dissolution of evaporites or directly from seawater, connate evolved seawater or basinal brine sulfates. Therefore, a reduction mechanism of sulfate to sulfide is needed: either bacteriologically (BSR) or thermochemically (TSR) mediated. The reduced sulfur involved in sulfide precipitation was most likely produced by TSR as supported by the high precipitation temperatures (150-250 °C: Navarro-Ciurana et al., 2016a).

The most probable sulfur source at Riópar is evaporitic sulfate. Gypsum is widespread in the Internal and External Zones of the Betic Cordillera (including the Riópar area) within sediments of Upper Triassic age (Keuper Fm). The $\delta^{34}\text{S}$ of this gypsum ranges from +12.5 to +16.6‰ (Ortí et al., 2014), consistent with the values reported by Claypool et al. (1980) and Paytan et al. (2004) for seawater sulfate during Triassic times. The lowest $\delta^{34}\text{S}$ value of the Riópar sulfides (marcasite: -7.5‰; Table 3) is 20 to 24‰ lower than the range values for Triassic evaporites, whereas the highest (+3.5‰; Table 3) is 9 to 13‰ lighter (Fig. 15b). These sulfate-sulfide isotope fractionations are consistent with the kinetic effect associated with TSR, which produces H₂S 10 to 20‰ lighter than the precursor sulfate (Machel et al., 1995). Thermochemical reduction of younger marine sulfate (Jurassic to Cenozoic $\delta^{34}\text{S} \approx +20$ to +25‰) would produce H₂S isotopically heavier as the isotopic offset would be higher than 20‰. Therefore, the sulfur source involved during the formation of sulfides would be compatible with a thermochemical reduction of sulfate (dissolved evaporites and/or seawater) of Triassic age (Fig. 15b). Furthermore, Sr-isotope data from gangue dolomites related to sulfides (Navarro-Ciurana et al., 2016a), show a radiogenic signature, compatible with interaction of fluids siliciclastic rocks especially abundant among the Triassic sediments.

7.2. Source of metals

Pb isotope values from galenas (Table 4) are homogeneous. In the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plots, data are within the analytical uncertainty (2σ).

Based on the “pulmbotectonics” model of Zartamn and Doe (1981) for the growth curves of isotopic Pb, the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios plot in the field below the upper crustal evolution curve and above the orogenic growth curve (Fig. 16), indicating that Pb was predominantly derived from continental crustal rocks. Furthermore, these values plot within the lead isotope field of other Zn-Pb deposits hosted in Lower Cretaceous rocks of the Iberian Peninsula (Fig. 16), including stratabound, SEDEX and vein deposits from the Basque-Cantabrian (Velasco et al., 1996) and Maestrat (Grandia, 2000) basins. Nevertheless, galenas from Riópar are more radiogenic than those from Sierra de Gádor and Sierra Alhamilla stratabound F-Pb-Zn-(Ba) MVT deposits (Internal Zones of the Betic Cordillera, SE Spain) (Arribas and Tosdal, 1994; Fig. 16), which are hosted by carbonates of Triassic age.

Given the homogeneous Pb-isotope composition of galena, the origin of lead at Riópar can be related either to a single source or alternatively, to isotopically heterogeneous sources that mixed and homogenized before galena precipitation. In the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ diagram, Riópar galenas plot close to the fields of Paleozoic, Permian-Middle Triassic sediments and Jurassic carbonates. However, in the thorogenic plot ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) Riópar galenas plot well below these fields indicating that source rocks had a low Th/U ratio. The Triassic sedimentary unit is too thin (500 m maximum thickness in the Internal Betics: Arribas and Tosdal, 1994) to contribute significantly to the Pb budget of the hydrothermal system. Additionally, radiogenic minerals are scarce in Jurassic carbonates, thus it must not be the principal metal source. Therefore, Paleozoic basement rocks are the most probable source of metals, even though no lead isotope data from adjacent rock samples are available. This is consistent with the spatial relationship between the deposits and the San Jorge fault, which is probably a reactivation of an old Hercynian fault that cross cut the Paleozoic basement and allowed the hydrothermal fluid migration. Moreover, this hypothesis is consistent with lead isotope compositions from other MVT deposits (Leach et al., 2005) that suggest a relationship between the Pb isotopic composition in a district and the composition of the corresponding basement rocks (Muechez et al., 2005). The difference in the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios between Paleozoic metasedimentary rocks of the Internal Betic Zones and

the Riópar galena points to an inhomogeneous Paleozoic basement, with lower $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ and $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ ratios in the External parts.

7.3. Timing

Field relationships and depths required for stylolite development were used to constrain the relative timing (minimum and maximum age) of the ore formation as no absolute age of the mineralization is available. As mineralization and associated dolomitization occur after lithification (epigenetic origin) of the Upper Mb of the Sierra del Pozo carbonates (Upper Berriasian to Lower Valanginian: Fig. 3), a younger age than 140 Ma for dolomitization and mineralization is suggested. Field evidence suggests that mineralization was affected by minor N-S fault systems generated by the structuration of the Betic Chain in relation to the Alpine orogeny (Navarro-Ciurana et al., 2016b; Fig. 5), constraining the ores to be not younger than Miocene (~20 Ma).

The host hydrothermal dolomites are characterized by stylolites parallel to bedding filled with sulfides (Fig. 7f). In limestones, stylolites parallel to bedding are commonly formed at depths greater than 800 m (Dunnington, 1967; Lind, 1993; Nicolaidis and Wallace, 1997). However, as dolostones display higher resistance to dissolution, stylolites in these rocks require greater depths (e.g., Mountjoy and Amthor, 1994). In any case, if we assume a minimum depth of 800 m reached by the carbonates of the Sierra del Pozo to Arroyo de los Anchos Formations at Riópar, bedding parallel stylolization may have occurred during Upper Cretaceous (95-85 Ma). As mineralization post-date the stylolite development and pre-date Alpine tectonic structures (e.g., N-S faults) a period of 95-85 to 20 Ma (Upper Cretaceous-Tertiary) can be inferred for the Zn-(Fe-Pb) ore formation.

Navarro-Ciurana et al. (2016a) demonstrated the relationship between dolomitizing and ore-bearing fluids. The similarity in major element compositions and C/O isotopic values ($\delta^{13}\text{C}$: -2.3 to +0.9‰; $\delta^{18}\text{O}$: +25.1 to 27.6‰) for host dolostones and gangue dolomites related to sulfides, suggests uniform chemical conditions during dolomitization and mineralization, supporting the idea of a unique continuous hydrothermal dolomitizing and mineralizing process.

Furthermore, this idea is supported by the overlapping homogenization temperatures in fluid inclusions from host rock dolomites, sphalerite and related gangue dolomites (Navarro-Ciurana et al., 2016a). Therefore, a restricted period of time for the formation of host dolostone and mineralization, which must allow uniform chemical and physical conditions of the hydrothermal system, is required. As the hydrothermal host dolostones and mineralization pre- and post-date stylolites respectively, and the formation of the Riópar dolomitization and mineralization is related with the same hydrothermal processes in a restricted period of time, an Upper Cretaceous age is the most likely for the dolomitization, stylolitization and mineralization processes.

7.4. Ore controls

Dolomitization and associated MVT mineralization at Riópar resulted from different causes. Stratigraphy may be one of them, as pre-ore stratabound matrix replacive dolomites only affect the Lower and Upper Mb of Sierra del Pozo Fm. This fact suggests physical (e.g. permeability, size of particles) and chemical controls (e.g. mineralogy) of the precursor limestone, as previously discussed by Navarro-Ciurana et al. (2016).

The Upper Mb of the Sierra del Pozo carbonate formation (Fig. 3) exerted a strong control on the emplacement of the deposits, as the economic Zn occurrences are spatially and temporally associated to saddle dolomite. The enhanced porosity and permeability associated with the regional pre-ore dolomitization (Fig. 8c) appear to have been a critical factor in determining the size and the geometry of the Riópar orebodies. The variety of ore morphologies recognized in an ore body (disseminations, stylolites, discordant lenses, branching offshoots, ore-cemented breccias and fractures) indicates there was also a tectonic control (e.g., faults, fractures and brecciation). A larger scale structural control is also deduced from the presence of patchy dolostones and Zn occurrences closer to San Jorge fault.

7.5. Mechanism(s) of sulfide deposition and metallogenetical model

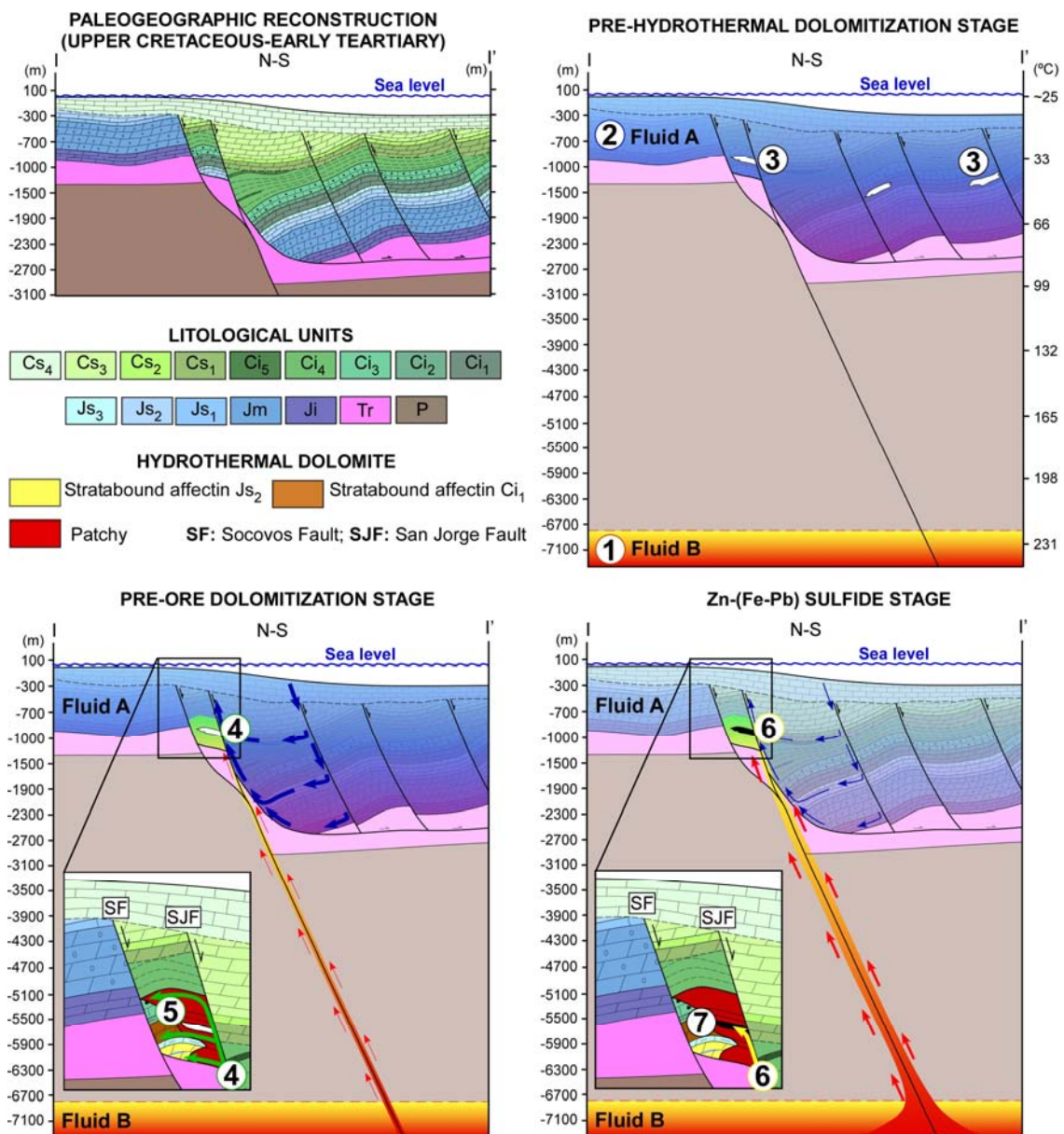
Precipitation of base-metal sulfides at Riópar probably occurred with an unlimited sulfur supply, as shown by the sulfur isotopic equilibrium between sphalerite and galena (Fig. 15). It is therefore a reasonable speculation that the low ore tonnage could have been caused by a low metal content in the fluid. As discussed above, a TSR is the most plausible sulfate reduction mechanism at Riópar. Organic matter and/or hydrocarbons could have been the sulfate reducing agents, triggering ore deposition when a metal-bearing fluid mixed with the H₂S-rich reservoir. Precipitation of sulfides in MVT deposits is widely accepted as the result of mixing of two fluids (e.g., Shelton et al., 1992; Kesler, 1996; Grandia et al., 2003a; Muchez et al., 2005). The model involves mixing of a metal-rich fluid (as chloride complexes) and a gas or/and a liquid reservoir containing reduced sulfur (e.g., Corbella et al., 2004; Leach et al., 2005). Other mechanisms of sulfide precipitation are possible: a local sulfate reduction, which involves the mixing of a fluid rich in sulfates and metals with a gas or/and a liquid containing a reducing agents (e.g., organic compounds; Anderson, 2008). At Riópar, based on microthermometrical data of fluid inclusions in dolomite and sphalerite, Navarro-Ciurana et al. (2016a) suggested that two fluids of contrasting salinities (Fluid A, < 5 wt. % eq. NaCl; Fluid B, > 25 wt.% eq. NaCl) but similar temperatures mixed at different fluid proportions.

No organic matter (bitumen) has been observed in the Upper Berriasian to Lower Valanginian age host rocks, but hydrocarbon inclusions are common in sphalerite crystals (Navarro-Ciurana et al., 2016a). Moreover, millimetric to centimetric lignite layers (Fig. 3; Navarro-Ciurana et al., 2016a) are found within the marl and limestone rhythmic sequence of the Cerro Lobo Fm (Upper Valanginian to Hauterivian). On the other hand, the intraclastic black pebbles (“cailloux noire”) and ferruginous pisolitic limestones of the Arroyo de los Anchos Fm (Barremian-Aptian: Fig. 3) are characterized by a fetid odor, typical of hydrogen sulfide or sulfurous organic substances. Furthermore, different gas prospect projects have been developed in the Internal Prebetic Zone by BP and Repsol in the Neocomian to Barremian carbonatic sequence (Martínez del Olmo et al., 2013). Therefore, the presence of H₂S-bearing reservoirs in the region

acting as chemical traps for the metals carried by hydrothermal fluids of basinal origin is plausible. Mixing between metal-bearing fluids and H₂S-rich reservoirs could result in relatively rapid sulfide precipitation under high supersaturation conditions; fine-grained and botryoidal sulfide crystal would then form (Anderson, 2008). However, if the gas reservoir was mainly composed of CH₄, reaction with sulfate in the ore solution via TSR (local sulfate reduction model) would result in H₂S gas formation at a relatively slow rate, resulting sulfide precipitation under low saturation degrees and leading to well-formed sulfide crystals (Anderson, 2008). In the Riópar area well-formed sulfide crystals is the most common texture, but botryoidal sphalerite morphologies are also recognized. This coexistence suggest an intermittent flow of the metal-bearing solution or a continuous flow with intermittent or variable metal content. If the metal amount decreased enough, the reaction of CH₄ with sulfate would generate certain quantity of H₂S gas. Therefore, with posterior increases in the metal content in the hydrothermal system, the base metals would preferably react with H₂S gas producing fast growth morphologies (e.g., botryoidal sphalerite). This intermittent mechanism can explain the coexistence of slow and fast growth textures in the same deposit and in a restricted formation time period.

Geological, mineralogical and geochemical data points to a conceptual genetic model involving two fluids. A high salinity hydrothermal brine (average temperature of 220-230 °C: sphalerite Ga/Ge geothermometer), “Fluid B” of Navarro-Ciurana et al. (2016a), carrying both metals and sulfate (Triassic seawater or/and dissolution of evaporites), circulated through the Paleozoic basement, leaching base metals (Fig. 17-1). The other fluid, “Fluid A” of Navarro-Ciurana et al. (2016a), was of lower salinity and temperature and might be related to connate waters trapped within sediments of Mesozoic age (Fig. 17-2) containing organic rich compounds (e.g., hydrocarbons and CH₄ dissolved gas) (Fig. 17-3).

Mixing of both fluids at the ore deposition site occurred at different proportions during the dolomitization and mineralization stages. As heat conduction is faster than solute diffusion both fluids equilibrated in terms of temperature (150-250 °C: Navarro-Ciurana et al., 2016a) but preserving batches of different salinity.



- (1) **Fluid B:** Hydrothermal (~225 °C) high-salinity (> 25 wt.% eq. NaCl; Navarro-Ciurana et al., 2016a) brine with metals (Pb²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺) and Triassic sulfate.
- (2) **Fluid A:** Percolated low temperature seawater (< 5 wt.% eq. NaCl; Navarro-Ciurana et al., 2016a).
- (3) Organic compounds (e.j., hydrocarbons, dissolved methane).
- (4) Mixing, **Fluid A > Fluid B:** equilibrated in temperature with time.
- (5) Formation of pre-ore dolomitization (stratabound and patchy dolostones).
- (6) Isothermal mixing, **Fluid B > Fluid A** equilibrated in temperature but not in salinity.
- (7) Formation of ore sulfides by TSR reaction:
- A- Slow growth** formation of sulfides (well formed crystals): Fluid B with metals and sulfate interacted with organic compounds (methane).
 $2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_4 + \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+} = \text{PbS} + \text{ZnS} + 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- B- Fast growth** formation of sulfides (botryoidal morphologies):
 Metal content of Fluid B decreases, consequently:
 $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_4 = \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 Posteriorly, metal content of Fluid B increases, consequently:
 $\text{H}_2\text{S} + \text{Zn}^{2+} = \text{ZnS} + 4\text{H}^+$

Fig. 17 Idealized sketch of the pre-ore dolomitization stage and the Riópar Zn-(Fe-Pb) formations during Upper Cretaceous to early Tertiary times, assuming a thermal gradient of 33 °C/km. Restitution according to cross section of Fig. 4. P: Paleozoic; Tr: Triassic clays and sandstones; Ji: Lower Jurassic dolostones; Jm: Middle Jurassic dolostones; Js₁: Puerto Lorente Fm; Js₂, Js₃, Ci₁: Sierra del Pozo Fm; Ci₂: Cerro Lobo Fm; Ci₃: Arroyo de los Anchos Fm; Ci₄: sandstones and clays of Utrillas facies; Ci₅: dolostones of Utrillas facies; Cs₁, Cs₂, Cs₃: Cenomanian-Turonian dolostones; Cs₄: Coniacian-Santonian limestones.

During pre-ore dolomitizing stage the hydrothermal system was dominated by the less saline fluid (connate waters) (Fluid A > Fluid B; Fig. 17-4) preventing sulfide precipitation because the lack of metals at this stage (Fig. 17-5; Navarro-Ciurana et al. 2016a). In a later stage, a flux increase of the high salinity metal-bearing fluid (basinal fluid), possibly due to a reactivation of the San Jorge fault causing sulfide precipitation as mixed with the low-salinity, hydrocarbon-rich reservoir (Fluid A < Fluid B; Fig. 17-6). Basinal fluid sulfate was then thermochemically reduced to H₂S by interaction with methane or other organic compounds at the depositional site, precipitating sulfides (Fig. 17-7A). The coexistence of fast and slow growth textures in marcasite and sphalerite might be related to successive reactivations of the fault system structurally controlling the ores that took probably place during Upper Cretaceous to Tertiary times.

Previous to the botryoidal sphalerite precipitation, the ratio between metal content and sulfate of the high salinity fluid (Fluid B) would decrease, with the consequent H₂S gas formation through CH₄-SO₄²⁻ reaction in the deposition site (Fig. 16-7B). Probably another influx of fluid with a higher metal/sulfate ratio would favor the precipitation of fast growth and botryoidal sphalerite textures from a direct reaction of Zn²⁺ and H₂S (Fig. 17-7B). Furthermore, previously and posteriorly to sulfide precipitation, a saddle dolomite gangue generation occurred, which is consistent with this intermittent contributions of metals during the ore-stage formation.

6. Conclusions

The integration of geological and geochemical data presented here with previously published data allow us to draw the following conclusions regarding the ore controls, sulfur and metal sources, relative timing and the role of fluids during the ore formation at Riópar (Prebetic Zone, SE Spain). Ore controls are stratigraphic, lithologic and chemical for the stratabound pre-ore dolomitization, and tectonic for the pre-ore patchy dolomitization and the Zn-(Fe-Pb) ore stages. The distribution of Zn-(Fe-Pb) sulfide occurrences suggests the San Jorge fault acted as the major conduit of the ore-bearing fluids from the source region (Paleozoic basement) to the deposition site (Upper Jurassic and Lower

Cretaceous age dolomites). The fast flow along the fault prevented a significant cooling of the fluid from the reservoir (Ga/Ge geothermometer: 194-252°C) to the precipitation site (isotope geothermometer 159±15 °C). The $\delta^{34}\text{S}$ of sulfides (-7.5 to +3.5‰) is consistent with a thermochemical reduction of sulfate of Triassic age (seawater or/and dissolution of evaporites: $\delta^{34}\text{S}$ +12 to +16‰). Furthermore, the lead-isotope ratios ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.736-18.762$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.629-15.660$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.496-38.595$) of galena suggest that Pb and metals are derived from continental crustal rocks, pointing to metal sources within the Paleozoic basement. Although, the precise age(s) of the ore is uncertain, a relative age of Upper Cretaceous to Tertiary is most likely for the dolomitization, stylolitization and mineralization. A mixing model involving of two fluids is postulated for the pre-ore dolomitization and sulfide mineralization. Fluid A (probably Cretaceous seawater), with organic rich compounds (e.g., hydrocarbons; methane), flowed through Mesozoic strata; it mixed with Fluid B (hydrothermal brine), containing metals and sulfate, after circulating through the Paleozoic basement. During the pre-ore dolomitizing stage the fluid phase was dominated by the diluted fluid (Fluid A > Fluid B) whereas in later fluid pulses, the mixing proportion of high salinity fluid increased (Fluid A < Fluid B) allowing sulfide precipitation. In addition, in the Riópar area well formed (slow growth texture) and botryoidal (fast growth texture) sulfide morphologies coexist, suggesting different reaction pathways. When the organic reservoir (e.g., hydrocarbons and/or gas contained mainly CH₄) and metals were present, reaction with sulfate via TSR resulted in a relatively slow sulfide precipitation; whereas when the amounts of metals was lower, reaction with CH₄ and sulfate resulted in spare H₂S gas that would be used up upon the arrival of a rich-metal batch a relatively fast growth sulfide precipitation.

Acknowledgments

This research has been supported by the Spanish *Ministerio de Economía y Competitividad*, through the CGL2011-26488 project. The paper is part of the junior author's Geology thesis within the Geology PhD Program at *Universitat Autònoma de Barcelona* (MEE2011-0492). The authors would like to

acknowledge Federico Ballesta (*Ciencia y Aventura*) for their support in the fieldwork.

References

- Anderson, G.M., 2008.** The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits. *Econ. Geol.* **103**, 1683-1690. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.103.8.1683>
- Arnorsson, S., 1984.** Germanium in Icelandic geothermal Systems. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **48**, 2489-2502. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90300-4](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(84)90300-4)
- Arribas, A.J., Tosdal, R.M. 1994.** Isotopic composition of Pb in ore deposits of the Betic Cordillera, Spain: origin and relationship to other European deposits. *Econ. Geol.* **89**, 1074-1903. <http://dx.doi.org/10.2133/gsecongeo.89.5.1074>
- Azéma, J., 1977.** *Étude géologique des zones externes des Cordillères Bétiques aux confins des provinces d' Alicante et de Murcie (Espagne)*. Unpublished Ph.D. thesis, Pierre et Marie Curie, Paris VI, 393 pp.
- Banks, C.J., Warburton, J., 1991.** Mid-crustal detachment in the Betic system of southeast Spain. *Tectonophysics* **191**, 275-289. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(91\)90062-W](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(91)90062-W)
- Barbero, L., López-Garrido, A.C., 2006.** Mesozoic thermal history of the Prebetic continental margin (southern Spain): Constraints from apatite fission-track analysis. *Tectonophysics* **422**, 115-128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tecto.2006.05.011>
- Barton, P.B., Toulmin, P., 1966.** Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.* **61**, 815-849. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.61.5.815>
- Catanzaro, E.J., Murphy, T.J., Shields, W.R., Garner, E.L., 1968.** Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom, and radiogenic lead isotopic standards. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **72A**, 261-267. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.072A.025>
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980.** The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* **28**, 199-260. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Comas, M.C., Platt, J.P., Soto, J.I., Watts, A.B., 1999.** The origin and history of the Alboran Basin, insights from ODP Leg 161 results (Western Mediterranean). In: Zahn R, Comas MC, Klaus A (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program, Texas, Scientific Results: Collage Station **161**, 555-580 pp.
- Cooke, D.R., Bull, S.W., Large, R.R., McGoldrick, P.J., 2000.** The Importance of Oxidized Brines for the Formation of Australian Proterozoic Stratiform Sediment-Hosted Pb-Zn (Sedex) Deposits. *Econ. Geol.* **95**, 1-18. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.95.1.1>
- Corbella, M., Ayora, C., Cardellach, E., 2004.** Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi Valley-type deposits. *Miner. Deposita* **39**, 344-357. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-004-0412-5>
- Czamanske, G.K., 1974.** The FeS content of sphalerite along the chalcopyrite-pyrite-bornite sulfur fugacity buffer. *Econ. Geol.* **69**, 1328-1334. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.69.8.1328>
- De Botella y Hornos, 1868.** *Descripción geológica-minera de las provincias de Murcia y Albacete*.
- De la Escosura, L., 1845.** De la mina de Zinc y fábricas de latón de S. Juan de Alcaráz junto a Riópar. *Anales de Minas* **3**, 198-155.
- De Ruig, M.J., 1992.** *Tectono-sedimentary evolution of the Prebetic fold belt of Alicante (SE Spain). A study of stress fluctuations and foreland basin deformation*. Unpublished Ph.D. thesis, Univ. Utrecht. 207 pp.

- Dunnington, H.V., 1967.** Aspects of diagenesis and shape change in stylolitic limestone reservoirs: 7th World Petroleum Congress, 2-9 April 1967, Mexico City, Mexico, **2**, 339-352 pp.
- Fenoll Hach-Alí, P., 1987.** *Los yacimientos de F-Pb-Zn-Ba del sector central de la Cordillera Bética*. Univ. Granada.
- García-Hernández, M., Lopez-Garrido, A.C., Rivas, P., Sanz de Galdeano, C., Vera, J.A., 1980.** Mesozoic palaeogeographic evolution of the external zones of the Betic Cordillera. *Geol. en Mijnb.* **59**, 155-168.
- Grandia, F., 2000.** *Origin, evolution and age of the fluids related to Zn-Pb deposits in Cretaceous carbonates in the Maestrat Basin*. Unpublished Ph.D. thesis, Univ. Autònoma de Barcelona, 221 pp.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., 2001.** *Estudio petrográfico de las mineralizaciones de Zn-Pb de Riópar (Provincia de Albacete, España)*. Unpublished report.
- Grandia, F., Cardellach, E., Canals, À., Banks, D.A., 2003a.** Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat basin, Eastern Spain: Fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Econ. Geol.* **98**, 933-954. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.5.933>
- Grandia, F., Canals, À., Cardellach, E., Banks, D.A., Perona, J., 2003b.** Origin of ore-forming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian basin, Northern Spain. *Econ. Geol.* **98**, 1397-1411. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1397>
- Helgeson, H.C., 1969.** Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **267**, 729-804. <http://dx.doi.org/10.2475/ajs.267.7.729>
- Kant, W., Warmada, W., Idrus, A., Setijadji, L.D., Watanabe, K., 2012.** Ore mineralogy and mineral chemistry of pyrite, galena, and sphalerite at Soripesa prospect area, Sumbawa Island, Indonesia. *J. SE Asian Appl. Geol.* **4**, 1-14
- Kesler, S.E., 1996.** Appalachian mississippi valley-type deposits: paleoaquifers and brine provinces. In: Sangster, D.F. (Ed.), Carbonate Hosted Lead-zinc Deposits, Society of Economic Geologists Special Publication 4, 29-57 pp.
- Leach, D.L., Sangster, D.F., 1993.** Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. In: Kirkham, R.V., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I., Duke, J.M. (Eds.), Mineral Deposits Modeling. Geological Association of Canada Special Paper, 289-314 pp.
- Leach, D.L., Macquar, J.C., Lagneau, V., Leventhal, J., Emsbo, P., Premo, W., 2006.** Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Trèves, Cévennes region of southern France. *Geofluids* **6**, 34-44. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00126.x>
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., Large, R.R., Garven, G., Allen, C.R., Gutzmer, J., Walters, S., 2005.** Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. Economic Geology 100th Anniversary Volume, 561-608 pp.
- Lind, I.L., 1993.** Stylolites in chalk from Leg 130, Ontong Java Plateau, in Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results, Volume 130: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 445-451 pp.
- Machel, H.G., Krouse, H.R., Sassen, R., 1995.** Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Appl. Geochem.* **10**, 373-389. [http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00008-8](http://dx.doi.org/10.1016/0883-2927(95)00008-8)
- Marcoux, E., Moelo, Y., 1991.** Lead isotope geochemistry and paragenetic study of inheritance phenomena in metallogenesis: examples from base metal sulfide deposits in France. *Econ. Geol.* **86**, 106-20. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.86.1.106>
- Martínez del Olmo, W., Martín, D., Motis, K., 2013.** El Cretácico del Prebético Interno en la región de Moratalla (Murcia, SE de España). *Rev. Soc. Geol. Esp.* **12**, 13-22
- Michel, B., 1974.** *Contributions a l'étude des mineralisations plombozincifères dans le Crétacé Inferieur du Maestrazgo*. Unpublished Ph.D. thesis, Universite de Nancy, 178 pp.

- Möller, P., 1985.** Development and application of the Ga/Ge-Geothermometer for sphalerite from sediment hosted deposits. In: Germann, K. (Ed.), *Geochemical aspects for Ore Formation in Recent and Fossil Sedimentary Environments*, 15-30 pp.
- Möller, P., 1987.** Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures. *Chem. Geol.* **61**, 153-159. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90035-0](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(87)90035-0)
- Mountjoy, E.W., Amthor, J.E., 1994.** Has burial dolomitization come of age? Some answers from the Western Canada Sedimentary Basin. *International Association of Sedimentologists Special Publication* **21**, 203-229.
- Muchez, P., Heijlen, W., Banks, D., Blundell, D., Boni, M., Grandia, F., 2005.** Extensional tectonics and the timing and formation of basin-hosted deposits in Europe. *Ore Geol. Rev.* **27**, 241-267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.07.013>
- Murowchick, J.B., Barnes, H.L., 1986.** Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **50**, 2615-2629. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90214-0](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(86)90214-0)
- Navarro-Ciurana, D., Corbella, M., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., 2016a.** Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain). *Mar. Pet. Geol.* **71**, 310-328. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.01.005>
- Navarro-Ciurana, D., Campos-Quispe, L.A., Cardellach, E., Vindel, E., Gómez-Gras, D., Griera, A., Corbella, M., 2016b.** Mineralogical and geochemical characterization of the Riópar non-sulfide Zn-(Fe-Pb) deposits (Prebetic Zone, SE Spain). *Ore Geol. Rev.* **79**, 515-532. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.05.023>
- Nicolaidis, S., Wallace, M.W., 1997.** Pressure dissolution and cementation in an Oligo-Miocene non-tropical limestone (Clifton Formation), Otway Basin, Australia. In: James, N.P.C., Clarke, J.A.D., (Eds.), *Cool-water carbonates: SEPM (Society for Sedimentary Geology) Special Publication* **56**, 249-261 pp.
- Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979.** Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed. Wiley, New York, 509-567 pp.
- Ortí, F., Pérez-López, A., García-Veigas, J., Rosell, L., Cendón, D.I., Pérez-Valera, F., 2014.** Sulfate isotope compositions ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) and strontium isotopic ratios ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) of Triassic evaporites in the Betic Cordillera (SE Spain). *Rev. Soc. Geol. Esp.* **27**, 79-89.
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., Thiemens, M.H., 2004.** Seawater sulfur isotope fluctuations in the Cretaceous. *Science* **304**, 1663-1665. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1095258>
- Pellicio, R.P., 1845.** Minas de Zinc de San Juan de Alcaraz en la provincia de Albacete. *Boletín Oficial de Minas* **19**, 323-326.
- Pérez-Valera, L.A., Sánchez-Gómez, M., Fernández-Soler, J.M., Pérez-Valera, F., Azor, A., 2010.** Diques de lamproítas a lo largo de la falla de Socovos (Béticas orientales). *Geogaceta* **48**, 151-154.
- Perona, J., Cardellach, E., Canals, À., 2007.** Origin of diapirrelated Zn-Pb deposits in the Basque-Cantabrian Basin (Northern Spain). In: Andrew, C.J. et al. (Eds.), *Proceedings of the ninth biennial SGA meeting, Dublin*. Irish Association for Economic Geology, Digging Deeper **2**, 1303-1306.
- Piqué, Á., Canals, Á., Disnar, J-R., Grandia, F., 2009.** In situ thermochemical sulfate reduction during ore formation at the Itxaspe Zn-(Pb) MVT occurrence (Basque-Cantabrian basin, NE Spain). *Geologica Acta* **7**, 431-449.
- Plumlee, G.S., Leach, D.L., Hofstra, A.H., Landis, G.P., Rowan, E.L., Viets, J.G., 1994.** Chemical reaction path modeling type Pb-Zn deposits of the of ore deposition in Mississippi Valley Ozark Region, U.S. Midcontinent. *Econ. Geol.* **89**, 1361-1383. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.89.6.1361>
- Rodríguez-Estrella, T., 1979.** Geología e Hidrogeología del Sector de Alcaraz - Liétor - Yeste (Provincia de Albacete). *Instituto Geológico i Minero de España* **97**, 566 pp.

- Sanz de Galdeano, C., 1990.** Geologic evolution of the Betic Cordilleras in the Western Mediterranean, Miocene to the present. *Tectonophysics* **172**, 107-119. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(90\)90062-D](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(90)90062-D)
- Scott, S.D., 1974.** Experimental methods in sulfide synthesis. In: Ribbe, P.H. (Ed.), Sulfide mineralogy. Mineralogical Society of America, Short Course Notes 1, SI -S38.
- Scott, S.D., 1983.** Chemical behavior of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments. *Mineral. Mag.* **47**, 427-435. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1983.047.345.03>
- Shelton, K.L., Bauer, R.M., Gregg, J.M., 1992.** Fluid-inclusion studies of regionally extensive epigenetic dolomites, Bonneterre Dolomite (Cambrian), southeast Missouri: evidence of multiple fluids during dolomitization and lead-zinc mineralization. *Geol. Soc. Am. Bull.* **104**, 675-683. [http://dx.doi.org/10.1120/0016-7606\(1992\)104<0675:FISORE>2.3.CO;2](http://dx.doi.org/10.1120/0016-7606(1992)104<0675:FISORE>2.3.CO;2)
- Simon, S., Canals, À., Grandia, F., Cardellach, E., 1999.** Estudio isotópico y de inclusiones fluidas en depósitos de calcita y dolomita del sector oeste del Anticlinal de Bilbao y su relación con las mineralizaciones de Fe-Zn-Pb. *Boletín Sociedad Española de Mineralogía* **22**, 55-71.
- Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975.** Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**(2), 207-221. [http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90088-6](http://dx.doi.org/10.1016/0012-821X(75)90088-6)
- Urbano-Vicente, R., 1972.** *Exploración Minera Internacional (España)*, S.A. Unpublished report.
- Velasco, F., Pesquera, A., Herrero, J.M., 1996.** Lead isotope study of Zn-Pb ore deposits associated with the Basque-Cantabrian basin and Paleozoic basement, northern Spain. *Miner. Deposita* **31**, 84-92. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00225398>
- Velasco, F., Herrero, J.M., Iñaki, Y., Alonso, J.A., Seeblood, I., Leach, D., 2003.** Geology and Geochemistry of the Reocín Zinc-Lead deposit, Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. *Econ. Geol.* **98**, 1371-1396. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.98.7.1371>
- Velasco, F., Alonso, J.A., Cueto, J., Herrero, J.M., Muñoz, F., Seebold, I., Yusta, I., 2000.** Relación entre dolomitización y mineralización en el yacimiento de Zn-Pb de Reocín, Cuenca Vasco-Cantábrica, España. *Cuadernos de Laboratorio Xeológico de Laxe* **25**, 135-137.
- Vera, J.A., 2001.** Evolution of the South Iberian Continental Margin. In: Ziegler, P.A., Cavazza, W., Robertson, A.H.F., Crasquin-Soleau, S. (Eds.), Peri-Tethyan rift/wrench basins and passive margins. *Mémoires Museum National Histoire Naturelle* **186**, 109-143.
- Vera, J.A., Arias, C., García-Hernández, M., López-Garrido, A.C., Martín-Algarra, A., Martín-Chivelet, J., Molina, J.M., Rivas, P., Ruiz-Ortiz, P.A., Sanz de Galdeano, C., Vilas, L., 2004.** Las zonas externas béticas y el paelomargen sudibérico. In: Vera, J.A. (Ed.), Geología de España. *Sociedad Geológica de España e Instituto Geológico de España*, 354-360 pp.
- Vilas, L., Dabrio, C., Peláez, J.R., García-Hernández, M., 2001.** Dominios sedimentarios generados durante el periodo extensional Cretácico inferior entre Cazorla y Hellín (Béticas Externas). Su implicación en la estructural actual. *Rev. Soc. Geol. Esp.* **14**, 113-122.
- Zartman, R.E., Doe, B.R., 1981.** Plumbotectonics - the model. *Tectonophysics* **75**, 135-62. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951\(81\)90213-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-1951(81)90213-4)

