

## DISTRIBUCION GEOQUIMICA DE ELEMENTOS TRAZA EN LOS SULFUROS PIRITA Y CINABRIO Y EN LAS INTERCALACIONES PIZARROSAS DE LA CAPA DE SAN NICOLAS. YACIMIENTO DE ALMADEN (CIUDAD REAL)

J. B. Alvarez Martín\*, J. Monseur Lespagnard\*, A. Gutiérrez Maroto\* y J. Guijarro Galiano\*

### RESUMEN

La «Cuarcita del Criadero» del yacimiento de Almadén está constituida por dos niveles cuarcíticos, superior e inferior, separados por las denominadas pizarras intermedias. La Cuarcita superior agrupa de techo a muro: la Capa de San Nicolás, la Capa de San Francisco y las Cuarcitas intermedias, mientras la Cuarcita inferior contiene la Capa de San Pedro.

En el presente trabajo se estudian, mediante el análisis por espectrometría de emisión de plasma por acoplamiento inductivo, la distribución de ciertos elementos traza, trece en piratas, doce en cinabrios y diecisiete en intercalaciones pizarrosas de la Capa de San Nicolás, para establecer el carácter geoquímico de la pirita, del cinabrio y del material pizarroso intercalado así como la génesis de los dos sulfuros.

**Palabras clave:** Pirita, Cinabrio, Geoquímica, Elementos traza, Almadén.

### ABSTRACT

The «Cuarcita del Criadero» of the Almadén ore Deposit is formed by two quartzitic zones, one upper and the other lower, separated by the denominated intermediate shales. The Upperr Quartzitic Zone comprises of the hanging to the foot wall: the mineralized layer of «San Nicolás», the mineralized layer of «San Francisco» and the Intermediate Quartzites whereas the Lower Quartzitic Zone contains the mineralized layer of «San Pedro».

In the present paper, we investigate, by means of plasma emission spectrometry by inductive coupling the distribution of certain trace elements, thirteen in pyrites, twelve in cinnabars and seventeen in the shaly strata of the mineralized layer of «San Nicolás», in order to establish the geochemical character of the pyrite, cinnabar and of the shaly strata just as the origin of the two sulphides.

**Key words:** Pyrite, Cinnabar, Geochemistry, Trace elements, Almadén.

### Introducción

Los terrenos sedimentarios de Almadén, localizados en la zona Lusitánico-Alcúdice de Lotze (1970) o en la parte meridional de la zona Centro-Ibérica de Julivert y col. (1974), se han formado durante tres épocas distintas (Saupe, 1973; Hernández, 1984):

1. Formación de una serie precámbrica pizarro-areniscosa, azóica, monótona, de potencia desconocida que ha sido recubierta por la transgresión sarda y que corresponde a los terrenos más antiguos.

2. Depósito discordante de una serie transgresiva paleozoica (Ordovícico Inferior-Carbonífero Inferior)

que, juntamente con la anterior, ha sido plegada y emergida por la Orogenia Hercínica.

3. A partir de este momento los vestigios (Rañas, Coluviones y aluviones) que se encuentran en Almadén corresponden a las formaciones Pliocuaternarias.

El metamorfismo regional se ha comprobado que es muy débil.

Las características de la sedimentación y del magmatismo básico indican que el marco geológico no es del tipo geosinclinal; al contrario, presenta las características de una plataforma estable o más exactamente de un cratón oceánico.

A escala mundial solo un pequeño número de

\* Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

minerales característicos participan en la paragénesis de los yacimientos de mercurio; bajo este aspecto, la mena de Almadén no es una excepción.

La mineralización de Almadén, se halla ligada a tres bancos de cuarcita dentro de la «Cuarcita del Criadero», mientras que las pizarras permanecen prácticamente estériles.

Los tres bancos mineralizados se conocen con los nombres de San Pedro, San Francisco y San Nicolás, de muro a techo (fig. 1). Además del cinabrio, aparecen mercurio nativo y pirita; otros sulfuros presentes como trazas, son: calcopirita, galena y blenda. Como ganga le acompaña el cuarzo y frecuentemente baritina y dolomita.

La pirita, cuantitativamente subordinada al cinabrio, se presenta con un núcleo macromosaicado de «Roggenpíritas» rodeado de una aureola de crecimiento automorfo, con lo que adquiere formas cúbicas en la mayoría de los casos. El cinabrio es, en general, posterior a la pirita a la que reemplaza, siendo anterior al crecimiento de las aureolas. La relación de la pirita con los cristales de cuarzo, a los que penetra, parece indicar que ha terminado de cristalizar después de la silicificación. En resumen, se puede admitir que la pirita ha terminado su cristalización después de la cuarcificación y antes de las primeras manifestaciones tectónicas, por desaparición de algunas «Roggenpíritas» en beneficio de otras (Arnold, Maucher y Saupe, 1973). Ni los corazones, ni las aureolas, han sufrido la menor catáclisis en ningún momento de su historia.

Numerosos autores han dedicado su investigación a la determinación genética de piritas, en base al conocimiento de los análisis de elementos traza en dicho sulfuro, en función de ello han diferenciado entre piritas biogénicas y volcánicas o hidrotermales.

Price (1972), Forgac y Jarkousky (1981), Pandalay y col. (1983), Duchesne y Rouhart (1983), Moreno y Alvarez (1985), han aplicado y confirmado la eficacia de dichos estudios, centrándose, sobre todo en la determinación de la relación Co/Ni para el estudio genético de piritas que no han sido térmicamente afectadas.

El cinabrio, como ya hemos señalado anteriormente, cuantitativamente superior a la pirita, aparece en la cuarcita de las formas siguientes:

En masas casi puras, en fisuras de la roca, en cristales automorfos en cavidades, en esférulas, entre los granos de la roca, en inclusiones, en las fisuras recristalizadas atravesando los granos, entre el núcleo y la corona diagenética de los granos de cuarzo, rodeando los minerales pesados de la cuarcita y entre los framboides de los corazones de «Roggenpirita» de los cristales de pirita.

En el mineral masivo se han observado, macroscópicamente, estructuras sedimentarias como son las marcas de presión y las estratificaciones, a veces, plegadas.

Las observaciones microscópicas han permitido poner en evidencia los resultados siguientes:

1. Figuras sedimentarias. El cinabrio constituye capas rítmicas de granos alternativamente más gruesos y más finos. La granulometría primitiva ha sido borrada por los esfuerzos tectónicos y la recristalización parcial que le sigue. Localmente parece existir estratificaciones entrecruzadas y posiblemente texturas granoclasificadas. Se observa, así mismo, que los granos de cinabrio son de menor tamaño que los de cuarzo y éstos últimos se encuentran corroidos por varios de aquellos, no pudiéndose hablar de un remplazamiento grano a grano. Si indudablemente hay sustitución, no se puede, sin embargo, afirmar que el cinabrio haya epigenizado figuras sedimentarias primarias de granos de cuarcita.

2. Figuras de deformación tectónica: En ciertos casos, las estratificaciones observadas en el cinabrio están plegadas, no tratándose de «slumpings» sino de deformaciones tectónicas. Los cristales de cinabrio están siguiendo paralelamente a la antigua estratificación y muestran maclas polisintéticas. El cinabrio es pues anterior, al menos, a la última deformación tectónica.

3. Fracturas mineralizadas en cinabrio: En las cuarcitas débilmente mineralizadas, las inclusiones de cinabrio se encuentran, frecuentemente, dispuestas en planos que atraviesan varios granos, indicando pues que son posteriores a la cuarcificación. En sección pulida se ve muchas veces que estos planos se organizan en sistemas paralelos, tratándose de diaclasas recristalizadas. Las fracturas más importantes dibujan una red que atraviesa la roca perpendicularmente a la estratificación. En estos casos la dolomita suele estar presente con o sin cinabrio.

Borisenko (1974), Barnes (1979), Tauson y Abramo Vich (1980), Khodakovsky y Shikina (1981), Varekamp y Busek (1984), han estudiado el transporte y deposición del mercurio; sin embargo, y a nuestro juicio, no se ha analizado el carácter geoquímico de su sulfuro basándose en la distribución de elementos traza en el mismo, siendo este el objeto de nuestro estudio.

Las pizarras, así como las intercalaciones pizarrosas objeto de nuestro estudio, son de varios tipos. La pizarra del muro está formada por una alternancia no rítmica de argilitas con niveles de areniscas; las argilitas se hallan formadas por granos de cuarzo muy finos y por cristales de clorita e illita, paralelos a la estratificación. Las areniscas intercaladas poseen granos de cuarzo subangulosos cementados por clorita.

Las pelitas negras, así como los esquistos grafitosos se caracterizan por la abundancia de materia orgánica que rodea a pequeños granos de cuarzo detrítico, al igual que lo hacen las micas.

En conjunto podemos decir que la composición mineralógica es muy simple, al ser el cuarzo el constituyente casi exclusivo, tanto de cuarcitas como

de areniscas. Los filosilicatos están formados principalmente por illitas, moscovitas y cloritas. Los minerales pesados son bastante raros, apareciendo turmalina, circón y esfena. El color negro es debido únicamente a la presencia de carbón orgánico, por lo que tanto las cuarcitas como las areniscas pueden ser clasificadas como psammocuarцитas.

**Material: características y situación de las muestras**

Tal y como se representa en la figura 1, la «cuarcita del criadero» no es uniforme; está constituida por dos niveles cuarcíticos, superior e inferior, separados por la pizarra intermedia, y en los cuales se desarrollan las Capas de San Pedro, San Francisco y San Nicolás.

Las muestras objeto de nuestro estudio han sido tomadas en la «Cuarcita del criadero» y más concretamente en el nivel cuarcítico denominado San Nicolás (Sondeo RS-4 y Zonas I, II y III), cuya situación dentro del contexto geológico se puede ver en la figura 2. Al objeto de analizar, asimismo, la influencia del volcanismo sobre la distribución de los elementos traza, en la figura 3 se puede observar la posición relativa de las distintas muestras frente al aparato volcánico y las paleocorrientes.

**Métodos de estudio**

Las muestras estudiadas, en todos los casos, han sido de dos tipos: cuarcita con impregnación de cinabrio, cuarcita con pirita, cuarcita con asociación cinabrio-pirita, cinabrio masivo, pirita masiva, «pizarra» con pirita. En todas ellas, previa molienda en mortero de ágata, se procedió a la separación de la mineralización utilizando técnicas magnéticas (Micropanner) y de densidad (Bromoforno). En la siguiente y última fase de purificación, se efectuó una selección manual utilizando una lupa binocular.

Las rocas se estudiaron en lámina delgada para la determinación de su tipo litológico y mineralógico. Así mismo se realizó el

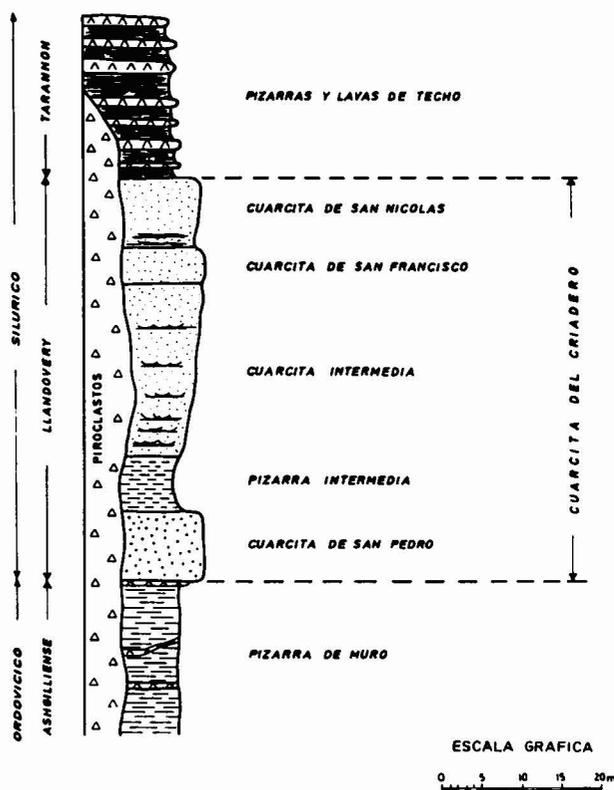


Fig. 1.—Columna estratigráfica del yacimiento de Almadén. (Hernández, 1984).

estudio por difracción de Rayos X de algunas de ellas sobre muestras de polvo desorientado.

Para la puesta en disolución de las muestras se ha llevado a cabo el siguiente ataque por vía ácida:

- Ataque de dos gramos de muestra en dos fases consecutivas:
  - a) Ataque con una mezcla de ácidos HCl, HNO<sub>3</sub> y HF a 100 °C durante diez horas.
  - b) Ataque con HClO<sub>4</sub> a 130°C durante 12 horas.

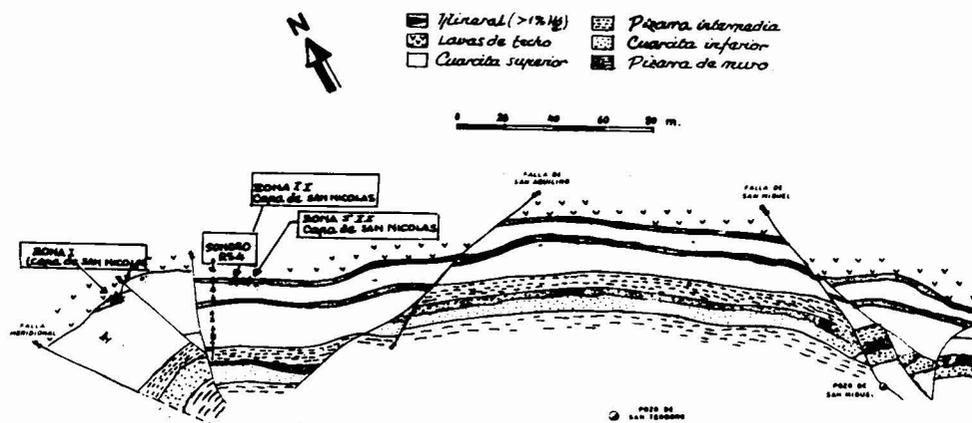


Fig. 2.—Situación de las zonas I, II y III del Sondeo RS-4 en la Mina de Almadén, sobre el plano geológico de la planta 15 (Hernández, 1984).

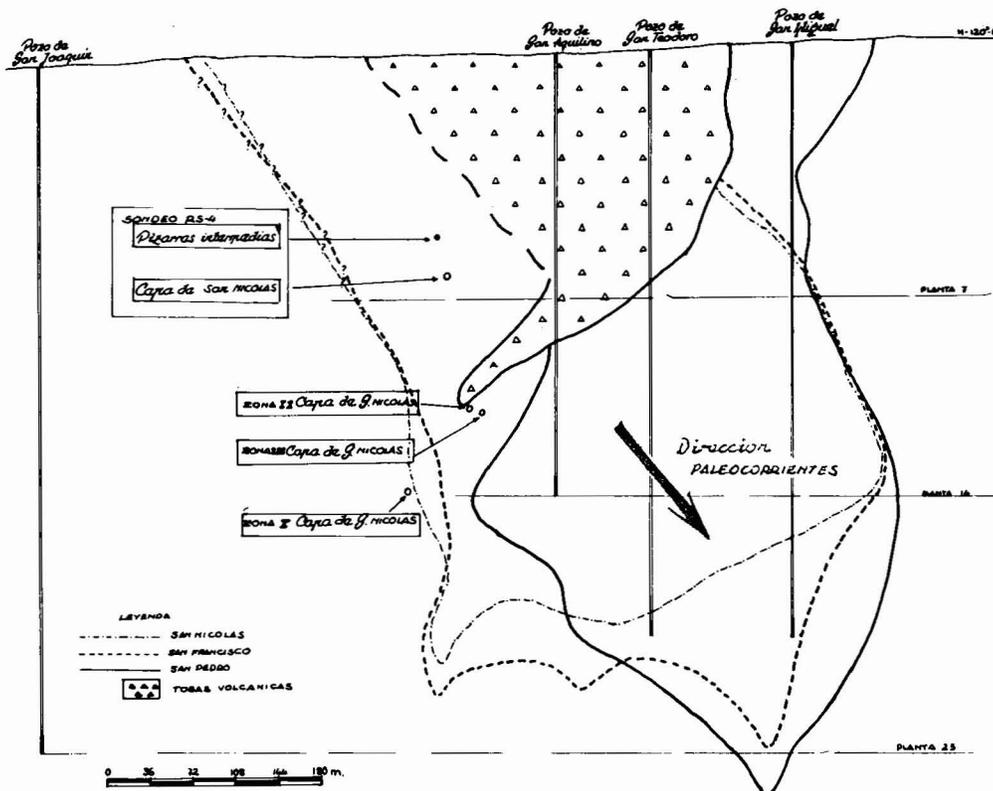


Fig. 3.—Situación de las zonas de estudio frente al volcanismo, sobre el plano de proyección San Teodoro-San Miguel (Hernández, 1984).

## Resultados y discusión

Como ya hemos señalado anteriormente, las determinaciones analíticas de los elementos traza se han realizado en el laboratorio de Minas de Almadén por espectrometría de Emisión de Plasma por acoplamiento inductivo (Perkin Elmer ICP 5.500). La localización de las distintas muestras en su relación, tipo litológico y facies se presenta en las tablas 1, 2 y 3. Los resultados analíticos para los elementos traza analizados se muestran en las tablas 4, 5 y 6.

Teniendo en cuenta que la zona de análisis ha quedado reducida a la «Cuarcita del Criadero» y más concretamente al nivel denominado San Nicolás, esto puede, en algunos casos, hacer que las afirmaciones y conclusiones que expresamos a continuación deberán ser admitidas con cierta reserva, ya que si además de todo lo anterior, tenemos en cuenta la relación existente entre el número de muestras y los elementos traza analizados en cada una.

Los valores obtenidos, más significativos, respecto a la distribución de los elementos traza analizados en las muestras de pirita son los siguientes:

1. La concentración media, representativa del As, se encuentra en niveles cercanos al fondo geoquímico para piritas sedimentarias.

2. La concentración media, representativa del Hg, es más elevada en las piritas P5 y P6.
3. La concentración media, representativa del Hg, se presenta en las piritas relativamente alejadas de las tobas volcánicas.
4. La concentración media más elevada en níquel, cobalto, vanadio y aluminio se presenta en P1.

De todo ello podemos deducir, que las piritas cercanas a las chimeneas de tobas volcánicas, han sido muy contaminadas por la fuerte mineralización en cinabrio, relacionado con el volcanismo sinsedimentario básico; parece, así mismo, clara una independencia en la distribución de níquel, cobalto, vanadio y aluminio frente al volcanismo.

Merece comentario aparte el estudio del cobalto y el níquel, por su incidencia directa sobre la génesis del sulfuro. Dado que el metamorfismo que ha afectado a la zona de estudio no ha sobrepasado la epizona, se puede mantener el que no se hayan producido alteraciones en las relaciones Co/Ni.

Es conocido, que en la roca sedimentaria, tanto antigua como actual, el Co es menos abundante que el Ni. En particular, un cociente Co/Ni inferior a 1 con una concentración en cobalto inferior a 100 ppm en una pirita constituye, según Carstens (1941) un argumento en favor de su origen sedimentario. Ac-

Tabla 1.—Localización de las muestras de pirita.

Mues- tra	Nivel	Sub- nivel	Tipo litológico	Facies de pirita
<b>A) Sondeo RS-4</b>				
P <sub>1</sub>	Cuarcita superior (parte superior)	A <sub>1</sub>	Psammocuarcita a Psammita	Nódulos
P <sub>2</sub>	Cuarcita superior (parte superior)	A <sub>12</sub>	Psammocuarcita	Esférulas
P <sub>3</sub>	Cuarcita superior (parte inferior)	A <sub>43</sub>	Micropsammofita	Nódulos
P <sub>4</sub>	Pizarras intermedias	B <sub>6</sub>	Micropsammofilita	Manchas alargadas o fusiformes
<b>B) Capa de San Nicolás</b>				
P <sub>5</sub>	II	A <sub>3</sub>	Psammocuarcita a Psammita	Masas irregulares
P <sub>6</sub>	III	A <sub>8</sub>	Psammocuarcita	Nódulos irregul.

Tabla 2.—Localización de las muestras de cinabario.

Mues- tra	Nivel	Sub- nivel	Tipo litológico	Facies de pirita
<b>A) Sondeo RS-4</b>				
CN1	Cuarcita superior (parte superior)	A <sub>6</sub>	Psammocuarcita a Psammita	Masas irregulares
CN2	Cuarcita superior (parte superior)	A <sub>7</sub>	Cuarcita a Psammocuarcita	Masas irregulares
<b>B) Capa de San Nicolás</b>				
CN3 I		A <sub>2</sub>	Cuarcita	Masivo
CN4 I		A <sub>2</sub>	Cuarcita	Masas poligonal.
CN5 II		A <sub>1</sub>	Psammocuarcita a Psammita	Masas cristalinas poligonales

tualmente Duchesne (1983) amplía el contenido a 332 ppm manteniendo idéntico criterio que el señalado anteriormente.

Tabla 3.—Localización de las muestras de «pizarras».

Mues- tra	Nivel	Sub- nivel	Observaciones
<b>A) Sondeo RS-4</b>			
PZ1	Cuarcita superior (parte superior)	A <sub>36</sub>	Tipo litológico: Psammita-Micropsammita a Psammofilita-Micropsammofilita
PZ2	Cuarcita superior (parte inferior)	A <sub>40</sub>	Tipo litológico: Psammofilita a Micropsammofilita
PZ3	Pizarras intermedias	B <sub>2</sub>	Tipo litológico: Psammita a Micropsammita
PZ4	Cuarcita inferior	C <sub>11</sub>	Intercalaciones de micropsammofilita
PZ5, 6, 7, 8 y 9	Pizarras del muro	E <sub>1</sub>	Tipo litológico: Micropsammofilita
<b>B) Capa de San Nicolás</b>			
PZ10	III	A <sub>3</sub>	Fina intercalación «pizarrosa» en la base del subnivel
PZ11 y 12	III	A <sub>3</sub>	Fina intercalación «pizarrosa» en la parte media del subnivel
PZ13 y 14	II	A <sub>3</sub>	Fina intercalación «pizarrosa» en la base del subnivel

Price (1972), basándose en las concentraciones relativas en Co y Ni y en su cociente, estudiado siempre en piritas, ha establecido las características de los siguientes tipos:

Sedimentarias,  $Co/Ni < 1$ , valor medio de la relación: 0,63; Hidrotermales,  $1,17 < Co/Ni < 5$ , valor medio de la relación: 2,37; Volcano-Exhalativas,  $5 < Co/Ni < 50$ , valor medio de la relación: 8,7.

Los fondos de los elementos trazados obtenidos, coinciden con los señalados en la bibliografía para piritas sedimentarias, salvo pequeñas alteraciones, ya indicadas, en aquellas que por su proximidad a las tobas volcánicas se han visto afectadas por la acción del volcanismo sinsedimentario básico.

En cuanto al estudio de la distribución de elementos traza en las muestras de cinabrio, podemos señalar la correlación positiva entre los elementos níquel, cromo, vanadio y niobio, a los que podemos considerar con comportamientos geoquímicamente similares. El alto grado de variación de las muestras analizadas, en función de su posición frente al volcanismo y considerando la no existencia clara de una diferenciación entre las muestras de cinabrio, es por lo que conside-

Tabla 4.—Distribución de elementos traza en las muestras de cinabrio (ppm o en %).

		Capa de San Nicolás													
		P	As	Sb	Pb	Zn	Hg (%)	Cu	Ni	Fe	Cr	V	Nb	Ag	
Sondeo RS-4	CN-1	304	223	70	24	3	80.95	367	5	262	11	17	4	(1)	
	CN-2	283	214	58	30	4	81.14	360	3	250	10	16	4	(1)	
Zona I	CN-3	270	212	56	18	4	82.41	355	3	257	11	17	3	(1)	
	CN-4	79	162	13	11	(1)	82.11	222	3	4311	6	7	4	(1)	
Zona II	CN-5	419	230	44	26	3	44.98	331	28	1539	64	65	13	(1)	

( ) Concentraciones del elemento inferiores al límite de detección en las condiciones de análisis de cada muestra.

Tabla 5.—Distribución de elementos traza en las muestras de pizarra (ppm o %).

		P	As	Pb	Zn	Cd	Hg	Sb	Cu	Ni	Co	Fe(%)	Mn	Cr	V	Nb	Al(%)	Ag	
		<b>Capa superior (parte inferior)</b>																	
Sondeo RS-4	PZ1	207	9	(3)	34	(1)	768	(2)	26	6	5	0.63	(2)	66	44	20	7.00	(1)	
	PZ2	202	15	(3)	22	(1)	637	(2)	29	12	8	0.92	(2)	105	91	26	9.75	(1)	
		<b>Pizarras intermedias</b>																	
Sondeo RS-4	PZ3	447	(9)	4	150	2	453	(2)	92	11	5	1,65	55	31	49	18	6,16	(1)	
		<b>Pizarras del muro</b>																	
Sondeo RS-4	PZ5	576	(9)	(3)	72	6	179	(2)	74	37	21	6.66	975	(7)	108	24	8.85	(1)	
	PZ6	792	62	(3)	20	5	179	(2)	178	55	20	5.46	692	43	153	32	12.38	(1)	
	PZ7	569	39	3	20	7	150	(2)	78	53	21	7.28	1428	(7)	111	25	9.28	(1)	
	PZ8	773	(9)	(3)	67	4	133	(2)	68	39	19	4.42	574	42	140	28	11.31	(1)	
	PZ9	734	16	(3)	215	6	130	(2)	77	44	21	5.11	637	29	142	30	11.61	(1)	
		<b>Capa de San Nicolás</b>																	
Zona III	PZ10	166	(9)	8	9	(1)	416	(2)	29	12	6	1.09	(2)	102	102	20	7.59	(1)	
	PZ11	232	26	5	6	(1)	4587	(2)	58	9	5	0.36	(2)	67	90	28	11.25	(1)	
	PZ12	466	(9)	46	158	6	84	(2)	73	43	20	6.73	493	13	88	22	8.31	(1)	
Zona II	PZ13	167	21	10	8	(1)	400	(2)	28	17	6	1.08	(2)	102	102	20	7.65	(1)	
	PZ14	230	33	5	6	(1)	4556	(2)	57	9	5	0.35	(2)	88	88	28	11.20	(1)	

( ) Concentraciones del elemento inferiores al límite de detección en las condiciones de análisis de cada muestra.

ramos que el factor que ha jugado una influencia mayor en la distribución de los elementos traza es el volcanismo y no así la litología de la roca o la facies en la que se encuentra la mineralización. Todo ello nos hace pensar en una unificación para la génesis del cinabrio de las zonas analizadas. Si tenemos en cuenta los valores cuantitativos de los elementos traza, así como sus correlaciones, con las señaladas por diversos autores para las rocas de origen magmático, podemos concluir, en concordancia con los estudios realizados según las relaciones isotópicas S<sup>32</sup> y S<sup>34</sup> realizados por Calvo y Guillemani (1975) para el cinabrio de Alma-

dén, en un origen magmático y profundo, incluso a nivel del manto.

Del estudio de cada una de las poblaciones de los valores obtenidos para los elementos traza analizados en las intercalaciones pizarrosas, podemos señalar: a) La relación entre los elementos P, V, Co, Ni, Mn, Fe y Nb. b) La no relación del Hg con otro elemento.

Del estudio individual de cada elemento traza, podemos señalar como más significativo que: a) El Cd se encuentra con valores ostensiblemente superiores al fondo geoquímico en las pizarras intermedias y en las del muro del Sondeo RS-4, así como en las

Tabla 6.—Distribución de elementos traza en las muestras de pirita (ppm o en %).

		As	Sb	Sn	Pb	Zn	Cd	Hg(%)	Cu	Ni	Co	Co/Ni	Fe(%)	Mn	V	Al	Ag
<b>Capa de San Nicolás</b>																	
Zona II	P5	159	19	105	44	11	19	1.42	46	26	(1)	0,038	26.9	172	3	377	(0.5)
Zona III	P6	67	10	81	37	11	19	1.12	44	26	(1)	0,038	26.0	170	3	213	(0.5)
Sondeo	P1	233	25	106	58	11	17	1.27	39	31	5	0,16	24.3	171	3	511	(0.5)
RS-4	P2	113	59	74	148	2	21	0.4	67	84	28	0,33	41.0	332	7	197	(0.5)
<b>Cuarcita superior (parte inferior)</b>																	
Sondeo	P3	154	16	131	70	12	20	1.87	43	30	(1)	0.033	31.3	180	3	218	(2)
RS-4																	
<b>Pizarras intermedias</b>																	
Sondeo	P4	377	97	38	95	8	14	0.33	46	65	24	0.37	23.3	221	4	729	(1)
RS-4																	

( ) Concentraciones del elemento inferiores al límite de detección en las condiciones de análisis de cada muestra.

intercalaciones pizarrosas de las zonas correspondientes a la Capa de San Nicolás. b) El As aparece con valores claramente superiores al fondo geoquímico en las pizarras del muro del Sondeo RS-4. c) El valor medio en Cr, V y Nb alcanzan los fondos geoquímicos respectivos. e) Los valores más altos de Hg se observan en las intercalaciones pizarrosas de las zonas correspondientes a la Capa de San Nicolás.

De nuevo como en el caso anterior hemos podido observar la influencia de la proximidad de las muestras analizadas a las chimeneas de tobas volcánicas para la obtención de mayores concentraciones de elementos traza en las mismas.

Así pues, y como resumen final podemos señalar un origen singenético-sedimentario para las piritas analizadas, un origen profundo para el cinabrio y una influencia del volcanismo en la distribución de los elementos traza en las intercalaciones pizarrosas, siendo independiente, a nuestro juicio, la litología de la roca y la facies de la mineralización.

## AGRADECIMIENTOS

Nuestro más sincero agradecimiento a Minas de Almadén y Arrayanes, S. A., en especial al Dr. don Angel Hernández Sobrino, Jefe del Departamento de Geología, y a don Francisco Sanz, Jefe del Departamento de Análisis, Salud Laboral y Ecología, por su inestimable ayuda en la realización de este trabajo.

## Referencias

Alvarez Martín, J. B. (1986): *Estudio sedimentológico, geoquímico y metalogénico en las Capas de San Nicolás y San Pedro (Minas de Almadén)*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 285 pp.

Barnes, H. L. (1979): Solubilities of ore minerals. In: *Geoch. of hydrothermal ore deposits*. 404-460.

Borisenko, A. S. (1974): Composition of gas-liquid inclusions in minerals of mercury deposits and the chemistry of ore-bearing solutions. *Dokl. Acad. Sci. USSR*, 214, 202-205.

Carsten, S. (1941): Om geokjemiske Undersøkelser av malmer. *Norsk Geol. Tids.*, 21, 213-218.

Duchesne, J. C. (1983): Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides. *Mineral. Deposita*, 18, 303-313.

Forgac, J. and Jarkovsky, J. (1981): Geochemical characterization of Pyrite from neogene volcanic complex of the Vtácnik mountains. *Geolog. Carpathica*, 32, 231-246.

Hernández Sobrino, A. (1984): *Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de la zona de Almadén*. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 120 pp.

Julivert, M. (1974): *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. I.G.M.E., 113 pp.

KKhodakovskii, I. L. (1981): The role of carbonate complexes in mercury transport in hydrothermal solutions. *Geochem. Int.*, 18, 32-43.

Lotze, F. (1970): *El cámbrico de España*. Mem. Inst. Geol. Min. Esp., 76, 245 pp.

Michot, P. (1958): Classification et terminologie des roches lapidifiées de la serie psammito-pélimitique. *Ann. Soc. Geol. de Belgique Liege*, 81, 312-242.

Moreno, A. y Alvarez, J. B. (1985): Estudio de la relación Co/Ni en facies de pirita en la concesión de Almadén. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 167-172.

Pandalai, H. S. 919830: Geochemistry of pyrite and black shales of India. *Economic Geology*, 78, 1505-1513.

Price, B. G. (1972): *Minor elements in pyrites from the smithers map area*. Thesis Univ. of British Columbia.

Saupé, F. (1973): La géologie du gisement de mercure d'Almadén (Ciudad Real). *Sciences de la Terre*, 29, 342 pp.

Tauson, V. L. and Abramovich, M. G. (1980): Hydrothermal study of the ZnS-HgS system. *Geochem. Int.*, 17, 117-128.

Varekamp, J. C. and Buseck, P. R. (1984): The speciation of mercury in hydrothermal systems, with applications to ore deposition. *Geoquim. Cosmoch. Acta.*, 48, 177-185.

Recibido el 10 de julio de 1987  
Aceptado el 6 de octubre de 1988